

ADSORÇÃO DE AZUL DE METILENO DE SOLUÇÃO AQUOSA COM UTILIZAÇÃO DE PÓ DE SERRAGEM DE MDF E MADEIRITE E CARVÃO ATIVADO GRANULAR

G. VALCARENHI¹, L.F.P. RIBEIRO¹, J. L. B. TREVIZANI², L. M. LUNARDI³, K. Q. De CARVALHO¹, F. H. PASSIG⁴, F.B. FREIRE², T. M. CASTRO³, C. KREUTZ³

¹ Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Departamento Acadêmico de Construção Civil câmpus Curitiba (DACOC/UTFPR).

² Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil câmpus Curitiba (PPGEC/UTFPR).

³ Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Departamento Acadêmico de Ambiental câmpus Campo Mourão (DAAMB/UTFPR).

⁴ Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental (PPGCTA/UTFPR).

E-mail para contato: jlbtrevizani@gmail.com

RESUMO – Um dos principais problemas da indústria têxtil é a remoção da concentração de corantes contida em seus efluentes. Dentre os métodos de remoção de cor, a adsorção tem sido estudada e aplicada com diversos materiais alternativos. O objetivo deste trabalho foi avaliar a utilização do pó de serragem de MDF e de madeirite como material adsorvente na remoção do corante azul de metileno (0,15 g/L) como alternativa para o carvão ativado granular. Ensaios foram conduzidos com variação de massa de adsorvente (1 g, 2 g, 3 g, 4 g, 5 g e 6 g) e pH (5,5, 6,5, 7,5, 8,5, 9,5 e 10,5). Os ensaios de adsorção indicaram melhores eficiências de remoção de corante de 98,2% (MDF), 97,9% (madeirite) e 100% (carvão ativado granular) com massa de adsorvente de 6 g e de 97,7% (MDF), 98,2% (madeirite) e 100% (carvão ativado granular) para pH de 7,5. Foi possível concluir que o pó de serragem de MDF e de madeirite são eficientes na remoção de cor pelo processo de adsorção em solução aquosa com azul de metileno.

1. INTRODUÇÃO

Os efluentes têxteis são caracterizados por serem altamente coloridos, devido à presença de corantes que não se fixam às fibras durante o processo de tingimento gerando grande quantidade de resíduos (KUNZ, ZAMORA, MORAES, DURÁN; 2002). As principais técnicas disponíveis para descoloração de efluentes têxteis envolvem principalmente processos de adsorção, precipitação, degradação química, eletroquímica, fotoquímica e biodegradação (GUARATINI; ZANONI, 1999).

O processo de adsorção não tem sido utilizado extensivamente no tratamento de efluentes

industriais, mas a demanda por melhor qualidade neste tratamento, inclusive na redução da toxicidade, tem levado ao estudo do processo de adsorção com carvão ativado (METCALF; EDDY, 2004).

O carvão ativado é o adsorvente mais utilizado devido à sua excelente eficiência na remoção de cor. Garg *et al.* (2004) observaram remoção de 100% dos corantes e metais pesados ao utilizarem este adsorvente. Porém, seu uso é restrito devido ao seu custo de cerca de R\$50,00/Kg de carvão (EcoCarbo, 2012). Além disso, o carvão possui superfície eletricamente positiva, o que dificulta a adsorção de corantes catiônicos como o azul de metileno. Devido a isso, outros materiais de menor custo vêm sendo estudados.

O pó de serragem, encontrado em madeiras, marcenarias e obras de construção civil, apresentou ótimas características adsorventes nas pesquisas de Garg *et al.* (2004), Antunes *et al.* (2010) e de Ikeno (2013), sendo interessante o uso deste resíduo, como alternativa barata e ecológica, para remoção de corantes de efluentes têxteis. Dentro deste contexto, no presente trabalho é apresentado um estudo sobre o uso do pó de serragem como material alternativo, econômico e sustentável à remoção do corante azul de metileno por adsorção.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1. Caracterização do Material Adsorvente

Para determinar as características físico-químicas foram feitas determinações em triplicata do pH (ASTM D 3838-80/1990), densidade aparente (NBR 12076/1991), densidade específica (NBR NM 23/2001), teor de umidade (ASTM D 2867/2004) e granulometria (NBR NM 248/2003) das amostras de pó de serragem de MDF e de madeirite.

2.2. Ensaio de Adsorção

Os ensaios de adsorção foram realizados em duplicata e para simular a concentração de corante do efluente têxtil, foi utilizada solução com corante azul de metileno ($C_{16}H_{18}ClN_3S$) em pó da marca Quemis (85% de conteúdo de corante, fórmula química = $C_{16}H_{18}ClN_3S.XH_2O$; FW = 319,86; natureza = azul básico) na concentração de 0,15 g/L.

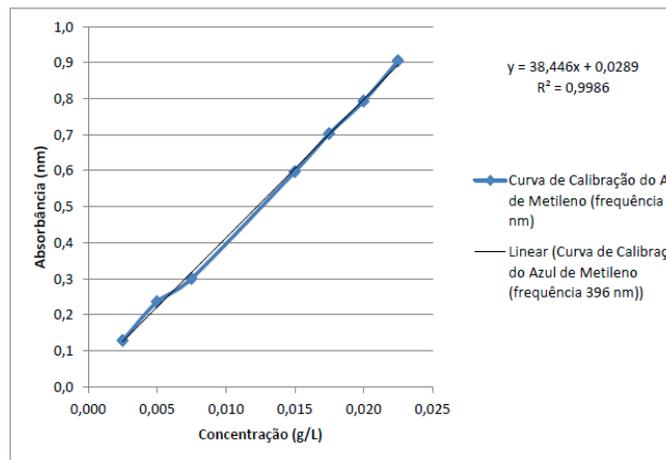
A solução aquosa com corante azul de metileno e a massa de cada material adsorvente foram colocadas no equipamento de *Jar Test* da marca PoliControl, modelo FlocControl II em rotação de 120 rpm a temperatura ambiente durante 150 min.

A análise do efeito da variação da massa foi feita com amostras de 1, 2, 3, 4, 5 e 6 g de cada material adsorvente. Para massa de 6 g de cada adsorvente variou-se o pH em 5,5, 6,5, 7,5, 8,5, 9,5 e 10,5 para analisar o efeito da variação do pH na remoção do corante azul de metileno.

Aliquotas de 5 mL de amostra foram coletadas de cada jarro, em duplicata, em intervalos de tempo de 15, 30, 60, 90, 120 e 150 minutos. Após a coleta, foi feita leitura da absorbância das

amostras no espectrofotômetro Femto, modelo 600 Plus com comprimento de onda de 396 nm, previamente calibrado com água.

2.2.1. Eficiência da Remoção de Corante: Para avaliar a eficiência da remoção de corante foi utilizada a curva de calibração do corante azul de metileno para o comprimento de onda de 396 nm. Na Figura 1 é apresentado o ajuste linear da curva de calibração que relaciona a concentração do corante azul de metileno e a absorvância lida no espectrofotômetro e a estrutura química do corante azul de metileno.



(a)

Figura 1 – Curva de calibração do corante azul de metileno (396 nm)

2.2.2. Cinética de Adsorção: A constante cinética de adsorção de pseudo-primeira ordem de Lagergren foi avaliada com as massas de 1 a 6 g de adsorvente em contato com 1 L da solução de azul de metileno por 150 minutos em pH 7,5. Os resultados da concentração do corante foram aplicados no modelo cinético de pseudo-primeira ordem de Lagergren de acordo com a Equação 1.

$$\log(q_e - qt) = \log q_e - \frac{k_1}{2,203} t \quad (1)$$

Em que: qt = Capacidade de adsorção em um tempo t (mg/g); qe = Capacidade de adsorção no equilíbrio (mg/g); k1 = Constante cinética de pseudo-primeira ordem de adsorção (1/min).

Os mesmos dados foram utilizados no ajuste do modelo cinético de pseudo-segunda ordem de Lagergren, de acordo com a Equação 2.

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

Em que: k2 = Constante cinética de pseudo-segunda ordem de adsorção (mg/g.min).

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1. Caracterização dos Adsorventes

Os resultados da caracterização físico-química do pó de serragem de MDF e de madeirite e do carvão ativado granular (CAG) foram obtidos pela média dos resultados dos ensaios (Tabela 2).

Tabela 2 – Características físicas do carvão ativado e do pó de serragem de MDF e madeirite

Característica	Carvão ativado granular	MDF	Madeirite
pH	6,70 ± 0,08	4,92 ± 0,07	7,08 ± 0,02
Teor de umidade (%)	9,0 ± 0,01	12,7 ± 3,56	27,2 ± 0,53
Densidade aparente (g/mL)	0,63 ± 0,01	0,226 ± 0,01	0,152 ± 0,001
Densidade específica (g/mL)	-	1,425 ± 0,05	1,401 ± 0,03

Os valores do pH indicam acidez do CAG e do MDF. Resultados similar foram obtidos por Garg *et al.* (2004) de 6,5 a 7,5 para CAG, Ikeno (2013) de 6,24 ± 0,10 para CAG e 4,1 ± 0,06 para pó de serragem e Antunes *et al.* (2012) de 4,4 para serragem da madeira.

Pelo teor de umidade, foi possível notar que o MDF e o madeirite apresentaram maior capacidade de reter água do que o CAG, ou seja, são materiais mais porosos e suportam maior quantidade de líquido. Os valores obtidos neste trabalho foram superiores aos observados de 3,82% e 3% para pó de serragem de *Dalbergia sissoo* tratada com ácido sulfúrico de 1% e para carvão ativado granular (GARG *et al.*, 2004) e de 6,24% para carvão ativado granular (LOUREIRO, 2012).

3.2. Variação da Massa de Adsorvente

Independente do tipo de adsorvente, os melhores resultados de remoção do corante foram obtidos com o aumento da massa de adsorvente, sendo as maiores remoções observadas com massa de 6 g de adsorvente no final de 150 min para serragem de MDF (98,2%), de madeirite (97,9%) e para o carvão ativado (aproximadamente 100%).

Geçgel *et al.* (2012) utilizaram o mesmo corante para adsorção com carvão ativado de casca de ervilha e obtiveram aumento de 33,58% para 99,41% de remoção em função do aumento de massa de adsorvente de 0,05 para 0,2 g. Ikeno (2013) obteve 81,6% de remoção do AM nos ensaios com a maior massa (1,0 g) a 30 °C.

3.3. Variação do pH

A variação do pH da amostra foi realizada para investigar a influência na remoção do AM nos ensaios. Na Figura 2 são apresentadas as variações de remoção de corante azul de metileno em função do tempo e do pH, com massa de 6 g para pó de serragem de MDF e de madeirite e de carvão ativado

granular. Optou-se por iniciar o eixo x dos gráficos em 95%, pois as curvas de eficiência de remoção são similares, e ao adotar o referido eixo iniciando em zero, não seria possível observar a diferença entre as eficiências de remoção em função da maior escala.

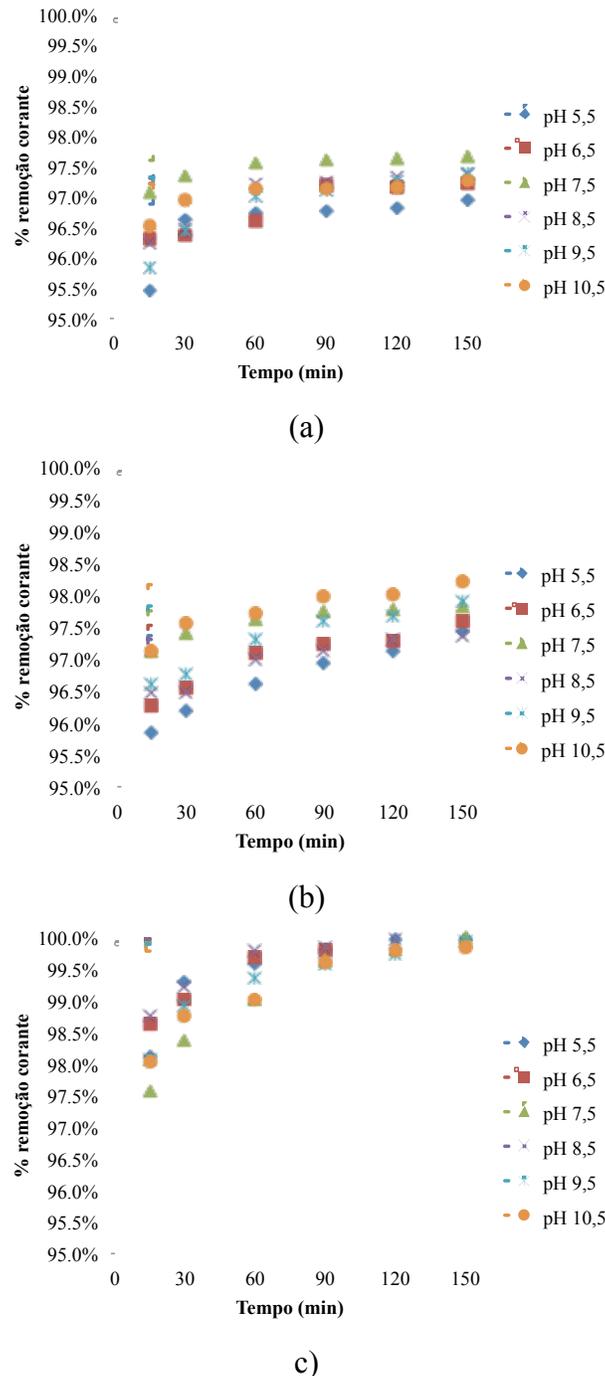


Figura 2 - Eficiência da remoção do corante pelo tempo para variação de pH para pó de serragem de MDF (a); pó de serragem de madeirite (b); carvão ativado granular (c).

O melhor resultado de remoção do corante de 97,7% para a serragem de MDF foi obtido com pH 7,5 aos 150 min (Figura 2). Para o pó de serragem de madeirite, o melhor resultado de 98,2% foi obtido com pH 10,5 aos 150 min. Com o carvão ativado granular, foi verificado 100% de remoção do corante aos 150 minutos com pH 7,5 mantendo eficiência superior aos demais durante todo o tempo.

Garg *et al.* (2004) utilizaram o corante azul de metileno e obtiveram melhor eficiência em pH 7,0 para a serragem de *Indian Rosewood* e para carvão ativado. Matos *et al.* (2011) obtiveram melhor remoção com pH 9,0 no processo de adsorção do corante verde brilhante sobre ligno-celulose do talo de açaí.

Ikeno (2013) verificou maiores eficiências de adsorção de 78,9%, 79,5% e 78,7% em 90, 135 e 150 min no pH 7,5, respectivamente, resultando médias de 73,5%; 72,7% no pH 6,5; 62,09% no pH 8,5 e 56,1% no pH 5,5. Assim, é possível notar que a influência do pH depende do tipo de material adsorvente e do corante utilizado.

É importante ressaltar que a reação do corante azul de metileno considerado básico com adsorventes ácidos torna-o susceptível a maior interação, principalmente em sua superfície, quando a adsorção do complexo doador-receptor ocorre principalmente na superfície dos meso e microporos (TERZYK, 2003).

3.4. Cinética de Adsorção

Os resultados obtidos para as constantes cinéticas de pseudo-primeira ordem (k_1) de Lagergren e de pseudo-segunda ordem (k_2) e seus respectivos coeficientes de correlação (R^2) são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 – Parâmetros dos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem para remoção do azul de metileno.

Adsorvente	Massa	k_1 (1/min)	R^2	k2	R^2
	(g)			(mg/g.min)	
MDF	1 g	0,0316	0,4774	0,0366	1,0000
	2 g	0,0500	0,7257	0,0514	1,0000
	3 g	0,0474	0,7052	0,0462	1,0000
	4 g	0,0311	0,4057	0,0420	1,0000
	5 g	0,0350	0,4870	0,0578	1,0000
	6 g	0,0332	0,5241	0,0330	1,0000
Madeirite	1 g	0,0263	0,3949	0,0476	1,0000
	2 g	0,0387	0,5431	0,0680	1,0000
	3 g	0,0449	0,6590	0,0529	1,0000
	4 g	0,0484	0,7121	0,0514	1,0000
	5 g	0,0470	0,6644	0,0578	1,0000
	6 g	0,0408	0,5799	0,0578	1,0000

Carvão ativado granular	1 g	0,0263	0,3970	0,0476	1,0000
	2 g	0,0332	0,5677	0,0231	1,0000
	3 g	0,0442	0,7627	0,0185	1,0000
	4 g	0,0401	0,7294	0,0160	1,0000
	5 g	0,0447	0,7849	0,0578	1,0000
	6 g	0,0412	0,7411	0,0187	1,0000

Na Tabela 4 é possível notar que o melhor ajuste dos dados experimentais foi o do modelo de pseudo-segunda ordem de Lagergren para velocidade da adsorção, com valores médios de k_2 de 0,0445, 0,0559 e 0,0303 para pó de serragem de MDF, madeirite e carvão ativado, respectivamente.

Ikeno (2013) encontrou valor médio de 0,036 L/min para o valor de k_1 no ajuste de pseudo-primeira ordem, com valor de R^2 médio de 0,912, valor bem próximo à 1,0, similar ao valor encontrado neste trabalho.

4. CONCLUSÃO

Os ensaios de adsorção demonstraram a eficiência do pó de serragem de MDF e madeirite em comparação com o carvão ativado, adsorvente mais utilizado atualmente. A eficiência do carvão ativado para 6 g de adsorvente e pH de 7,5 (100%) se mostrou maior do que os de pó de serragem de MDF (98,2%) e de pó de serragem de madeirite (97,9%).

O ajuste cinético de adsorção pelo modelo de pseudo-segunda ordem de Lagergren foi melhor no pó de serragem de madeirite, com maior velocidade na remoção do corante azul de metileno, seguido do pó de serragem de MDF e do carvão ativado granular.

Pode-se concluir que a adsorção do corante azul de metileno em solução aquosa com o pó de serragem de MDF e de madeirite é viável, considerando que é um resíduo facilmente encontrado, com menor custo em comparação ao carvão ativado.

6. REFERÊNCIAS

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D 2867-04**: Standard Test Method for Moisture in activated Carbon. 2004.

_____. **ASTM D 3838-80**: Standard Test Method for pH of Activated Carbon. 1999

ANTUNES, M.L.P.; CAMARGO, S.R.G. de; JESUS, C.P. de; RUSSO, A.C. Estudo da utilização de Serragem de Madeira como Adsorvente Para Tratamento de Efluentes Têxteis. *Estudos Ambientais*, v. 12, n. 12, p. 6-14, 2010.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 9800**: Critérios para lançamento de efluentes líquidos industriais no sistema coletor público de esgoto sanitário. Rio de Janeiro, 1987.

_____. **NBR 12076**: Carvão Ativado Pulverizado – Determinação da massa específica aparente. Rio de Janeiro, 1991.

_____. **NBR NM 23**: Cimento Portland e outros materiais em pó - Determinação da massa específica. Rio de Janeiro, 2001.

_____. **NBR NM 248**: Agregado – Determinação da composição granulométrica. Rio de Janeiro, 2001.

GARG, V. K.; MOIRANGTHEM, A.; RAKESH, K.; RENUKA, G. Basic dye (methylene blue) removal from simulated wastewater by adsorption using Indian Rosewood sawdust: a timber industry waste. *Dyes and pigments*, v. 63, n. 3, p. 243-250, 2004.

GEÇGEL, U.; OZCAN, G.; GURPINAR, G.C. Removal of Methylene Blue from Aqueous Solution by Activated Carbon Prepared from Pea Shells (*Pisum sativum*). *Journal of Chemistry*, v. 20, n. 13, p. 1-9, 2012.

GUARATINI, C.C. I.; ZANONI, M.V.B. Corantes Têxteis. *Química Nova*, v. 23, p 71-78, 2000.

IKENO, D.S. Remoção de azul de metileno de efluente têxtil sintético por adsorção usando pó de serragem do gênero *Pinus sp.* 2013. 59 f. Monografia (Engenharia Ambiental) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Campo Mourão, 2013.

LOUREIRO, L.F. Avaliação da Adsorção do Herbicida 2,4-D em Carvão Ativado em Pó e Granular por meio de Análise de Isoterma de Adsorção utilizando Diferentes Qualidade de Água. 2012. 80f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal do Espírito Santo. Vitória, 2012.

MATOS, N.; RODRIGUES, H.; ARAÚJO JR., E.; MOURA, J.; SILVA FILHO, E.; LIMA, C.; ALENCAR, W. Estudo do pH no processo de remoção do corante Verde Brilhante sobre Ligno-Celulose em solução aquosa. In: LII Congresso Brasileiro de Química, 52., 2012 Recife. Disponível em: <http://www.abq.org.br/cbq/2012/>.

METCALF, L.; EDDY, H. *Wastewater engineering: treatment and reuse*. 4ª edição. New York: McGraw-Hill. 2004.

TERZYK, A.P. Further insights into the role of carbon surface functionalities in the mechanism of phenol adsorption. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 268, n. 2003, p 301-329, 2003.

ZAMORA, P.P.; KUNZ, A.; MORAES, S.G.; DURÁN, N. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. *Química Nova*, v. 25, n. 1, p. 78-82, 2002.