

ADSORÇÃO DE CORANTE AZUL DE METILENO POR PARTÍCULAS DE ALGINATO DE SÓDIO COM PLYGORSKITA E LÍQUIDO IÔNICO

ADSORPTION OF THE METHYLENE BLUE DYE BY PARTICLES OF SODIUM ALGINATE WITH PLYGORSKITE AND IONIC LIQUID

Adriana Castelo Branco Maciel

Aluno de Graduação de Química com Atribuições Tecnológicas 9º período,
Universidade Federal do Rio de Janeiro
Período PIBIC/CETEM: agosto de 2019 a julho de 2021

Luiz Carlos Bertolino

Orientador, Geólogo, D.Sc.
lcbertolino@cetem.gov.br

Rayssa Paula Paz Furlanetto

Coorientadora, Barachel em Química, M.Sc.

RESUMO

O descarte de corantes em efluentes hídricos tem inúmeras consequências negativas aos ecossistemas. Diante disso, o presente estudo desenvolveu microcapsulas de alginato de sódio com palygorskita e/ou líquido iônico visando à remoção de corante azul de metileno em efluente sintético. Foram produzidos grânulos de hidrogel pelo gotejamento de solução de alginato de sódio em solução de cloreto de cálcio contendo líquido iônico e/ou palygorskita. As micropartículas foram liofilizadas, caracterizadas e submetidas à ensaios de adsorção com corante azul de metileno. Os resultados demonstraram valores de pH = 7 e 9 ideais para adsorção de azul de metileno e melhora da capacidade adsortiva com aumento da concentração de corante, obtendo o valor máximo de aproximadamente 85% de remoção.

Palavras chave: Palygorskita, adsorção, líquido iônico.

ABSTRACT

The disposal of dyes in water effluents has numerous negative consequences for ecosystems. The present study developed sodium alginate microcapsules with palygorskite and/or ionic liquid aiming at the removal of methylene blue dye in synthetic effluent. Hydrogel granules were produced by dripping a sodium alginate solution into a calcium chloride solution containing ionic liquid and/or palygorskite. The microparticles were lyophilized, characterized, and submitted to adsorption tests with methylene blue dye. The results showed ideal pH values = 7 and 9 for adsorption of methylene blue and improvement in adsorptive capacity with an increase in dye concentration, obtaining a maximum value of approximately 85% removal.

Keywords: Palygorskite, adsorption, ionic liquid.

1. INTRODUÇÃO

O descarte de corantes em efluentes hídricos pela indústria têxtil gera diversos impactos negativos aos ecossistemas. Diante disso, cada vez mais estuda-se a aplicação de argilominerais na remediação dos danos ambientais por serem uma opção barata e eficiente na sorção de diversas espécies (GUERRA et al., 2008). A palygorskita é um silicato de alumínio e de magnésio hidratado de hábito fibroso que possui elevada área superficial. Substituições isomórficas podem ocorrer na sua rede cristalina conferindo um potencial superficial negativo, favorável à adsorção de espécies catiônicas.

Recentes estudos demonstraram que a modificação de sepiolita com líquidos iônicos diminui efetivamente a agregação, sem modificar a estrutura do argilomineral (DEDZO e DETELLIER, 2017). Líquidos iônicos são sais orgânicos líquidos à temperatura ambiente que possuem propriedades como baixa pressão de vapor, alta estabilidade térmica e notáveis habilidades como solvente (ROGERS e SEDDON, 2003).

A fina granulometria ($<37\mu\text{m}$) da palygorskita é um fator limitante em sua aplicação industrial. Nesse contexto a técnica de microencapsulamento, que produz micropartículas que encapsulam uma grande variedade de materiais, surge como alternativa viável. A gelificação ianotrópica é uma técnica de produção de grânulos de hidrogel, que são estruturas poliméricas com elevada quantidade de água. A técnica de produção de *beads* ou esferas de alginato baseia-se no gotejamento de solução polimérica de alginato em solução de cloreto de cálcio (CaCl_2). Segundo Zimmermann e pesquisadores, 2001, a secagem por liofilização influencia significativamente na porosidade do gel de alginato.

2. OBJETIVOS

O trabalho tem como objetivo estudar a adsorção do corante Azul de Metileno em efluente sintético por *beads* liofilizados à base de alginato de sódio com palygorskita e/ou líquido iônico.

3. METODOLOGIA

O líquido iônico 1-metilimidazólio-3(4-butilsulfonato) foi sintetizado por metodologia adaptada de Lopes Pereira e colaboradores (2017). Em seguida, a modificação da palygorskita foi realizada utilizando o líquido iônico, solubilizado em água destilada, com a amostra de palygorskita previamente beneficiada $<44\mu\text{m}$ e não magnética (PAL), na proporção 1:1 m/m em tubo de vidro. O composto de PAL modificada com líquido iônico foi denominado PAL@ZIL.

Para o preparo dos *beads* de alginato com palygorskita e/ou líquido iônico inicialmente foram preparadas soluções de alginato de sódio (2% m/m de alginato) sob agitação magnética e soluções de 100 ml de cloreto de cálcio (Tabela 1).

Tabela 1. Concentrações (% m/m) dos componentes das soluções de cloreto de cálcio para as amostras preparadas.

Amostra	% m/m de cloreto de cálcio	% m/m de líquido iônico	% m/m de PAL	% m/m de PAL@ZIL
Bead Branco	3	-	-	-
Bead Paly	3	-	3	-
Bead ZIL	3	3	-	-
Bead Paly + ZIL	3	3	3	-
Bead Paly@ZIL	3	-	-	3

Posteriormente, gotejou-se 50 mL de solução de alginato com auxílio da bureta nas dispersões de cloreto de cálcio sob agitação magnética. Após o total gotejamento da solução, os *beads* foram deixados por 90 minutos sob agitação magnética. Os *beads* formados foram filtrados à vácuo, congelados à $-4\text{ }^\circ\text{C}$ por 24 horas e liofilizados à pressão $870\text{ }\mu\text{Hg}$ sob vácuo por 24 horas.

No estudo da influência do tempo na adsorção utilizou-se 20 ml de solução 25 ppm de corante azul de metileno com 0,05g de *beads* em tubo falcon. Os ensaios foram realizados em mesa agitadora orbital em tempos de de 15 a 480 minutos. O estudo da influência do pH e da concentração de azul de metileno foi realizado em 360 minutos nas mesmas condições do estudo cinético. No primeiro, o pH das soluções de azul de metileno foram ajustadas para pH = 3, 5, 7 e 9 com auxílio de soluções NaOH 0,1 M e HCl 0,1 M. A partir dos melhores resultados obtidos no estudo do pH ajustou-se os valores de pH para o estudo da concentração do corante que variou de 25 a 300 ppm.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Inicialmente, comparou-se a capacidade adsorptiva do corante azul de metileno ($C_0 = 200 \text{ mg L}^{-1}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 7$) das amostras Bead Paly + ZIL e Bead Paly@ZIL que apresentaram percentual de remoção de 82 e 74,5 %, respectivamente. Os resultados indicam que com a filtração e secagem da amostra Paly@ZIL podem ter promovido a compactação das fibras. Desta forma, os estudos de influência de tempo, pH e concentração foram conduzidos para amostra Bead Paly + ZIL.

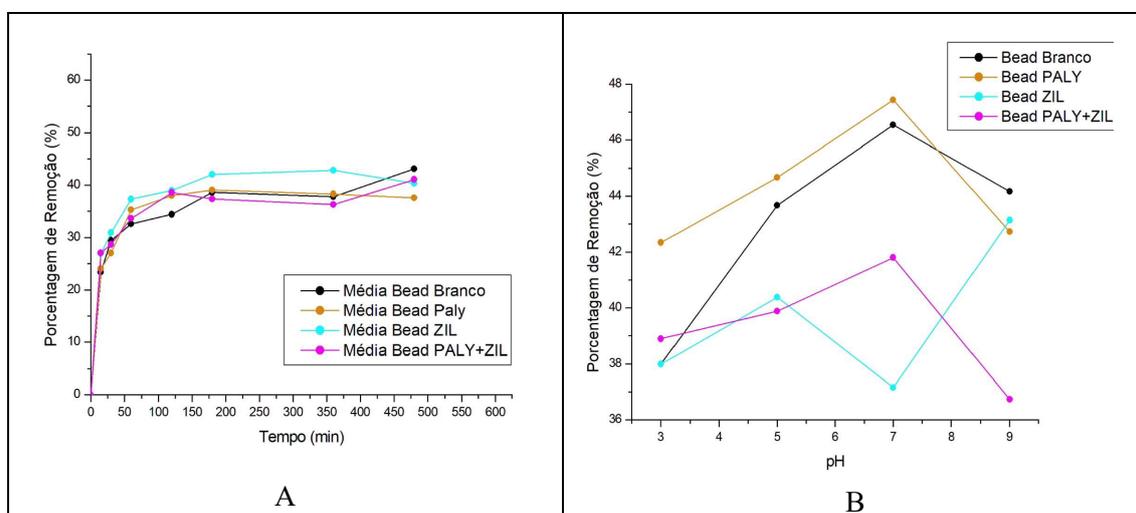


Figura 1. Avaliação da influência do tempo de equilíbrio (a) e do pH (b) na adsorção de corante azul de metileno pelos *beads*.

Nos resultados da análise da remoção do corante com a variação do tempo (Figura 1a) observa-se uma inclinação ascendente nos primeiros 60 minutos, indicando que a quantidade de corante adsorvida inicialmente é mais rápida. Esse fenômeno é esperado devido à maior disponibilidade de sítios ativos durante o primeiro estágio. De 60 a 180 minutos, conforme a adsorção segue, moléculas de solutos adsorvidas limitam o acesso dos sítios ativos disponíveis, dando início a saturação das amostras. A partir de 200 minutos ocorre a saturação das amostras indicada no gráfico pelo platô na % de remoção do corante. Após esse intervalo de tempo ocorre o equilíbrio do processo adsorptivo.

Os gráficos da influência do pH (Figura 1b) indicaram uma menor % de remoção em meio ácido para as amostras que pode ser justificada pelo excesso de íons H^+ que competem com os cátions do corante (YAGUB *et al.*, 2012). Para as amostras Bead Branco, Bead Paly e Bead Paly + ZIL o pH = 7 mostrou-se ideal para adsorção do corante azul de metileno.

As amostras Bead Branco e Bead ZIL apresentaram melhor desempenho em valores de pH maiores. Em valores básicos de pH, a maioria dos grupamentos carboxílicos e hidroxil em alginatos de sódio são ionizados e interagem com as moléculas de corante catiônico por meio da forte interação eletrostática (MOHAMMADI *et al.*, 2014). Na amostra Bead ZIL, o pH de melhor desempenho foi 9. Nessa amostra também são observados os efeitos de competição do cátion H^+ e protonação dos grupamentos carboxílico em pH ácido bem como a ionização dos grupamentos carboxílicos e hidroxil em pH básico.

Tabela 2. Resultados do estudo da relação entre a quantidade adsorvida e a concentração do íon no equilíbrio para as amostras Bead Branco, Bead Paly, Bead ZIL e Bead Paly + ZIL.

AMOSTRA	BEAD BRANCO		BEAD PALY		BEAD ZIL		BEAD PALY + ZIL	
	Concentração inicial (mg L ⁻¹)	Concentração final (mg L ⁻¹)	% Remoção	Concentração final (mg L ⁻¹)	% Remoção	Concentração final (mg L ⁻¹)	% Remoção	Concentração final (mg L ⁻¹)
22,8	18	21,05	11,6	49,12	9,96	56,32	8,8	61,40
53,6	30,2	43,66	26,4	50,75	22,8	57,46	19	64,55
102,2	42,4	58,51	25,6	74,95	31,2	69,47	26,4	74,17
209,6	46	78,05	37,6	82,06	36,8	82,44	35,8	82,92
308,6	50,8	83,54	47	84,77	43,2	86,00	44,2	85,68

Os resultados observados na Tabela 2 indicam que a porcentagem de remoção máxima do corante foi em torno de 85%. As amostras Bead Paly, Bead ZIL e Bead Paly + ZIL apresentaram maior capacidade em relação à amostra Bead Branco, indicando que as modificações foram benéficas ao processo adsorptivo. Além disso, para todas as amostras observa-se um aumento da capacidade adsorptiva com o aumento da concentração do corante no efluente, resultado que difere da grande maioria dos processos reportados em literatura. Suresh e pesquisadores, 2011, observaram maiores porcentagens de remoção em maiores concentrações iniciais de soluto para compostos fenólicos catecol e resorcinol em carbono ativado granular. Segundo os autores, a concentração inicial fornece a força motriz necessária para superar a resistência à transferência de massa de catecol e resorcinol entre a fase aquosa e a fase sólida, além de aumentar a interação entre as moléculas de adsorvato e os sítios ativos de sorção vagos.

5. CONCLUSÕES

Os resultados demonstraram que a adsorção do corante azul de metileno pelos *beads* é mais rápida nos 60 minutos iniciais e a saturação ocorre a partir dos 200 minutos. O estudo de pH indicou que o pH = 7 foi ideal para adsorção do corante nas amostras Bead Branco, Bead Paly e Bead Paly + ZIL, enquanto para a amostra Bead ZIL o pH ideal foi pH = 9. Os *beads* modificados apresentaram % de remoção máxima de 85%. Além disso, as maiores porcentagens de remoção nas maiores concentrações do corante apontam o papel importante da concentração inicial que fornece a força motriz necessária para superar a resistência à transferência de massa do corante no processo adsorptivo. Conclui-se, portanto, que o encapsulamento de palygorskita e líquido iônico em partículas de alginato é favorável ao processo adsorptivo de azul de metileno em efluente aquoso.

6. AGRADECIMENTOS

Agradeço ao CETEM pela infraestrutura laboratorial, ao CNPq pela bolsa de iniciação científica, aos técnicos e aos meus orientadores Luiz Carlos Bertolino e Rayssa de Paula Paz Furlanetto pelo acompanhamento e pela oportunidade de participar deste projeto.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

DEDZO, G. K., e DETELLIER, C. **Clay Minerals-Ionic Liquids, Nanoarchitectures, and Applications**. Advanced Functional Materials, v. 28(27), 2017.

GUERRA D.L., AIROLDI C., LEMOS V.P. VIANA R.R. **Desempenho de argila montmorilonita modificada no processo de adsorção de mercúrio e estudos de termodinâmica**, Inorganic Chemistry Communications, vol. 11, Fac. 1, pp.20-23, Amsterdam, Holanda, 2008.

LOPES PEREIRA, E. C., FARIAS DA SILVA, J. M., JESUS, R. B., SOARES, B. G., LIVI, S. **Bronsted acidic ionic liquids: New transesterification agents for the compatibilization of polylactide/ethylene-co-vinyl acetate blends**. European Polymer Journal, v. 97, p. 104-111, 2017.

MOHAMMADI, A., DAEMI, H., & BARIKANI, M. **Fast removal of malachite green dye using novel superparamagnetic sodium alginate-coated Fe₃O₄ nanoparticles.** International Journal of Biological Macromolecules, v. 69, p. 447-455, 2014.

ROGERS, R.; SEDDON, K. **Ionic liquids – Solvents of the future?** Science, v. 302, p. 792-793, 2003.

SURESH, S., SRIVASTAVA, V. C., & MISHRA, I. M. **Study of Catechol and Resorcinol Adsorption Mechanism through Granular Activated Carbon Characterization, pH and Kinetic Study.** Separation Science and Technology, v. 46(11), p. 1750-1766, 2011.

YAGUB, M. T., SEN, T. K., ANG, H. M. **Equilibrium, Kinetics, and Thermodynamics of Methylene Blue Adsorption by Pine Tree Leaves.** Water, Air, & Soil Pollution, v. 223(8), p. 5267-5282, 2012.

ZIMMERMANN, U., THÜRMER, F., JORK, A., WEBER, M., MIMIETZ, S., HILLGÄRTNER, M., HENDRICH, C. **A Novel Class of Amitogenic Alginate Microcapsules for Long-Term Immunoisolated Transplantation.** Annals of the New York Academy of Sciences, v. 944(1), p.199–215, 2009.