

ESTUDO DA ADSORÇÃO DE AZUL DE METILENO EM RESÍDUOS DA PRODUÇÃO DE ROCHAS ORNAMENTAIS

Manuela Moura Amorim, Amanda Vargas dos Passos, Nathália Tavares Vieira, Joyce de Almeida Carminati, Lucas Destefani Paquini, Luciene Paula Roberto Profeti, Demetrius Profeti

¹Universidade Federal do Espírito Santo. Alto Universitário s/n – Guararema, 29500-000, Alegre, Espírito Santo, Brasil, manuamorim94@gmail.com, amandavargas516@gmail.com, ntavaresv@gmail.com, joyceacarminati@gmail.com, lucasdestefanip@hotmail.com, luciene.profeti@ufes.br, demetrius.profeti@ufes.br.

Resumo

Atualmente, devido às leis ambientais em vigor, há uma grande preocupação com a destinação correta de resíduos gerados no setor produtivo. Nesse sentido, pesquisas têm sido realizadas com o objetivo de utilizar diversos tipos de resíduos na criação de novos produtos. A indústria de rochas ornamentais, por exemplo, gera uma grande quantidade de resíduos durante o beneficiamento, resultando em um pó fino que, misturado com água, forma uma lama residual depositada em aterros. Esse resíduo tem potencial para ser utilizado como adsorvente de substâncias poluentes em águas residuais, como o corante azul de metileno, presente em efluentes da indústria têxtil. O tratamento convencional desses efluentes é caro e de baixa eficiência. Estudos mostram que a adsorção com materiais adsorventes pode ser altamente eficiente e de baixo custo operacional. Dentro deste contexto, este trabalho investiga a utilização dos resíduos da indústria de rochas ornamentais como material adsorvente para remover o corante azul de metileno de efluentes têxteis. O material adsorvente foi coletado, caracterizado, e seu potencial adsorptivo foi avaliado por meio de estudos de adsorção em batelada.

Palavras-chave: Remoção. Azul de metileno. Tratamento de efluentes. Quartzito. Indústrias Têxteis.

Área do Conhecimento: Engenharias. Engenharia Química.

Introdução

Os problemas ambientais decorrentes do desenvolvimento industrial têm sido amplamente discutidos. Os passivos ambientais, muitas vezes causados pela falta de tratamento adequado de efluentes e resíduos industriais, resultam em consequências sérias quando descartados de maneira incorreta. Um exemplo notável é o setor de extração e produção de rochas ornamentais, que gera grandes volumes de resíduos. Estima-se que cerca de 20% do peso total de produtos do beneficiamento de rochas ornamentais são transformados em resíduos, atingindo uma produção mundial em torno de 5-6 milhões de toneladas por ano (HAMED; AHMED; METWALLY, 2014). Diante dessa realidade, é crucial encontrar soluções para o manejo adequado desses resíduos, tanto para evitar a acumulação no meio ambiente quanto para explorar possibilidades de valorização na produção.

Outro setor que demanda atenção quanto aos seus resíduos gerados, é a indústria têxtil, a qual é reconhecida por sua alta capacidade poluente, especialmente devido à liberação de efluentes contendo corantes considerados tóxicos, durante as diversas etapas de produção, como lavagem, alveamento, estamparia e tingimento de tecidos. Estima-se que cerca de 20% da carga de corantes seja perdida para o ambiente, gerando um enorme contingente de efluentes líquidos (DONKADOKULA et al., 2020; ZANONI; YAMANAKA, 2016). Diante disso, há a necessidade do desenvolvimento de tecnologias para o tratamento ou eliminação destas substâncias nos efluentes deste setor industrial.

Nesse contexto, a utilização de resíduos provenientes da indústria de beneficiamento de rochas ornamentais no tratamento de efluentes pode contribuir para um modelo sustentável de gestão de águas residuais, ao mesmo tempo em que agrega valor a um material que seria descartado.

Os resíduos de corte de rochas ornamentais podem conter 80-95% de SiO₂ na composição química o que o torna um material interessante para ser usado como precursor na fabricação de materiais baseados em sílica, os quais podem ser utilizados como materiais adsorventes (MARTINS; PEIXOTO; MENDES, 2023).

Materiais à base de sílica constituem uma geração de materiais que apresentam arranjos ordenados de canais e cavidades de diferentes geometrias construídas a partir de unidades de SiO_2 (IZQUIERDO-BARBA; COLILLA; VALLET-REGÍ, 2008). O material resultante é caracterizado por possuir alta área superficial e alta densidade superficial de grupos silanois (Si-OH) que poderiam agir como sítios para adsorção de espécies químicas. Estudos mostram que a sílica mesoporosa pode adsorver corantes como o Azul de Metileno e a Rodamina B, com remoção de até 95% dos corantes (WU et al., 2013). Zhang et al. (2012) investigaram a adsorção de Azul de Metileno em sílica mesoporosa e obtiveram capacidade máxima de adsorção de $87,8 \text{ mg g}^{-1}$. Chen et al. (2008) observaram valores de remoção de Rodamina B variando entre 77 a 92%. Este trabalho avaliou o potencial dos resíduos da indústria de rochas ornamentais como adsorvente para a remoção do corante azul de metileno de soluções aquosas.

Metodologia

As amostras de resíduos de rochas ornamentais foram coletadas em uma indústria de mármore e granitos em Cachoeiro de Itapemirim, Espírito Santo, Brasil. O tratamento dos resíduos de quartzito foram realizados utilizando quatro metodologias distintas: (i) Refluxo (RRef-5%): 15 g de resíduo + 120 mL de NaOH 5% (m/V) a 120°C por 4 horas; (ii) Sistema fechado e aquecimento (RRef-25%): 15 g de resíduo + 150 mL de NaOH 25% (m/V) a 120°C por 5 horas; (iii) Sistema fechado em temperatura ambiente (Rrep): 15 g de resíduo + 150 mL de NaOH 25% (m/V) por 72 horas; (iv) Tratamento em presença da radiação de microondas (Rmicro): 15,0 g de resíduo de quartzito + 150 mL de uma solução de NaOH 25% (m/V) em um recipiente de teflon que foi levado a um forno micro-ondas, operando a uma potência de 1500 W e frequência de 60 Hz. O tratamento ocorreu a partir do estabelecimento de 120 ciclos constituídos por 30 s de operação, seguidos de 120 s de repouso. Após os tratamentos, as amostras foram filtradas a vácuo e lavadas até o pH do filtrado atingir próximo 5,5.

A área superficial e a porosidade dos materiais foram determinadas pelo método BET. Para avaliar a remoção do corante Azul de Metileno, foram realizados ensaios de adsorção utilizando 0,1000 g de material em 10 mL de solução de corante a 100 mg L^{-1} , sob agitação contínua por 1440 minutos. As amostras foram analisadas por espectrofotometria UV-Vis a 664 nm, e os dados de absorbância foram convertidos em concentrações utilizando uma curva de calibração adequada, permitindo calcular a remoção do corante.

Resultados

Os tratamentos alcalinos do resíduo de quartzito foram realizados para melhorar suas características superficiais e potencializar a adsorção de contaminantes em meio aquoso. A eficácia dos processos foram avaliadas através da análise de área e porosidade pelo método BET. A Figura 1 apresenta as isotermas de sorção de N_2 a baixa temperatura sobre a superfície dos materiais.

Os resultados dos ensaios de adsorção, realizados de acordo com o descrito na metodologia, estão apresentados nas Tabelas 1, 2 e 3.

Tabela 1- Resultados dos ensaios de adsorção utilizando o material produzido por tratamento sob sistema de refluxo.

| Amostra | Cf (mg L^{-1}) | REM (%) |
|------------------|---------------------------|---------|
| RQ1 | 55,45 | 26,06 |
| RQ2 | 55,00 | 26,66 |
| RQ3 | 54,00 | 28,00 |
| (Rref – 5%) - R1 | 50,70 | 32,40 |
| (Rref – 5%) -R2 | 51,00 | 32,00 |
| (Rref – 5%) -R3 | 51,40 | 31,96 |

Cf: Concentração final da solução; REM: Porcentagem de remoção do corante.

Fonte: Produção do(a) próprio(a) autor(a).

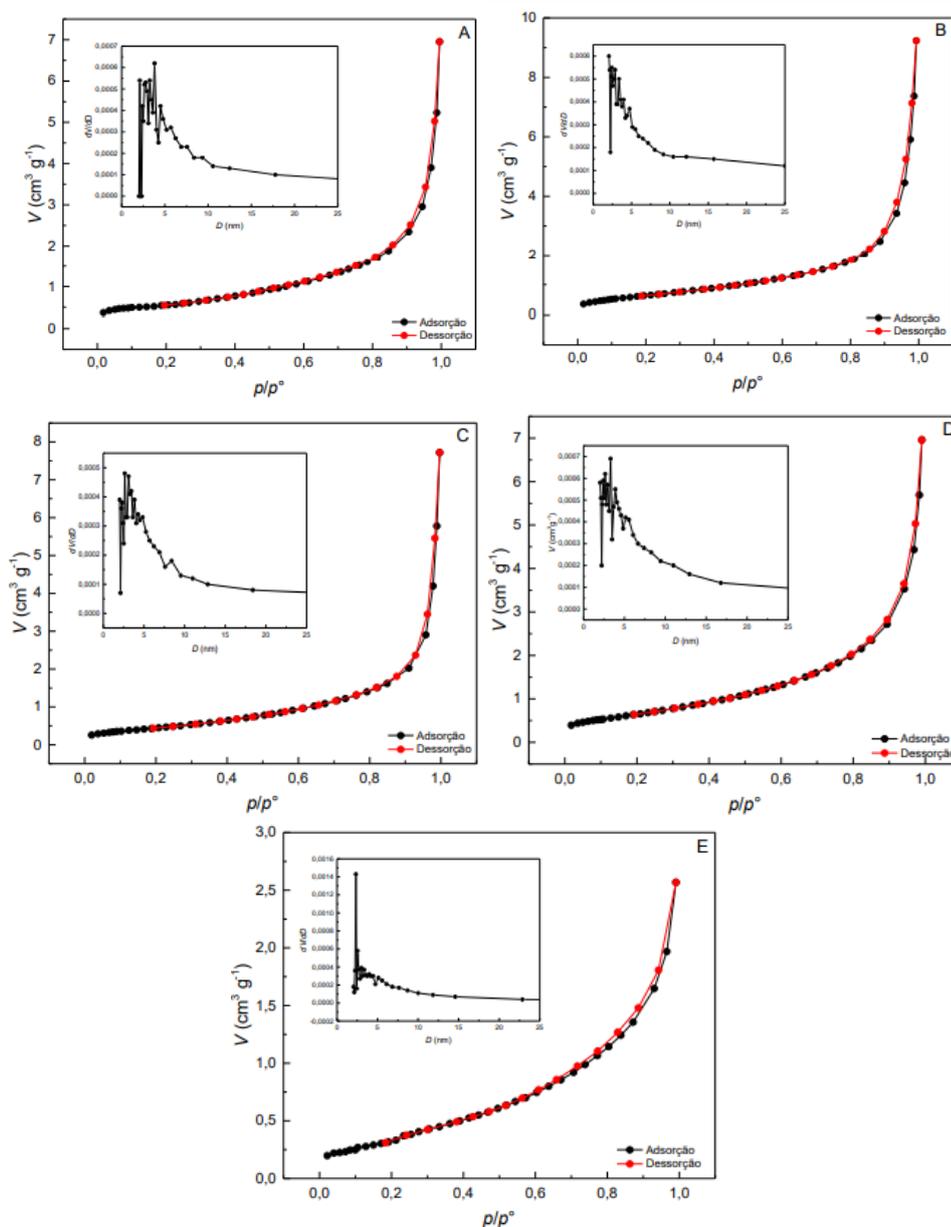
Tabela 3 - Resultados dos ensaios de adsorção utilizando o material produzido por tratamento em sistema fechado e sob aquecimento;

| Amostra | Cf (mg L^{-1}) | REM (%) |
|-----------------|---------------------------|---------|
| RQ1 | 63,58 | 32,93 |
| RQ2 | 60,15 | 53,47 |
| RQ3 | 64,09 | 32,39 |
| RRef – 25% - R1 | 66,62 | 29,73 |
| RRef – 25% - R2 | 68,15 | 28,11 |
| RRef – 25% - R3 | 71,95 | 24,10 |
| RRep - R1 | 65,74 | 30,64 |
| RRep – R2 | 68,27 | 27,99 |
| RRep – R3 | 69,29 | 26,91 |

Cf: Concentração final da solução; REM: Porcentagem de remoção do corante.

Fonte: Produção do(a) próprio(a) autor(a).

Figura 1 - Isotermas de sorção de N_2 (g) a 77,2K provenientes da análise de área e porosidade de: (A) Resíduo de Quartzito puro; (B) Resíduo tratado em refluxo + NaOH 5%; (C) Resíduo tratado em refluxo + NaOH 25%; (D) Resíduo tratado com NaOH 25% durante 72h e (E) Resíduo tratado com NaOH 25% + Micro-ondas. Inserção: Distribuição de diâmetro de poros frequentes pelo método de Barret, Joiner and Halenda (BJH).



Fonte: Produção do(a) próprio(a) autor(a).

Tabela 4 - Resultados dos ensaios de adsorção utilizando o material produzido por tratamento em presença da radiação de micro-ondas.

| Amostra | Cf (mg L ⁻¹) | REM (%) |
|-------------|--------------------------|---------|
| RQ1 | 73,22 | 20,20 |
| RQ2 | 71,10 | 22,50 |
| RQ3 | 72,21 | 21,30 |
| RMicro – R1 | 72,21 | 21,30 |
| RMicro – R2 | 75,00 | 18,26 |
| RMicro – R3 | 80,20 | 12,58 |

Cf: Concentração final da solução; **REM:** Porcentagem de remoção do corante

Fonte: Produção do(a) próprio(a) autor(a).

Os ensaios de adsorção do corante Azul de Metileno mostraram capacidades de remoção variáveis: o tratamento sob refluxo (Rref-5%) removeu entre 32% e 32,4%, e enquanto o tratamento em sistema fechado e sob aquecimento (RRef-25%) removeu entre 24,10% e 29,73%. O Tratamento em sistema fechado e em temperatura ambiente (RRep) foram de 26,91% e 30,64%. Por fim, o tratamento com micro-ondas (RMicro) foi o menos eficaz removendo entre 12,58% e 21,3%.

Discussão

Conforme ilustrado na Figura 1, todos os materiais exibiram comportamento de sorção semelhante, predominando isotermas do tipo III (BEHERA et al., 2023), conforme classificação da IUPAC. Este tipo de isoterma indica interações fracas entre adsorvente e adsorvato, sugerindo que as interações entre as moléculas de adsorvato são mais significativas (correlato ao observado em carbonos de baixa área), isto acompanhado de um material basicamente macroporoso (BROEKHOFF, 1979). A análise não revelou histerese, indicando que o processo de adsorção e dessorção de N₂ ocorreram via mesmo mecanismo, sem que processos de condensação capilar viessem a ocorrer efetivamente na região intraporo (LASTOSKIE; GUBBINS; QUIRKE, 1993). Adicionalmente a isto, a análise de área e porosidade também permitiu elencar informações a respeito da área específica e volume de poros, conforme mostrado na Tabela 4.

Tabela 4 – Parâmetros oriundos da análise de área e porosidade do resíduo de quartzito e de seus tratamentos a partir de ensaios de Fisissorção de N₂. Condições experimentais: faixa de p/p° = 0,000 – 0,999; Método: Mesopore Analysis; tempo = 4,5 h; Adsorativo/Adsorvato = N₂(g); T = 77,2 K.

| Parâmetros | RQ | RRef- 5% | RRef-25% | RRep | RMicro |
|---|-------|----------|----------|-------|--------|
| Área superficial BET (m ² g ⁻¹) | 1,938 | 2,389 | 1,690 | 2,421 | 1,354 |
| Área Superficial Langmuir (m ² g ⁻¹) | 2,100 | 2,021 | 1,469 | 2,179 | 1,106 |
| Área pelo Método t-Plot (m ² g ⁻¹) | 1,938 | 2,839 | 1,690 | 2,421 | 1,354 |
| Volume Total de Poros (cm ³ g ⁻¹) | 0,007 | 0,013 | 0,009 | 0,011 | 0,004 |
| Diâmetro de Poros Frequente (nm) | 3,812 | 2,049 | 2,633 | 3,307 | 2,330 |
| Diâmetro Médio de Poros (nm) | 18,60 | 21,40 | 22,64 | 17,50 | 11,63 |

Fonte: Produção do(a) próprio(a) autor(a).

A Tabela 4 apresenta dados de área específica e volume de poros, mostrando similaridade nas áreas calculadas pelas equações de BET, Langmuir e Harkins e Jura (t-plot). Os tratamentos realizados não foram eficazes em melhorar significativamente as características do resíduo de quartzito. O volume de poros foi desprezível, com distribuição de diâmetro de poros variando entre 3,8 nm e 2,05 nm, caracterizando-os como macroporos. A literatura aponta que o comportamento de sorção em macroporos é distinto daquele apresentado em sistemas constituídos por mesoporos e

microporos (SHARMA et al., 2023). Nesses casos, os macroporos são tão amplos que podem ser considerados quase como superfícies planas e, portanto, as forças de coesão molecular são proeminentes (BRUNAUER; EMMETT; TELLER, 1938). Os tratamentos aplicados ao material não foram eficazes para aumentar a área específica.

Conforme as Tabelas 2, 3 e 4, os tratamentos não foram eficientes, sendo as maiores remoções observadas para o material tratado com refluxo e NaOH a 5%. Esse comportamento está de acordo com as isotermas de sorção do tipo III, indicando fracas interações entre molécula e sólido, relatadas para o modelo de adsorção de N₂, podem ser compreendidas também para a adsorção de azul de metileno sobre os materiais pós-tratamento (WANG et al., 2020). O tratamento com NaOH a 5% pode ter proporcionado melhorias sutis, enquanto os demais tratamentos, especialmente quando combinados com radiação de micro-ondas, podem ter comprometido a estrutura do material.

Conclusão

O estudo do potencial dos resíduos da indústria de rochas ornamentais, associados quartzito, como adsorventes para a remoção do corante azul de metileno de solução aquosa revelou que os tratamentos empregados não foram eficazes para promover uma melhoria significativa das características dos resíduos. Os dados indicaram uma baixa eficiência na remoção do corante, com as maiores taxas de remoção ocorrendo no material tratado sob refluxo com NaOH 5% (R_{ref} – 5%). Embora estes tratamento tenha proporcionado algumas melhorias sutis, os demais tratamentos, especialmente o tratamento em presença da radiação de microondas não foram muito eficazes.

Uma análise de área superficial e porosidade pelo método BET indicou que os materiais apresentando isotermas do tipo III possuem interações fracas entre adsorvente e adsorvato, com o tratamento em sistema fechado à temperatura ambiente (RRep) exibindo a maior área específica.

Embora os valores de remoção não serem elevados, os resultados sugerem que os resíduos de quartzito tratados têm potencial como adsorventes alternativos de baixo custo para remoção de corantes de efluentes têxteis. No entanto, testes adicionais devem ser realizados com novos parâmetros de tratamento para reavaliar o potencial de uso, com o objetivo de aumentar a eficiência de remoção desses contaminantes, melhorando as condições de tratamento e adsorção.

Referências

- BEHERA, P. et al. ZIF-8 derived porous C, N co-doped ZnO modified B-g-C₃N₄: A Z-Scheme charge dynamics approach operative towards photocatalytic hydrogen evolution and ciprofloxacin degradation. **J. Photoch. Photobio. A**, v. 436, p. 114415, 2023.
- BROEKHOFF, J. C. P. Mesopore Determination from Nitrogen Sorption Isotherms: Fundamentals, Scope, Limitations. p. 663–684.
- BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 60, n. 2, p. 309–319, 1938.
- CHEN, Z. et al. Fluorescence Spectral Properties of Rhodamine 6G at the Silica/Water Interface. **J. Fluoresc.**, v. 18, n. 1, p. 93–100, 2008.
- DONKADOKULA, N. Y. et al. A review on advanced physico-chemical and biological textile dye wastewater treatment techniques. **Rev. Environ. Sci. Biotechnol.**, v. 19, n. 3, p. 543–560, 2020.
- HAMED, M. M.; AHMED, I. M.; METWALLY, S. S. Adsorptive removal of methylene blue as organic pollutant by marble dust as eco-friendly sorbent. **J. Ind. Eng. Chem.**, v. 20, n. 4, p. 2370–2377, 2014.
- IZQUIERDO-BARBA, I.; COLILLA, M.; VALLET-REGÍ, M. Nanostructured Mesoporous Silicas for Bone Tissue Regeneration. **J. Nanomater.**, v. 2008, p. 1–14, 2008.
- LASTOSKIE, C.; GUBBINS, K. E.; QUIRKE, N. Pore size distribution analysis of microporous carbons: a density functional theory approach. **J. Phys. Chem.**, v. 97, n. 18, p. 4786–4796, 1993.
- MARTINS, L. M.; PEIXOTO, R. A. F.; MENDES, J. C. Quartzite tailings in civil construction materials: a systematic review. **Clean Technol. Envir.**, v. 25, n. 6, p. 1807–1824, 2023.
- SHARMA, P. et al. A Promising HKUST-1@SiO₂ Composite for the Effective Adsorption of Chlorpyrifos from Aqueous Medium. **Chem. Select**, v. 8, n. 9, 2023.
- WANG, K. et al. Synthesis of silica-composited biochars from alkali-fused fly ash and agricultural wastes for enhanced adsorption of methylene blue. **Sci. Total Environ.**, v. 729, p. 139055, 2020.

WU, S.-H.; MOU, C.-Y.; LIN, H.-P. Synthesis of mesoporous silica nanoparticles. **Chem. Soc. Ver.**, v. 42, n. 9, p. 3862, 2013.

ZANONI, M. V. B.; YAMANAKA, H. **Caracterização química, toxicológica, métodos de detecção e tratamento**. Ed. Cultura Acadêmica: São Paulo, 2016.

ZHANG, Y. et al. Mesoporous Silica Nanoparticles for Increasing the Oral Bioavailability and Permeation of Poorly Water Soluble Drugs. **Mol. Pharmaceut.**, v. 9, n. 3, p. 505–513, 2012.

Agradecimentos

Agradecemos à Universidade Federal do Espírito Santo (UFES), à CAPES, ao CNPq e à FAPES.