

ESTUDO CINÉTICO DA REMOÇÃO DO CORANTE VERMELHO 4B POR DOLOMITA TERMICAMENTE MODIFICADA.

R. L. C. BANDEIRA¹, A. A. da SILVA¹, T. F. OLIVEIRA¹, K.K. P. GOMES¹ e M. L. P. da SILVA¹

¹ Universidade Federal Rural do Semi-Árido, Departamento de Agrotecnologia e Ciências Sociais

E-mail para contato: martaligia@ufersa.edu.br

RESUMO – O impacto ambiental provocado pelo setor têxtil, através da geração de efluentes líquidos, aumenta de acordo com as necessidades exigidas pelas indústrias, crescendo a demanda de corantes têxteis utilizadas nos processos industriais, produzindo cada vez mais efluentes sem tratamentos e danos ambientais. Pois os corantes têxteis apresentam um alto grau de toxicidade e a sua grande maioria é considerada carcinogênico. Este estudo teve como objetivo realizar um estudo cinético do processo de remoção de cor de efluente têxtil modelo, contendo corante reativo vermelho 4B, utilizando como adsorvente a dolomita tratada termicamente, cedida pela Armil Mineradora do Nordeste. Os resultados do monitoramento cinético mostraram que o material em questão é altamente eficiente para a remoção do corante, visto que em apenas 30 segundos apresentou aproximadamente 90% de remoção e o processo de remoção do corante pela dolomita segue uma cinética de pseudo-segunda ordem.

1. INTRODUÇÃO

A indústria têxtil representa um importante setor da economia tanto no Brasil como no resto do mundo. O considerável crescimento verificado nos últimos anos trouxe como consequência uma maior emissão destas águas residuais ao meio ambiente (GUARATINI; ZANONI, 2000). Estes efluentes são altamente problemáticos, já que apresentam uma variedade de poluentes tóxicos. Devido a isto, o tratamento de seus efluentes constitui um sério problema o qual tem sido tema de pesquisa durante os últimos anos. Ambientalmente, a remoção da cor dos efluentes é um dos grandes problemas apresentado por esse setor. A elevada estabilidade biológica destes produtos dificulta seu tratamento por via convencional (DALLAGO *et al.*, 2005; DEBRASSI *et al.*, 2011). Diferentes tipos de tratamentos, tais como oxidação química, coagulação, floculação, precipitação química, nano filtração por membranas, troca iônica e adsorção, vêm sendo utilizados para tratar efluentes contendo corantes. Dentre estes, o processo físico de adsorção tem se mostrado bastante promissor na etapa de remoção de cor de efluentes líquidos industriais, utilizando diversos materiais adsorventes.

A teoria da adsorção baseia-se na separação de componentes de uma mistura, tendo a

transferência de massa como fenômeno físico. Na mistura, há um composto que está diluído na fase fluida, e um sólido, o adsorvente. Quando estas duas fases entram em contato, o composto ou íon que está diluído se difunde indo da fase fluida para a superfície do adsorvente. A força motriz desta difusão é a diferença de concentração entre a solução e a superfície do material sólido. (RUTHVEN, 1984.).

O mecanismo de adsorção pode ser descrito, basicamente, por três etapas consecutivas. Na primeira etapa, ocorre a transferência de massa externa do adsorvato em solução para a superfície do adsorvente; na segunda etapa, ocorre a difusão do adsorvato para os sítios de adsorção no interior do adsorvente; na terceira etapa acontece a adsorção propriamente dita. As etapas de transferência de massa externa e de difusão do adsorvato são as determinantes na velocidade de adsorção, enquanto que a última etapa não oferece nenhuma resistência ao processo. A transferência de massa ocorre em alguns minutos, mas a difusão do adsorvato pode levar algumas horas, constituindo o fator principal no que se refere ao tempo gasto no processo de adsorção, devido à estrutura interna altamente desenvolvida do adsorvente, com uma complexa estrutura reticular de poros e canais recobrindo inteiramente a partícula (McKAY, 1996).

Nos últimos anos, a adsorção vem sendo aceita como um dos processos mais apropriados para a purificação de água e de descartes aquosos. A cinética descreve a velocidade de remoção do soluto da solução que, por sua vez, controla o tempo de residência para a acumulação do adsorbato na interface sólido-líquido. Isso é importante para prever a velocidade com que o poluente é removido da solução aquosa, visando o desenvolvimento de sistemas adequados de tratamento (Ho e McKay, 1999).

Os modelos cinéticos são representados por equações matemáticas usadas para descrever o perfil de adsorção de solutos por sólidos, o que permite conhecer mais sobre o processo de adsorção. Embora os estudos de equilíbrio sejam importantes na determinação da eficácia do processo de adsorção, é necessário relacionar o efeito do tempo nas interações entre adsorvente e adsorvato, através de estudos de cinética de adsorção (Sparks, 1989 e Khraished, 2002). Estes estudos têm por objetivo a correlação matemática de dados experimentais, visando estabelecer hipóteses sobre os fatores determinantes da velocidade de adsorção e elucidar os mecanismos de adsorção envolvidos.

Dolomita é uma rocha mineral que pode ser encontrada em vários leitos sedimentares, ela também é encontrada em rochas metamórficas, mármores, veias hidrotermais e depósitos de substituição. Dolomita é tanto um mineral como uma pedra. A fórmula geral do grupo é $AB(CO_3)_2$, em que A pode ser tanto de cálcio, bário ou estrôncio e o B pode ser um ferro, magnésio, zinco ou manganês. A quantidade de cálcio e magnésio na maioria dos espécimes é igual, mas ocasionalmente um elemento pode ter uma presença ligeiramente maior do que o outro. Pequenas quantidades de ferro e manganês são por vezes, também presente. (Walker et al 2002). Devido às suas características como dureza elevada e densidade, dolomita é amplamente utilizada na fabricação de vidro, cerâmica, siderurgia, agricultura, controle de obras e construção.

Por ser abundante e apresentar baixo custo a dolomita será utilizada como adsorvente na remoção do corante reativo vermelho 4B de um efluente modelo, objetivando verificar a viabilidade e a cinética do processo de remoção.

2. METODOLOGIA

A dolomita $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ utilizada foi cedida pela Armil Mineradora do Nordeste e já veio em forma de pó. Previamente a dolomita foi submetida a tratamento térmico a 800 °C em forno mufla por um período de 8 horas, este processo leva em consideração que o componente de carbonato de magnésio da dolomita se decompõe a temperaturas próximas de 800°C.

A solução estoque foi preparada pela dissolução do corante em água destilada, obtendo assim uma solução com concentração de 1000 mg/L. A solução de trabalho do corante foi obtida mediante a diluição da solução estoque, apresentando uma nova concentração de 50 mg/L. Partindo da solução de 50 mg/L, foram feitas diluições sucessivas para obter concentrações de 10, 20, 30 e 40 mg/L utilizadas para a determinação da curva de calibração.

A determinação da concentração do corante nas amostras foi realizada por espectroscopia no ultravioleta/visível (UV/Vis), utilizando o Espectrofotômetro GEHAKA Modelo UV/Vis-340G. Após a obtenção do comprimento de onda para a solução de trabalho (542 nm) foi obtida a curva de calibração e a solução inicial foi analisada para se conhecer sua concentração inicial.

Para a execução do ensaio cinético, foi utilizada a proporção de 1g de dolomita modificada/100 mL de solução de corante (50 mg/L), colocados em um shaker Modelo TE-420 da Tecnal na temperatura de 28 °C sob agitação de 180 rpm. Foram retiradas alíquotas da solução, filtradas e centrifugadas nos intervalos de tempo de 0,5; 1; 3; 6; 10; 15; 20; 30 e 60 minutos respectivamente. As soluções foram analisadas no espectrofotômetro, com o objetivo de se obter a concentração final das mesmas.

De posse das concentrações iniciais e finais a capacidade de remoção (q_{eq}) foi calculada segundo a equação 1:

$$q_{eq} = \frac{V}{m} (C_0 - C_{eq}) \quad (1)$$

A predição da taxa de adsorção fornece importantes informações para a seleção das condições de operação ótimas em processos em batelada de grande escala. Para investigar o mecanismo da cinética de adsorção utilizamos os modelos pseudo-primeira-ordem, pseudo-segunda-ordem e difusão intra-partícula.

O modelo pseudo-primeira-ordem desenvolvida por Lagergren em 1898, interpreta os dados obtidos nos experimentos em banho fínto, na forma linearizada, é descrito pela equação 2 a seguir:

$$\frac{1}{(q_{eq} - q_t)} = \frac{1}{q_{eq}} + K_1 \cdot t \quad (2)$$

Onde: t é o tempo (min), K_1 é a constante de velocidade de primeira ordem ((g/mg)/min), q_t é a quantidade de corante adsorvida em qualquer tempo (mg/g) e q_{eq} é a quantidade de corante adsorvida no equilíbrio (mg/g).

O modelo pseudo-segunda-ordem, desenvolvido por Ho e Mackay (Ho e McKay, 1998), para interpretar os dados obtidos nos experimentos em banho finito utiliza a equação linearizada 3:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k(q_{eq})^2} + \frac{1}{q_{eq}} \cdot t \quad (3)$$

Onde: t é o tempo (min), k é a constante de velocidade de primeira ordem ((g/mg*min), q_t é a quantidade de corante adsorvida em qualquer tempo (mg/g) e q_{eq} é a quantidade de corante adsorvida no equilíbrio (mg/g).

O modelo de difusão intrapartícula é um modelo cinético que apresenta a difusão interna como etapa determinante da taxa de adsorção, que é derivado segundo a lei de Fick. Para interpretar os dados obtidos nos experimentos em banho finito utiliza a equação 4:

$$C = C_0 - K_d \cdot t^{0,5} \quad (4)$$

3. RESULTADOS

O efeito do tempo de contato na remoção do corante vermelho da solução é dado na Figura 1. A adsorção ocorre rapidamente no início do contato com o adsovente, provavelmente devido à grande quantidade de sítios ativos disponíveis. A partir dos 20 primeiros minutos de processo verifica-se uma pequena variação na adsorção o que indica a condição de equilíbrio, sendo o mesmo atingido com a total remoção do corante com 1 hora de contato entre as fases.

Na figura 2 pode-se observar a capacidade de remoção de corante pela dolomita modificada termicamente. Logo nos primeiros 30 segundos de contato o processo já exibe uma elevada capacidade de remoção, não sendo possível avaliar pelo gráfico a máxima capacidade de remoção exibida pelo adsovente em estudo devido ao fato de o equilíbrio ter sido atingido em função da total remoção do corante da solução e não pela exaustão do adsovente.

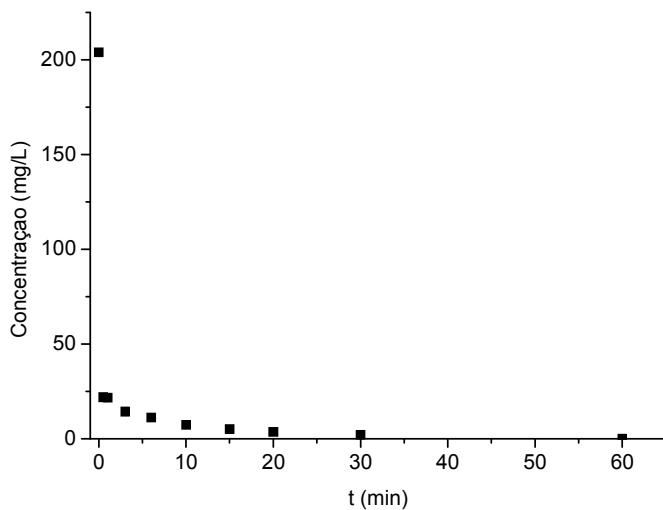


Figura 1 – Cinética de adsorção do corante vermelho 4B para a dolomita calcinada a 800°C.

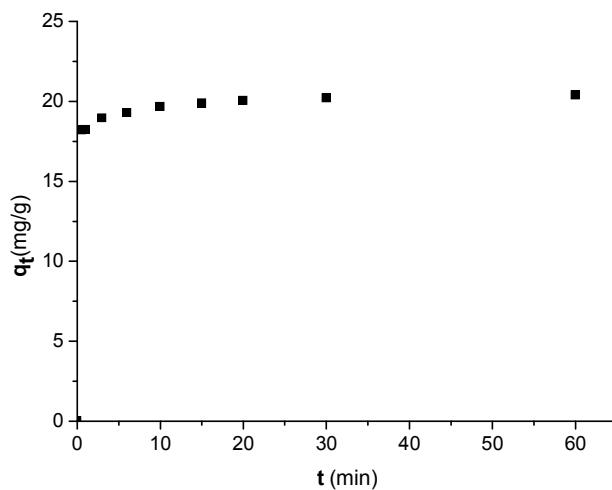


Figura 2 – Capacidade de adsorção do corante vermelho 4B pela dolomita calcinada a 800°C.

A Figura 3 apresenta a forma linearizada do modelo de pseudo-primeira-ordem. Para representar a cinética do processo através do gráfico linearizado os dados devem apresentar um coeficiente de correlação próximo de 1, pois o modelo deve explicar cerca de 100% dos dados.

Como pode ser visto na Figura 3, o coeficiente de correlação foi de $R^2 = 0,96302$ apontando um ajuste razoável para a adsorção do corante vermelho pela dolomita, porém não explica bem a cinética do processo, que não é de pseudo-primeira-ordem.

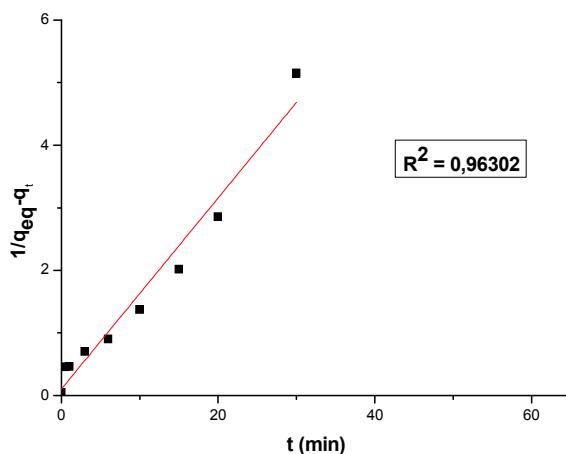


Figura 3 – Ajuste dos dados pelo modelo cinético de pseudo primeira ordem.

A Figura 4 apresenta os dados da cinética da adsorção ajustados pelo modelo linearizado de pseudo-segunda-ordem.

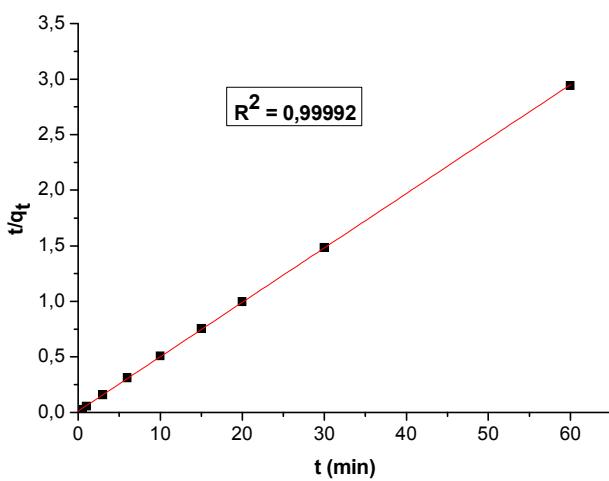


Figura 4 – Ajuste dos dados pelo modelo cinético de pseudo segunda ordem.

Observa-se através da Figura 4, que o coeficiente de correlação foi de $R^2 = 0,99992$ sugerindo que o processo de remoção do corante vermelho 4B pela dolomita termicamente modificada segue o modelo de pseudo-segunda-ordem, uma vez que apresenta uma excelente correlação para o ajuste dos dados pelo modelo, explicando cerca de 100% dos dados.

A figura 5 mostra o ajuste dos dados pelo modelo da difusão intra-partícula.

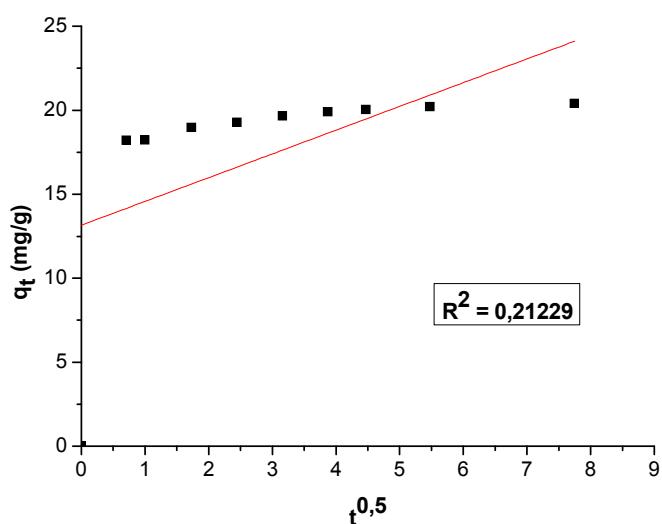


Figura 5 – Ajuste dos dados pelo modelo cinético da difusão intra-partícula.

Observa-se que os dados não se ajustam ao modelo proposto, e que, portanto o processo de remoção não é controlado pela difusão. Isto pode ser confirmado através do coeficiente de correlação obtido que foi de $R^2 = 0,21229$.

Após avaliar o ajuste dos dados pelos principais mecanismos cinéticos que ocorrem nos processos de adsorção verificou-se que o processo em estudo se dá conforme o modelo de pseudo-segunda-ordem, permitindo a obtenção do valor da constante de velocidade, que é mostrado na Tabela 1. A constante indica o quanto de corante é removido por quantidade de massa de adsorvente por tempo.

Tabela 1 – Parâmetros cinéticos da equação de pseudo-segunda-ordem para adsorção do corante vermelho 4B por dolomita termicamente modificada.

k ((g/mg*min)	R^2
0,21554	0,99992

4. CONCLUSÃO

Visou-se com este estudo avaliar o potencial da dolomita modificada como adsorvente no tratamento da solução modelo contendo o corante reativo bifuncional 4B. Quando submetida ao tratamento térmico a dolomita se decompõe, tendo sua estrutura parcialmente destruída, indicando mudanças em sua composição química e de superfície e na porosidade do mineral, favorecendo o potencial de remoção de corantes reativos. O potencial da dolomita termicamente modificada de remoção do corante atingiu, em pouco tempo, o máximo que é de 100%, apontando este material como altamente promissor como adsorvente do corante reativo vermelho 4B, pois além da eficiência no processo é um material abundante e de baixo custo, e o processo de calcinação apesar do gasto energético se dá de forma simples e em uma única etapa.

Com relação ao mecanismo cinético do processo comprovou-se que o mesmo apresenta um mecanismo de pseudo-segunda ordem, com coeficiente de correlação $r^2 = 0,99992$, $q_{eq} = 20,3892$ e o valor da constante de velocidade de $k = 0,21554$ $k ((g/mg)/min)$.

5. REFERÊNCIAS

- DALLAGO, R. M.; SMANIOTTO, A.; OLIVEIRA, L. C. A. Resíduos sólidos de curtumes como adsorventes para a remoção de corantes em meio aquoso. *Química Nova*, v. 28, n. 3, p. 433-437, 2005.
- DEBRASSI, A.; LARGURA, M. C. T.; RODRIGUES, C. A. Adsorção do corante vermelho congo por derivados da o-carboximetilquitosana hidrofobicamente modificados. *Quím. Nova*, São Paulo , v. 34, n. 5, 2011 .
- GUARATINI, CLÁUDIA C. I.; ZANONI, MARIA VALNICE B. *Corantes Têxteis*. Araraquara - SP, n.1, p.1-8, 31 mar. 2000.
- HO, Y. S.; McKay, G; Kinetic models for the sorption of dye from aqueous solution by wood, *Trans. Inst. Chem. Eng.* 1998 76B 183–191.
- HO, Y.S.; MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochem*, v. 34, n. 5, p. 451-456, 1999.
- KHRAISHED, M.A.M. et al. Elucidation of controlling steps of reactive dye adsorption on activated carbon. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 41, n. 6, p. 1651-1657, 2002. Disponível em: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ie000942c> Acesso em: 25 nov. 2009. doi: 10.1021/ie000942c.
- MCKAY, G. *Use of Adsorbents for the removal of pollutants from wastewaters*. CRC Press, Florida, USA, 1996.
- RUTHVEN, D. M., *Principals of Adsorption and Adsorption Processes*, John Wiley & Sons, p. 436, 1984.
- SPARKS, D.L. *Kinetics of Soil Chemical Processes*. San Diego: *Academic Press*, 1989.
- WALKER, G.M.; HANSEN, L.; HANNA, J.-A., ALLEN, S. J.. **Kinetics of a reactive dye adsorption onto dolomitic sorbents.** *Water Research*, Reino Unido, p. 2081-2089. 11 nov. 2002.