

ESTUDOS CINÉTICOS DA ADSORÇÃO DO AZUL DE METILENO EM ADSORVENTE OBTIDO DO LODO DE ESGOTO

Taynã Carneiro Pinto¹; **Tereza Simonne Mascarenhas Santos**²

1. Bolsista PIBIC/UEFS, Graduando em Licenciatura em Química, Universidade Estadual de Feira de Santana, e-mail: tayna_carneiro@hotmail.com

2. Orientador, Departamento de Ciências Exatas, Universidade Estadual de Feira de Santana, e-mail: tereza.simonne@gmail.com

PALAVRAS-CHAVE: Lodo de esgoto; Carvão ativado; Adsorção.

INTRODUÇÃO

Os corantes são substâncias solúveis amplamente utilizadas nas indústrias têxtil e de artefatos de couro, papel, alimentos, cosméticos e tintas. Durante décadas essas indústrias têm gerado resíduos devido a perdas ocorridas durante o processo de fixação da tintura às fibras. A remoção desses compostos é um dos grandes problemas ambientais pela alta toxicidade para a vida aquática (DOTTO *et al.*, 2011). Para enfrentar esse problema, métodos alternativos com adsorção em materiais adsorventes oriundos de diversas matérias-primas estão sendo utilizados em substituição a métodos convencionais mais custosos. Dessa forma, o objetivo deste trabalho é avaliar o efeito do pH na cinética adsorção do azul de metileno em adsorvente obtido a partir do lodo de esgoto.

METODOLOGIA

O adsorvente foi obtido a partir do lodo de esgoto sanitário coletado da Estação de Tratamento de Esgoto Contorno, ETE-Contorno. A amostra foi pirolisada em forno tubular a uma taxa de aquecimento de 10°C/min sob atmosfera inerte (argônio) até 550°C, por 60 min. O efeito do pH na adsorção do azul de metileno sobre o adsorvente foi estudado variando-se os valores de pH entre 3 e 10. As suspensões foram preparadas adicionando-se 0,04 g do adsorvente, em 10 mL solução azul de metileno 400 mg L⁻¹, e essas ficaram sob agitação em temperatura ambiente por 60 min. O pH foi ajustado pela adição de HCl 0,1M ou NaOH 0,1M. A determinação da concentração do corante foi realizada através de um espectrofotômetro de feixe duplo com especificação TU-1880, em um comprimento de onda (λ) de 627 nm.

Estudo Cinético

O estudo cinético foi conduzido em batelada onde o sistema adsorvente/solução ficou sob agitação constante, em agitador magnético, sendo analisado periodicamente de 15 a 120 minutos. A suspensão foi preparada pela adição da solução de azul de metileno (10 ml) em erlenmeyers contendo 0,04 g do adsorvente. Após cada intervalo de tempo, as amostras foram centrifugadas e as concentrações do azul de metileno na solução sobrenadante foram determinadas por espectrofotometria UV-VIS. Todos os ensaios foram realizados em temperatura ambiente. A massa adsorvida no equilíbrio por unidade de massa do adsorvente (q_e) foi calculada pela seguinte equação 1:

$$\text{Equação 1: } q_e = \frac{V(C_o - C_e)}{m}$$

em que: q_e é a quantidade de corante adsorvida pelo solvente (mg g^{-1}), V é o volume em litro da solução em contato com o adsorvente, C_o e C_e são as concentrações iniciais e de equilíbrio e m é a massa do adsorvente em gramas.

Os modelos de pseudo-primeira ordem (HO, 2004) e pseudo-segunda ordem (HO; MCKAY, 1999) foram utilizados para modelar os dados cinéticos no processo de adsorção do azul de metileno nos adsorventes. A forma linear da equação da pseudo-primeira ordem é dada pela Equação 2:

$$\text{Equação 2: } \ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_{s1}t$$

em que: q_e é a quantidade adsorvida por grama do adsorvente no equilíbrio (mg g^{-1}); q_t é a quantidade adsorvida por grama do adsorvente no tempo t (mg g^{-1}); K_{s1} é a constante da taxa de adsorção de pseudo-primeira ordem (min^{-1}).

A forma linear da equação da pseudo-segunda ordem é dada pela equação 3:

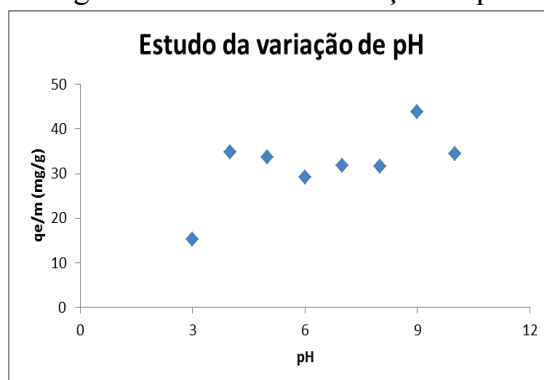
$$\text{Equação 3: } \frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_{s2}q_e^2} + \frac{t}{q_e}$$

em que: q_e é quantidade adsorvida por grama do adsorvente no equilíbrio (mg g^{-1}); q_t é a quantidade adsorvida por grama de adsorvente no tempo t (mg g^{-1}); K_{s2} é a constante da taxa de adsorção de pseudo-segunda ordem ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$).

RESULTADOS E/OU DISCUSSÃO

A Figura 1 apresenta a variação da quantidade adsorvida do azul de metileno sobre a amostra de carvão CEC em função do pH da solução. Observa-se um significativo aumento da quantidade de azul de metileno adsorvido quando o pH aumenta de 3 a 4, enquanto no intervalo de 4 – 8 a adsorção mostra pequenas variações, voltando a aumentar em pH 9. O aumento da capacidade de adsorção em função do pH pode ser explicado pelas maiores interações eletrostáticas entre os cátions do azul de metileno e a superfície do adsorvente que adquire carga negativa com o aumento do pH da solução. A menor quantidade de adsorção em meio ácido pode ser justificada pelo excesso de íons H^+ competidor dos cátions do corante (YAGUB et al, 2012). Para amostra CEC, a diminuição da capacidade de adsorção em pH 10 sugere alterações nos grupos funcionais presentes na superfície do adsorvente que podem diminuir a interação com o corante. Para estudar essas prováveis modificações e melhor interpretar este comportamento, experimentos para determinar o potencial de carga zero do adsorvente estão planejados para trabalhos futuros.

Figura 1 – Estudo da variação de pH



Considerando os resultados preliminares, o estudo cinético foi realizado em pH 4, aumento significativo na quantidade adsorvida, e pH 9, outro ponto de destaque na Figura 1. Adsorção máxima em pH 9 para esse corante também foi encontrada por Yagub *et al.* (2012) que estudaram as propriedades de adsorventes alternativos.

As Figuras 2 e 3 apresentam os ensaios o estudo cinético do adsorvente variando o tempo de 15 a 120 minutos com o pH 4 e pH 9. A cinética nos mostra que o processo de adsorção entrou em equilíbrio quando a capacidade máxima de adsorção do adsorvente foi atingida e o aumento do tempo de contato entre adsorvente e adsorbato não influencia significativamente a capacidade de adsorção. Observa-se pelos perfis das curvas nas Figuras 2 e 3 uma tendência para formação do platô a partir de 110 minutos, indicando que 120 minutos é tempo suficiente para atingir a máxima quantidade do adsorbato para o sistema azul de metileno/adsorvente do lodo de esgoto, no entanto, para confirmação do platô a partir de 120 minutos é necessário a realização de ensaios adicionais estendendo essa faixa para 240 minutos.

Figura 2: Cinética do pH 4

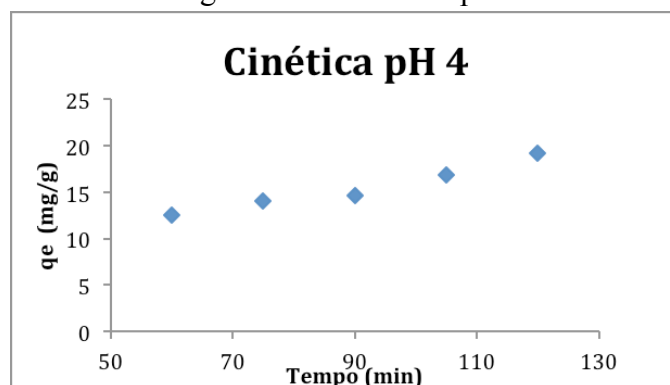


Figura 3: Cinética do pH 9

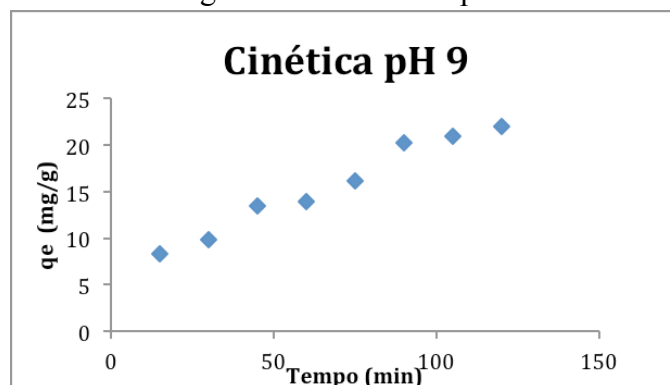


Tabela 2: Parâmetros cinéticos da amostra CEC para os ensaios realizados a pH 9:

Condição do ensaio (pH0)	q _{exp}	pseudo-primeira ordem			pseudo-segunda ordem		
		q _e (mg g ⁻¹)	K _{S1} (min ⁻¹)	R ²	q _e (mg g ⁻¹)	K _{S2} (min ⁻¹)	R ²
pH = 9	21,97	29,48	0,0286	0,875	32,26	0,0005	0,909

Os dados cinéticos de adsorção foram analisados usando os modelos de pseudo-primeira ordem (LAGERGREN, 1898) e pseudo-segunda ordem (HO & MCKAY, 1999) apenas para a cinética realizada em pH 9, Tabela 2.

Pela Tabela 2, K_{S1} e K_{S2} são os valores das constantes de cada modelo cinético, e q_{exp} é o valor experimental da quantidade máxima adsorvida do azul de metileno. Observando os valores dos coeficientes de correlação de cada modelo, o melhor ajuste é conseguido usando o modelo cinético de pseudo-segunda ordem ($R^2 = 0,909$). Quando comparamos os valores de q_e , a quantidade máxima adsorvida de azul de metileno, calculados pelos dois modelos, o valor obtido pelo modelo cinético de pseudo-primeira ordem é o que mais se aproxima do valor experimental. O adsorvente foi obtido da pirólise do lodo de esgoto, ou seja, é um material de grande heterogeneidade o que exige um número de maior de ensaios para obter um perfil de sua eficiência na remoção de poluentes. Quando introduzimos a variável pH, a condição ainda é mais delicada. Desta forma, esses resultados apresentados são preliminares, e não podemos afirmar que o modelo cinético pseudo-segunda ordem responda a este sistema, há apenas uma indicação. Será necessário a realização de mais ensaios em outros valores de pH analisando uma tendência desse comportamento.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os resultados obtidos nos ensaios de adsorção mostram que o adsorvente preparado a partir do lodo de esgoto apresenta capacidade de adsorção para o azul de metileno. A tendência de pH observado indica que a adsorção máxima do corante ocorre no pH 9 sugerindo que nesse pH as cargas superficiais dos adsorventes se tornaram negativas, facilitando a adsorção das moléculas do corante azul de metileno que são positivas. A análise preliminar do dados cinéticos sugere que o mecanismo de adsorção é de pseudo-segunda ordem, mas ensaios cinéticos adicionais estão em andamento para confirmação.

REFERÊNCIAS

- DOTTO, G.L.; VIEIRA, M. L. G.; GONÇALVES, J. O.; PINTO, L. A. A. Remoção dos corantes azul brilhante, amarelo crepúsculo e amarelo tartrazina de soluções aquosas utilizando carvão ativado, terra ativada, terra diatomácea, quitina e quitosana: estudos de equilíbrio e termodinâmica. **Química Nova**. vol. 34, n.7, p.1193-1199, 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, p.5267–5282, 2012.
- HO, Y. S. Citation review of Lagergen kinetic rate equation on adsorption reactions. **Scientometrics**. v. 59, n. 1, p. 170-177, 2004.
- HO, Y. S.; MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. **Process Biochemistry**. v. 34, p.451-465, 1999.