

CINÉTICA DE ADSORÇÃO DO AZUL DE METILENO POR CARVÃO ATIVADO OBTIDO DA PALHA DE AZEVÉM

Maele Costa dos Santos ¹

Elenara Oliveira da Silva ²

Taís Douglas Andrade ³

Emanuelle Burato de Araújo ⁴

Ricardo Zottis ⁵

André Ricardo Felkl de Almeida ⁶

Resumo:

Uma grande quantidade de efluentes com corantes são gerados por diversos tipos de indústrias, principalmente as indústrias do setor têxtil. Um corante amplamente utilizado pela indústria têxtil é o azul de metileno. O processo de adsorção tem se mostrado uma eficiente alternativa de tratamento de efluentes têxteis. Atualmente, existe um crescente interesse em materiais adsorventes alternativos, de baixo custo, como por exemplo os resíduos da produção de azevém anual (*Lolium multiflorum* L.), que é uma gramínea bastante utilizada em pastagens. Sendo assim, este trabalho tem por objetivo a produção de carvão ativado a partir da palha de azevém e o estudo da cinética de adsorção do corante azul de metileno. O carvão ativado foi preparado com a pirólise da palha de azevém tratada com ácido fosfórico em atmosfera inerte a 420°C. Foram realizados dois ensaios para a cinética de adsorção, sendo utilizadas 8 amostras em duplicata com massas de 0,2 g e 0,5 g de carvão. O material adsorvente foi colocado em contato com 25 mL de solução, agitados em mesa agitadora a 150 rpm em diferentes tempos de contato e realizou-se a leitura das absorbâncias em espectrofotômetro UV-Vis. Ajustaram-se os modelos cinéticos de pseudo primeira ordem, pseudo segunda ordem, difusão intrapartícula e Elovich. O modelo cinético mais adequado para os ajustes dos ensaios cinéticos foi o modelo de difusão intrapartícula para a amostra de 0,2 gramas de carvão ativado e o modelo de Elovich para a amostra de 0,5 gramas. Obtiveram-se as eficiências de remoção do corante azul de metileno de 55 e 95% para os ensaios com menor e maior massa de adsorvente, respectivamente.

Palavras-chave: Cinética, Adsorção, Azul de Metileno, Azevém Anual

Modalidade de Participação: Iniciação Científica

CINÉTICA DE ADSORÇÃO DO AZUL DE METILENO POR CARVÃO ATIVADO OBTIDO DA PALHA DE AZEVÉM

¹ Aluno de graduação. maeledossantoseq@gmail.com. Autor principal

² Pós Graduanda em Engenharia Química. elenara.oliveira93@gmail.com. Co-autor

³ Aluno de Graduação. taisandrade0912@gmail.com. Co-autor

⁴ Aluno de graduação. emanuellearaujob@gmail.com. Co-autor

⁵ Mestrado em Engenharia. ricardozottis.eq@gmail.com. Co-autor

⁶ Docente. andre.almeida@unipampa.edu.br. Orientador

CINÉTICA DE ADSORÇÃO DO AZUL DE METILENO POR CARVÃO ATIVADO OBTIDO DA PALHA DE AZEVÉM

1 INTRODUÇÃO

Uma grande quantidade de efluentes com corantes são gerados por diversos tipos de indústrias, principalmente as indústrias do setor têxtil. Estas indústrias geram grandes volumes de efluentes com um alto potencial contaminante e que apresentam uma diversidade de substâncias, como os corantes que são responsáveis pela cor do produto final e são de difícil remoção (CARDOSO, 2010; HONORIO, 2013).

Um corante amplamente utilizado pela indústria têxtil é o azul de metileno. Segundo a Ficha de Informações de Segurança de Produtos Químicos (FISPQ, 2013), a decomposição do azul de metileno pode gerar óxido de enxofre e óxido nítrico, substâncias altamente tóxicas e irritantes ao ser humano. Sendo assim, há a necessidade de um tratamento adequado para os efluentes com este corante.

O processo de adsorção tem se mostrado uma eficiente alternativa de tratamento, alcançando índices elevados de remoção, já que os adsorvatos são transferidos da fase aquosa para a fase sólida (adsorvente). Neste processo a cinética descreve a velocidade de remoção do corante da solução aquosa e assim é possível conhecer as variáveis que influenciam na adsorção e prever a velocidade com que o poluente é removido, sendo muito importante para o desenvolvimento de sistemas adequados de tratamento (HO e MCKAY, 1999; SINGH *et al.*, 2001; VALENCIA, 2007).

Atualmente, existe um crescente interesse em materiais adsorventes alternativos, de baixo custo, que possam ser utilizados para a produção de carvão ativado (GONÇALVES *et al.*, 2007). Alguns resíduos agrícolas merecem destaque, entre eles, tem-se a palha de azevém que é bastante produzida no Rio Grande do Sul. O azevém anual (*Lolium multiflorum* L.) é uma gramínea forrageira de clima temperado utilizada mundialmente em pastagens anuais ou como componente de pastagens perenes (LUCCA-FILHO *et al.*, 1999; FONTANELI *et al.*, 2012).

Em vista disso, o presente trabalho visou o estudo da cinética de adsorção do corante azul de metileno por carvão ativado produzido a partir da palha de azevém.

2 METODOLOGIA

Para o preparo do carvão ativado foi utilizado como material precursor a palha de azevém anual (*Lolium multiflorum* L.), proveniente da empresa EMPRAPA/Pecuária Sul localizada na cidade de Bagé no Rio Grande do Sul.

A palha de azevém foi moída em um moinho de facas e tratada com ácido fosfórico 40% (m/m). A palha foi impregnada com a solução de H_3PO_4 em uma proporção de 1:1 H_3PO_4 /biomassa. A biomassa tratada permaneceu em repouso durante 24 h em temperatura ambiente e foi seca a 105°C por 24 h. Realizou-se a pirólise da amostra em um reator a 420°C em atmosfera inerte com N_2 . O carvão obtido foi neutralizado com uma solução de NaOH.

O carvão ativado foi utilizado como adsorvente para o corante azul de metileno em solução com concentração inicial de 150 mg/L. Foram realizados dois ensaios para o estudo de cinética de adsorção com 8 amostras em duplicata para cada um. O Ensaio 1 foi realizado com 0,2 g de carvão e o Ensaio 2 com 0,5 g. O material adsorvente foi colocado em contato com 25 mL de solução e agitado em mesa agitadora a 150 rpm, onde variou-se o tempo de contato (0 a 120 min). Subsequentemente, as amostras foram centrifugadas por 20 min a 3000 rpm e realizou-se a leitura das absorbâncias em espectrofotômetro UV-Vis a 660 nm, para determinação da concentração remanescente de corante na solução.

Foram realizados ajustes aos modelos cinéticos de pseudo primeira ordem (Equação 1), pseudo segunda ordem (Equação 2), difusão intrapartícula (Equação 3) e Elovich (Equação 4).

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (1)$$

$$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t} \quad (2)$$

$$q_t = k_{dif} t^{1/2} + C \quad (3)$$

$$q_t = \frac{1}{\beta} \cdot \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \cdot \ln(t) \quad (4)$$

Nas Equações 1 a 4, k_1 (min^{-1}), k_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$) e k_{dif} ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1/2}$) são as constantes de velocidade dos modelos de pseudo primeira ordem, pseudo segunda ordem e difusão intrapartícula, respectivamente. A constante C (mg g^{-1}) está relacionada a resistência à difusão e q_t e q_e (mg g^{-1}) expressam a quantidade de corante adsorvido em certo instante de tempo e no equilíbrio. O parâmetro β (g.mg^{-1}) da equação de Elovich indica o número de sítios adequados para a adsorção em cada sistema e também é relatado como a extensão da cobertura da superfície de energia de ativação para quimissorção e α ($\text{mg g}^{-1} \text{h}^{-1}$) é a velocidade de adsorção inicial.

Para a avaliação da qualidade dos ajustes foram analisados os parâmetros da tabela de ANOVA, bem como os valores de R^2 , X^2 e Pp . Na tabela de ANOVA MQ_R/MQ_r é a razão entre a média quadrática devido a regressão e a média quadrática devido aos resíduos, MQ_{faj}/MQ_{ep} é a razão entre a média quadrática devido à falta de ajuste e a média quadrática devido ao erro puro. Já $F(R, r)$ e $F(faj, ep)$ são valores obtidos pelo teste F com graus de liberdade para a regressão e resíduos e para a falta de ajuste e erro puro. Os valores obtidos para este teste corresponderam a um nível de confiança de 95%.

3 RESULTADOS e DISCUSSÃO

Na Figura 1 é apresentado o carvão obtido a partir da palha de azevém moída e utilizado como adsorvente para o corante azul de metileno.

Figura 1 - Carvão ativado obtido a partir da palha de azevém.



Fonte: Autores, 2018.

Nas Tabelas 1 e 2 são apresentados os resultados para os ajustes dos modelos cinéticos aos dados experimentais para o Ensaio 1 e para o Ensaio 2, respectivamente.

Tabela 1 – Ajustes cinéticos para o Ensaio 1.

Modelos	Pseudo primeira ordem	Pseudo segunda ordem	Difusão intrapartícula	Elovich
<i>Parâmetros</i>	$q_e = 9,79$ $k_1 = 0,036$	$q_e = 12,37$ $k_2 = 0,003$	$C = 0,426$ $K_{dif} = 1,031$	$\alpha = 1,077$ $\beta = 0,376$
R^2	0,940	0,959	0,978	0,966
X^2	0,645	0,441	0,235	0,362
P_p (%)	8,816	7,114	5,462	6,413
MQ_R/MQ_r	220,2	328,1	627,4	402,6
$F(R,r)$	4,60	4,60	4,60	4,60
MQ_{faj}/MQ_{ep}	7,158	4,481	1,768	3,441
$F(faj,ep)$	3,58	3,58	3,58	3,58

Fonte: Autores, 2018.

Tabela 2 – Ajustes cinéticos para o Ensaio 2.

Modelos	Pseudo primeira ordem	Pseudo segunda ordem	Difusão intrapartícula	Elovich
<i>Parâmetros</i>	$q_e = 6,69$ $k_1 = 0,249$	$q_e = 7,032$ $k_2 = 0,064$	$C = 2,789$ $K_{dif} = 0,482$	$\alpha = 407,48$ $\beta = 1,56$
R^2	0,965	0,988	0,656	0,998
X^2	0,175	0,056	1,724	0,009
P_p (%)	5,489	3,000	11,092	1,07
MQ_R/MQ_r	441,17	1403,79	30,50	8751,87
$F(R,r)$	4,49	4,49	4,49	4,49
MQ_{faj}/MQ_{ep}	53,4	16,3	536,7	1,56
$F(faj,ep)$	3,29	3,29	3,29	3,29

Fonte: Autores, 2018.

A partir da Tabela 1 é possível observar que os modelos de difusão intrapartícula e de Elovich apresentaram os melhores ajustes de acordo com os parâmetros estatísticos. Quanto maiores forem os valores de R^2 e menores os valores de X^2 e P_p melhor será o ajuste. Os valores de MQ_R/MQ_r maiores que $F(R,r)$ e os valores de MQ_{faj}/MQ_{ep} menores do que $F(faj,ep)$ validam o modelo e indicam que não ocorre falta de ajuste e que o modelo é significativo para descrever o experimento.

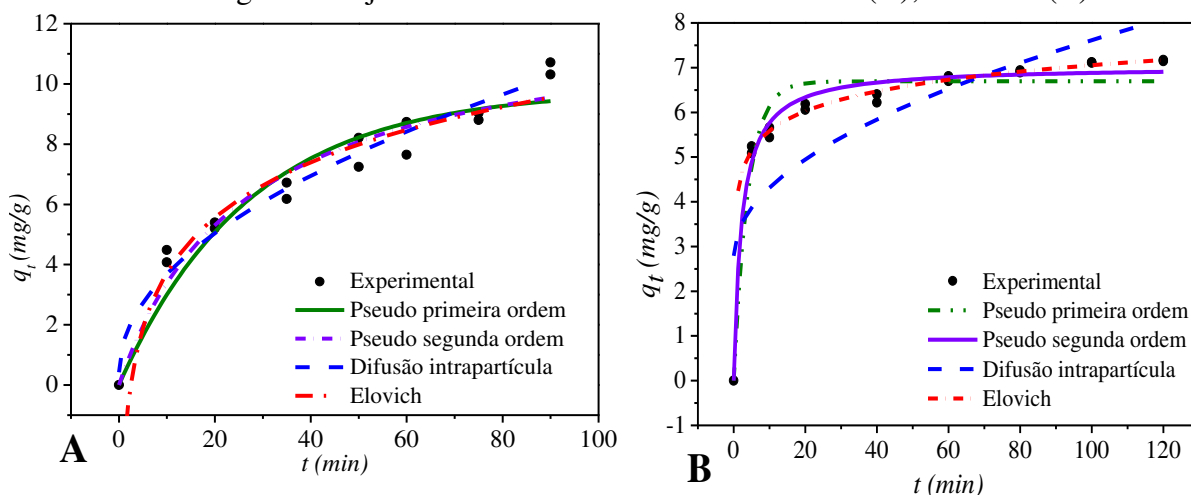
O modelo de difusão intrapartícula leva em consideração apenas o processo de difusão no interior dos poros do adsorvente como etapa determinante da cinética, sendo este um processo que ocorre de maneira lenta (FEBRIANTO *et al.*, 2009). O modelo de Elovich também apresenta bom ajuste para processos lentos e é de aplicação geral à processos de quimissorção e para adsorventes com superfície heterogênea. A cinética de maneira lenta sugere que para uma menor quantidade de massa adsorvente (0,2 g) do Ensaio 1, a molécula de corante foi preferencialmente adsorvida no interior da partícula (poro) por difusão, enquanto que para o Ensaio 2 com uma maior quantidade de massa adsorvente (0,5 g) o processo foi regido pela convecção de massa, com melhores ajustes para os modelos aplicados para processos convectivos, como pode ser observado na Tabela 2.

Para o Ensaio 2, a partir da análise dos parâmetros estatísticos da Tabela 2, observa-se que os modelos de Elovich e pseudo segunda ordem apresentaram bons ajustes, indicando a presença de interações químicas. O valor do q_e experimental calculado foi de 6,38 mg g⁻¹, próximo ao obtido pelo modelo de pseudo segunda ordem. Este modelo descreve bem processos de adsorção química, envolvendo doação ou troca de elétrons entre o adsorvato e o adsorvente,

como forças covalentes e de troca iônica (HO & MCKAY, 2000; HO, 2006). A equação de Elovich considera uma diminuição exponencial da taxa de adsorção com o aumento da quantidade adsorvida e é usualmente utilizada para determinar a cinética de quimissorção em suportes sólidos heterogêneos (CHIEN & CLAYTON, 1980).

Nas Figuras 2A e 2B podem ser visualizadas as curvas dos ajustes dos modelos cinéticos para os Ensaios 1 e 2, respectivamente. A análise da Figura 2 corrobora com os dados das Tabelas 1 e 2, pois é possível visualizar que para o Ensaio 1 o processo ocorreu de maneira mais lenta, com predominância da difusão intrapartícula e não ocorreu a estabilização da curva de cinética. Já para o Ensaio 2, nota-se que o equilíbrio foi atingido em aproximadamente 60 minutos com bons ajustes para os modelos de Elovich e pseudo segunda ordem.

Figura 2 - Ajustes dos modelos cinéticos. Ensaio 1 (A); Ensaio 2 (B).



Fonte: Autores, 2018.

O aumento da quantidade de massa de carvão de 0,2 para 0,5 g que foi utilizada nos ensaios demonstrou interferência no processo de cinética de adsorção do corante azul de metileno, com um aumento na eficiência de remoção de 55% para 95%.

4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os modelos cinéticos que apresentaram melhor ajuste foram o de difusão intrapartícula e de Elovich para o Ensaio 1 e para o Ensaio 2 os modelos de Elovich e pseudo segunda ordem. O Ensaio 1 ocorreu de maneira mais lenta com predominância da difusão no interior dos poros do adsorvente, enquanto que para o Ensaio 2 ocorreu predominância do processo de convecção de massa. O Ensaio 2 apresentou melhor resultado para a eficiência de remoção do corante azul de metileno, atingindo 95%.

REFERÊNCIAS

CARDOSO, N. F. **Remoção do corante azul de metileno de efluentes aquosos utilizando casca de pinhão *in natura* e carbonizada como adsorvente**. 2010. Dissertação (Mestrado em química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, RS. 2010.

CHIEN, S.H.; CLAYTON, W.R. Application of Elovich equation to the kinetics of phosphate release and sorption in soils, Soil Sci. Soc. Am. J., v. 44, p. 265–268, 1980.

FEBRIANTO, J.; KOSASIH, A. N.; SUNARSO, J.; et al. Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies. **Journal of Hazardous Materials**, v. 162, n. 2–3, p. 616–645, 2009.

FISPQ - FICHA DE INFORMAÇÕES DE SEGURANÇA DE PRODUTOS QUÍMICOS. Isofar, 2013.

FONTANELI, R. S.; SANTOS, H. P.; FONTANELI, R. S. **Forrageiras para Integração Lavoura-Pecuária-Floresta na Região sul-brasileira.** 2ª ed. Brasília: EMBRAPA, 2012.

GONÇALVES, M.; GUERREIRO, M. C.; BIANCHI, M. L.; OLIVEIRA, L. C. A.; PEREIRA, E. I.; DALLAGO, R. M. Produção de carvão a partir de resíduo de erva-mate para a remoção de contaminantes orgânicos de meio aquoso. **Ciência e Agrotecnologia**, Lavras, v. 31, n. 5, p. 1386-1391, 2007.

HO, Y.; MCKAY, G. A kinetic study of dye sorption by biosorbent waste product pith. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 25, p. 171–193, 1999.

HO, Y. S. Review of second-order models for adsorption systems, J. Hazard Mater., v. B136, p. 681–689, 2006.

HO, Y. S., MCKAY G. The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat. *Water Res*; v. 34, p.735–742, 2000.

HONORIO, J. F. **Emprego da casca de soja como adsorvente na remoção de Corantes reativos têxteis.** 2013. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Estadual do Oeste do Paraná, PR. 2013.

LUCCA-FILHO, O. A.; PORTO, M. D. M.; MAIA, M. S. Fungos em sementes de azevém-anual (*Lolium multiflorum* Lam.) e seus efeitos no estabelecimento da pastagem. **Revista Brasileira de Sementes**, v. 21, n. 2, p.142-147, 1999.

SINGH, S.; RAI, B. N.; RAI, L. C. Ni (II) and Cr (VI) sorption kinetics by *Microcystis* in single and multimetallic system. **Process Biochemistry**, v. 36, n. 12, p. 1205–1213, 2001.

VALENCIA, C. A. V. **Aplicação da adsorção em carvão ativado e outros materiais carbonosos no tratamento de águas contaminadas por pesticidas de uso agrícola.** 2007. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, RJ. 2007.