



ESTUDO DA ADSORÇÃO DO CORANTE RODAMINA B EM ARGILA NATURAL

L. H. Oliveira¹; D. D. Arraes¹; G. E. Gomes¹; A. E. O. Lima¹; P. H. Ramos¹

1- Grupo de Pesquisa em Materiais Nanoestruturados - Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará - campus Iguatu. Rod. Iguatu-Várzea Alegre, km 05, s/n, Vila Cajazeiras, CEP: 63500-000 – Iguatu - CE - Brasil, Telefone: +55 (88) 3582-1000 - Fax: +55 (88) 3582-0868 - Email: luishumberto.o@hotmail.com

RESUMO: O presente trabalho avaliou a utilização da argila bentonita do tipo “sortido” na adsorção do corante orgânico rodamina B em meio aquoso. As caracterizações de FTIR e raio-X evidenciaram que o material adsorvente em estudo pertence à classe dos argilominerais montmorilonita. Os resultados de remoção do corante mostram que a adsorção aumenta com o aumento da temperatura do sistema, atingindo o equilíbrio após 60 minutos. Os modelos de Langmuir e Freundlich foram aplicados aos dados obtidos das isotermas nas temperaturas de 45, 55 e 65°C apresentando boa concordância com o experimento. Além disso, o estudo termodinâmico do processo revela comportamento favorável, endotérmico e espontaneidade com o aumento da temperatura de processo. Assim, a argila em estudo mostrou-se como um bom adsorvente do corante Rodamina B em comparação aos adsorventes tradicionais.

PALAVRAS-CHAVE: Adsorção; Argila Bentonita; Rodamina B.

ABSTRACT: This work evaluated the use of bentonite clay on the adsorption of organic dye rhodamine B in aqueous solution. The FTIR and X-ray characterizations showed that the adsorbent material belongs to the class of montmorillonite clay. The results of adsorption show that removal of the dye increases with increasing temperature of the system reaching equilibrium after 60 minutes. The Langmuir and Freundlich models were applied finding themselves good results agreement with estimated experimental data at 45, 55 and 65°C. Thus, the bentonite clay proved to be a good adsorbent for remove dye Rhodamine B in comparison to traditional adsorbents.

KEYWORDS: Adsorption; Bentonite clay; Rhodamine B.

1. INTRODUÇÃO

Na indústria, em especial a têxtil, há uma grande quantidade de resíduos lançados nos corpos hídricos o que resulta em uma série de problemas ambientais, tais como: diminuição da transparência de água, dificuldade na radiação solar, redução da atividade fotossintética entre outros prejuízos aos organismos aquáticos daquele sistema atingido. (Zanoni & Carneiro (2001); Eren *et al.*, 2010; Kumar & Ahmad (2011)).

Dentre os principais resíduos destacam-se os corantes de origem orgânica, principalmente pelo caráter tóxico (Cervelin, 2010; Mitall *et al.*, 2010).

A maioria das substâncias dessa classe apresentam complexa estrutura molecular o que confere alta estabilidade química e dificuldade de biodegradação como o caso da rodamina B (ver Figura 1), objeto de estudo desse trabalho.

A rodamina ([9-(2-carboxifenil)-6-dietilamino-3-xanteniliden]-dietilamonio) é o nome dado a uma classe de corantes de origem orgânicas da classe fluoronas. Um exemplo é o rodamina B, corante com fórmula $C_{28}H_{31}N_2O_3Cl$ e com peso molecular em torno de $479,02 \text{ g mol}^{-1}$, muito utilizado na indústria na têxtil (Farag & Yahia (2011)).

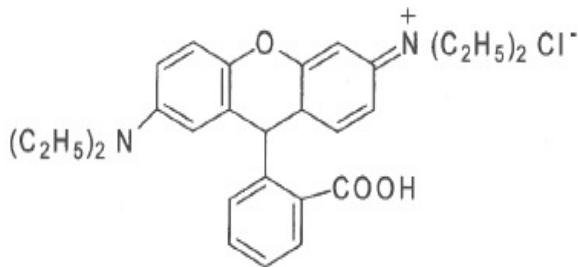


Figura 1. Estrutura molecular do corante rodamina B.

Visando reduzir impactos ambientais nesse contexto, muitos estudos são direcionados na remoção de corantes orgânicos no meio aquífero, tais como coagulação/floculação, remoção biológica e adsorção (Kunz *et al.*, 2002). Dentre os métodos disponíveis a adsorção tem destaque nesse cenário pois demanda de pequenas áreas de instalação, elevada taxa de remoção, facilidade de operação, insensibilidade a substâncias tóxicas e uso de adsorventes de baixo custo (Oliveira *et al.*, 2007).

O carbono ativado é um dos adsorventes mais estudados atualmente, devido a sua alta capacidade de adsorção de corantes. No entanto, seu uso torna-se limitado por fatores de custo. Além disso, a adsorção de corantes catiônicos é limitada, pois possuem a superfície quimicamente alterada. (Dallago *et al.*, 2005). Assim, muitos pesquisadores direcionam seus trabalhos na procura de adsorventes que sejam capazes de substituir o carbono ativado na remoção de corantes. Diversas matrizes surgem com potencial, destacando-se as argilas naturais e quimicamente modificadas.

Nesse contexto, especula-se nesse trabalho o estudo do comportamento da adsorção do corante orgânico rodamina B utilizando argila Bentonita do tipo “sortido” em sistemas com diferentes temperaturas. Além disso, o estudo termodinâmico será também avaliado e discutido.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Material

A argila utilizada foi do tipo Bentonita “sortido”, in natura e predominantemente cálcica, proveniente da cidade de Boa Vista- PB, cedidas pela empresa de beneficiamento de minério BENTONIT UNIÃO NORDESTE-BUN.

2.2. Caracterização

O material foi caracterizado por espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), em um aparelho Digilab Excalibur, série FTS 3000 com faixa espectral 400 a 4000 cm^{-1} e resolução de 8 cm^{-1} , sob a forma de pastilha de KBr e por difratometria de raio-X em um equipamento Phillips, modelo PW 1830/40, usando radiação de $\text{Cu}\alpha$ ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$). Corrente de 30 mA e voltagem de 30 kV, com varredura de 10 a 80° (2θ) e scan de 1° min^{-1} .

2.3. Cinética de Adsorção

O estudo cinético foi realizado em batelada e em duplicata. A solução escolhida para o teste foi a do corante rodamina B com concentração de 80 mg L^{-1} . Neste experimento, 10 mL da solução foi mantida em contato com 10 mg do adsorvente, sob agitação por um tempo de 3h, sendo que a cada 20 minutos foi retirado uma alíquota e centrifugado (centrífuga CENTRIBIO, modelo 80-2B), a 2500 rpm por 5 minutos e monitorado a adsorção do corante.

2.4. Teste de Adsorção

Para os ensaios de adsorção, 10 mg do adsorvente e 10 mL do corante rodamina B, com concentrações entre 10 e 500 mg L^{-1} , foram adicionados em vidro âmbar e mantidos por um período de interação de 60 minutos em banho termostaticado. Estes ensaios foram realizados em três temperaturas distintas (45, 55 e 65°C). Passado o tempo de equilíbrio, os sobrenadantes das amostras foram centrifugados a 2500 rpm por cinco minutos. A concentração do sobrenadante foi analisada por espectrofotômetro UV-VIS (FEMTO 700 PLUS), monitorando-se a absorção do corante no comprimento de onda de 554 nm.

No estudo da adsorção, a utilização de modelos de adsorção é essencial para tentar propor como o adsorbato poderá interagir com o adsorvente. Assim, isotermas foram obtidas a partir da relação da quantidade de corante adsorvida no equilíbrio (q_{eq} , mg g^{-1}), e a concentração do corante no equilíbrio (C_{eq} , mg L^{-1}). Distintos modelos têm sido utilizados para tentar descrever os possíveis processos de adsorção. Dois desses modelos de isoterma foram utilizados: Langmuir e Freundlich.



A teoria da isoterma de Langmuir afirma que a adsorção ocorre em sítios específicos do adsorvente, sendo esses homogêneos e que cada sítio é responsável pela adsorção de uma única molécula de adsorbato (Debrassi, 2011). Para determinar a capacidade máxima de adsorção do rodamina B em argila do tipo “sortido”, a isoterma de adsorção foi conduzida analisando os dados através do modelo de Langmuir pela Equação 1:

$$q_{eq} = \frac{q_m \cdot b \cdot C_{eq}}{1 + b \cdot C_{eq}} \quad (1)$$

Onde:

q_{eq} (mg g⁻¹): quantidade de rodamina B por grama de argila;

q_m (mg g⁻¹): capacidade máxima de adsorção;

C_{eq} (mg L⁻¹): concentração do rodamina B no equilíbrio;

b (L g⁻¹): constante de equilíbrio de adsorção.

O modelo de Freundlich é comumente aplicado para descrever sistemas heterogêneos, onde as adsorções ocorrem em múltiplas camadas (DOTTO, 2011), e que é representada na Equação 2:

$$q_{eq} = K_f C_e^n \quad (2)$$

Onde:

q_{eq} (mg g⁻¹): quantidade de rodamina B por grama de argila;

K_f : constante de Freundlich;

n : fator de heterogeneidade;

C_{eq} (mg L⁻¹): concentração do rodamina B no equilíbrio.

Para a estimativa dos parâmetros para ambos os modelos, utilizou-se algoritmo de Levenberg-Marquardt acoplado no Origin 6.0 (versão *free*).

2.5. Estudo Termodinâmico

Estimar parâmetros termodinâmicos de adsorção é muito importante, pois permite determinar se o processo é espontâneo, exotérmico ou endotérmico e se o adsorvente tem alta afinidade pelo adsorbato. Além disso, esses parâmetros podem fornecer informações relativas à heterogeneidade da superfície do adsorvente e se o processo envolve adsorção física ou química

(Zuim, 2010). Assim, os parâmetros termodinâmicos, tais como Entalpia (ΔH), Entropia (ΔS) e Energia Livre de Gibbs (ΔG), foram obtidos, através da Equação 3:

$$\ln K = \frac{\Delta S}{R} + \frac{\Delta H}{RT} \quad (3)$$

Onde:

R : constante universal dos gases (J K⁻¹ mol⁻¹);

T : temperatura em Kelvin (K);

K : constante de equilíbrio, que segundo a lei de Henry, considerando a baixas concentrações, pode ser calculada pela seguinte Equação 4;

$$K = \frac{q_{eq}}{C_e} \quad (4)$$

Onde:

q_{eq} (mg g⁻¹): quantidade de rodamina B por grama de argila;

C_{eq} (mg L⁻¹): concentração do rodamina B no equilíbrio.

Logo, ao plotar um gráfico $\ln(K) \times 1/T$, é possível estimar pelo intercepto ($\Delta S/R$) e inclinação ($-\Delta H/R$). Com isso, a energia de Gibbs (ΔG) pode ser calculada a partir da equação 5, para que possa verificar o caráter espontâneo ($\Delta G < 0$) do processo de adsorção.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (5)$$

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Caracterização

A fim de analisar os grupos funcionais presentes no argilomineral, foi realizado a análise por espectroscopia vibracional do infravermelho. Em nosso estudo, aplicado na argila tipo “sortido” (Figura 2), apresenta bandas de absorções por volta de 3510 cm⁻¹, que é característica da presença de hidroxilas (Silva, 2011). A 1655 cm⁻¹ banda provável de água adsorvida na argila (Nogueira *et al.*, 2011). Além disso, na faixa 1082 cm⁻¹ confirma a presença de ligações Si-O-Si.

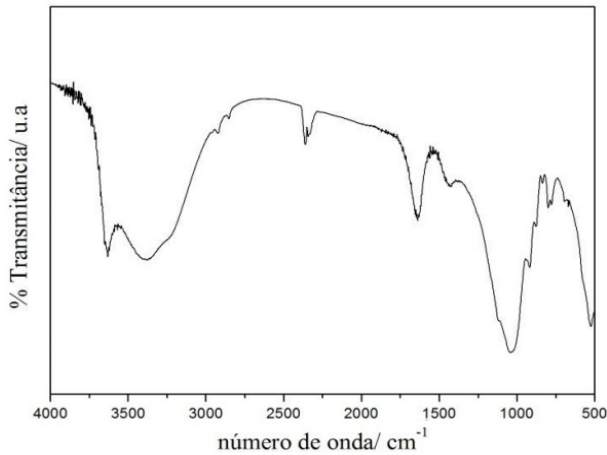


Figura 2. Espectro do infravermelho da argila sortido

Na análise de difratograma de raios-X (Figura 3), observa-se um pico a $d_{001} = 15,29 \text{ \AA}$, que caracteriza a presença da montmorilonita (M) do grupo da esmectitas. De acordo com Silva (2011), no pico $d_{001} = 3,3 \text{ \AA}$ encontra-se a presença de quartzo (Q). Os resultados da análise mostram que a presença de reflexão do grupo esmectitas, identificada pelo argilomineral montmorilonita, corresponde a um distanciamento basal entre 14,5-15,16 (Bertella *et al.*, 2010). Com isso, os espectros de difração de raio X confirmam enfim, que a argila em questão usada para os testes de adsorção, se trata mesmo do tipo bentonita.

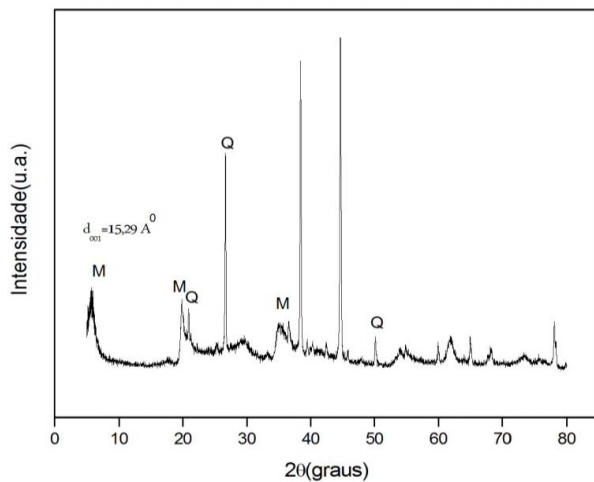


Figura 3. Difratograma de raio X da argila sortido.

3.2. Cinética de adsorção

O resultado do teste de cinética de adsorção esta exposto na Figura 4.

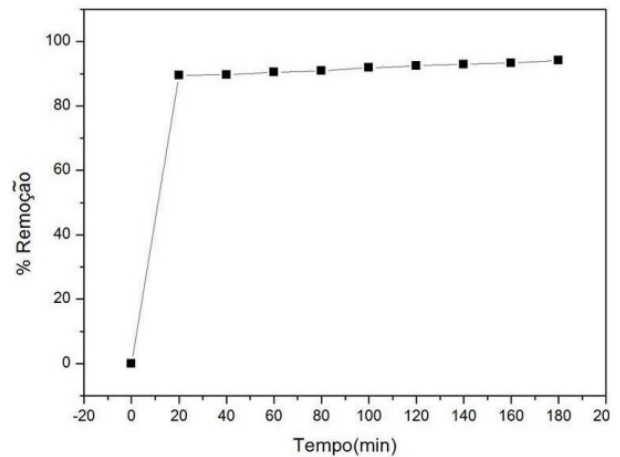


Figura 4. Cinética de adsorção rodamina B

A cinética mostra que o sistema atinge o equilíbrio por volta dos 40 minutos. O tempo escolhido para a isoterma de adsorção foi de 60 minutos, garantindo assim, que o sistema permaneça em equilíbrio.

3.3. Isotermas de Adsorção

Os valores obtidos experimentalmente para a adsorção do corante orgânico rodamina B na argila Bentonita do tipo “sortido”, nas curvas obtidas a partir dos valores estimados pelos modelos de Freundlich (Equação 2) e Langmuir (Equação 1), estão apresentados nas Figuras 5 e 6, respectivamente. Os valores dos parâmetros dos modelos usados, obtidos pela regressão não-linear, estão listados na Tabela 1:

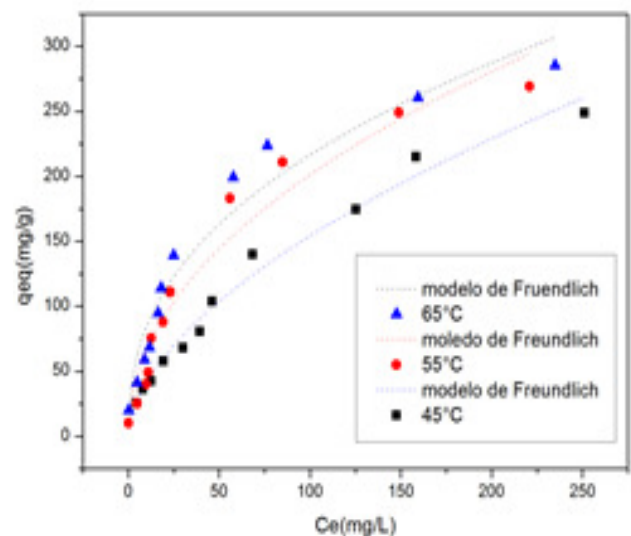


Figura 5. Ajuste matemático para o modelo de Freundlich.

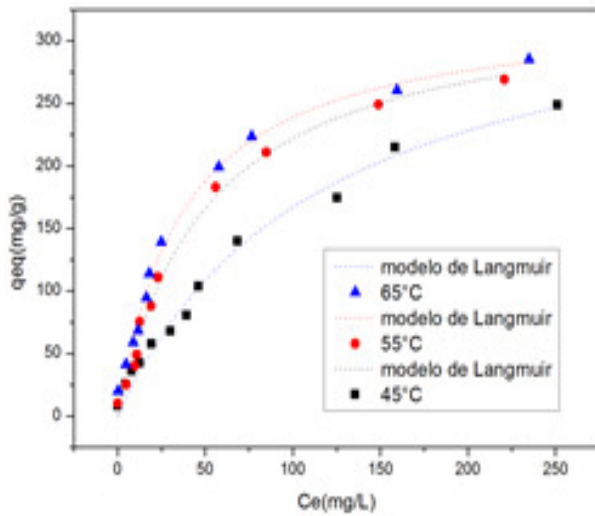


Figura 6. Ajuste matemático para o modelo de Langmuir.

Tabela 1: Parâmetros das isotermas

Temperatura (°C)	Langmuir		
	q_m (mg g ⁻¹)	b (L g ⁻¹)	R^2
45	360,67	0,0086	0,987
	Freundlich		
	K_f (L g ⁻¹)	n	R^2
	11,117	0,571	0,985
55	Langmuir		
	q_m (mg g ⁻¹)	b (L g ⁻¹)	R^2
	335,46	0,0196	0,993
	Freundlich		
	K_f (L g ⁻¹)	n	R^2
	22,124	0,479	0,954
65	Langmuir		
	q_m (mg g ⁻¹)	b (L g ⁻¹)	R^2
	327,64	0,0269	0,993
	Freundlich		
		K_f (L g ⁻¹)	n
	33,041	0,408	0,955

Pode-se observar nas Figuras 5 e 6, que as isotermas possuem comportamento similares, mesmo em diferentes temperaturas. Além disso, verifica-se que dos valores de R^2 obtidos dos modelos, o que mais se aproxima da unidade é o valor do modelo de Langmuir, com R^2 em 0,993, com isso, indicando assim um melhor ajuste do modelo para o experimento e que o processo de adsorção ocorreu em monocamadas e superfície homogênea (Hema, 2009). A quantidade máxima de adsorção do corante rodamina B na argila, obtido pelo modelo de Langmuir foi de 360,67 mg

g⁻¹. Logo, constata-se o caráter endotérmico do processo de adsorção (Hema, 2009).

3.4. Estudo Termodinâmico

Pela equação 3, ao plotar $\ln K$ versus $1/T$, Figura 7, fez-se uma regressão linear e pelo intercepto e inclinação da curva, obteve-se ΔS e ΔH respectivamente.

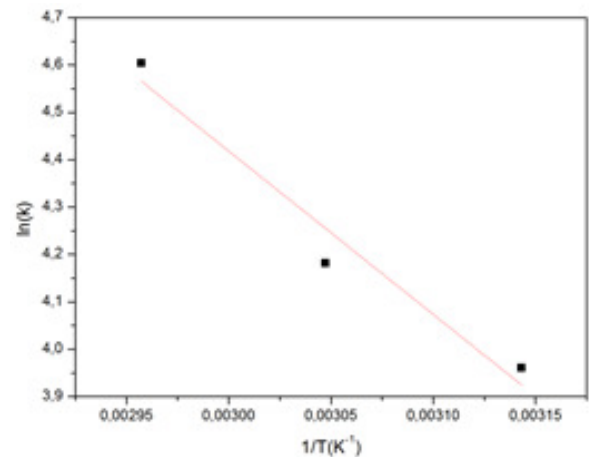


Figura 7. Parâmetro de Langmuir em função da temperatura

Logo, a partir dos valores obtidos na regressão linear, e substituídos na Equação 5, a energia livre de Gibbs (ΔG), pode ser então calculada. Os parâmetros termodinâmicos estão apresentados na Tabela 2.

Tabela2: Parâmetros termodinâmicos

Temperatura (°C)	ΔG (kJ/mol)	ΔS (kJ/mol)	ΔH (kJ/mol)
45°	-10,37	0,1226	28,66
55°	-11,60		
65°	-12,82		

Na Tabela 2, observa-se que o valor obtido para a entalpia (ΔH) é igual a 28,66 kJ mol⁻¹, confirmando assim, a natureza endotérmica do processo de adsorção, tratando-se de adsorção física (Hema, 2009). O valor de entropia (ΔS) 0,1226 kJ mol⁻¹ indica um aumento da desordem na interação sólido solução (Gonçalves, 2008). Valores negativos para ΔG acompanhados de valores positivos para ΔS indicam que o processo de adsorção é espontâneo e que o adsorvente tem afinidade pelo adsorbato. Observa-se também que espontaneidade é favorecida com o acréscimo da temperatura do sistema.



4. CONCLUSÕES

A adsorção do corante rodamina B em argila bentonita do tipo “sortido” mostrou-se favorável, endotérmica e espontânea. Os modelos empregados de Langmuir e Freundlich foram capazes de representar bem o experimento, sendo o modelo de Langmuir o mais eficiente nesse estudo. Com o aumento da temperatura, observou-se um aumento na espontaneidade do processo, refletindo em uma maior desordem da interação adsorvente-adsorbato. Os resultados mostram que a argila bentonita do tipo “sortida” como uma boa opção para processos de remoção do corante rodamina B, embora estudos de dessorção e ciclos de operação sejam também necessários.

5. REFERÊNCIAS

CERVELIN, P. C. Avaliação da remoção do corante comercial reativo azul 5G utilizando macrófita salvinia. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química. Universidade Estadual do Oeste do Paraná. Toledo-PR, 2010.

DALLAGO, R.G.; SMANIOTTO, A.; OLIVEIRA, L.C.A. Resíduos de curtumes como adsorventes para a remoção de corantes em meio aquoso. *Quím. Nova*, São Paulo, Vol. 28, No. 3, p 433-437, 2005.

DEBRASSI, A.; LARGURA, M. C. T.; RODRIGUES, C. A. Adsorção do corante vermelho congo por derivados da o-carboximetilquitosana hidrofobicamente modificados. *Quím. Nova*, vol. 34, No. 5, p. 764-770, 2011.

DOTTO, G. L.; VIEIRA, M. L. G.; GONÇALVES, J. O.; PINTO, L. A. A. Remoção do corante azul brilhante, amarelo crepúsculo, e amarelo tartrazina de soluções aquosas utilizando carvão ativado, terra ativada, terra diatomácea, quitina e quitosana: estudo de equilíbrio e termodinâmica. *Quím. Nova*, vol. 34, No. 7, p.1193-1199, 2011.

EREN, E.; CUBUK, O.; CIFTCI, H.; EREN, B.; CAGLAR, B. Adsorption of basic dye from aqueous solutions by modified sepiolite: Equilibrium, kinetics and thermodynamics study. *Desalination*, v. 252, p. 88–96, 2010.

FARAG, A. A. M.; YAHIA, I. S. Rectification and barrier height inhomogeneous in rhodamine B based organic Schottky diode. *Synthetic Metals*, vol. 161, p. 32-39, 2011.

GONÇALVES, M.; OLIVEIRA, L. C. A., GUERREIRO, M.C. Nióbia magnéticas como adsorventes de contaminantes orgânicos em meio aquoso: efeito da temperatura e do pH. *Quím. Nova*, vol. 31, No. 3, p.518-522, 2008.

HEMMA, M.; ARIVOLI, S. Rhodamine B adsorption by activated carbon: Kinetic and equilibrium studies. *J. Chem. Tech. India* vol. 16, p. 38-45, 2009.

KUMAR, R.; AHMAD, R. Biosorption of hazardous crystal violet dye from aqueous solution onto treated ginger waste (TWG) *J. Desal. Sci.*, v. 265, p. 112-118, 2010.

KUNZ, A. *et al.* Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. *Quím. Nova*, São Paulo, v. 25, n. 1, p. 78-82, Jan./Feb. 2002.

MITTAL, A.; MITTAL, J.; MALVIYA, A.; KAUR, D.; GUPTA, V. K. Adsorption of hazardous dye crystal violet from wastewater by waste materials. *J. Colloid Interface. Sci.*, v. 343, p. 463-473, 2010.

NOGUEIRA, F.G.E. *et al.* Catalysts based on clay and iron oxide for oxidation of toluene. *Applied Clay Science (Print)*, v. 51, Fac. 3, p.385-389, Feb. 2011.

OLIVEIRA, L. C. A.; GONÇALVES, M.; OLIVEIRA, D. Q. L.; GUERREIRO, M. C.; GUILHERME, L. R. G.; DALLAGO, R. M. Solid waste from leather industry as adsorbent of organic dyes in aqueous-medium. *Jour. Haz. Mat.* Vol. 141, p. 344–347, 2007.

SILVA, A. A. Contribuição ao Estudo das Bentonitas do Município de Boa Vista Estado da Paraíba. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo, 282p, 2011.

ZANONI, M. V. B.; CARNEIRO, P. A. O descarte dos corantes têxteis. *Ciência Hoje*, v.29, n.174, p.61-64, 2001.



ZUIM, D. R. Estudo da adsorção de componentes do aroma de café (benzaldeído e ácido acético) perdidos durante o processo de produção do café solúvel. Dissertação de Mestrado. Universidade federal do Paraná, 154p, 2010.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Instituto Federal do Ceará - campus Iguatu (IFCE) pelo apoio financeiro. Ao professor Mário César Guerreiro, da Universidade Federal de Lavras (UFLA), pelas análises de raios-X e Infra Vermelho.