

Adsorção de corantes sintéticos em água de mar usando argilas naturais

Thiago Cardoso da Silva¹, Gabriela Tuono Martins Xavier², Wagner Alves Carvalho², Maria del Rosario Sun-Kou³, Yvan Jesús Olortiga Asencios^{1,2}

¹Universidade Federal de São Paulo (UNIFESP). Rua Dona Maria Máximo 168, Ponta da Praia, Santos SP. Brasil.

²Universidade Federal do ABC (UFABC). Av. dos Estados, 5001, Santo André, São Paulo, Brasil.

³Pontificia Universidad Católica del Perú (PUCP), Av. Universitaria 1801, Lima, Perú

Resumo/Abstract

Resumo - Este estudo se centrou na adsorção dos corantes sintéticos: Azul de Metileno (AM) e Rodamina-B (RhB) em água de mar utilizando argilas naturais (Bentonita= amostra SC-02) e a mesma argila purificada (principalmente montmorilonita). As argilas foram caracterizadas por Espectroscopia por Dispersão de Energia de raios X (EDX), por Difração de Raios X (DRX) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Os testes de adsorção foram realizados em sistema em batelada, com os adsorventes secos (em estufa a 100°C) e em forma de pó (peneira < 500 µm). Nos experimentos de adsorção, foram realizados testes cinéticos (horas), variação na dosagem do adsorvente (gramas de adsorvente por litro de solução de corante) e isotermas de adsorção (com ajustes aos modelos Freundlich e Langmuir). Os resultados indicaram que as argilas foram muito eficazes na remoção dos corantes sintéticos (MB e RhB) em água do mar, apresentando altas porcentagens de remoção. Tanto a argila natural (SC-02) quanto a argila purificada atingiram o equilíbrio de adsorção após 90 minutos para ambos os corantes, com porcentagens de remoção superiores a 90%. A variação na dosagem do adsorvente também indicou que pequenas quantidades de argila foram altamente eficazes na remoção dos corantes. A remoção máxima registrada para o Azul de Metileno foi de 217 mg por grama de argila ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$), obtida com a argila natural; já para a Rodamina-B, a remoção máxima foi de 160 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$, obtida com a argila purificada — ambas com dosagem de 0,2 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. Além disso, as isotermas de adsorção se ajustaram preferencialmente aos modelos de Langmuir (no caso da argila purificada) assim como ao modelo de Freundlich (no caso da argila sem purificar). Os resultados deste trabalho também mostraram que as duas argilas utilizadas (natural e purificada) foram altamente eficazes na remoção de corantes sintéticos em água do mar, e que a salinidade da água do mar não interferiu na adsorção dos corantes RhB e MB. Estes resultados abrem caminho para aplicação em processos de remediação em efluentes com alto conteúdo de sais.

Palavras-chave: adsorção; argilas; Azul de Metileno; Rodamina-B; água do mar.

Abstract – This study focused on the adsorption of synthetic dyes: Methylene Blue (MB) and Rhodamine-B (RhB) in seawater using natural clays (Bentonite = sample SC-02) and the same purified clay (mainly montmorillonite). The clays were characterized by EDS (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy), XRD (X-ray Diffraction), and SEM (Scanning Electron Microscopy). The adsorption tests were performed in a batch system, with the adsorbents dry (in an oven at 100°C) and in powder form (sieve < 500 µm). In the adsorption experiments, kinetic tests (hours), variation in the adsorbent dosage (grams of adsorbent per liter of dye solution), and adsorption isotherms (with adjustments to the Freundlich and Langmuir models) were performed. The results indicated that the clays were very effective in removing the synthetic dyes (MB and RhB) from seawater, presenting high removal percentages. Both the natural clay (SC-02) and the purified clay reached adsorption equilibrium after 90 minutes for both dyes, with removal percentages above 90%. The variation in the adsorbent dosage also indicated that small amounts of clay were highly effective in removing the dyes. The maximum removal recorded for Methylene Blue was 217 mg per gram of clay ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$), obtained with the natural clay; for Rhodamine-B, the maximum removal was 160 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$, obtained with the purified clay, both with a dosage of 0.2 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. Furthermore, the adsorption isotherms preferentially fitted the Langmuir models (in the case of purified clay) and the Freundlich model (in the case of unpurified clay). The results of this work also showed that the two clays used (natural and purified) were highly effective in removing synthetic dyes from seawater, and that the salinity of the seawater did not interfere with the adsorption of RhB and MB dyes. These results pave the way for application in effluent remediation processes with high salt content.

Keywords: adsorption; Clays; Methylene Blue; Rhodamine-B; Seawater

Introdução

A contaminação de corpos d'água por corantes sintéticos tornou-se uma preocupação ambiental significativa devido ao uso generalizado desses produtos químicos por indústrias (por exemplo, fábricas têxteis). Os corantes sintéticos Azul de Metileno (AM) e a Rodamina B (RhB) se destacam devido à variedade de aplicações e aos potenciais riscos ambientais. O Azul de Metileno (AM) é um corante sintético amplamente utilizado na produção de papel, têxteis, poliésteres, nylon e até como corante biológico em laboratórios biológicos e médicos. Sua coloração azul intensa e estabilidade o tornam uma escolha popular nessas aplicações. No entanto, sua liberação no meio ambiente (por exemplo quando as indústrias liberam efluentes nos corpos de água), especialmente em ecossistemas aquáticos, pode ser prejudicial devido à sua persistência e potencial toxicidade. O corante AM é conhecido por causar efeitos nocivos à vida aquática, incluindo interferência na fotossíntese de plantas aquáticas e toxicidade para peixes e outros organismos marinhos. Por outro lado, a Rodamina B (RhB) é um corante sintético avermelhado pertencente à família das xantenos. É amplamente utilizado na indústria têxtil, assim como em tintas para impressão, coloração biológica e como corante traçador em estudos de água devido à sua forte fluorescência [1]. Apesar de seu uso difundido, a RhB é altamente tóxica, representando riscos significativos tanto para a vida aquática quanto para a saúde humana. Tanto o AM quanto a RhB são corantes catiônicos, ou seja, possuem carga positiva, o que contribui para sua forte afinidade com partículas e superfícies carregadas negativamente. Essa propriedade, embora útil em aplicações industriais, também significa que esses corantes podem se ligar facilmente aos sedimentos aquáticos, potencialmente levando à contaminação ambiental de longo prazo. Muitos efluentes têxteis contêm altas concentrações de corantes sintéticos e altas concentrações de sais, estes últimos geralmente usados para melhorar a fixação do corante às fibras. O tratamento da água contendo corantes têxteis inclui processos como filtração, precipitação e coagulação, entre outros, que em muitos casos não são muito eficazes na remoção completa do corante [2]. Em trabalhos anteriores, foi demonstrado que argilas (montmorilonita) são muito eficazes na remoção de corantes sintéticos [3]. O presente trabalho teve como objetivo estudar o uso de argilas como adsorventes para a remoção de AM e RhB em água do mar

Experimental

Preparação dos adsorventes

Uma bentonita natural comercialmente disponível (argila SC-02), fornecida pela empresa Agregados Calcários (Perú) foi utilizada neste estudo. A bentonita é uma argila natural que contém entre 80 a 90% de montmorilonita, sendo o restante composto por impurezas (feldspato, quartzo, mica, matéria orgânica, entre outras). Esta mesma argila foi

purificada (amostra: argila purificada) e utilizada como adsorvente. Para obter a argila purificada, o seguinte procedimento foi realizado: a bentonita foi moída e peneirada (malha $<500 \mu\text{m}$) para remover partículas maiores. Em seguida, um processo de sedimentação controlada foi aplicado para separar a fração de montmorilonita ($\leq 2 \mu\text{m}$) das impurezas mencionadas. A sedimentação foi realizada seguindo os passos detalhados na referência [4], e a argila foi nomeada como: argila purificada.

Caracterização

As fases cristalinas das argilas foram caracterizadas por Espectroscopia por Dispersão de Energia de raios X, por análise de Difração de Raios-X (DRX), e a morfologia foi analisada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

Teste de Adsorção

As soluções de corantes sintéticos (Azul de Metileno e Rodamina B) foram preparadas separadamente utilizando água do mar. A água do mar foi coletada em uma região remota, no mar profundo, na praia de Guarujá, SP, Brasil. Antes de preparar a solução de corante, a água do mar foi filtrada com um filtro de membrana (tamanho de poro de 0,45 micras). A filtração foi realizada com o objetivo de remover qualquer tipo de microrganismo, matéria orgânica assim como material particulado de tamanhos maiores, sem comprometer a salinidade da água do mar (raio iônico dos íons na faixa dos Å). Em todos os testes, a concentração inicial de AM foi 43 mg.L^{-1} ; enquanto a concentração inicial de RhB foi 35 mg.L^{-1} ; A faixa de concentração de 30 a 50 mg.L^{-1} para os corantes Azul de Metileno e Rodamina B foi escolhida com base em estudos anteriores que utilizaram valores semelhantes em experimentos de adsorção [2,3]. Na elaboração da isoterma, as concentrações iniciais de cada corante variaram de 35 a 300 mg.L^{-1} .

A adsorção de Azul de Metileno (MB) e Rodamina B (RhB) na solução foi realizada individualmente em um sistema em batelada utilizando frascos Erlenmeyer e um agitador magnético (uma barra magnética), mantendo a temperatura a 25°C e agitação constante (aproximadamente 500 rpm). A dosagem de adsorvente (volume de argila/volume de solução de corante sintético) foi variada da seguinte forma: 0,1; 0,2; 0,4; 0,6 e 1 ($\text{g}_{\text{argila}}/\text{L}_{\text{solução de corante}}$). O tempo de contato (tempo de agitação) foi variado ao longo de períodos de 15, 30, 60 e 90 minutos. Após os testes de adsorção, a argila foi separada por centrifugação a 5000 rpm durante 15 minutos. A eficiência da adsorção foi calculada pela variação na concentração inicial e final de cada corante (%) e pelo fator Q_e (mg de corante removido por g de adsorvente, mg.g^{-1}). A concentração de corante foi monitorada por espectrofotometria UV-Vis, utilizando um comprimento de onda de 663 nm para o Azul de Metileno e 554 nm para a Rodamina B. As curvas de calibração de

Lambert-Beer foram realizadas para o Azul de Metileno ($R^2 = 0,99$) e Rodamina B ($R^2 = 0,99$). Todos os testes de adsorção foram realizados em duplicata.

Resultados e Discussão

Caracterização

Os padrões cristalográficos obtidos por Difração de Raios-X (DRX) se encontram na Figura 1. De acordo com esses resultados a argila natural (amostra SC-02) indica a presença predominante de Montmorilonita (bentonita) $((\text{Na,Ca})_{0,3}(\text{Al,Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$; JCPDS 3-15), e, em menores proporções: Quartzo (SiO_2 ; JCPDS: 82-511) e Cristobalita (SiO_2 ; JCPDS: 89-3434). O padrão de DRX da argila purificada mostra principalmente a presença de Montmorilonita e uma menos presença de “Anidrita” (Sulfato de Cálcio) possivelmente formada como precipitado durante o processo de purificação da argila. O processo de purificação da argila natural levou a remoção de Quartzo, e Cristobalita.

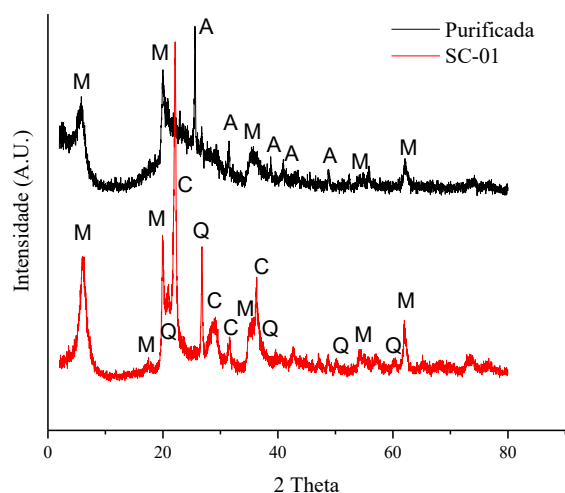


Figura 1. Análise de DRX das argilas. Legenda: M: Montmorilonita, C: Cristobalita, Q: Quartzo, A: Anidrita.

A composição química da argila purificada determinada por EDS é apresentada na Tabela 1; esses resultados indicam uma alta presença dos elementos Al, Si e O, consistentes com a predominância de montmorilonita, que é um aluminossilicato. A Figura 2 mostra a morfologia da argila purificada, que é irregular e típica para materiais argilosos.

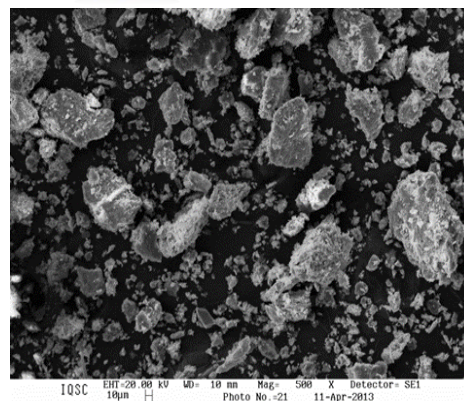


Figura 2. Morfologia da argila purificada obtida por análise de MEV (Microscopia Eletrônica de Varredura).

Tabela 1. Composição elementar da argila purificada.

Elemento	Elemento %	Atômico %
O	57,76	71,03
Na	0,82	0,70
Mg	1,05	0,85
Al	6,25	4,56
Si	30,73	21,53
Ca	1,00	0,49
Fe	2,39	0,84
TOTAL	100,00	100,00

Testes de Adsorção

Os resultados do teste cinético durante a adsorção com uma dosagem de adsorvente de 1 g.L^{-1} são mostrados na Figura 3. Nessa figura, foi observado que o uso da argila natural (amostra SC-02) e da argila purificada (principalmente Montmorilonita) foi eficaz na remoção dos corantes sintéticos AM e RhB da água do mar. A remoção do AM alcançou valores acima de 90% com ambas as argilas, em todos os tempos de contato observados. A remoção do RhB alcançou sua maior porcentagem de remoção com a argila purificada, atingindo 90% de remoção após 30 minutos de agitação. Com a argila SC-02, a porcentagem de remoção de RhB variou entre 70% e 80%. Após 90 minutos, não houve variação na concentração de ambos os corantes, portanto, nos próximos experimentos, o tempo de 90 minutos foi estabelecido como o tempo para atingir o equilíbrio. Como valores muito altos de remoção de corantes foram observados com uma dosagem de adsorvente de 1 g.L^{-1} , foi realizado um estudo adicional da variação da dosagem de adsorvente. A variação da dosagem de adsorvente foi alterada para $0,2 \text{ g.L}^{-1}$, $0,4 \text{ g.L}^{-1}$, $0,6 \text{ g.L}^{-1}$, $0,8 \text{ g.L}^{-1}$, e 1 g.L^{-1} ; esses resultados estão mostrados na Figura 4. De acordo com esses resultados, a variação da dosagem de adsorvente influencia diretamente o valor de Q_e

(Q_e = mg de corante removido por grama de argila; $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$); com dosagens menores de argilas registrando os maiores valores de Q_e , atingindo o valor máximo com dosagem de adsorvente de $0.2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$. É bem claro que para todas as variações de adsorvente, a melhor argila para a remoção de AM é a argila SC-02 (a amostra sem purificação). O AM tem uma forte afinidade pela argila SC-02. Por outro lado, a argila purificada (principalmente montmorilonita) mostrou maior eficácia na remoção de Rodamina B, conforme mostrado na Figura 3 e 4. Considerando que a montmorilonita geralmente possui uma carga superficial negativa, como previamente relatado em [3], e também considerando que as moléculas de AM e RhB são corantes catiônicos, é possível afirmar que durante a adsorção sobre as argilas, ocorre uma atração eletrostática (forças de Van der Waals) entre as moléculas de corante e a superfície da argila, o que favorece o processo de adsorção dos corantes. Isso explicaria os altos valores de remoção dos corantes AM e RhB.

Isotermas de Adsorção

Estes resultados se encontram graficados na Figura 5. As isotermas de adsorção de RhB sobre as argilas foram realizadas; os valores de remoção de corante pela amostra de argila pura se ajustaram muito bem ao modelo de Langmuir, com valor de R^2 de 0,99, enquanto a argila SC-02 se ajustou muito bem ao modelo de Freundlich, com valor de $R^2 \sim 1$ (Tabela 2). Isso pode estar relacionado à presença de impurezas na argila SC-02, que pode estar favorecendo a formação de centros ativos de energia heterogênea para adsorção (como explicado pelo modelo de Freundlich). O efeito contrário pode explicar a isoterma de Langmuir encontrada na argila pura (centros ativos de energias homogênea). Resultados semelhantes foram observados durante a adsorção de AM.

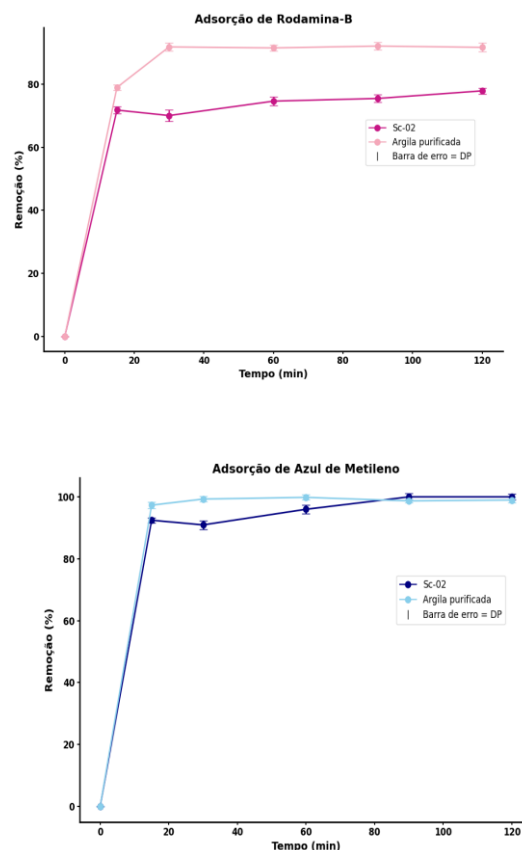


Figura 3. Resultados do estudo cinético durante a adsorção de AM e RhB em água do mar sobre argilas.

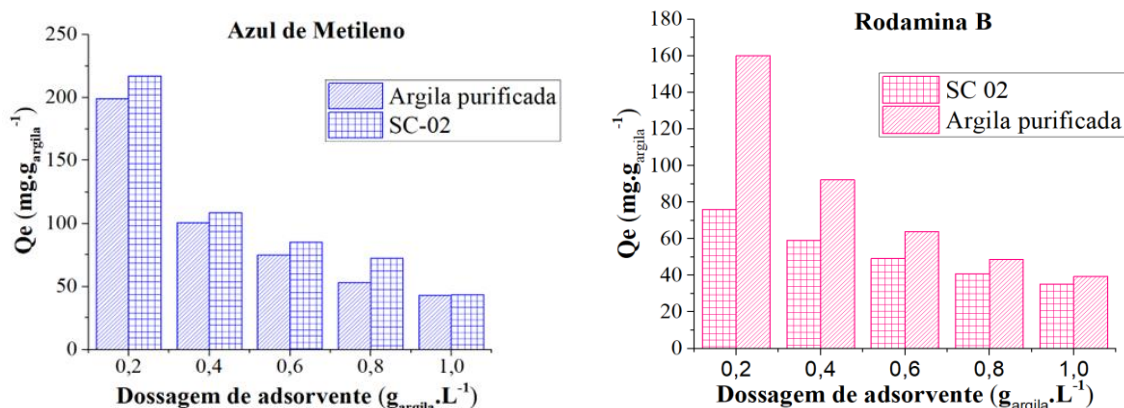


Figura 4. Variação da dosagem de adsorvente.

apresentadas neste trabalho são superiores para remoção de RhB e AM.

Tabela 2. Valores de R^2 para os modelos de Langmuir e Freundlich

Valores de R^2 para os Modelos de Langmuir e Freundlich

Corante	Modelo	SC-02	Argila Purificada
Azul de Metileno	Langmuir	0,9914	0,9195
Azul de Metileno	Freundlich	0,1513	0,5425
Rodamina-B	Langmuir	0,9800	0,8079
Rodamina-B	Freundlich	0,9976	0,9911

Tabela 3. Comparação de Q_{max} e R^2 para diferentes adsorventes e corantes

Fonte	Adsorvente	Corante	$Q_{max}(mg/g)$	R^2
Este trabalho	SC-02	Azul de Metileno	699,36	0,991
Este trabalho	Argila purificada	Azul de Metileno	704,93	0,919
[5]	NC (Argila natural)	Azul de Metileno	408,00	0,953
[6]	MgAl/Biochar	Azul de Metileno	406,47	0,981
[7]	8HQBent	Azul de Metileno	526,30	0,992
Este trabalho	SC-02	Rodamin-B	877,60	0,98
Este trabalho	Argila purificada	Rodamin-B	972,91	0,808
[8]	Calcined clay	Rodamin-B	552,49	0,99
[9]	Bentonita in natura	Rodamin-B	360,27	0,987
[9]	Bentonita purificada (VIPuri)	Rodamin-B	344,82	0,500

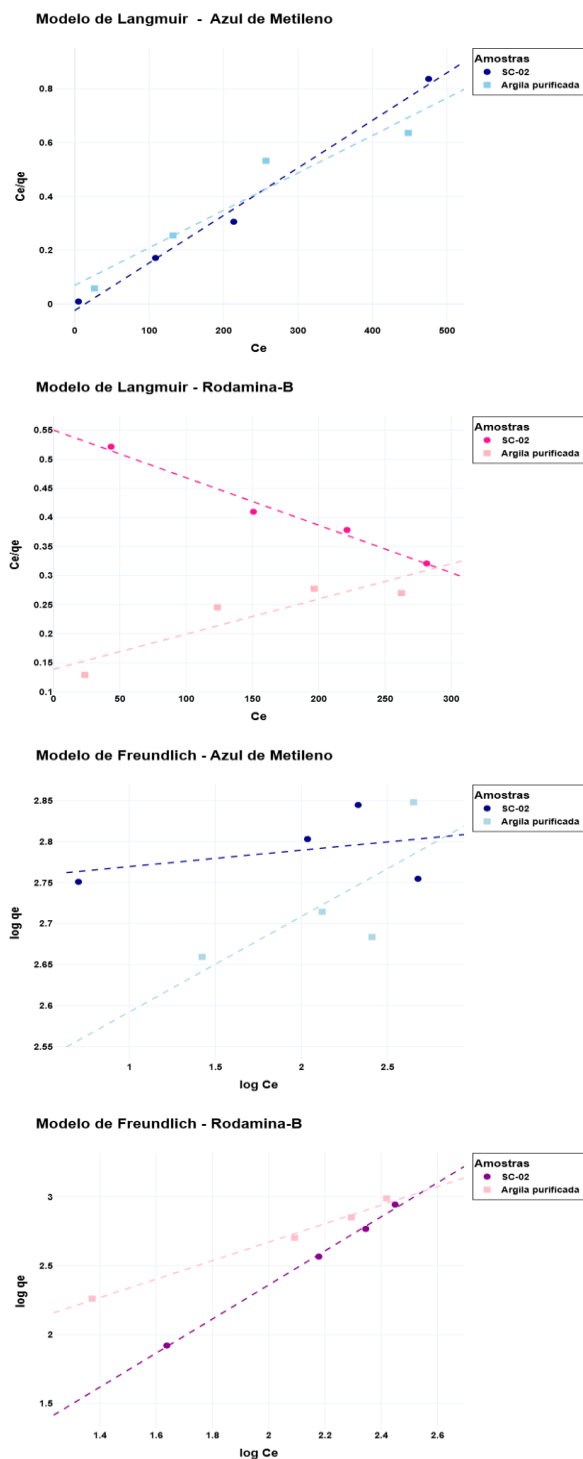


Figura 5. Resultados das isotermas de Langmuir e Freundlich

A Tabela 3 apresenta resultados de Q_{max} de outros trabalhos em comparação com os resultados de Q_{max} obtidos nesta pesquisa, segundo esta tabela, as argilas

Conclusões

Os testes de adsorção demonstraram que as argilas naturais (bentonita e montmorilonita purificada) deste trabalho são altamente eficazes na adsorção dos corantes sintéticos AM e RhB em água do mar. A argila purificada (principalmente montmorilonita) apresentou maior eficiência na remoção do corante RhB, enquanto a argila natural mostrou uma alta afinidade pela remoção do MB. Assim, a remoção máxima registrada de MB foi de 217 mg.g^{-1} , obtida pela argila natural (bentonita), enquanto a remoção máxima de RhB foi de 160 mg.g^{-1} , obtida pela argila purificada (principalmente montmorilonita); ambas com uma dosagem de $0,2 \text{ g}$ de argila por litro de solução de corante.

Esses resultados indicam que a salinidade da água do mar não impediu a adsorção de RhB e MB. A adsorção de corantes em água do mar utilizando argilas é promissora para aplicação no tratamento de efluentes com alta salinidade e coloração (como usualmente são os efluentes de indústrias têxteis). A capacidade de adsorção destas argilas são superiores a outras encontradas na literatura.

Agradecimentos

Os autores agradecem à Central Experimental Multiusuário da UFABC (CEM/UFABC) pelo acesso às instalações para as medições de MEV/EDS.

Referências

- [1] Laysandra L., Winda Masnona Kartika Sari M., Soetaredjo F. E., Foe K., Kurniawan A., Ju Y., Suryadi Ismadj. Adsorption and photocatalytic performance of bentonite-Titanium dioxide composites for methylene blue and Rhodamine B decoloration. *Heliyon*, 2017, 3: e00488.
- [2] Lima, H.d., Asencios, Y.J.O. Eichhornia crassipes (Mart.) Solms (natural or carbonized) as biosorbent to remove pollutants in water. *SN Appl. Sci.* 2021, 3: 750.
- [3] Asencios Y.J.O.; Quijo M.V.; Marcos F.C.F., Assaf E.M., Photocatalytic activity of Nb heterostructure ($\text{NaNbO}_3/\text{Na}_2\text{Nb}_4\text{O}_{11}$) and Nb/clay materials in the degradation of organic compounds. *Solar Energy*, 2019: 194: 37-46
- [4] Lazo J.C., Navarro A. E.; Sun-Kou M.R., Llanos B. P. Síntesis y caracterización de arcillas organofílicas y su aplicación como adsorbentes del feno *Rev. Soc. Quím. Perú*, 2008, 74, 3-19.
- [5] Sponza, A.D.; Fernandez, N.J.; Yang, D.; Ortiz, K.A.; Navarro, A.E. Comparative Sorption of Methylene Blue onto Hydrophobic Clays. *Environments* 2015, 2, 388-398.
- [6] Meili L., Lins P.V., Zanta C.L.P.S., Soletti J.I., Ribeiro L.M.O., Dornelas C.B., Silva T.L., Vieira M.G.A., MgAl-LDH/Biochar composites for methylene blue removal by adsorption, *Applied Clay Science*, Volume 168, 2019, 11-20.

[7] Attia, L. Abdelbaset. Modified bentonite as an adsorbent material for the removal of the basic dye methylene blue from aqueous solutions. *Journal of Particle Science and Technology*, 7(1), 2021, 23-31.

[8] Santos, R.F., Oliveira B, H.C. Melgar Z., Use of bentonite calcined clay as an adsorbent: equilibrium and thermodynamic study of Rhodamine B adsorption in aqueous solution. *Environ Sci Pollut Res* 26, 2019, 28622–28632.

[9] Duarte Neto J. F., Pereira I. D. S., Silva V. C., Ferreira H. C., Neves G., Menezes R. R. Study of equilibrium and kinetic adsorption of rhodamine B onto purified bentonite clays. *Cerâmica* 64 (2018) 598-607