

Anais do XIV Seminário de Iniciação Científica da Universidade Estadual de Feira de Santana, UEFS, Feira de Santana, 18 a 22 de outubro de 2010

TESTE DE MATERIAL ADSORVENTE PARA CORANTES ÁCIDOS: ALARANJADO DE METILA

Larissa da Cunha Ramalho¹; Suzana Modesto Oliveira Brito²

1. Bolsista PIBIC/CNPQ, Acadêmica de Ciências Farmacêuticas, Universidade Estadual de Feira de Santana, e-mail: lary_ramalho@hotmail.com
2. Orientador, Departamento de Exatas, Universidade Estadual de Feira de Santana, e-mail: smobrito@uefs.br

PALAVRAS-CHAVE: adsorção, alaranjado de metila, hidrotalcita

INTRODUÇÃO

Diversas indústrias (de alimentos, farmacêuticas e têxteis) usam corantes em seus processos e grande parte desses corantes é resistente a tratamentos de purificação, tornando-se poluentes aquáticos em potencial (BRITO, 2009). A cor impede que a luz penetre na água, comprometendo assim a atividade fotossintética da flora aquática, reduzindo a disponibilidade de oxigênio para os organismos, provocando a morte desses por asfixia.

Nessa conjuntura, vêm sendo estudados mecanismos de purificação de efluentes que permitam o reuso de água. Contudo, os processos de remoção de corantes ainda não são economicamente viáveis (BAILEY, 1999). A adsorção é um processo de separação que vem sendo muito utilizado para o tratamento de efluentes devido a sua capacidade de remover diversos tipos de substâncias. No entanto, esse processo ainda é de alto custo, tornando o seu uso para purificação de água pouco disseminado. Neste âmbito, a presente pesquisa testou a hidrotalcita (HTC) para sua possível utilização no tratamento de efluentes coloridos, visando melhorar o acesso das indústrias aos processos de tratamento de resíduos, já que a diminuição dos custos leva a uma ampliação no uso dos processos adsorptivos. Como os efluentes contendo corantes ácidos são de tratamento mais difícil (ROBINSON, 2001; HAO, 2000), escolheu-se um corante ácido, o alaranjado de metila (MO), para simular um efluente poluído.

A hidrotalcita pode ser considerada um adsorvente de baixo custo já que é facilmente obtida a partir de nitrato de magnésio e nitrato de alumínio, materiais de fácil aquisição e custo baixo.

METODOLOGIA

Foram preparadas soluções aquosas do corante em concentrações entre 100 e 1000mg/L, as quais foram usadas para realizar os estudos cinéticos. A fim de analisar a viabilidade da adsorção, foram retirados 10mL de cada uma das soluções, que foram colocados em contato com 0,1g do adsorvente sob agitação por tempos determinados (1, 2, 4, 6 e 24 horas) à temperatura ambiente. Para realização dos estudos termodinâmicos, as amostras foram colocadas em contato com o adsorvente durante 4h nas temperaturas de 40, 50 e 60°C. Após a agitação, a absorbância das soluções foi medida em um espectrofotômetro a 462 nm e as concentrações finais das soluções foram calculadas. O tempo máximo de contato (equilíbrio) foi estabelecido durante os testes cinéticos e para as isotermas foi tomado o tempo de 240 minutos.

O procedimento empregado para investigar variações no pH foi o mesmo realizado por Al-Degs *et al* (2000). Colocou-se 0,1 g da HTC em agitação com água deionizada durante 3 horas e este pH foi medido em um potenciômetro MARTE MB-10 com eletrodo de vidro.

Os estudos de acidez superficial também foram realizados de acordo com Al-Degs *et al* (2000). Para esse procedimento, colocou-se 0,1g da HTC em agitação com 10mL de solução hidróxido de sódio 0,01 mol L⁻¹ durante 3h à temperatura ambiente e, após agitação, a

solução foi titulada com HCl 0,01 mol L⁻¹. A basicidade superficial foi determinada de modo semelhante.

O ponto de carga zero (PZC) da HTC foi determinado através do método de adição de sólido, como descrito por Vieira *et al* (2009). Desta forma, 11 recipientes contendo soluções de pH na faixa de 2-12 (pH inicial) e 0,10g da HTC foram colocadas em agitação durante 24h à temperatura ambiente e o pH final foi medido. O ponto onde não ocorreu variação de pH ($\Delta\text{pH} = 0$) foi tomado como pH do ponto de carga zero (pH_{PZC}) e indica que as cargas na superfície estão neutralizadas (não ocorre predomínio de cargas positivas nem negativas).

As isotermas foram estudadas segundo os modelos de Langmuir e Freundlich que são os mais adequados para sistemas sólido – líquido (BRITO,2010), e o estudo cinético do sistema foi realizado através dos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, que são os modelos mais utilizados para esse tipo de sistema (HO, 2001).

ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

O pH da suspensão aquosa da HTC após 3 horas de agitação aumentou de 6,63 (água deionizada) para 7,36, indicando que ânions hidroxila da estrutura da HTC estão sendo lixiviados para a solução. Contudo, não foi possível determinar a quantidade de íons OH⁻ adsorvida pela superfície, pois ocorreu dessorção dos íons da estrutura durante o processo. A quantidade de sítios ácidos na superfície foi determinada pelo método de titulação e os resultados correspondem a $5,65 \times 10^{-4}$ mmol H⁺/g. O valor baixo já era esperado, visto que a superfície da hidrotalcita é básica.



Figura 1. Ponto de carga zero (PZC) do HTC

Como mostrado na Figura 1, o ponto de carga zero da HTC foi determinado como sendo 8,2. Portanto, em $\text{pH} > 8,2$, a superfície da HTC é carregada negativamente e a adsorção de íons positivos é favorável, enquanto que em $\text{pH} < 8,2$ a superfície da HTC torna-se positivamente carregada favorecendo a adsorção de espécies negativas. Desse modo, os experimentos de adsorção foram feitos em $\text{pH} < 8,2$ para garantir o máximo de adsorção da parte negativa da molécula de alaranjado de metila (responsável pela cor) sobre a superfície da HTC.

O efeito da temperatura na adsorção do alaranjado de metila sobre a HTC foi estudado na faixa de 313-333 K (40-60°C). Observou-se que a quantidade de corante adsorvido aumenta com o aumento da temperatura, como esperado para um processo de adsorção endotérmica. O conjunto de parâmetros termodinâmicos (entalpia [ΔH^0], entropia [ΔS^0], energia livre de Gibbs [ΔG^0] e constante de equilíbrio [Kc]) foram determinados para o alaranjado de metila usando as seguintes equações (BRITO, 2010):

$$\log Kc = - \frac{\Delta H^0}{2,303 RT} + \frac{\Delta S^0}{2,303 R} \quad (1)$$

$$\Delta G^0 = -RT \ln(Kc) \quad (2)$$

$$Kc = \frac{C_{ads}}{C_e} \quad (3)$$

Os valores dos parâmetros termodinâmicos da adsorção do MO para a hidrotalcita são apresentados na Tabela 1. O valor de entalpia positivo indica um processo endotérmico coerente com a adsorção química da parte negativa da molécula de corante sobre sítios positivos na superfície. A diminuição de entropia já era esperada devido ao aumento da organização molecular com a adsorção. Os valores altos de energia livre confirmam a suposição de adsorção química formulada com os resultados de entalpia.

Tabela 1. Propriedades termodinâmicas de adsorção do MO na HTC.

T (K)	Kc	ΔG^0 (KJ mol ⁻¹)	ΔH^0 (KJ mol ⁻¹)	ΔS^0 (J/K mol)	R ²
303	17,4607	-7205,04	46234,60	-129,6817	0,9372
313	8,3339	-5518,00			
323	3,9820	-3710,87			
333	3,6020	-3548,09			

A adsorção do alaranjado de metila foi estudada em função do tempo de contato para determinar o tempo máximo requerido para adsorção. O gráfico para MO, onde é plotado a quantidade adsorvida (Q_e) em função do tempo (t), é mostrado na Figura 2, para concentrações iniciais diferentes.

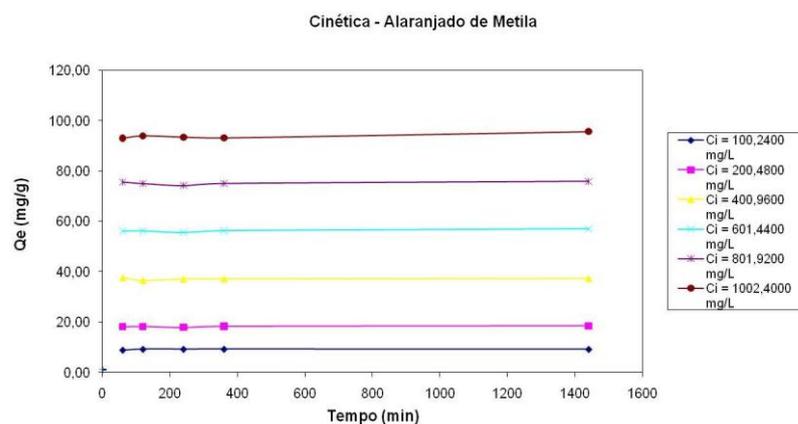


Figura 2. Efeito do tempo de contato na absorção do MO sobre a HTC em concentrações iniciais diferentes e à temperatura ambiente.

Os resultados mostram que a quantidade de corante adsorvido num tempo t , Q_e , aumenta com o aumento da concentração inicial de MO e que a adsorção atinge o equilíbrio em cerca de 240 minutos (4 horas).

A cinética de adsorção do alaranjado de metila sobre a HTC foi investigada utilizando-se o modelo de pseudo – primeira ordem. No entanto, foi encontrado um coeficiente de correlação aproximado de 0,3048, sugerindo que os dados não correspondem a uma cinética de adsorção de pseudo-primeira ordem. Nesse sentido, os dados foram tratados através da equação de pseudo-segunda ordem, que apresentou um coeficiente de correlação de 1, ficando constatado que este modelo descreve melhor os resultados. O gráfico obtido a partir da equação de pseudo-segunda ordem é mostrado na Figura 3. Neste trabalho foi usada a forma linearizada proposta por Ho *et al* (2001), dada por:

$$\frac{t}{Q_e} = \frac{1}{k_2} + \frac{1}{k_2 C_0} t \quad (4)$$

$$Q_t = K_2 Q_e t^2$$

onde, Q_e e Q_t (MG.g^{-1}) são as quantidades adsorvidas no equilíbrio (tempo máximo de adsorção) e no tempo t (min), respectivamente e K_2 é a taxa constante de pseudo-segunda ordem ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$).

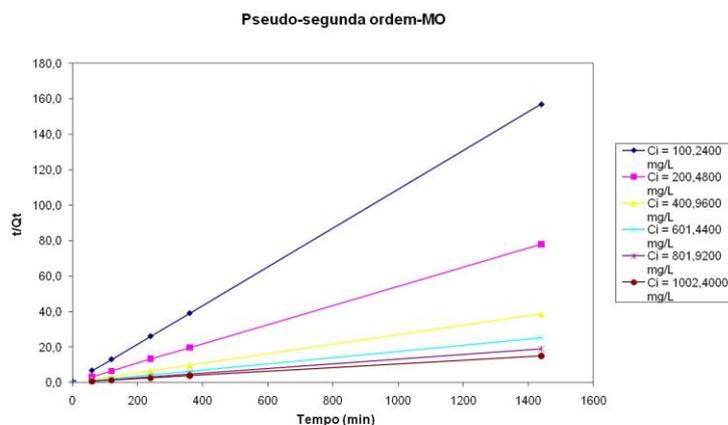


Figura 3. Cinética de adsorção de pseudo-segunda ordem para o MO

CONCLUSÃO

Os resultados indicam que: no pH do PZC ($\text{pH} = 8,2$) a remoção do corante em solução pela HTC pode ser governada pelas limitações de difusão que afetam os parâmetros cinéticos e que a adsorção do alaranjado de metila sobre a HTC é favorável em pH menor que 8,2; os estudos termodinâmicos mostram que a adsorção do MO é um processo espontâneo e endotérmico, ocorrendo diminuição de entropia, indicando uma adsorção química (mas não descarta a existência de adsorção física que é o processo mais universal de adsorção); os estudos cinéticos mostraram que a adsorção para o alaranjado de metila na HTC seguiu o modelo de cinética de pseudo-segunda ordem; os dados de equilíbrio se ajustaram bem à equação de Freundlich e a adsorção máxima foi de 95,7 mg de corante por grama de hidrotalcita, sugerindo que a mesma é um bom adsorvente para corantes ácidos. A quantidade adsorvida indica que a capacidade de remoção de corantes da hidrotalcita fica em torno de 94%, o que é comparável a adsorventes convencionais como o carvão ativado e as zeolitas (HAO, 2000). Desse modo, os resultados indicam que a hidrotalcita pode ser utilizada na purificação de água contaminada com substâncias coloridas de natureza ácida.

REFERÊNCIAS

- [1] BRITO, S. M. O. Adsorventes de baixo custo para tratamento de efluentes coloridos. 2009. Monografia para progressão na carreira – Departamento de Exatas, Universidade Estadual de Feira de Santana, Feira de Santana.
- [2] BAILEY, S.E; OLIN, T.J.; BRICKA, M.; ADRIAN, D.D. A review of potentially low cost sorbents for heavy metals. *Water Res*, n. 33, p. 2469–2479, 1999.
- [3] ROBINSON, T., et al. Remediation of dyes in extile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresource Technology*, n. 77, p. 247-255, 2001.
- [4] HAO, H.J; KIM, H.; CHIANG, P.C. Decolorization of wastewaters, *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol*, n. 30, p. 449-501, 2000.

Anais do XIV Seminário de Iniciação Científica da Universidade Estadual de Feira de Santana, UEFS, Feira de Santana, 18 a 22 de outubro de 2010

- [5] AL-DEGS, Y.; KHARAISHER, M.A.M.; ALLEN, S.J; AHMAD, M.N. Effect of carbon surface chemistry on the removal of reactive dyes from textile effluent, *Water Res*, n. 34, p. 927-935, 2000.
- [6] VIEIRA, A.P; et al. Kinetics and thermodynamics of textile dye adsorption from aqueous solutions using babassu coconut mesocarp, *J. Hazard. Mater*, n. 166, p. 1272-1278, 2009.
- [7] BRITO, S. M. O., et al. Brazil nut shells as a new biosorbent to remove methylene blue and indigo carmine from aqueous solutions, *J. Hazard. Mater*, n. 174, p. 84-92, 2010.
- [12] HO, Y.S.; CHIANG, C.C. Sorption studies of acid dye by mixed sorbents. *Adsorption* 7, p. 139-147, 2001.