

CINÉTICA DE ADSORÇÃO DE AZUL DE METILENO POR MOLIBDATO DE ESTRÔNCIO

L. Y. K. S. UCHÔA¹, V. D. S. FREITAS¹, M. F. T. MENEZES¹, A. L. LOPES -
MORIYAMA¹ e C. P. DE SOUZA¹

¹ Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Departamento de Engenharia Química
laurenyo@gmail.com.br

RESUMO – Com o crescimento industrial e, conseqüentemente, o aumento da preocupação com o descarte e tratamento adequado de resíduos, o estudo de novos materiais e técnicas vem, como necessidade, para realizar o tratamento de efluentes de maneira cada vez mais eficaz e com custos reduzidos. Com o objetivo de estudar a cinética de adsorção, foram feitos ensaios de adsorção do azul de metileno por molibdato de estrôncio dopado com cobre no sítio A de sua estrutura ($AMoO_4$, A=0,8 estrôncio + 0,2 cobre) utilizando soluções de corante em duas concentrações (40 e 50 ppm). Pôde-se observar que a mudança da concentração das soluções não causa mudança significativa na quantidade de corante removida, que o material em análise realiza pouca adsorção nas duas condições e que a cinética de adsorção do material é descrita pelo modelo de difusão intrapartícula.

1. INTRODUÇÃO

A crescente industrialização mundial trouxe consigo um aumento na quantidade de resíduos gerados, muitas vezes descartados de maneira incorreta no meio ambiente. Os avanços tecnológicos, o aumento da atenção voltada à conservação ambiental e uma crescente fiscalização levam à busca de novos materiais e métodos para o tratamento dos efluentes (Silva, 2016). O setor têxtil é extremamente afetado por essa realidade, uma vez que, segundo Santos e Fernandes (2012), em todas as fases da produção têxtil é possível verificar a quantidade de resíduos gerados e de impactos que isso causa ao meio ambiente.

Um dos principais impactos ambientais causados pela indústria têxtil é relacionado com a fase de tingimento dos tecidos. Sabe-se que a água é um elemento essencial para a realização dessa parte do processo e a utilização de substância, como os corantes, causa modificações na qualidade da água (Santos, 1997). Processos adsortivos estão sendo cada vez mais utilizados para o tratamento desse tipo de efluentes, uma vez que, por acontecer de maneira espontânea, é uma alternativa barata para tal utilização.

A adsorção pode ser definida, de maneira simplificada, como o processo em que moléculas presentes em um fluido, que pode ser líquido ou gasoso, concentram-se sobre uma superfície sólida. O processo está intimamente ligado à tensão superficial das soluções, uma vez que, a adsorção ocorre quando existe uma superfície de contato entre um sólido e um líquido ou gás.

Dessa forma, como a adsorção é um fenômeno, em sua maioria, de superfície, é necessário que, para ser classificado como um adsorvente com alta capacidade adsorviva, o material tenha alta área superficial específica, ou seja, possua estrutura porosa. (Filho, 2012)

O material estudado é classificado como um molibdato, classe de compostos inorgânicos de interesse no estudo de novas tecnologias. Estudos indicam que essa classe de compostos possui propriedades ópticas e fotocatalíticas, além da fotoluminescência. A dopagem de materiais é uma importante estratégia para melhorar ou potencializar as propriedades de um catalisador (Dutra, 2016), podendo melhorar a eficiência de um molibdato em uma de suas utilizações. O composto em estudo é o molibdato de estrôncio, que pertence à família das scheelitas, por cristalizar em uma estrutura tetragonal (Silva, 2016), dopado com cobre no sítio A de sua estrutura ($AMoO_4$, A= 0,8 estrôncio + 0,2 cobre).

Ao longo do trabalho, estudou-se a capacidade adsorviva desse material com corante azul de metileno, já que é amplamente utilizado para o tingimento de materiais como algodão, papel, couro e fibras sintéticas (Dutra, 2016). Diante do atual cenário industrial e da necessidade de cuidado com o meio ambiente, este trabalho tem como intuito analisar a capacidade desse material em adsorver o contaminante da indústria têxtil já citado.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Materiais

Molibdato de estrôncio ($SrMoO_4$) foi produzido através da rota de complexação EDTA-Citrato, dopado em 20% por cobre. Em um procedimento comum, esse material passa pela pré-calcinação, calcinação, lavagem e secagem. Esses processos consistiram em, respectivamente, tratamento térmico do sólido à 230°C, procedimento similar à 650°C, lavagem com água controlando pH e condutividade, e secagem em estufa à 80°C. O pó assim produzido foi caracterizado por difração de raios-X no equipamento de marca Bruker e modelo D8 Advance.

2.2. Estudo da cinética de adsorção

Os ensaios de adsorção foram realizados em um recipiente de vidro com agitação constante, e conectado a um banho termostático que manteve a temperatura entorno de 31°C. Devido às propriedades fotocatalíticas do material, o recipiente permaneceu no interior de uma caixa de madeira forrada com papel alumínio, sem contato com a luz ambiente.

Dentro do recipiente de vidro colocou-se 500 mL de solução de 50 ppm de azul de metileno. Utilizou-se a massa de 65 mg do catalisador para cada ensaio. Com o início dos ensaios, amostras de 6 mL da solução foram retiradas a cada 10 minutos e tiveram sua temperatura medida. Após 100 minutos o experimento foi encerrado e as amostras foram diluídas para serem analisadas em espectrofotômetro de marca VARIAN e modelo Cary 50 Conc. A partir destas medidas, obtiveram-se valores da concentração da solução de azul de metileno em função do tempo. O procedimento foi repetido para 500 mL de solução de 40 ppm, estabelecendo uma nova condição de concentração do corante.

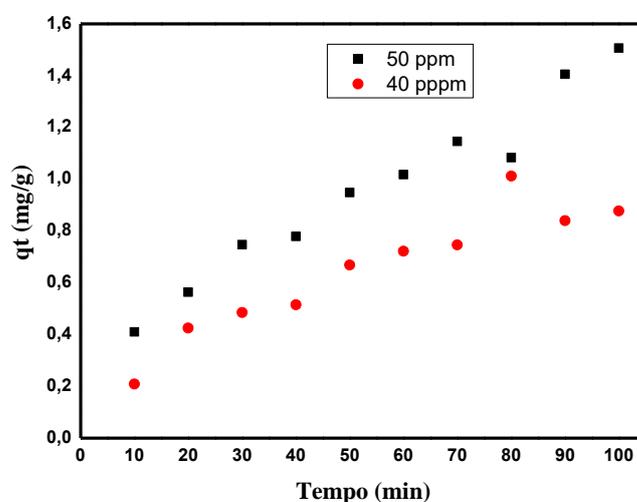
3. RESULTADOS

Para avaliar o desempenho do material durante o processo de adsorção os valores de absorbância fornecidos pelo espectrofotômetro foram convertidos para concentração de azul de metileno, através da curva de calibração, utilizando a Equação 1:

$$qt = \frac{(c_o - c_t)V}{W} \quad (1)$$

Na qual, qt é a quantidade de corante adsorvido no tempo t , c_o é a concentração inicial, c_t é a concentração no tempo, W é a massa de adsorvente e V é o volume da solução. Os valores obtidos foram plotados em um gráfico em função do tempo. A Figura 1 ilustra essa análise para as soluções de 50 e 40 ppm.

Figura 1 – Adsorção do molibdato de estrôncio dopado com cobre 20% em diferentes concentrações do corante.



A partir das concentrações obtidas através da Equação 1, foi possível calcular a porcentagem de remoção do corante para cada uma das condições analisadas, sendo obtidos os valores de 18,9536% e 15,0872% para as concentrações iniciais de corante de 50 ppm e 40 ppm, respectivamente. Sendo assim, além de ter havido pouca remoção de azul de metileno nas duas condições, é observado que não há diferença significativa na remoção ao ser realizada a mudança na concentração inicial da solução de corante.

A quantidade de corante adsorvida no equilíbrio (qe) pôde então ser determinada através da análise das curvas obtidas. A partir destes dados, o estudo cinético foi iniciado com a aplicação de três modelos principais, nos dados obtidos, na tentativa de obter o mais adequado a esse processo de adsorção.

Utilizando a Equação 2, o primeiro modelo analisado foi o de pseudo-primeira ordem.

$$\log(qe - qt) = \log(qe) - \frac{k \cdot t}{2,303} \quad (2)$$

O segundo modelo analisado foi o de pseudo-segunda ordem, utilizando a Equação 3.

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{k \cdot qe^2} + \frac{t}{qe} \quad (3)$$

O terceiro modelo analisado foi o de difusão intrapartícula, utilizando a Equação 4.

$$q = k\sqrt{t} \quad (4)$$

Nos quais, para todos os modelos apresentados, q é quantidade de corante adsorvido por massa de adsorvente, k é a constante de velocidade, referente à taxa de adsorção, qe é a quantidade de corante adsorvida no equilíbrio e t , o tempo em minutos. Os resultados obtidos para o ajuste dos diferentes modelos estão apresentados nas Figuras 2, 3 e 4 respectivamente para o modelo de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula.

Figura 2 – Aplicação do modelo de pseudo-primeira ordem.

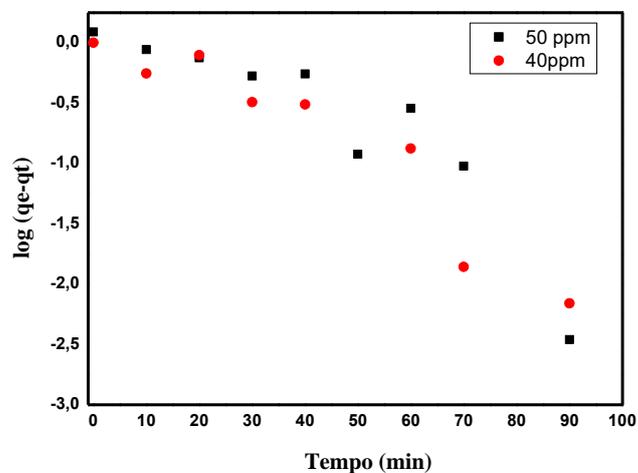


Figura 3 – Aplicação do modelo de pseudo-segunda ordem.

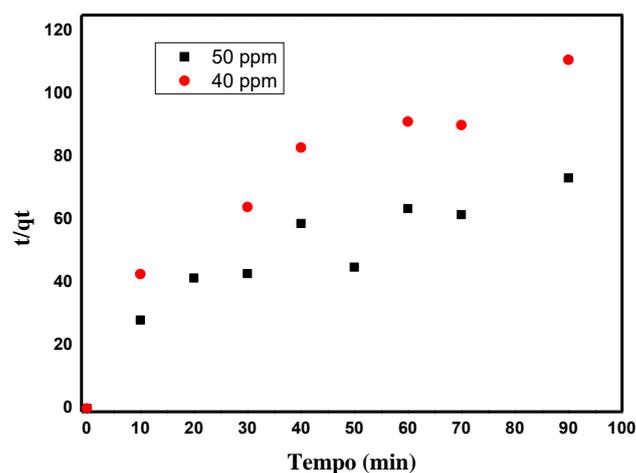
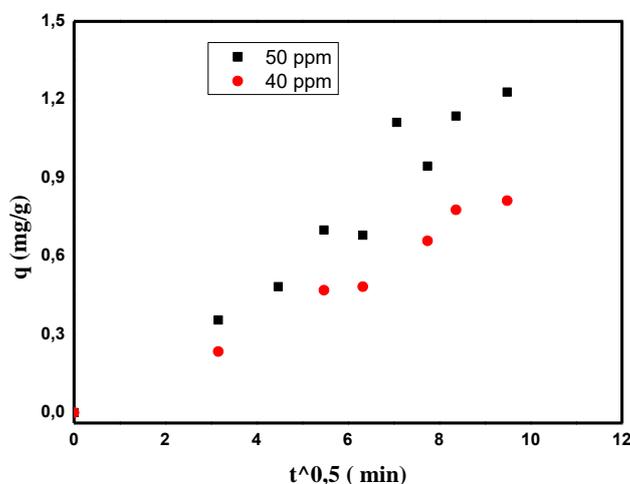


Figura 4 – Aplicação do modelo de difusão intrapartícula.



O parâmetro cinético (constante de velocidade, k) estimado por meio do ajuste dos modelos, assim como o R² da estimativa são mostrados na Tabela 1.

Tabela 1 – Valores de k e R² encontrados para todos os modelos.

Soluções	Pseudo-primeira ordem		Pseudo-segunda ordem		Difusão intrapartícula	
	k	R ²	k	R ²	k	R ²
50 ppm	0,0548	0,7890	0,0692	0,8644	0,1365	0,9463
40 ppm	0,0514	0,8115	0,0362	0,8059	0,9853	0,9853

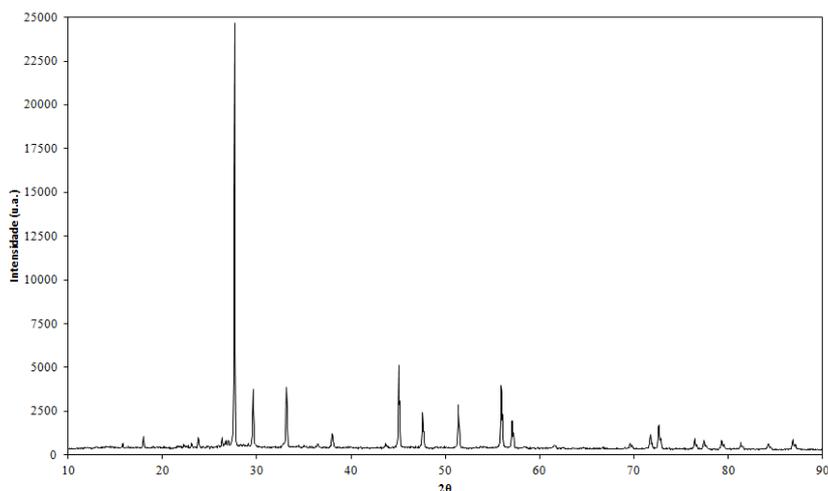
De acordo com os valores de R² expostos na Tabela 1 e a análise dos gráficos das Figuras 2, 3 e 4, o modelo de difusão intrapartícula se adequa melhor aos dados experimentais obtidos. Portanto, a partir da análise dos resultados obtidos e, segundo o modelo que melhor se aplica ao caso em estudo, as Equações 5 e 6 representam a cinética de adsorção do azul de metileno pelo molibdato de estrôncio dopado com 20 % de cobre para as soluções a 50 e 40 ppm, respectivamente.

$$q = 0.1365\sqrt{t} \quad (5)$$

$$q = 0.9853\sqrt{t} \quad (6)$$

O difratograma de raios-x apresentado na Figura 5 permitem afirmar que todos os picos de difração foram indexados de acordo com a ficha JCPDS 01-085-0586, típica de SrMoO₄ com estrutura tetragonal do tipo scheelita e grupo espacial I41/a. Desta forma, a presença do cobre não causou distorções na rede cristalina do SrMoO₄.

Figura 5 – Difratoograma de raios-x.



4. CONCLUSÃO

A análise comparativa entre as porcentagens de remoção de corante mostra que, além do material realizar pouca adsorção do corante nas duas concentrações, a mudança da concentração de corante de 50 ppm para 40 ppm não provoca alterações significativas na quantidade de azul de metileno adsorvido. Dentre modelos apresentados, considerando a natureza do processo experimental, o que melhor se adequa a ambas as condições de adsorção é o modelo de difusão intrapartícula, este apresentou os melhores valores de R^2 .

5. REFERÊNCIAS

- DUTRA, F. B. Síntese e caracterização do molibdato de estrôncio dopado com cobre, cobalto e zinco para fins fotocatalíticos. Disponível em: <http://monografias.ufrn.br/jspui/handle/123456789/2288>. Acesso em: 27 de março de 2017.
- FILHO, G. M. R. Adsorção do corante amarelo reativo BF-4G 200% por argila esmectita, Curso de Engenharia Química na UFRN. Disponível em: https://repositorio.ufrn.br/jspui/bitstream/123456789/15835/1/GeraldoMRF_TESE.pdf. Acesso em: 27 de março de 2017.
- SANTOS, A. P. L. e FERNANDES, D. S. Análise do impacto ambiental gerados no ciclo de vida de um tecido de malha. *Iberoamerican journal of industrial engineering* – Florianópolis, SC, Brasil, v. 4, n. 7, p. 1-17, 2012.
- SANTOS, S. Impacto ambiental causado pela indústria têxtil. Disponível em: http://www.abepro.org.br/biblioteca/ENECEP1997_T6410.PDF. Acesso em: 27 de março de 2017.
- SILVA, M. M. S. Síntese e caracterização do molibdato de estrôncio obtido a partir do Método de Complexação Combinado EDTA/Citrato para degradação fotocatalítica de corante na indústria têxtil. Disponível em: <https://repositorio.ufrn.br/jspui/handle/123456789/21877>. Acesso em: 27 de março de 2017.