



APLICAÇÃO DA ARGILA VERMICULITA NATURAL E ATIVADA NA ADSORÇÃO DO AZUL DE METILENO.

J. L. F. Oliveira¹; L. M. B. Batista¹; A. P. M.A. Guedes¹; H. M. B. Eustáquio¹; A. S. Araújo¹; L. Di Souza²

1- Instituto de Química – Universidade Federal do Rio Grande do Norte
Campus Universitário Lagoa Nova – CEP: 59078-970 – Natal- RN – Brasil
Telefone: (84) 3215-3883 – E-mail: jlfo19@hotmail.com

2- Departamento de Química – Universidade do Estado do Rio Grande do Norte
Campus Central, Av. prof. Antônio Campos SN, Costa e Silva, CEP:59620-000,
Mossoró, RN- Brasil, Telefone: (84) 33152241.

RESUMO: A quantidade de efluentes gerados e descartados indiscriminadamente no meio ambiente gera grandes problemas para a sociedade. Dentre os contaminantes descartados existe a classe dos corantes, muito utilizados em diversos ramos da indústria. O azul de metileno, vem sendo estudado por diversos pesquisadores que buscam métodos alternativos para sua remoção, como por exemplo oxidação química e adsorção. Neste trabalho foram realizados testes de adsorção do corante azul de metileno como uma função do tempo e concentração, utilizando como adsorvente vermiculita natural e ativada com HCl em três diferentes concentrações (0,25; 0,50 e 1,00 mol/L). Os sólidos foram caracterizados por análise termogravimétrica (TG/DTG), Difractometria de raios-X, infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR) e adsorção-desorção de N₂. A vermiculita natural apresentou maior potencial para remoção do corante, as isotermas de concentração apresentaram melhor aplicabilidade ao modelo de Freundlich comparado aos de Langmuir e Temkin.

PALAVRAS-CHAVE: azul de metileno; adsorção; vermiculita.

ABSTRACT: The amount of waste generated and disposed indiscriminately in the environment creates major problems for society. Among the contaminants disposed exists a class of dyes, widely used in various branches of industry. Methylene blue, has been studied by many researchers to seek alternative methods of removal, such as chemical oxidation and adsorption. In this study were carried out tests of adsorption of methylene blue as a function of time and concentration, conducted using natural adsorbent such as vermiculite and activated with HCl in three different concentrations (0.25, 0.50 and 1.0 mol/L). The solids were characterized by thermogravimetric analysis (TGA/DTG), X-rays diffraction, Fourier transform infrared (FT-IR) and N₂ adsorption-desorption. The natural vermiculite showed greater potential to remove the dye, the concentration isotherms showed better applicability of the model compared to Freundlich and Langmuir Temkin.

KEYWORDS: methylene blue; adsorption; vermiculite.

1. INTRODUÇÃO

O Azul de Metileno (AM) é um corante orgânico-catiônico de fórmula molecular, C₁₆H₁₈N₃SCl, bastante utilizado na indústria alimentícia, têxtil, couro, impressão e plásticos, por ser um material de fácil aplicabilidade,

durabilidade e boa resistência (Auta, 2014). Em virtude da sua vasta aplicação, o AM gera efluentes industriais coloridos, que são descartados como resíduo para o meio ambiente, causando perigo de bioacumulação e risco de ecotoxicidade (Hassan et al., 2014; Zhu et al., 2013; Contreras, 2012). Em vista disto, uma variedade de métodos



para remoção de corantes do ecossistema têm sido estudados nos últimos anos tais como a degradação biológica, a oxidação química, floculação e coagulação, extração por solvente, a osmose reversa e a adsorção (Fil, 2012; Wang, 2006; Gupta et al., 2014). Dentre estes, a adsorção vem se destacando por ser de fácil execução, pelo seu baixo custo e por produzir um efluente de melhor qualidade, sendo assim mais eficaz.

O carvão ativado, os silicatos, argilas, materiais sintéticos (MCM-41 e SBA-15), alumina e resíduos sólidos da indústria estão sendo aplicados como adsorventes de AM (Hassan et al., 2014). Porém, atualmente as argilas naturais estão em evidencia como adsorventes sustentáveis, por serem encontrados em abundância na crosta terrestre, sendo materiais de baixo valor comercial e possuírem preferência para adsorver poluentes específicos (Zhang et al., 2013; Jalil et al., 2013; Liu et al., 2014). Segundo Ugochukwu (2014), argilominerais possuem propriedades superficiais como a capacidade de troca catiônica (CTC) e a elevada acidez superficial que lhes oferecem a capacidade de adsorção.

A vermiculita é um aluminossilicato de ferro, magnésio e alumínio formado pela alteração hidrotérmica de minerais como mica e biotita (Hongo et al., 2012). A sua elevada capacidade de troca catiônica ocasionada pelas substituições isomórficas entre as camadas octaédricas e tetraédricas, fez com que essa argila fosse relatada em alguns trabalhos na literatura como um bom adsorvente de AM (Liu et al., 2014). Apesar disso, em alguns casos a alta CTC não é suficiente para a remoção de corantes e são realizadas modificações na estrutura por meio de calcinação, organificação, pilarização e tratamentos com ácidos inorgânicos fortes, a fim de melhorar a eficiência da vermiculita como adsorvente (Liu et al., 2014).

Um dos tratamentos citados anteriormente empregado no presente trabalho, a lixiviação seletiva (ativação ácida) faz uso de um ácido inorgânico forte com intuito de dissolver íons metálicos para preparação de sílica porosa (Temuujin et al., 2003). Normalmente após empregar esta metodologia, os argilominerais sofrem modificações químicas e estruturais como a substituição de cátions trocáveis presentes no espaço interlamelar por íons H^+ , a desidroxilação dos grupos OH na estrutura da argila causada pela liberação de Mg e Fe dos sítios octaédricos e o aumento na área superficial (Pentrák et al., 2012).

Nesse contexto, o objetivo do presente trabalho foi aplicar a argila vermiculita natural (Santa Luzia - PB) e ativada com ácido clorídrico a diferentes concentrações, na adsorção do corante azul de metileno, avaliando-se o tempo de contato e a concentração de AM. Os resultados foram aplicados as isotermas de adsorção para os modelos teóricos de Langmuir, Freundlich e Temkin, com o intuito de verificar o mais favorável ao estudo e dessa forma conseguir compreender a interação existente entre adsorbato-adsorvente.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.2. Preparação do Adsorvente

Inicialmente realizou-se a remoção da matéria orgânica contida na argila vermiculita natural. Em seguida, a argila foi colocada numa solução de NaCl – 1mol/L durante 360 h sob agitação constante a 40°C, de forma que o sólido obtido apresentasse uma quantidade elevada de íons sódio no espaço interlamelar.

A lixiviação ácida foi realizada partindo-se da vermiculita sódica obtida anteriormente. Adicionou-se 10mL da solução de HCl com concentrações de 0,25 mol/L, 0,5 mol/L e 1 mol/L por grama da argila limpa e manteve-se sob agitação por 6 horas à 80°C. O sólido foi lavado com água deionizada e seco à 100°C por 24h. Após esse processo as argilas foram moídas e peneiradas para uniformizar os grãos em peneira de 100mesh. Os sólidos obtidos foram denominados por V_0-100 para vermiculita sódica com granulometria de 100mesh e V_x-100 para vermiculita sódica tratada com ácido, onde X indicará a concentração do ácido utilizado no tratamento (0,25, 0,5 e 1 mol/L). Em seguida, os materiais foram caracterizados pelas seguintes técnicas: análise termogravimétrica (TG/DTG), Difractometria de raios-X, infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR) e adsorção-dessorção de N_2 .

2.3. Estudo de adsorção

Os ensaios de adsorção do corante azul de metileno (AM) foram realizados de modo estático a uma temperatura de 25 °C, utilizando 10 mL de uma solução do corante e 10 mg de adsorvente. O



estudo do tempo de contato foi realizado com uma solução de AM com concentração de 120mg/L, variando o tempo em 10, 20, 30, 40, 50 e 60 minutos. E o experimento de adsorção por variação de concentração foi realizado com o tempo de equilíbrio de 10 minutos, variando a concentração AM (20 à 120mg/L). Esses ensaios foram acompanhados através da espectroscopia de UV-visível (HACH-DR 5000) usando $\lambda_{m\acute{a}x} = 665\text{nm}$. Em seguida, foram calculadas a porcentagem de remoção do corante (% R_{AM}) e a quantidade de azul de metileno adsorvido no equilíbrio, q_e (mg/g), respectivamente pelas seguintes equações (Gupta et al., 2014):

$$\% R_{AM} = \frac{(C_i - C_t)}{C_i} * 100 \quad (1)$$

$$q_e = \frac{(C_i - C_t)}{m_{ads}} * V_{sol} \quad (2)$$

Onde C_i e C_t são as concentrações inicial e no tempo t de AM em (mg/L), m_{ads} é a massa de adsorvente utilizada em (g) e V_{sol} é o volume em (L) da solução de corante.

2.3.1. Isotermas de adsorção: Para que pudéssemos entender a interação entre a argila vermiculita natural e ativadas com o corante azul de metileno, foram empregados os modelos de isotermas de adsorção de Langmuir, Freundlich, Temkin (Gouamid et al., 2013). A isoterma de Langmuir é descrita pela Equação 3 linearizada:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{m\acute{a}x}} * C_e + \frac{1}{K_L * q_{m\acute{a}x}} \quad (3)$$

Onde q_e e $q_{m\acute{a}x}$ são as capacidade de adsorção no equilíbrio e máxima (mg/g) respectivamente, C_e e K_L são na seguinte ordem a concentração da solução em equilíbrio (mg/L) e a constante de equilíbrio de Langmuir (L/mg). Esse tipo de isoterma indica que a adsorção do corante acontece a partir de uma monocamada que recobre o adsorvente de superfície homogênea, composto apenas por um sítio de adsorção (Zhang et al., 2013).

A Equação 4 descreve o modelo da isoterma de adsorção de Freundlich (Gupta et al., 2014):

$$\log q_e = \frac{1}{n} * \log C_e + \log K_f \quad (4)$$

Onde K_f e $1/n$ são na ordem seguinte a constante de Freundlich (L/mg) e a intensidade de adsorção. O modelo de Freundlich supõe que a adsorção do corante acontece em adsorventes que possuem superfícies heterogêneas e admite que adsorção ocorre através de multicamadas do adsorbato (Zhang et al., 2013).

A Equação 5 de Temkin é dada por:

$$Q_e = \beta * \ln C_e + \beta * \alpha \quad (5)$$

Onde α e β são constantes da isoterma. De acordo com teoria da isoterma de Temkin, o calor de adsorção das moléculas da camada do adsorvente diminui de forma linear com a cobertura da mesma pelo corante, devido aparecimento de interações adsorventes-adsorbato (Gupta et al., 2014).

3.0. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Análise Termogravimétrica (TG/DTG)

As Figuras 1a, 1b, 1c e 1d, mostram as curvas TG/DTG da vermiculita natural e ativadas.

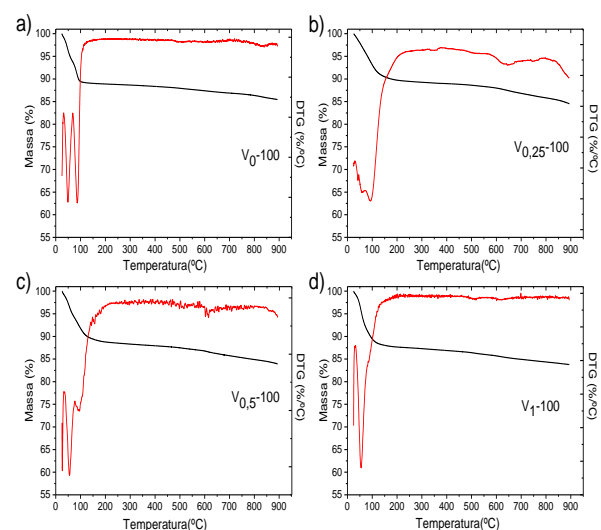


Figura 1. Curvas TG/DTG da vermiculita natural e ativadas.

A curva termogravimétrica da vermiculita sódica (1a) apresenta duas perdas de massas equivalente a 5,7 e 4,5%, na faixa de 32,4 – 140°C, referente a moléculas de água adsorvida fisicamente na superfície do material e de água encontrada no espaço interlamelar.

As curvas TG/DTG das argilas ativadas ($V_{0,25}/V_{0,5}/V_1$) diferentemente da V_0-100 apresentam apenas uma perda de massa correspondentes a 10,1%, 10,9% e 11,9% respectivamente, na faixa de 30,0-208,0°C, as perdas estão relacionadas com a água adsorvida na superfície da vermiculita. Isto pode ser atribuído a elevação da concentração de ácido utilizado na lixiviação que fez com que ocorresse um aumento da área superficial do adsorvente (Wanderley, 2009).

3.2. Espectroscopia Infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)

Analisando os espectros de absorção na região do infravermelho médio da vermiculita natural e ativada, Figura 2, observa-se uma similaridade entre os mesmos. Pode-se notar que as bandas em aproximadamente 3400 e 1653 cm^{-1} referente a água adsorvida possuem um alargamento com o aumento da concentração de ácido, podemos atribuir isso a quantidade de poros que foram formados devido a lixiviação dos cátions octaédricos (Tyagi, 2006). As bandas intensas em 1003 e 1048 cm^{-1} são referentes ao estiramento Si-O dentro do plano.

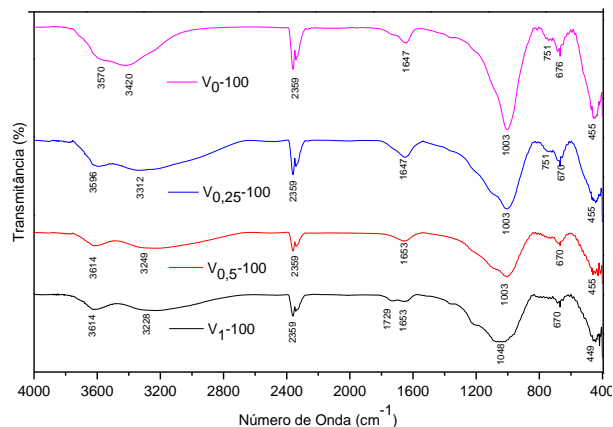


Figura 2. Espectros infravermelhos da vermiculita natural e ativadas.

A banda em 676 cm^{-1} está relacionada ao estiramento vibracional $\text{Al}^{\text{IV}}\text{-O}$ e em 751 cm^{-1} referente às vibrações de deformação do grupo Al-OH (Huo et al., 2012), essas bandas diminuem na medida em que a concentração do ácido aplicado no tratamento aumenta, evidenciando a lixiviação do alumínio das camadas octaédricas do material. A banda dupla em 2359 cm^{-1} é atribuída à presença de CO_2 . Contudo, o tratamento ácido realizado na argila vermiculita apenas alterou o deslocamento, a intensidade e o formato das bandas mostradas na Figura 2, indicando que a estrutura da mesma é deformada mas não destruída.

3.3. Difratometria de Raios-X (DRX)

Os difratogramas de raios-x da vermiculita natural e ativadas são mostrados na Figura 3. O material natural estudado apresentou duas fases distintas, vermiculita que é evidenciada pelo pico (001) com distância dos planos de aproximadamente 14,83Å, distancia esta que é característica desse material (Chen et al., 2010), a outra fase apresentada é da hidrobiotita, mineral interestratificado (Biotita/Vermiculita) caracterizado pelos picos com distância de planos de 12,68; 8,38 e 4,95Å apresentados na Figura 3.

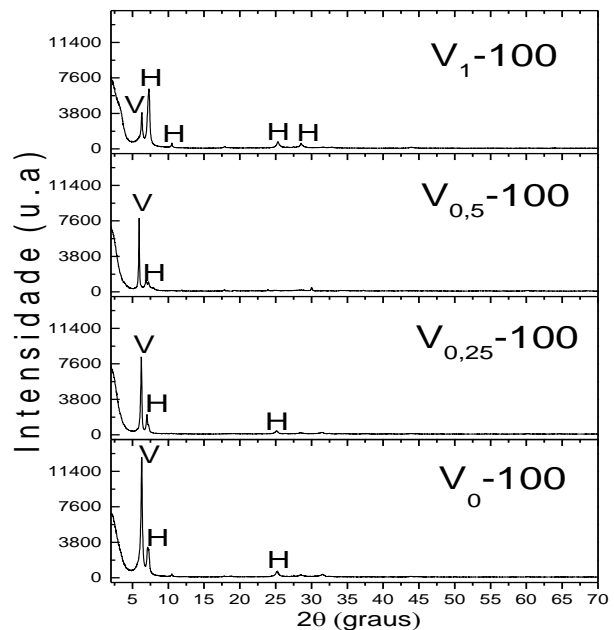


Figura 3. Difratomogramas raios-X da vermiculita natural e ativadas (V-vermiculita; H-hidrobiotita).

Pode-se observar que a estrutura da vermiculita sofre alterações à medida que a concentração da solução de HCl aumenta, o processo de lixiviação da vermiculita ocorre primeiro com a retirada dos cátions interlamelares e em seguida os metais da camada octaédrica. Essa modificação da estrutura da vermiculita é observada pela diminuição de intensidade do pico (001), evidenciando que o tratamento apresentou-se eficaz para o aumento da porosidade do material, confirmado pelos dados de área a seguir.

3.4. Adsorção-Dessorção de N₂ (B.E.T.)

Os valores das medidas de área através do método B.E.T. são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Valores de área específica da vermiculita natural e ativadas.

Adsorventes	Área Específica (m ² /g)
V ₀ -100	30,71
V _{0,25} -100	18,02
V _{0,5} -100	64,96
V ₁ -100	163,5

A amostra de vermiculita natural apresentou uma área de 30,71 m²/g, sendo aproximadamente a área obtida para este tipo de material (Abate, et al., 2006). As amostras lixiviadas aumentaram sua área superficial a medida que foram tratadas com uma concentração de HCl mais elevada, comportamento, este, típico de argilominerais. Isso ocorre devido a parcial remoção dos cátions interlamelares e presentes na camada octaédrica do material (Pentrák et al., 2012).

3.5. Estudo de Adsorção

A Figura 4 mostram o efeito do tempo de contato na porcentagem de remoção AM e na quantidade adsorvida e as isotermas de adsorção para os quatro adsorventes utilizados no trabalho.

A partir da análise da Figura 4(a e b), nota-se que o equilíbrio de adsorção aconteceu rapidamente, no tempo de contato de 10 minutos e depois se tornou gradual, assim como no trabalho (Jin, 2012). É possível observar na Figura 4 que o

material V₀-100 foi o que apresentou melhor resultado para adsorção do corante, comparado às argilas lixiviadas, chegando a remover 64% do AM. Isto pode ser explicado pelo fato da adsorção do corante ter ocorrido em grande parte por troca catiônica (Ferreira, 2009).

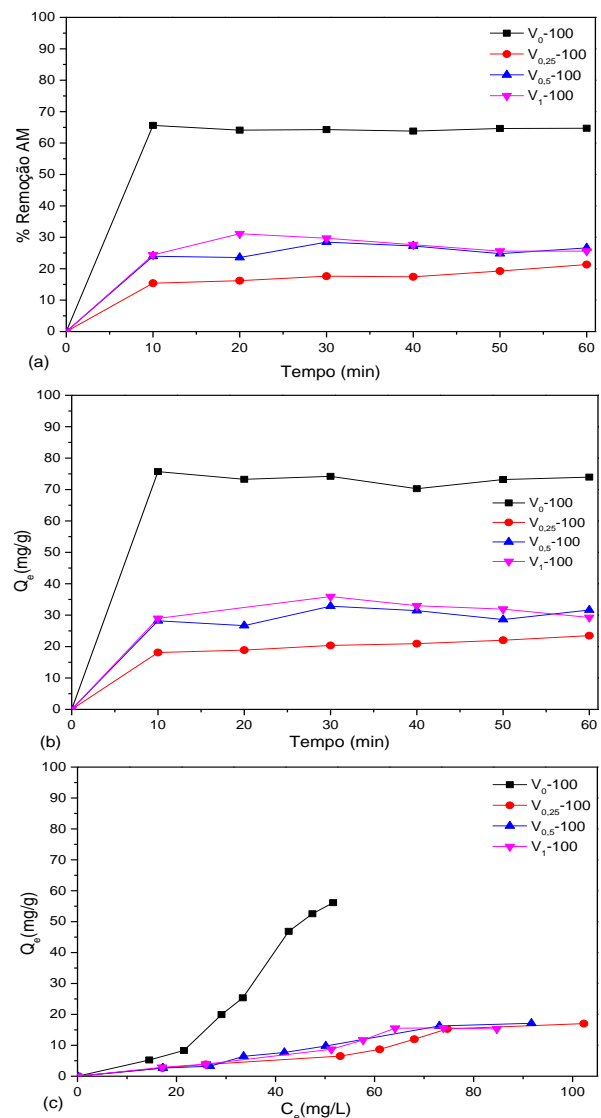


Figura 4. Gráficos da porcentagem de remoção AM versus tempo de contato (a); da quantidade adsorvida versus tempo de contato (b) e isotermas de adsorção AM (c).

Com isso pode-se concluir que a lixiviação ácida da vermiculita não favoreceu sua interação com o corante, fazendo com que ocorresse a diminuição da quantidade adsorvida e da sua porcentagem de remoção do AM (Ferreira, 2009).

Fazendo uma comparação apenas entre às argilas lixiviadas, o sólido V₁-100 foi o que apresentou melhor interação com o AM, chegando



a remover 24% do corante em solução, este resultado pode ser justificado pela sua maior área específica (163,5 m²/g) comparado aos sólidos V_{0,25-100} e V_{0,5-100}. Isto indica que a área superficial também tem influência no processo, mas nas condições estudadas a troca de íons foi o processo que prevaleceu.

3.5.1. Isotermas de adsorção: Foram realizados tratamentos dos dados experimentais para conhecer o tipo de isoterma que o nosso estudo se adequou através das equações linearizadas 3, 4 e 5. E dessa forma, obteve-se os valores dos parâmetros das isotermas de adsorção mostrados na Tabela 2 e verificou-se qual dos três modelos que estão sendo estudados interpreta o processo de adsorção do corante azul de metileno pela vermiculita natural e ativadas.

Tabela 2. Valores dos parâmetros das isotermas de adsorção.

Tipo Isoterma	ADSORVENTES			
	V ₀₋₁₀₀	V _{0,25-100}	V _{0,5-100}	V ₁₋₁₀₀
Langmuir				
Q _{máx} (mg/g)	13,79	119,47	31,06	29,43
K _L (L/mg)	0,019	0,001	0,005	0,005
R ²	0,8991	0,0333	0,8011	0,5898
Freundlich				
K _f (mg/g)	0,0213	0,1266	0,0796	0,0794
1/n	2,02	1,06	1,24	1,23
R ²	0,9800	0,9876	0,9956	0,9565
Temkin				
α	2,987	2,736	3,019	2,651
β	58,319	8,056	11,761	8,564
R ²	0,9664	0,8015	0,9719	0,8179

Dentre os modelos que foram utilizados, nota-se que o modelo de adsorção de Freundlich foi o que mais se ajustou as isotermas obtidas para os quatro adsorventes, pelo fato de ter apresentado os melhores coeficientes de correlação comparado aos modelos de Langmuir e Temkin. Sendo assim, pode ser afirmado que a adsorção do azul de metileno ocorreu em adsorventes que são constituídos por uma superfície heterogênea, conforme sugere o modelo de Freundlich.

4. CONCLUSÃO

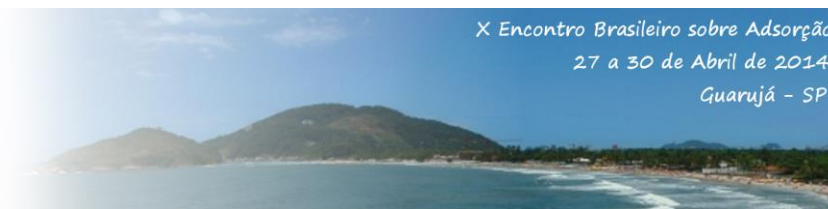
Os resultados da caracterização do material antes e após a lixiviação ácida demonstraram que o tratamento foi eficaz no que se diz respeito a remoção dos cátions interlamelares e constituintes da camada octaédrica, no entanto, a vermiculita natural apresentou maior potencial de adsorção comparada com os materiais modificados. O modelo de linearização das isotermas que melhor se aplicou aos materiais de estudo foi o de Freundlich, resultado esperado por se tratar de um modelo aplicado a sólidos de superfície heterogênea, sendo a vermiculita um material natural, contendo impurezas como a hidrobiotita.

6. AGRADECIMENTOS

A UFRN, a Capes, ao CNPq e a FAPERN.

7. REFERÊNCIAS

- ABATE, G., DOS SANTOS, L.B.O., COLOMBO, S.M., MASINI, J.C., Removal of fulvic acid from aqueous media by adsorption onto modified vermiculite. *Appl. Clay Sci.* v.32, p.261–270, 2006.
- AUTA, M; HAMMED, B.H. Chitosan–clay composite as highly effective and low-cost adsorbent for batch and fixed-bed adsorption of methylene blue. *Chemical Engineering Journal*, Malaysia , v.237, p.352-361, 2014.
- CHENG, Q. et al.; Iron pillared vermiculite as a heterogeneous photo-Fenton catalyst for photocatalytic degradation of azo dye reactive brilliant Orange X-GN. *Separation and Purification Technology*, V. 71, p. 315-323, 2010.
- CONTRERAS, L.; SEPULVEDA, L.; PALMA, C. Valorization of Agro-industrial Wastes as Biosorbent for the Removal of Textile Dyes from Aqueous Solutions. *International Journal of Chemical Engineering*, v. Article ID 679352, p. 9, 2012.
- FERREIRA, M. J. D. *Argilominerais puro e quimicamente modificados como adsorventes*



para corantes catiônicos. 2009. 80f. Dissertação (Mestrado em Química). Departamento de Química, Universidade Federal da Paraíba – UFPB, João Pessoa, 2009.

FIL, B.A., OZMETIN, C., KORKMAZ, M. Cationic dye (methylene blue) removal from aqueous solution by montmorillonite. *Bull. Kor. Chem. Soc.* v.33, p. 3184–3190, 2012

GOUAMID, M. et al. Adsorption Equilibrium, kinetics and thermodynamics of methylene blue from aqueous solutions using Date Palm Leaves. *Energy Procedia*. Algerian, v. 36, p. 898 – 907, 2013.

GUPTA, V.K. et al. Adsorptional removal of methylene blue by guar gum–cerium (IV) tungstate hybrid cationic exchanger. *Carbohydrate Polymers*. India, v.101, p.684– 691, 2014.

HASSAN, A.F.; ABDEL-MOHSEN, A.M.; FOUHA, M. M.G. Comparative study of calcium alginate, activated carbon, and their composite beads on methylene blue adsorption. *Carbohydrate Polymers*, v. 102, p.192– 198, 2014

HONGO, T. et al. Mechanochemical treatment of vermiculite in vibration milling and its effect on lead (II) adsorption ability. *Applied Clay Science*. Japão, v. 70, p.74–78, 2012.

HUO, X. et al. The effect of interlayer cations on the expansion of vermiculite. *Powder Technology*. China, v. 224, p. 241–246, 2012.

JALIL, Ma. E. R. et al. Improvement in the adsorption of thiabendazole by using aluminum pillared clays. *Applied Clay Science*. Argentina, v. 71, p. 55–63, 2013.

JIN, L.; DAI, B. TiO₂ activation using acid-treated vermiculite as a support: Characteristics and photoreactivity. *Applied Clay Science*. China, v.258, p. 3386– 3392 2012.

LIU, Y. et al. Attapulgit/bentonite interactions for methylene blue adsorption characteristics from aqueous solution. *Chemical Engineering Journal*. China, v. 237, p. 403–410, 2014.

MUIAMBO, H. F. et al. Thermal properties of sodium-exchanged palabora vermiculite. *Applied Clay Science*. África do Sul, v.50, p. 51–57, 2010.

PENTRÁK, M. et al. Changes in layer charge of clay minerals upon acid treatment as obtained from

their interactions with methylene blue. *Applied Clay Science*. Slovakia, v.55, p.100-107, 2012.

TEMUJINA, J.; OKADAB, K.; MACKENZI, K. Preparation of porous silica from vermiculite by selective leaching. *Applied Clay Science*. Mongolia, v.22, p.187-195, 2003.

TYAGI, B.; CHUDASAMA, C. D.; JASRA, R. V. Determination of structural modification in acid activated montmorillonite clay by FT-IR spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part A*. India, v.64, p.273–278, 2006.

UGOCHUKWU, U. C. et al. Biodegradation and adsorption of crude oil hydrocarbons supported on “homoionic” montmorillonite clay minerals. *Applied Clay Science*. Reino Unido, v. 87, p. 81–86, 2014.

WANDERLEY, A. F. *Vermiculita reestruturada por tratamento ácido como suporte para silanos, amins alifática e aromáticas para fins adsorptivos*. 2009. 140f. Tese (Doutorado em Química). Departamento de Química. Universidade Federal da Paraíba-UFPB, João Pessoa, 2009.

WANG, S.B., ZHU, Z.H. Characterization and environmental application an Australian natural zeolite for basic dye removal from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials* 2006; 136: 946952.

ZHANG, J. et al. Adsorption of methylene blue from aqueous solution onto multiparous palygorskite modified by ion beam bombardment: Effect of contact time, temperature, pH and ionic strength. *Applied Clay Science*. China, v. 83–84, p. 137–143, 2013.

ZHAO, M.; THANG Z.; LIU, P. Removal of methylene blue from aqueous solution with silica nano-sheets derived from vermiculite. *Journal of Hazardous Materials*. China, v.158, p. 43–51, 2008.

ZHU, M. et al. Degradation of methylene blue with H₂O₂ over a cupric oxide nanosheet catalyst. *Chinese Journal of Catalysis*. China, v. 34, p. 2125-2129, 2013.