

ADSORÇÃO DE AZUL DE METILENO EM MANGANESE GREENSAND

W. O. Nascimento¹; O. O. Silva¹

1- Coordenação de Tecnologia de Alimentos – Instituto Federal de Alagoas/Campus Satuba
Rua 17 de Agosto, s/n, Zona Rural – CEP: 57120-000 – Satuba- AL – Brasil
Telefone: (82) 3266-1175 – Fax: (82) 3266-1185 – Email: oo-silva@bol.com.br

RESUMO: A adsorção é um dos processos físico-químicos mais efetivos para a remoção de corantes de efluentes têxteis, dependente apenas de fatores físico-químicos, como, por exemplo, área superficial do adsorvente, tamanho da partícula, características estruturais e morfológicas, interação adsorvente/corante, pH, temperatura e tempo de contato. O manganese greensand é um adsorvente bastante usado na remoção de íons ferro de águas ferruginosas e de arsênio. Em ensaios de adsorção sobre azul de metileno constatou-se que seu perfil adsorptivo é bem descrito pela isoterma de Langmuir, comprovando que o zeólito possui uma superfície homogênea e apresentando uma boa capacidade de remoção do corante do seio da solução.

PALAVRAS-CHAVE: adsorção; azul de metileno; manganese greensand.

ABSTRACT: The adsorption of the chemical and physical processes more effective for the removal of coloring textile effluent is purely physico-chemical factors such as, for example, the surface area of the adsorbent particle size, structural and morphological characteristics, interaction adsorbent/dye, pH, temperature and contact time. The manganese greensand is a widely used adsorbent in removing iron ions from water high in iron and arsenic. In adsorption experiments on methylene blue was found that adsorptive profile is well described by the Langmuir isotherm, indicating that the zeolite has a homogeneous surface and showing a good ability to remove the dye from the bulk of the solution.

KEYWORDS: adsorption; methylene blue; manganese greensand.

1. INTRODUÇÃO

As indústrias têxteis, na maioria dos casos usam corantes e pigmentos sintéticos para tingir seus produtos. Estima-se que sejam produzidas anualmente no mundo, cerca de 100 toneladas de corantes artificiais. Devido às baixas taxas de fixação ao longo do processo, uma parcela destes corantes é descartada nos efluentes industriais. A remoção dos mesmos das águas residuárias é importante, uma vez que são considerados altamente tóxicos para a vida aquática, afetando processos simbióticos, reduzindo a capacidade de oxigenação da água, dificultando a passagem de luz solar, resultando em uma diminuindo da atividade fotossintética (CEGARRA, 2000). Os efluentes contendo corantes são difíceis de tratar, uma vez que estes são moléculas recalcitrantes,

resistentes à digestão aeróbia e estáveis a agentes oxidantes (DOTTO, et al., 2011).

A adsorção é um processo físico-químico no qual certos componentes de uma fase (gás ou líquido) são transferidos (adsorvidos) para a superfície de um sólido (adsorvente), a substância adsorvida é o adsorvato. A retenção de adsorvatos pode ocorrer via dois tipos de mecanismos: adsorção física (fisissorção) e/ou química (quimissorção). A adsorção física ocorre quando forças intermoleculares de atração entre as moléculas da fase fluida e da superfície sólida são maiores do que as forças atrativas entre as moléculas do próprio fluido. A adsorção química, na maioria das vezes é precedida da fisissorção, e são formadas ligações químicas entre as moléculas de adsorvente e adsorvato que envolve transferências de elétrons de forma irreversível,



processo favorecido pelo aumento de temperatura (RABOCKAI, 1979; SHINZATO, 2007).

A adsorção é um dos processos físicos mais efetivos para a remoção de corantes de efluentes têxteis, não ocorrendo formação de intermediários e sendo dependente apenas de fatores físico-químicos, como as propriedades físicas, no caso área superficial do adsorvente, tamanho da partícula, características estruturais e morfológicas, interação adsorvente/corante, pH, temperatura e tempo de contato. Entre os diversos adsorventes conhecidos, o carvão ativado é o mais comum, porém sua capacidade de remoção de cor depende da classe de corante usada e sua vida útil é limitada pela baixa capacidade de regeneração, além de gerar problema de descarte (KUNZ et al., 2002).

O manganese greensand é um eficiente agente adsorvivo na remoção de Fe^{2+} , Mn^{2+} e H_2S de águas ferruginosas, bastante usado em filtro de pressão nos Estados Unidos e Canadá. Esse adsorvente é a base de glauconita impregnado com óxido de manganês, sua regeneração é feita por retrolavagens com água e solução de KMnO_4 (HANSON, et al., 1999). No entanto, esse agente adsorvente não foi testado efetivamente em escala de bancada e/ou piloto na remoção de corantes de efluentes têxteis.

A primeira etapa no projeto de um sistema de adsorção requer a escolha do adsorvente, cuja análise é realizada a partir dos dados experimentais de equilíbrio ou de modelos de isotermas para o sistema de interesse. As isotermas derivadas teórica ou empírica podem ser representadas por equações simples que relacionam diretamente o volume adsorvido em função da pressão e/ou concentração de adsorvato e as mais usadas em estudos de adsorção são as de Langmuir, Freundlich, Brunauer, Emmett, Teller (B.E.T.), Tóth, Redlich-Peterson, Radke Prausnitz, Sips, entre outras (MELO, 2007).

Logo, o objetivo do presente trabalho foi obter o perfil adsorvivo de manganese greensand, usando azul de metileno como adsorvato e as isotermas de Langmuir e Freundlich, como modelos preestabelecidos.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

O adsorvente usado no experimento foi manganese greensand comercial, indicado para

remoção de ferro de águas, suas propriedades físicas são mostradas na Tabela 1. A ativação do adsorvente foi feita imergindo o sólido em uma solução aquosa de KMnO_4 de 4 g L^{-1} e deixando em repouso por 2 horas. Uma solução aquosa de azul de metileno de $12,5 \text{ mg L}^{-1}$ foi usada como adsorvato, preparada de reagente padrão analítico da marca Vetec. A máxima absorvância da solução do corante foi obtida realizando uma varredura espectral variando o comprimento de onda de 450 nm a 725 nm em espectrofotômetro Femto - 700 plus.

Tabela 1. Características físicas de manganese greensand

Característica	Valor
Peso específico (kg m^{-3})	1.462
Gravidade específica	2,4
Tamanho efetivo (mm)	0,30-0,35
Coefficiente de uniformidade	< 1,60

A curva de calibração para determinação do teor de corante nos testes de adsorção foi obtida usando sete amostras de diluição da solução padrão de azul de metileno de 25 mg L^{-1} . A equação relaciona absorvância, variável dependente, com concentração de azul de metileno, variável independente.

Os ensaios de adsorção foram feitos pesando em balança analítica de precisão ($\pm 0,0001 \text{ g}$) amostras de massa compreendida entre $0,0010 \text{ g}$ a $1,0000 \text{ g}$ de adsorvente e transferidos para frascos Erlenmeyer's de 250 mL , em seguida foram vertidos 100 mL de solução de azul de metileno de $12,5 \text{ mg L}^{-1}$, lacrados com filme plástico e postos em agitador orbital a 200 rpm , 72 h a temperatura ambiente. Vencido o tempo de agitação, alíquotas do sobrenadante de cada frasco foram colhidas para determinação da absorvância.

Os modelos de isotermas adotadas no presente trabalho para descreve a interação adsorvente versus adsorvato foi os de Langmuir e de Freundlich. A isoterma de Langmuir é descrita pela equação (1),

$$x = \frac{x_m K_L C}{1 + K_L C} \quad (01)$$



em que: x - é a massa de adsorbato adsorvida por massa de adsorvente (m/m); K_L - é uma constante que representa a energia de adsorção; x_m - representa o número máximo de sítios ativos para adsorção do adsorbato; e C - é a concentração de adsorbato que está em equilíbrio com o adsorvente. A linearização da equação (1) facilita a determinação das constantes de Langmuir (K_L e x_m) e é convertida na equação (2),

$$\frac{1}{x} = \frac{1}{x_m K_L} \cdot \frac{1}{C} + \frac{1}{x_m} \quad (2).$$

Então ao plotar $1/x$ versus $1/C$, uma equação da reta será descrita de coeficiente angular $1/(x_m K_L)$ e coeficiente linear $1/x_m$.

A equação que descreve o modelo de Freundlich é descrita pela equação (3),

$$x = K_F \cdot C^n \quad (3)$$

em que: x - é a massa de adsorbato adsorvida por massa de adsorvente (m/m); K_F - é a uma constante que representa a capacidade de adsorção do adsorvente; e n - constante que representa a heterogeneidade do adsorvente.

A obtenção dos parâmetros da equação de Freundlich é feita pela linearização do modelo, ou seja, aplicando logaritmo e em seguida plotando os valores das variáveis em plano cartesiano.

Os ensaios foram feitos em duplicata e o tratamento matemático dos dados usando o software Microcal (TM) Origin® 6.0.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

No ensaio de varredura espectral o valor de λ para uma absorbância máxima da solução de azul de metileno de $12,5 \text{ mg L}^{-1}$ foi de 660 nm , adotado para dá continuidade aos trabalhos.

A equação (4),

$$Abs = -0,00531 + 3,39893 \cdot C \quad (4)$$

descreve a curva de calibração que converte a absorbância das soluções padrão de azul de metileno (adsorbato) em suas respectivas concentrações.

O coeficiente de determinação dessa equação foi $R^2 = 0,9977$, em que: Abs - é a absorbância da

solução de adsorbato para $\lambda = 660 \text{ nm}$. A curva de calibração apresenta um valor de R^2 que explica 99,8% $\{(R^2 = 0,9977/0,9999) \times 100\}$ da variância máxima explicável.

A Tabela 2 apresenta os dados dos ensaios de adsorção e mostra que: quando foram usadas massas de adsorvente acima de 100 mg a adsorção de azul de metileno foi acima de 80% $\{(AM_{ads}/AM_0) 100\}$.

Tabela 2. Dados de ensaio de adsorção entre manganese greensand e azul de metileno

Mn ^a (mg)	AM ₀ ^b (mg)	AM _{EQ} ^c (mg)	AM _{ADS} ^d (mg)	C(mgL ⁻¹) ^e
10,1	1,25	0,35	0,9	3,5
50,2	1,25	0,23	1,02	2,3
100	1,25	0,20	1,05	2,0
112,5	1,25	0,17	1,08	1,7
300,3	1,25	0,09	1,16	0,9
1000,4	1,25	0,02	1,23	0,2

a - greensand manganese; **b**, **c**, **d** - massas: inicial, de equilíbrio e adsorvida de azul de metileno; **e** - concentração de equilíbrio de azul de metileno no final do ensaio.

A Figura 1 apresenta a isoterma de Langmuir de azul de metileno em manganese greensand.

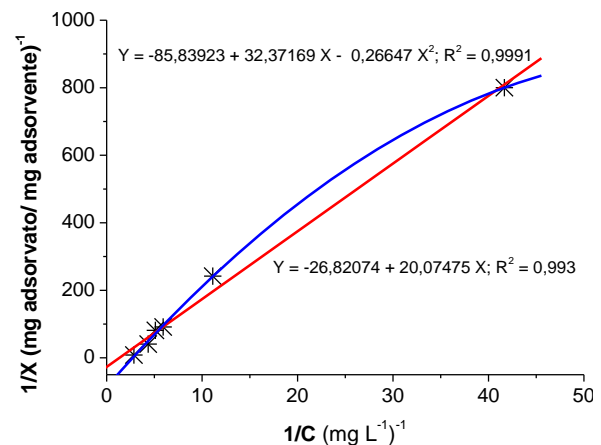


Figura 1. Plote da isoterma de Langmuir para azul de metileno em manganese greensand.



Observa-se na figura, que o coeficiente de determinação (R^2) do ajuste polinomial ($R^2 = 0,9991$) é maior do que o ajuste linear ($R^2 = 0,993$), fornecendo parâmetros do modelo mais precisos. O mesmo fato mostra a Figura 2 para a isoterma de Freundlich.

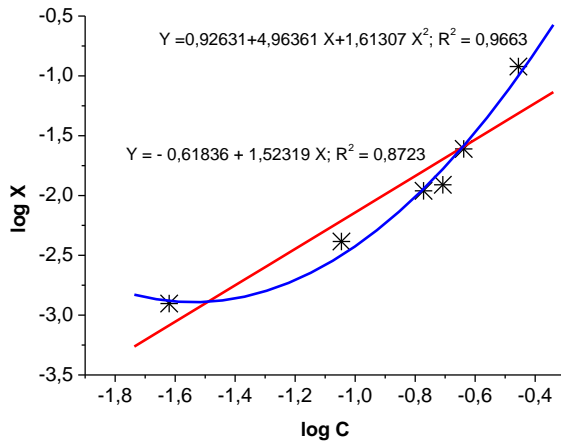


Figura 2: Plote da isoterma de Freundlich para azul de metileno em manganese greensand.

Portanto, a regressão dos dados para um modelo polinomial representa melhor o comportamento dos mesmos, independente da isoterma. Além do mais, o coeficiente de determinação do modelo linear de Langmuir ($R^2 = 0,993$) é maior do que a do modelo de Freundlich ($R^2 = 0,8723$), apresentando uma melhor correlação entre os dados empíricos com o modelo teórico de Langmuir. Portanto, estes resultados são consistentes com o fato de que, o modelo de Langmuir foi desenvolvido para representar a adsorção de adsorvatos em superfícies homogêneas, enquanto o modelo de Freundlich para adsorção em superfícies heterogêneas (LYNAM, 1995). Uma vez que o manganese greensand é um zeólito obtido pelo tratamento químico da glauconita com MnS ou com $MnSO_4$, resultando no $Z[MnOx]$ (HANSON, 1999).

A Tabela 3 apresenta os valores dos parâmetros das isotermas de Langmuir e de Freundlich da adsorção de azul de metileno em manganese greensand.

Tabela 3. Parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich da adsorção de azul de metileno em manganese greensand

	Isoterma			
	Langmuir	Freundlich		
Regressão	x_m	K_L	K_F	n
Linear	0,037	1,34	0,24	1,52
Polinomial	0,011	2,65	0,12	1,61

4. CONCLUSÃO

A capacidade de adsorção do manganese greensand sobre azul de metileno se ajusta bem ao modelo de regressão linear da isoterma de Langmuir. Logo, o manganese greensand apresenta uma superfície homogênea de acordo com o modelo de Langmuir.

O presente trabalho encontra-se em desenvolvimento e a próxima etapa será comparar a capacidade de adsorção do adsorvente em estudo com a do carvão ativado, usando como adsorvato azul de metileno e corantes têxteis.

5. REFERÊNCIAS

CEGARRA, J. Biotecnologia aplicada aos processos de química têxtil. **Rev. Quím. Têxtil**, n. 58, pp. 5-14, 2000.

DOTTO, G. L.; VIEIRA, M. L. G.; GONÇALVES, J. O.; Pinto, L. A. A. Remoção dos corantes azul brilhante, amarelo crepúsculo e amarelo tartrazina de soluções aquosas utilizando carvão ativado, terra ativada, terra diatomácea, quitina e quitosana: estudos de equilíbrio e termodinâmica. **Quím. Nova**, v. 34, n. 7, pp. 1193-1199, 2011.

HANSON, A.; BATES, J.; HEIL, D.; BRISTOL, A. **Arsenic removal from water using manganese greensand: laboratory scale batch and column studies**. 1999, 101 f, New Mexico State University.

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

LYNAM, M. M.; KILDUFF, J. E.; JR. WEBER, W. J. Adsorption of p-nitrophenol from dilute aqueous solution. **J. Chem. Educ.**, v. 72, n. 1, pp. 80-84, 1995.

MELO, C. **Remoção de cor de efluente de tinturaria em leito poroso**. 2007, 83f, Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Engenharia de Processos. Departamento de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, SP, 2007.

RABOCKAI, T. **Físico-Química de Superfícies**. Washington, D.C.: OEA, 128 p., 1979.

SHINZATO, M.C. Remoção de metais pesados em solução por zeólitas naturais: revisão crítica. **Rev. Inst. Geol.**, v. 27-28, n. 1-2, pp. 65-78, 2007.

6. AGRADECIMENTOS

Ao CNPq pelo fornecimento da bolsa (PIBITI - IFAL) de estímulo à pesquisa.