

AVALIAÇÃO DA REMOÇÃO DO CORANTE AZUL DE METILENO UTILIZANDO O MESOCARPO DE MARACUJÁ COMO CARVÃO ATIVO

Bárbara Leticia Peroni (barbaraleticiaperoni@gmail.com)

Aluno de graduação do curso de Engenharia Química

Thayná Alves Coelho (thaynaalvesc@gmail.com)

Aluno de graduação do curso de Engenharia Química

Marcos Roberto Teixeira Halasz (halasz@fsjb.edu.br)

Professor de graduação do curso de Engenharia Química da FAACZ

RESUMO

O presente trabalho realizou experimentos para avaliar a influência do pH na remoção do corante de azul de metileno. Em que, no experimento variou-se o pH de 1 a 14 em alíquotas de 50 mL do corante de azul de metileno nas concentrações de 3, 6 e 12 mg/L, com massa de adsorvente tratado termicamente, agitação mecânica em mesa agitadora (Shaker) e centrifugação definidos em experimentos. A análise da concentração foi feita através da técnica de espectrofotometria de absorção na região do UV-Vis, na forma de absorbância, com o comprimento de onda para o corante azul de metileno, equivalente a 660 nm. Em todos os testes realizados o adsorvente pirolisado apresentou uma capacidade satisfatória de adsorção do azul de metileno, sendo o mais eficiente na remoção o pH 0 para as três concentrações. Os dados experimentais se ajustaram melhor ao modelo de pseudo-segunda ordem com k_2 de 41,51 g.mg⁻¹.min⁻¹ e q_e de 1,183 mg.g⁻¹. Os dados de equilíbrio de adsorção seguiram as isotermas de Langmuir com q_{max} de 1,16 mg.g⁻¹ e k igual a 6,63 L.mg⁻¹. E uma taxa de difusão intrapartícula k_{dif} , de 3x10⁻⁴.

Palavras-chave: Adsorção, pH, Corante, Isotermas, difusão intrapartícula.

1 – INTRODUÇÃO

A adsorção é uma das operações mais eficientes na remoção de corantes em soluções aquosas. A cor é o primeiro contaminante a ser reconhecido nas águas residuais pois pode ser percebido visualmente e a presença de quantidades muito pequenas de corantes em água é altamente visível e indesejável. O descarte de águas contendo corantes em corpos hídricos tem causado muitos problemas, tais como o aumento da toxicidade, aumento da demanda química de oxigênio, a redução da penetração da luz e ainda, tem um efeito direto sobre fenômenos de fotossíntese (MOREIRA, 2008).

Pensando nisso e levando em consideração que o carvão ativo é relativamente caro, vários materiais adsorventes estão sendo utilizados para a remoção de contaminantes dos efluentes, pois apresentam grande capacidade adsorviva. A fim de reduzir o alto custo dos processos de adsorção, a bioadsorção vem se destacando como método alternativo, uma vez que utiliza algumas biomassas de baixo custo, como sabugo de milho, serragem de madeira, bagaço de cana-de-açúcar, mesocarpo de coco e mesocarpo de maracujá (ALVES, 2015). Diante desse cenário, o objetivo deste trabalho foi investigar a influência do pH na adsorção do corante de azul de metileno, a partir de soluções aquosas, pelo mesocarpo de maracujá, um resíduo agroindustrial.

2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 - CARVÃO ATIVADO

O carvão ativado é um material de estrutura porosa e que possui uma alta área superficial, de modo a facilitar a adsorção das moléculas tanto em líquida como gasosa. Suas propriedades dependem de alguns

fatores como o tipo de material utilizado, a forma final do carvão e o tempo de ativação utilizado (ALVES, 2015).

Segundo Soares (2002), a fabricação do carvão ativado pode ser realizada através de duas etapas: a pirólise, por meio da carbonização, e o ativação propriamente dita. Na carbonização é realizado um tratamento térmico, para remover do material componentes voláteis, a fim de produzir assim um material homogêneo de alto teor de carbono e de relativa macroporosidade. Após a pirólise é feita a ativação, podem ser utilizados dois tipos de processos na ativação: ativação química ou ativação física. A ativação química consiste na ação desidratante de algumas substâncias, como ácido fosfórico ou cloreto de zinco, normalmente sobre o material ainda não carbonizado. Na ativação física é feita uma gaseificação do carvão com gases contendo oxigênio combinado, onde geralmente é água ou dióxido de carbono ou uma mistura dos dois (SOARES, 2002).

2.2 - ADSORÇÃO

A adsorção é uma das técnicas mais eficientes para o tratamento de águas, e vem sendo bastante utilizada com o objetivo de reduzir os níveis de compostos tóxicos de efluentes (MOREIRA, 2008). A adsorção consiste em uma transferência de massa, onde estuda a predisposição de certos sólidos em concentrar em sua superfície certas substâncias existentes em fluidos líquidos ou gasosos, a fim de separar os componentes desses fluidos. Após serem adsorvidos, os componentes concentram-se sobre a superfície externa e quanto maior for a superfície externa por unidade de massa sólida, melhor será a adsorção (NASCIMENTO *et. al.*, 2014).

Dependendo das forças envolvidas, a adsorção pode ser em classificada em adsorção física e adsorção química. Na adsorção física, a concentração do adsorvato à superfície do adsorvente envolve uma interação relativamente fraca que pode ser designada às forças de Van der Waals. Diferente da adsorção química, que envolve troca ou partilha de elétrons entres as moléculas do adsorvato e adsorvente, o que resulta em uma nova ligação química que é bem mais forte que no caso da adsorção física (NASCIMENTO *et. al.*, 2014).

2.3 - ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

Para o processo de separação por adsorção é essencial se obter o equilíbrio de adsorção. O equilíbrio ocorre até que o adsorvente entra em contato com o adsorvato, ou seja, quando ambos estão em contato, as moléculas ou íons tendem a fluir do meio aquoso para a superfície do sólido até que a concentração de soluto na fase líquida permaneça constante (NASCIMENTO *et. al.*, 2014).

A isoterma de adsorção é determinada através da adição de uma massa de adsorvente em um certo volume de diversas soluções com concentrações iniciais diferentes e conhecidas. Dentre os diversos modelos utilizados, as isotermas de Langmuir e de Freundlich são as principais para a avaliação da relação de adsorção adsorvente/adsorvato. Tais modelos são comumente empregados pois preveem a capacidade máxima de adsorção do material e descrevem o comportamento dos dados experimentais (NASCIMENTO *et. al.*, 2014).

2.4 - CINÉTICA DE ADSORÇÃO

A cinética de adsorção é apresentada como a taxa de remoção do adsorvato na fase fluida em relação ao tempo e é uma característica importante que ajuda a determinar a eficiência da técnica de adsorção (NASCIMENTO *et. al.*, 2014). Segundo Nascimento *et. al.* (2014), o processo da cinética de adsorção envolve as seguintes etapas:

- As moléculas da fase fluida são transferidas para a superfície externa da partícula adsorvente, por meio de uma camada de fluido que envolve a partícula;
- A difusão de moléculas no fluido para o interior dos poros;
- A difusão das moléculas totalmente adsorvidas ao longo da superfície do poro.

A velocidade de adsorção pode ser alterada pelo pH, temperatura, concentração inicial, agitação, força iônica, distribuição do tamanho dos poros e tamanho das partículas (NASCIMENTO *et. al.*, 2014).

3 – METODOLOGIA DO TRABALHO

3.1 - ESTUDO DO EFEITO DE PH

A adsorção consistiu na mistura da biomassa de concentração 0,5 g em 50 ml de solução de corante sob agitação mecânica a 400 rpm por 30 minutos. Essas condições foram definidas com base em experimentos preliminares. O efeito do pH foi analisado através de experimentos de adsorção do corante azul de metileno em que se variou o pH (0 a 14) ajustando com soluções de HCl (0,1 mol.L⁻¹ e 1 mol.L⁻¹) ou NaOH (0,1 mol.L⁻¹ e 1 mol.L⁻¹). A quantidade de corante adsorvida por massa de adsorvente no equilíbrio, denominada capacidade adsortiva (q_e), foi definida através do cálculo da Equação 1:

$$q = \frac{(C_0 - C)V_L}{m_{ads}} \quad (01);$$

Onde: q_e = quantidade de corante adsorvida (mg.g⁻¹); C_0 = concentração inicial de corante (mg.L⁻¹); C_e = concentração de corante no equilíbrio (mg.L⁻¹); V_L = volume da solução (L) e m_{ads} = massa de adsorvente (g) (FUNGARO, BORRELY, CARVALHO, 2010).

3.2 - ESTUDO CINÉTICO

Os tempos avaliados foram de 0, 1, 2, 3, 5, 7, 10, 15, 20, 30, 40, 60, 75, 90, 120, 150 e 180. Vários modelos cinéticos são utilizados para examinar o mecanismo controlador do processo de adsorção, como reação química, controle da difusão e transferência de massa. Contudo, os modelos empregados com maior frequência são os de pseudo-primeira ordem e de pseudo-segunda ordem. O mecanismo do processo de adsorção definitivo pode não ser obtido pelos modelos cinéticos acima, porém, o modelo da difusão intrapartícula pode ser empregado, como o modelo de difusão intrapartícula de Weber e Morris (FUNGARO, BORRELY, CARVALHO, 2010).

Modelo de pseudo-primeira ordem

Realizada pela Equação de Lagergren (1898), uma análise simples da cinética de adsorção de pseudo-primeira ordem, baseada na capacidade dos sólidos é dada pela Equação 2:

$$\frac{dq_1}{dt} = k_1 (q_e - q_t) \quad (02);$$

Onde: k_1 = constante da taxa de adsorção de pseudo-primeira ordem (min⁻¹); q_e e q_t = quantidades adsorvidas por grama de adsorvente no equilíbrio (mg.g⁻¹); t = tempo (min). Após a integração da Equação 2 e aplicando-se condições de contorno: $q_t = 0, t = 0$; quando $q_t = q_e, t = t$ obtém-se a Equação 3.

$$\ln (q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (03);$$

O k_1 é determinado através do gráfico de $\ln(q_e - q_t)$ versus t (FUNGARO, BORRELY, CARVALHO, 2010).

Modelo de pseudo-segunda ordem

O modelo de pseudo-segunda ordem pode ser expresso de acordo com a Equação 4:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (04);$$

Onde: k_2 = constante da taxa de adsorção de pseudo-segunda ordem (g.mg⁻¹.min⁻¹). Integrando a Equação 4, similarmente, à Equação 2 obtém-se a Equação 5.

$$\frac{t}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e^2} + k_2 t \quad (05);$$

Linearizando a Equação 5, tem-se a Equação 6:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (06);$$

Os valores de q_e e k_2 podem ser obtidos através do intercepto e da inclinação da curva apresentada no gráfico. Se o modelo cinético de pseudo-segunda ordem for aplicável, o gráfico deve apresentar uma relação linear próxima a 1. Com a constante k_2 é possível calcular a velocidade de adsorção inicial (h) (mg.g⁻¹.min⁻¹), para $t \rightarrow 0$, como apresenta na equação 07 (FUNGARO, BORRELY, CARVALHO, 2010).

$$h = k_2 q_e \quad (07);$$

Modelo de difusão intrapartícula de Weber e Morris

De acordo com Weber e Morris (1963), se a difusão intrapartícula é o fator determinante da velocidade, a remoção do adsorvato vai variar com a raiz quadrada do tempo. Assim, o coeficiente de difusão intrapartícula (k_{dif}) pode ser definido pela Equação 8.

$$q_t = k_{dif}t^{\frac{1}{2}} + C \quad (08);$$

Onde q_t = quantidade de corante adsorvida (mg.g^{-1}); t = tempo de agitação (min); C = constante relacionada com a resistência à difusão (mg.g^{-1}).

3.3- EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO

O objetivo da realização do estudo de equilíbrio de adsorção foi determinar a capacidade máxima de sorção do adsorvente utilizado. Para isso, ensaios de equilíbrio de adsorção foram realizados a partir de soluções do corante azul de metileno nas concentrações de 3, 6 e 12 mg.L^{-1} . Após a realização da adsorção, as amostras foram filtradas e quantificadas. Para se calcular a capacidade máxima adsorvativa, utilizou-se o modelo para isotermas de equilíbrio o modelo de Langmuir. O modelo da Isoterma de Langmuir é representado pelas Equações 09 e 10 (NASCIMENTO *et. al.*, 2014).

$$\text{Equação de Langmuir: } q_e = \frac{q_{max}K C_e}{1 + K C_e} \quad (09);$$

$$\text{Forma linearizada: } \frac{C_e}{q_e} = C_e \frac{1}{q_{max}} + \frac{1}{K q_{max}} \quad (10);$$

Onde, q_{max} = parâmetro de Langmuir, capacidade máxima adsorvativa do adsorvente (mg.g^{-1}) e k = constante de adsorção de equilíbrio, expressa a afinidade entre o adsorvente e adsorvato (L.g^{-1}).

A isoterma de Freundlich baseia-se na sorção sobre uma superfície heterogênea e assume a existência de uma estrutura em multicamadas, prevendo uma distribuição exponencial de vários sítios de adsorção com energias diferentes. O modelo da isoterma de Freundlich é um modelo de sorção não linear, conforme observado nas Equações 11 e 12 (NASCIMENTO *et. al.*, 2014).

$$\text{Equação de Freundlich: } q_e = K(C_e)^{\frac{1}{n}} \quad (11);$$

$$\text{Forma linearizada: } \log q_e = \log(K) + \frac{1}{n} \log C_e \quad (12);$$

Onde, K = constante experimental, capacidade da adsorção, n = constante experimental, efeito da concentração na capacidade da adsorção e intensidade da adsorção (NASCIMENTO *et. al.*, 2014).

4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1- ESTUDO DO EFEITO DO PH

O procedimento foi realizado em duplicata, onde, após a realização do processo de adsorção e filtração final, a solução filtrada foi analisado no espectrofotômetro. O gráfico 1 mostra a capacidade adsorvida em função do valor de pH.

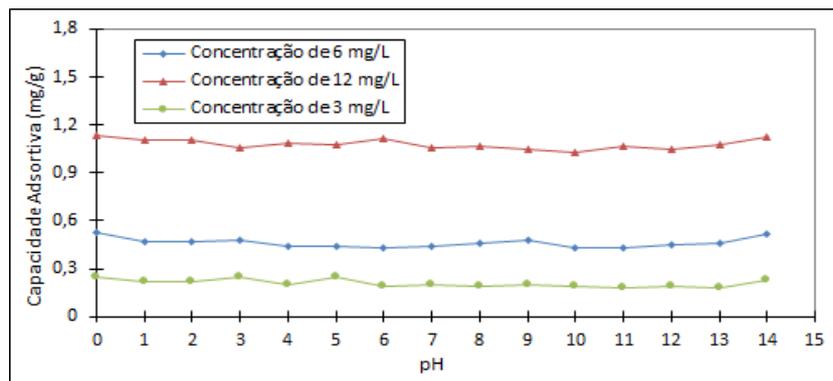


Gráfico 01: Avaliação do efeito do pH na capacidade adsorvativa do mesocarpo de maracujá (Fonte: Autor Próprio).

Analisando o gráfico, foi possível observar que não houve uma diferença extremamente grande entre os pHs, mas no pH 0, as três concentrações do corante azul de metileno obtiveram o maior valor de capacidade de adsorção e uma remoção de mais de 98%.

4.2- ESTUDO CINÉTICO

A evolução cinética de biossorção do corante azul de metileno para a fase sólida, utilizando como bioadsorvente mesocarpo de maracujá, pode ser visualizada no gráfico 02.

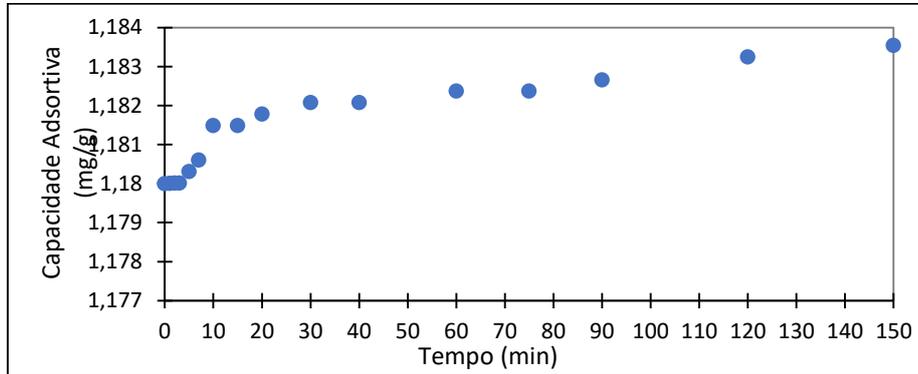


Gráfico 02: Cinética da adsorção em fase sólida (Fonte: Autor Próprio).

O modelo de pseudosegunda ordem foi o que melhor se ajustou com coeficiente de correlação (R^2) igual a 0,999, k_2 de $41,51 \text{ g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$ e q_e de $1,183 \text{ mg.g}^{-1}$. O valor de q_e calculado pelo modelo foi bem próximo ao experimental, de $1,180 \text{ mg.g}^{-1}$, confirmando que o modelo está bem ajustado. Com o valor da constante k_2 , calculou-se a velocidade de adsorção inicial (h) igual a $58,09 \text{ (mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1})$.

4.3- EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO

O modelo utilizado para representar a adsorção do corante azul de metileno, utilizando o mesocarpo de maracujá como bioadsorvente, está apresentada no gráfico 03 e 04.

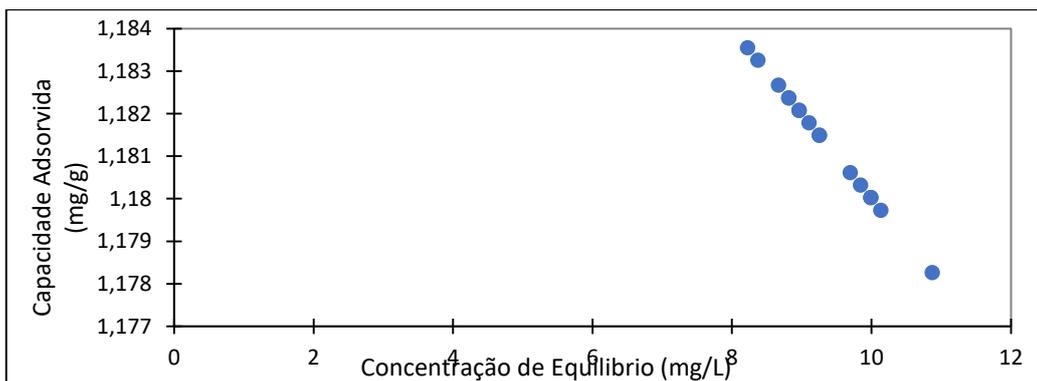


Gráfico 03: Isoterma de adsorção do corante de azul de metileno (Fonte: Autor Próprio).

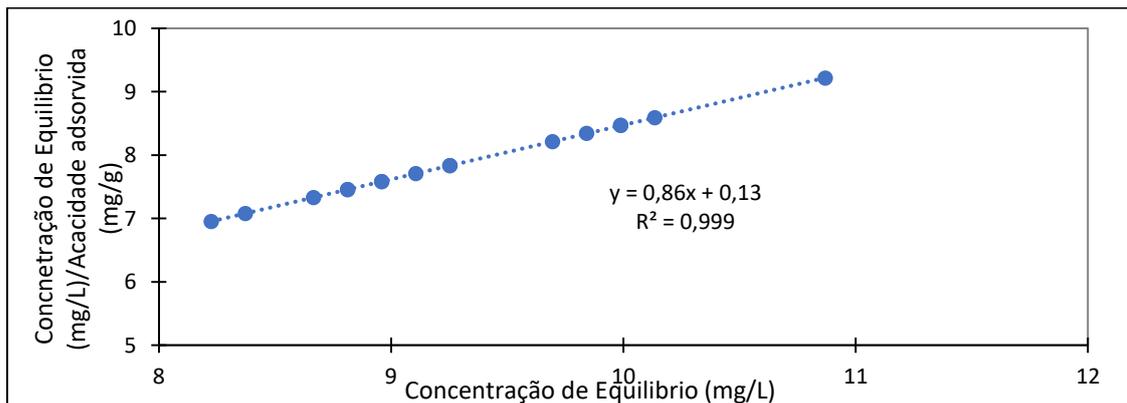


Gráfico 04: Linearização do modelo de adsorção de Langmuir (Fonte: Autor Próprio).

Com a linearização o modelo de adsorção de Langmuir, foi possível calcular a capacidade máxima de adsorção q_{max} igual a $1,16 \text{ mg.g}^{-1}$, a constante de equilíbrio de Langmuir, k igual a $6,63 \text{ L.mg}^{-1}$ e R^2 de $0,999$. Com os mesmos dados experimentais, usando no modelo de Freundlich, obteve-se n igual a $76,92$, e o R^2 igual $0,938$, assim é possível perceber que o modelo de Langmuir se ajustou melhor aos dados experimentais deste trabalho. Para determinar qual etapa limita a adsorção, encontrou-se a taxa de difusão intrapartícula, que é a limitante e o parâmetro para difusão intrapartícula k_{dif} , é igual a $3 \times 10^{-4} \text{ mg g}^{-1} \text{ min}^{-1/2}$. O valor de C igual a $1,18 \text{ mg g}^{-1}$, por ser diferente de zero indica que a reta não passou pela origem para esse sistema. Sendo assim, o mecanismo de difusão intrapartícula não é a etapa determinante da velocidade e durante o processo de transferência de massa pode haver outros mecanismos atuando ao mesmo tempo no controle do processo de adsorção.

5 – CONCLUSÃO

Conclui-se que o mesocarpo de maracujá se apresenta como uma alternativa viável na remoção do corante de azul de metileno, pois é um material de baixo custo sendo considerado um resíduo pelas indústrias de polpas. No estudo do pH, os resultados obtidos mostram que houve uma melhor remoção do corante azul de metileno em pH 0, que posteriormente foi aplicado em todos os outros estudos. No estudo cinético, o modelo de pseudo-segunda ordem se ajustou melhor com k_2 de $41,51 \text{ g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$ e q_e de $1,183 \text{ mg.g}^{-1}$. No estudo de equilíbrio de adsorção, os resultados mostraram que o modelo Langmuir foi o mais favorável, se ajustando melhor aos dados obtidos, apresentando um q_{max} igual a $1,16 \text{ mg.g}^{-1}$ e k igual a $6,63 \text{ L.mg}^{-1}$. E com uma taxa de difusão intrapartícula k_{dif} , de 3×10^{-4} .

6 – REFERÊNCIAS

1. ALVES, R. F., ALVES J. L. F., Mangueira, E. S. V., GOMES, S. F., SENA, R. F. Produção de Carvão Ativado a Partir de Endocarpo de Coco da Baía Visando o Armazenamento de Gás Natural. João Pessoa- PB, 2015.
2. ARORA, M.L., BARTH, E., UMPHRES, M.B. Technology evaluation of sequencing batch reactors. Journal Water Pollution Control Federation, v.57, n.8, p. 867-875, ago. 1985.
3. DATAR, M.T., BHARGAVA, D.S. Effects of environmental factors on nitrification during aerobic digestion of activated sludge. Journal of the Institution of Engineering (India), Part EN: Environmental Engineering Division, v.68, n.2, p.29-35, Feb. 1988.
4. FADINI, P.S. Quantificação de carbono dissolvido em sistemas aquáticos, através da análise por injeção em fluxo. Campinas, 1995. Dissertação de mestrado-Faculdade de Engenharia Civil-Universidade Estadual de Campinas, 1995.
5. FUNGARO, D. A.; BORRELY, S. I.; CARVALHO, T. E. M. Remoção do corante reativo Laranja 16 de solução aquosa usando zeólita de cinzas de carvão modificada por surfactante. 2º Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente. Bento Gonçalves – RS, 2010.
6. NASCIMENTO, R. F. do, DE LIMA, A. C. A., VIDAL, C. B., MELO, D. Q., RAULINO, G. S. C. Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais. Biblioteca de Ciências e Tecnologia, 2014.
7. SOARES, A. G. Adsorção de gases em carvão ativado de celulignina. 2002. 136p. Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Física Gleb Wataghin, Campinas, SP.
8. WEBER, W. J.; MORRIS, J. C.; “Kinetics of adsorption on carbon from solution”. Journal of Sanitary Engineering, Division ASCE, v. 89, 1963, pg. 31 – 60.