

ESTUDO DA CINÉTICA DE ADSORÇÃO E MODELAGEM DO CORANTE VIOLETA CRISTAL EM ARGILA MARANHESE DE MONTES ALTOS

I. I. S. GUIDA¹, S. S. FALCÃO¹

¹ Universidade Federal Do Maranhão, Departamento de Engenharia Química
E-mail para contato: italojury15@gmail.com

RESUMO – A contaminação de recursos hídricos pela indústria têxtil tem sido um grande problema ambiental. Entre as formas de tratamento dos efluentes despejados está a adsorção. As argilas são bons adsorventes de baixo custo e se mostraram como saída no tratamento dessas águas residuais. Este estudo busca avaliar a cinética de adsorção do corante violeta cristal (VC) pela argila de Montes Altos e os parâmetros das equações dos modelos a partir da modelagem, para consolidar um meio de tratamento eficaz de fonte renovável e barata aos efluentes despejados na natureza. Foram testados dois modelos: pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem para descrever o comportamento da cinética de adsorção do corante (VC) pelos argila de Montes Altos. Aplicando a modelagem matemática, foi possível calcular os parâmetros que regem os modelos cinéticos, onde o (k) é a constante de transferência de massa para os modelos apresentados e o (q_e) é a capacidade máxima de adsorção teórica no equilíbrio. O valor de (k) foi de $0,05600 \text{ (min}^{-1}\text{)}$ para a cinética de pseudo-primeira ordem com o $(R^2) = 0,735$ e $0,00156 \text{ (g.mg}^{-1}\text{min}^{-1}\text{)}$ para a cinética de pseudo-segunda ordem com $(R^2) = 0,996$, o que caracteriza uma cinética de pseudo-segunda ordem para o (VC). O valor de (q_e) experimental foi de $25,01 \text{ (m.g.}^{-1}\text{)}$, podemos então confirmar o bom ajuste a cinética de pseudo-segunda ordem onde (q_e) calculado pelo modelo foi de $25,31 \text{ (m.g.}^{-1}\text{)}$. Por fim, o tempo de equilíbrio para a adsorção do (VC) foi de 60 (min).

1. INTRODUÇÃO

A poluição ambiental tem se mostrado como um sério problema enfrentado pela sociedade trazendo consigo altos riscos à saúde humana, prejudicando principalmente a fauna e a flora. Entre vários problemas que o homem causa a natureza, a contaminação de efluentes a partir do descarte de águas residuais de processos industriais é de grande preocupação para a análise dos impactos ambientais causados pela mão humana a natureza. Entre as indústrias que mais despejam esses efluentes, a alimentícia e a têxtil são as que mais causam impactos ambientais através de água contaminada principalmente de corantes como a anilina utilizada para confeite de bolos. Contudo, a indústria têxtil utiliza corantes para a confecção de tecidos que em sua composição apresentam metais pesados como mercúrio, cromo entre outros que são altamente prejudiciais a vida (Monash e Pugazhenth, 2009).

Esses metais presentes nos corantes podem sofrer lixiviação contaminando não somente rios e lagos, mas uma das principais fontes de água potável no nosso país, os lençóis freáticos. Nesse contexto em que o homem vem causando a natureza, e com intuito de prevenir a

contaminação desses reservatórios de água, a adsorção se mostra como uma boa alternativa. O corante Cristal Violeta (CV) é também conhecido como Violeta básico 3, é amplamente usado como corante roxo para têxteis tais como algodão e seda, e em tintas de impressão (Mittal et al., 2010). Existem vários processos de purificação dessas águas no qual podemos citar a extração por solventes, troca iônica, entre outros, porém, muitos desses métodos são de um custo elevado além de alguns gerarem resíduos, o que é outro problema ambiental. No entanto, a adsorção desses corantes utilizando as argilas é extremamente eficaz e de baixo custo, pois elas podem ser encontradas por toda parte e são de fácil extração.

A adsorção é um fenômeno físico-químico que consiste na agregação de determinadas espécies, (adsorvato) na superfície de um material (adsorvente) (Dabrowski, 2001). Há grandes vantagens desse processo quando comparado a outros. Esse método permite que o adsorvente possa ser regenerado a partir do processo de desorção, para posteriormente ser reutilizado. Isto equivale a uma vantagem deste método em relação a outros meios, que geralmente ocasionam formação de produtos tóxicos (Atadashi et al., 2011). As argilas são poderosos adsorventes, pois em sua superfície ha uma grande concentração de cargas, o que favorece a adsorção, além de serem encontradas em todos os lugares do planeta (Lopes et al., 2014), porém, dependendo da classe de argila utilizada, é necessário um tratamento químico para melhor utilização de sua capacidade de adsorção já que na natureza as argilas encontram-se misturadas a outros compostos como a areia entre outros, o que não favorece a adsorção.

Esse estudo busca então avaliar a cinética de adsorção da argila maranhense de Montes Altos na remoção do corante violeta cristal e avaliar o melhor modelo que descreve a cinética de adsorção assim como os parâmetros das equações dos modelos a partir da modelagem matemática, para consolidar um meio de tratamento eficaz de fonte renovável e barata aos efluentes despejados na natureza.

2. MATERIAIS E MÉTODO

2.1 Preparo do adsorvente e ativação química

O adsorvente foi coletado na cidade de Montes Altos, cuja as coordenadas geográficas são, Latitude (S) = $05^{\circ} 48' 26''$ e Longitude (W) = $47^{\circ} 10' 08''$ utilizando todas as técnicas de amostragem de solos adequadas para obtenção da argila ha uma profundidade de aproximadamente 30 cm a parti do solo. Todos os reagentes utilizados são de ordem analítica, a solução do corante violeta cristal (VC) foi preparada a partir de uma solução estoque e diluída para a concentração de 100 mg/L.

A argila passou por limpeza manual e sucessivas lavagens para retirada de resíduos e materiais inorgânicos e orgânicos. Logo após, foi seca em estufa à 60°C por 24 h. Ainda *in natura*, o material foi triturado e peneirado para obtenção da granulometria $x < 75,0 \mu\text{m}$ mais especificamente de $25 \mu\text{m}$. A ativação química foi realizada com 1000 g da amostra anteriormente tratada. Para a ativação foi usada uma solução a 3,0 mol/L de HCl na proporção de 1 para 10. Preparou-se a solução de HCl 3,0 mol/L. Pesou-se 100 g da argila de Montes Altos em um beck e utilizou-se 1000 ml da solução 3,0 mol/L de HCl. Montou-se um sistema de agitação utilizando uma manta magnética, um balão de fundo chato, um recipiente adequado

de alumínio contendo gliserina utilizada para o banho maria e controle da temperatura e um agitador magnético.

Utilizou-se também um condensador para que o ácido não vaporizasse. Após todo o sistema montado, adicionou-se o adsorvente, a solução de HCl e a agitação foi ligada. A temperatura foi controlada utilizando um termômetro em 90°C. O adsorvente ficou em contato com o HCl durante 2 h. Após as duas horas, a solução contendo o adsorvente foi colocada em um banho com gelo para que a temperatura baixasse e depois todo o material foi lavado com água destilada utilizando um sistema de filtração a vácuo até a condutibilidade constante próxima a da água destilada. Foi medido também o pH e o teor de cloreto utilizando uma solução de nitrato de prata até não formar nenhum precipitado. Após a condutibilidade constante, o material foi levado para estufa a 60 °C e depois de seco foi macerado novamente e passado pelas peneiras de 0,088mm obtendo as partículas que se acumularam na peneira de 25µm. O rendimento do material após todo o procedimento foi de 47% do total de 100g, 47g em unidade de massa.

2.2 Cinética de adsorção e modelagem matemática

Nos estudos cinéticos, 0,100 g do adsorvente foi colocado em contato com 25,0 mL da solução do corante com concentração de 100,0 mg L⁻¹ e pH = 10 nos tempos de 0 a 360,0 min, sob agitação de 150 rpm a 25 °C. As cinéticas foram adequadas aos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem conforme as Equações 1 e 2 já linearizadas (Lagergren, 1898) e (Ho et al., 1996).

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k}{2,303} t \quad (1)$$

Onde, k é a constante de taxa de adsorção de pseudo-primeira ordem (min⁻¹), t é o tempo de reação (min), q_e é a capacidade de adsorção no equilíbrio (mg.g⁻¹) e q_t é a capacidade de adsorção em um tempo t (mg.g⁻¹).

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

Onde, k é a constante de velocidade de adsorção de pseudo-segunda ordem (g.mg⁻¹.min⁻¹), q_e é a capacidade de adsorção no equilíbrio (mg.g⁻¹), q_t é a capacidade de adsorção em um tempo t (mg.g⁻¹) e t é o tempo de reação (min). Os ensaios foram realizados em batelada. A absorbância foi medida no comprimento de onda (λ) 590 nm para o corante violeta cristal, por espectrofotometria UV-visível e a quantidade adsorvida foi dada pela Equação 3:

$$q = \frac{(C_i - C_f) \times V}{m} \quad (3)$$

Sendo q a quantidade adsorvida (mg g⁻¹); C_i e C_f são, respectivamente, as concentrações inicial e final dos corantes (mg L⁻¹); m (g) é a massa do adsorvente e V (L) é o volume de solução do corante utilizado.

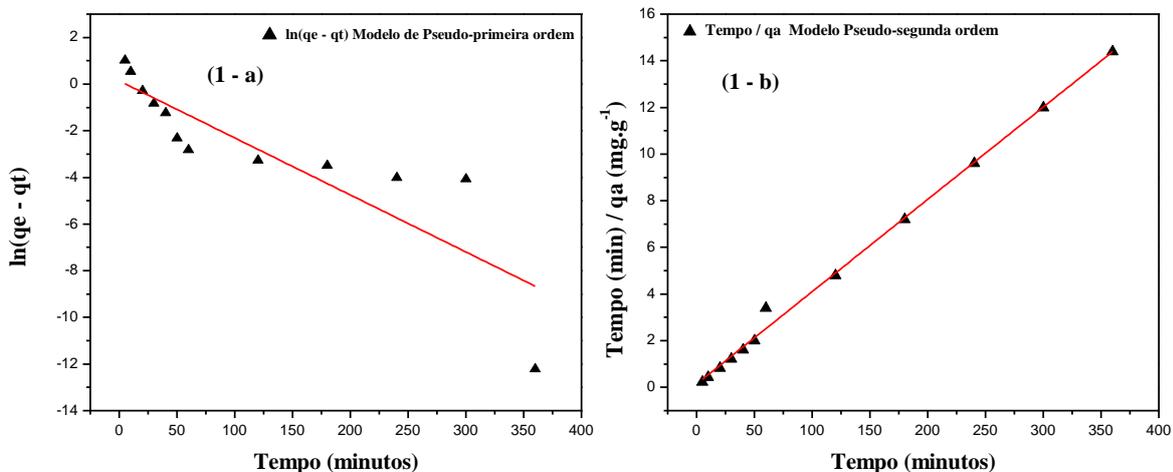
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Cinética de adsorção para o corante violeta cristal e modelagem matemática

Com o intuito de conhecer algumas características sobre a cinética de adsorção do corante na argila, todos os dados experimentais obtidos no estudo cinético foram aplicados a dois modelos: pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem. Para a validação quantitativa, é necessário que os coeficientes de correlação sejam comparados. Pode-se verificar esse coeficiente a partir dos ajustes lineares de cada equação referente ao modelo cinético aplicado.

Considerando o mecanismo de adsorção, os modelos cinéticos foram ajustados aos dados experimentais, para o sistema, solução do corante violeta cristal e argila de Montes altos através da linearização das equações diferenciais que regem os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem obtendo-se as Equações 1 e 2. Pode-se observar na Figura 1 que foram construídos os gráficos de $\ln(q_e - q_t)$ vs t para o modelo de pseudo-primeira ordem e t/q_t vs t para o modelo de pseudo-segunda ordem respectivamente.

Figura 1 – Modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem (1 – a), e pseudo-segunda ordem (1 – b) ajustados a cinética de adsorção do corante violeta cristal em argila de Montes altos.



Analisando a Figura 1, percebe-se que a figura (1 – a) para o modelo de pseudo-primeira ordem, os dados cinéticos não se ajustaram bem. Já para a Figura (1 – b), o modelo cinético de pseudo-segunda ordem teve melhor ajuste. A Tabela 1 traz os dados obtidos a partir dos ajustes lineares para os modelos cinéticos apresentados.

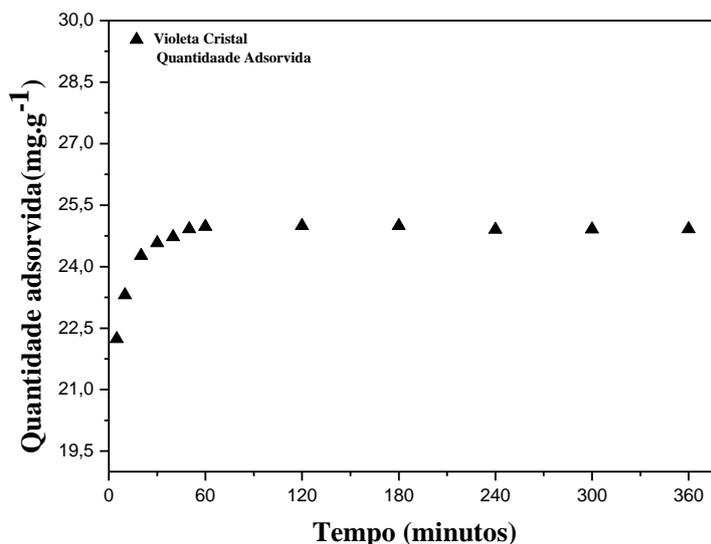
Tabela 1 – Dados dos ajustes lineares a partir dos gráficos para os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem para o corante violeta cristal

Concentração da solução (mg.g ⁻¹)	Modelos cinéticos	q _e (mg.g ⁻¹)	k	R ²
100	Pseudo-primeira ordem	0,97	0,05600 (min ⁻¹)	0,735
	Pseudo-segunda ordem	25,31	0,00156 (g.mg ⁻¹ min ⁻¹)	0,996

A partir da análise dos dados na Tabela 1, percebe-se que o modelo de pseudo-segunda ordem se ajustou melhor aos dados, já que seu coeficiente de ajuste (R^2) foi de 0,996, diferente do modelo de pseudo-primeira ordem, onde o (R^2) foi de 0,735. Com os coeficientes angular e linear da reta obtida pelo modelo de pseudo-segunda ordem linearizado, foi possível calcular a capacidade de adsorção teórica q_e que foi de 25,31 (mg.g^{-1}). Comparando a capacidade de adsorção no equilíbrio teórica com a experimental que foi de aproximadamente 25,01 (mg.g^{-1}), percebe-se que o modelo descreve bem a cinética de adsorção do sistema solução do corante (VC) e argila de Montes Altos.

A Figura 2 traz a cinética de adsorção do sistema VC e argila de montes altos. Observa-se que o tempo de equilíbrio nestas condições foi de aproximadamente 60 min para o (VC). As quantidades adsorvidas aumentaram com o acréscimo do tempo de contato favorecendo a difusão do corante no meio até atingir o equilíbrio elevando a eficiência de adsorção das espécies em função da energia térmica do meio (Souza, 2009).

Figura 2 – Cinética de adsorção do corante violeta cristal pela argila de Montes altos.



Ainda com base na Figura 2 em que o tempo de equilíbrio foi estimado em 60 minutos, percebe-se que a capacidade de adsorção foi diminuindo gradativamente até que depois de algum tempo o material já não adsorvia mais nada mesmo que o tempo passasse de 360 mim. Isso se deu devido à superfície do adsorvente está praticamente preenchida pelo corante e assim os sítios ativos do adsorvente já não interagem mais com o corante.

4. CONCLUSÃO

Analisando os resultados obtidos a partir do estudo cinético do corante violeta cristal utilizando a argila de Montes Altos, podemos concluir que o modelo cinético de pseudo-segunda ordem se ajustou bem aos dados. A cinética de adsorção nos deu o tempo de equilíbrio do adsorvente, sendo que após esse tempo, (60 mim), o material não adsorve mais nada, sendo assim aproximado ao modelo cinético de pseudo-segunda ordem.

Ainda em relação a adsorção, a argila maranhense de Montes Altos se mostrou como um bom adsorvente na remoção de corantes catiônicos com uma quantidade adsorvida (q) de 25,31 ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$), quando comparada a adsorventes padrão como o carvão ativado onde (Araki, 2013) encontrou um (q) de aproximadamente 18 ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) em carvão ativado de bagaço de cana-de-açúcar, apesar da quantidade adsorvida não ter variado muito, e o equilíbrio tenha sido atingido em aproximadamente 1 hora para a argila maranhense.

Portanto, os objetivos desse estudo foram satisfeitos, já que as argilas são abundantes em todo o planeta terra, de baixo custo e se mostram como poderosos adsorventes no tratamento de efluentes provenientes da indústria têxtil e alimentícia.

5. REFERÊNCIAS

- ATADASHI, I. M. Refining technologies for the purification of crude biodiesel. *Applied Energy*. v. 88, p. 4239–4251, 2011.
- ARAKI, P. H. H. Adsorção de corante azul reativo 222 em carvão ativado produzido a partir do bagaço da cana-de-açúcar. Trabalho de conclusão de curso – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Apucarana, 2013.
- DABROWSKI, A. Adsorption - from theory to practice. *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 93, n. 1-3, p. 135-224, 2001.
- HO, Y. S, WASE, D. A. J., FORSTER, C. F. Kinetic studies of competitive heavy metal adsorption by sphagnum moss peat. *Environmental Technology*. 17, 71-77, 1996.
- LAGERGREN, S. On the theory of so-called adsorption dissolved substances. *Handlingar Band*. 24, 1-39, 1898.
- LOPES, T. J. Adsorption of anthocyanins using clay–polyethylene nanocomposite particles. *Applied Clay Science*, v. 87, n. 0, p. 298-302, 2014.
- MONASH, P.;PUGAZHENTHI, G. Adsorption of crystal violet dye from aqueous solution using mesoporous materials synthesized at room temperature. *Adsorption*, v. 15, p. 390-405, 2009.
- MITTAL, A., MITTAL, J., MALVIYA, A., KAUR, D., GUPTA, V. K. Adsorption of hazardous dye crystal violet from wastewater by waste materials. *Journal of Colloid and Interface Science*. 343, 463-473, 2010.
- SOUZA, J. L. Mesocarpo do coco verde (*Cocos nucifera*) como adsorvente para corantes: turquesa remazol e azul remazol. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Maranhão ,São Luis , 2009.