

## **II-156 – DETERMINAÇÃO DE CONSTANTE CINÉTICA DE ADSORÇÃO DO PÓ DE SERRAGEM DE EFLUENTE TÊXTIL**

**Daniel Shuzo Ikeno**

Acadêmico de Engenharia Ambiental da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, campus Campo Mourão.

**Laís de Oliveira Candido**

Acadêmica de Engenharia Ambiental da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, campus Campo Mourão.

**Flávia Vieira da Silva-Medeiros**

Engenheira Química pela Universidade Estadual de Maringá (UEM). Mestre e Doutora em Engenharia Química pela Universidade Estadual de Maringá (UEM). Docente da Coordenação de Engenharia Ambiental da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), campus Campo Mourão.

**Fernando Hermes Passig**

Engenheiro Sanitarista pela Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). Mestre e Doutor em Engenharia pela Escola de Engenharia de São Carlos (EESC/USP). Docente do Departamento Acadêmico de Química e Biologia da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, campus Curitiba.

**Karina Querne de Carvalho<sup>(1)</sup>**

Engenheira Civil pela Universidade Estadual de Maringá (UEM). Mestre e Doutora em Engenharia pela Escola de Engenharia de São Carlos (EESC/USP). Docente do Departamento Acadêmico de Construção Civil da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, campus Curitiba.

**Endereço<sup>(1)</sup>:** Rua Deputado Heitor Alencar Furtado, 4900, Ecoville - Curitiba - Paraná - CEP : 81.280-340 – Brasil - Tel +55 (41) 3279-4500 - e-mail: **kaquerne@gmail.com**

### **RESUMO**

O objetivo deste trabalho foi avaliar a eficiência da adsorção em pó de serragem no tratamento de efluente têxtil e determinar as constantes cinéticas de adsorção. No estudo foram testadas as massas do material adsorvente - pó de serragem em 0,1 g; 0,25 g; 0,5 g; 0,75 g e 1 g, e após tratamento químico, para adsorção do efluente têxtil sintético com o corante azul de metileno, e sob agitação constante e controle da temperatura de 30 °C, 40 °C e 50 °C, com coleta de amostras em intervalos de tempo (15, 30, 60, 90, 120, 135 e 135 min), e leitura do comprimento de onda no espectrofotômetro para determinação da concentração do corante remanescente. A cinética de adsorção foi obtida a partir do modelo de Lagergren, pseudo-primeira ordem. Com os resultados obtidos observou-se que ao aumentar a quantidade de adsorvente, significou maior disponibilidade de locais ativos da superfície para adsorção do corante, contudo, as menores massas obtiveram melhor aproveitamento com elevadas temperaturas. Comprovando a eficiência da temperatura, 60%, 72% e 74,8% de adsorção para 30 °C, 40 °C e 50 °C, respectivamente. O preenchimento da camada limite externa, que se difunde com o interior poroso do material, foi testemunhado aos 90 minutos, quando todos os experimentos apresentaram certa constância na concentração, significando que a adsorção do corante azul de metileno é em monocamada, observado nos resultados do modelo cinético. Os resultados obtidos indicam que a serragem possui grande capacidade de adsorção do corante empregado, assim, considera-se um material adsorvente para o tratamento de efluentes têxteis.

**PALAVRAS-CHAVE:** Adsorção, Pó de Serragem, Efluente Têxtil Sintético, Azul de Metileno, Modelo Cinético.

### **INTRODUÇÃO**

As indústrias têxteis consomem aproximadamente de 117 a 150 L de água por quilo de tecido produzido, sendo que 80% deste volume é descartado como efluente e apenas 12% do total compõe as perdas por evaporação (HARRELKAS et al, 1999; FEITKENHAUER & MEYER, 2011). Quando este efluente é descartado pode causar impactos no corpo receptor devido à contaminação e à sua carga poluente (O'NEIL, 1999; KUNZ, 1999).

Os compostos do efluente têxtil podem trazer malefícios tanto ao corpo hídrico, quanto aos organismos que nele habitam. Isso acontece quando os ciclos biológicos e o meio aquático são afetados pela presença de cor, que pode impedir a realização da fotossíntese, necessária para sobrevivência de alguns organismos; ou pela presença de íons metálicos que, por não serem biodegradáveis, são contaminantes particularmente preocupantes, podendo causar distúrbio e alteração no organismo (MANAHAN, 2003; KHELIFI et al. 2008). As principais técnicas utilizadas para o tratamento dos efluentes da indústria têxtil são: coagulação/floculação, remoção biológica e a adsorção (KUNZ et al., 2002, GUARATINI, ZANONI, 2000).

A adsorção é a técnica que apresenta maior eficiência na remoção da cor. Essa técnica se consiste em ações interfaciais com as moléculas do adsorvato transferidas para a superfície do adsorvente, permanecendo aí retidas (DI BERNARDO et al., 2002). Na adsorção tem-se uma etapa física, envolvendo interações eletrostáticas e as forças de Van der Waals entre o adsorvato e o adsorvente e uma etapa química, em que há a reação química entre o sítio ativo de adsorção e adsorventes.

O material adsorvente mais eficiente é o carvão ativado, mas como possui elevado valor no mercado, aumentou-se a busca por materiais alternativos de menor custo, como pó-de-serra, carvão vegetal, haste de milho e casca de arroz (CUSTÓDIO et al., 2005; ANTUNES et al., 2010).

Esse trabalho teve como objetivo estudar o potencial do pó de serragem de *pinus sp* como adsorvente de baixo custo para a remoção do corante Azul de Metileno. O presente trabalho apresenta os resultados de remoção desse corante através das constantes cinéticas de pseudo primeira-ordem.

## METODOLOGIA

O pó de serragem de *pinus sp.*, adquirido de uma marcenaria local, foi utilizado como material adsorvente. O pó de serragem foi submetido ao processo de secagem em 100 °C em estufa por 24 horas de acordo com metodologia descritas por LIN (1993) e posteriormente armazenadas em dessecador hermético. Para simular um efluente têxtil, foi preparada uma solução de 0,150 g/L de azul de metileno (Qhemis) utilizando água como solvente.

A cinética de adsorção em batelada foi avaliada variando-se o tempo de contato entre o pó de serragem e a solução de Azul de Metileno.

Os ensaios foram realizados sob agitação controlada através do contato direto do adsorvato com o adsorvente em frascos de erlenmeyer de 125 mL em uma mesa agitadora com banho-maria (Labor, modelo Banho Metabólico Dubnoff) em temperaturas constantes de 30 °C, 40 °C e 50 °C.

Para avaliar os efeitos da variação da massa de adsorvente, foram utilizados 100 mL de solução de Azul de Metileno em cada frasco e diferentes massas do material adsorvente (0,1 g; 0,25 g; 0,5 g; 0,75 g e 1g).

Ao final dos ensaios, as amostras eram centrifugadas a 2500 rpm durante 5 minutos em centrífuga (Sislab, modelo twister) para separar a parte sólida do sobrenadante e a realização das leituras de comprimento de onda em espectrofotômetro Hach UV-Vis, modelo DR 5000, com comprimento de onda de 400 nm, obtido através do método de varredura. A partir das leituras de absorbância, foi determinada a concentração do corante no efluente.

A cinética de adsorção foi obtida a partir do modelo de Lagergren (Eq. 1), pseudo-primeira ordem, utilizado por YAN & VIRARAGHAVAN (2003).

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2,303} t \quad (1)$$

Em que:  $q_t$  é a quantidade de íons metálicos adsorvidos (mg/g) a qualquer momento  $t$ ;  $q_e$  é a quantidade de íons de metal adsorvidos (mg/g) no estado de equilíbrio e  $k_1$  é a constante de taxa de Lagergren de adsorção ( $h^{-1}$ ).

As massas testadas do adsorvente foram mantidas em contato com 100 mL de efluente por 15, 30, 60, 90, 120, 135 e 150 min, sendo feito um experimento para cada temperatura. Assim pôde-se desenvolver as isotermas, de acordo com a equação de Langmuir, que considera que a cobertura da superfície acontece em monocamada (SILVA, 2009).

A isoterma de Langmuir é válida para o equilíbrio dinâmico do processo de adsorção-dessorção em superfícies completamente homogêneas, com interação desprezível entre as moléculas adsorvidas (KANNAN & SUNDARAM, 2001).

## RESULTADOS OBTIDOS

Nas Tabelas 1, 2 e 3 são apresentados os resultados obtidos para concentração de azul de metileno no efluente em função do tempo e das massas de adsorvente. Nota-se que ao aumentar a quantidade de adsorvente, a concentração do corante diminui. Isso pode ser devido ao aumento da disponibilidade de locais ativos da superfície e aglomeração do adsorvente (KANNAN & SUNDARAM, 2001).

**Tabela 1: Concentração do corante azul de metileno (g/L) no efluente a 30 °C.**

tempo (min)	massa (g)				
	0,1	0,25	0,5	0,75	1
0	0,150	0,156	0,154	0,150	0,152
15	0,119	0,115	0,107	0,085	0,080
30	0,118	0,106	0,085	0,070	0,057
60	0,114	0,096	0,074	0,046	0,050
90	0,112	0,095	0,067	0,040	0,033
120	0,111	0,910	0,063	0,037	0,031
135	0,109	0,910	0,057	0,037	0,028
150	0,107	0,088	0,560	0,034	0,028

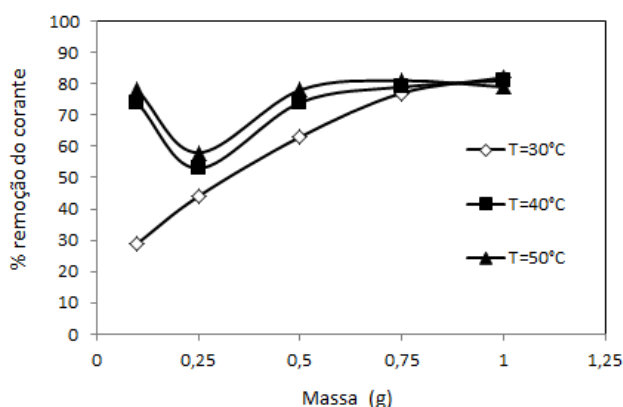
**Tabela 2: Concentração do corante azul de metileno (g/L) no efluente a 40°C.**

tempo (min)	massa (g)				
	0,1	0,25	0,5	0,75	1
0	0,154	0,157	0,154	0,160	0,150
15	0,088	0,106	0,088	0,078	0,082
30	0,073	0,099	0,073	0,059	0,050
60	0,056	0,092	0,056	0,048	0,038
90	0,049	0,080	0,049	0,046	0,030
120	0,044	0,078	0,044	0,040	0,029
135	0,042	0,075	0,042	0,036	0,027
150	0,041	0,074	0,041	0,034	0,028

**Tabela 3: Concentração do corante azul de metileno (g/L) no efluente a 50°C.**

tempo (min)	massa (g)				
	0,1	0,25	0,5	0,75	1
0	0,149	0,156	0,149	0,147	0,154
15	0,063	0,104	0,063	0,064	0,069
30	0,051	0,097	0,051	0,043	0,048
60	0,044	0,089	0,044	0,031	0,038
90	0,037	0,079	0,037	0,027	0,033
120	0,038	0,072	0,038	0,030	0,034
135	0,035	0,067	0,035	0,028	0,028
150	0,032	0,065	0,032	0,028	0,033

Na Figura 1 é apresentada a porcentagem de remoção de azul de metileno pela massa de adsorvente em função da temperatura.



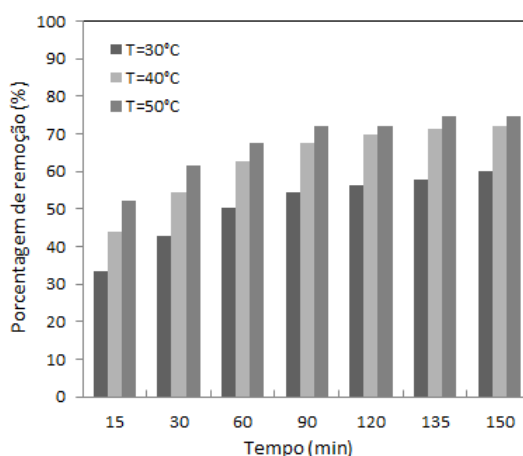
**Figura 1: Porcentagem de remoção final do corante em 30 °C, 40 °C e 50 °C.**

Pela Figura 1 é possível perceber que os ensaios realizados com até 0,5 g de adsorvente a 50 °C tiveram maior eficiência de remoção do corante (78,30%) em relação aos ensaios de 30 °C (63,4%) e 40 °C (73,6%); com 0,75 g houve diminuição das diferenças de eficiência de remoção (30 °C de 77,2%, 40 °C de 78,8% e 50 °C de 80,9%); o mesmo comportamento foi verificado para 1 g (30 °C de 81,6%, 40 °C de 81,5% e 50 °C de 78,7%).

Isso indica que, quanto maior a massa de adsorvente, mais se absorve, enquanto com menores massas e temperatura elevada, há maior aproveitamento.

GARG *et al.* (2004) obtiveram eficiência de adsorção de 35% de remoção de azul de metileno a temperatura de  $26 \pm 1$  °C para menores massas e de 94,15% nas maiores massas durante 120 minutos utilizando serragem tratada com formaldeído e com ácido sulfúrico.

A eficiência da variação da temperatura foi comprovada pela média entre as porcentagens de remoção em cada temperatura, sendo 60 %, 72,1% e 74,8% para 30 °C, 40 °C e 50 °C, respectivamente. Na Figura 2 é apresentada a porcentagem de remoção de azul de metileno pelo tempo em função da temperatura.



**Figura 2: Porcentagem média de remoção do corante de acordo com o tempo e a temperatura.**

Nota-se que após 15 min foi verificada maior redução de corante, provavelmente porque no primeiro contato do efluente com a serragem, há ainda moléculas disponíveis para adsorção do corante e essas são rapidamente preenchidas devido a elevada concentração inicial do corante (KANNAN & SUNDARAM, 2001). O melhor ponto de remoção é dado pela preferência de tempos curtos de adsorção para a energia mínima de consumo, segundo AKGUL *et al.* (2006).

Destaca-se diferença de 10,3%, entre 15 e 30 min a 40 °C, indicando o ponto em que ocorre a maior adsorção do corante. Já nos outros tempos a diferença na porcentagem de remoção é menor, mas ainda há remoção significativa. Observa-se comportamento constante na concentração após 90 minutos, pois o processo de adsorção inicial consiste no preenchimento das moléculas de primeiro contato do adsorvente pelo corante, ou seja, o preenchimento da camada limite externa, que se difunde com o interior poroso do material.

Na Tabela 4 são apresentados os resultados das constantes cinéticas de 1ª ordem para variação da massa e da temperatura em função do tempo.

**Tabela 4: Resultados das constantes cinéticas de 1ª ordem.**

Massa (g)	30 °C		40 °C		50 °C	
	k1	R <sup>2</sup>	k1	R <sup>2</sup>	k1	R <sup>2</sup>
<b>0,10</b>	0,016582	0,843	0,233524	0,5648	0,016582	0,8218
<b>0,25</b>	0,021879	0,9452	0,024412	0,9565	0,021879	0,9531
<b>0,50</b>	0,029478	0,8719	0,032472	0,9824	0,029478	0,8394
<b>0,75</b>	0,044448	0,9755	0,024182	0,9096	0,044448	0,9907
<b>1,0-</b>	0,039381	0,9547	0,035236	0,9567	0,039381	0,8263

Os resultados da Tabela 4 mostram que os dados experimentais se ajustaram bem ao modelo de pseudo primeira-ordem, com o valor de R<sup>2</sup> próximo a 1,0. Isto significa que a adsorção do corante azul de metileno através do pó de serragem é em monocamada, típica de adsorção química (PORPINO, 2009).

## CONCLUSÃO

Os resultados deste trabalho mostram que a serragem tem grande capacidade de adsorção do corante azul de metileno. O adsorvente utilizado é considerado um resíduo, o que torna seu custo do tratamento bem acessível e nos experimentos demonstraram adsorção significativa com o aumento de temperatura. Podendo assim, considerar o pó de serragem um material adsorvente alternativo para o tratamento de efluentes têxteis.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AKGUL, M.; KARABAKAN, A.; ACAR, O.; YURUM, Y. Removal of Silver (I) from Aqueous Solutions with Clunoptilolite. 2006. Microporous and Mesoporous materials. Science direct. 99-104.
2. ANTUNES, M. L. P; CAMARGO, S. R. G. C.; JESUS, C. P.; RUSSO, A. C. Estudo da Utilização da Serragem de Madeira como Adsorvente para Tratamento de Efluentes Têxteis. 2010, Revista de Estudos Ambientais (on line).
3. CUSTÓDIO, L; VIEIRA, C; da SILVA, G. L; da SILVA, M. G. C; SILVA, V. L. Avaliação da Remoção de Cor em Efluentes de Lavanderias Industriais de Jeans, utilizando o Processo de Adsorção em Argila Esmectitas em Leito Fixo. 2005. VI Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica.
4. DI BERNARDO, L; DI BERNARDO, A. e CENTURIONE FILHO, P. L. Ensaios de Tratabilidade de Água e dos Resíduos gerados em Estações de Tratamento de Água. São Carlos, RiMa, 2002. 35 p e 107p.
5. FEITKENHAUER, H.; MEYER, U. Integration of Biotechnological Wastewater Treatment Units in Textile Finishing Factories: From End of The Pipe Solutions to Combined Production And Wastewater Treatment Units. 2001. Journal of Biotechnology. V 89, 185-201p.
6. GARG, V.K.; AMITA, M.; KUMAR, R.; GUPTA, R. Basic Dye (methylene blue) Removal from Simulated Wastewater by Adsorption Using Indian Rosewood Sawdust: A Timber Industry Waste. 2004. Dyes and Pigments 63. 243-250p.
7. GUARANTINI, C.C., ZANONI, M.V.B. Corantes Têxteis. Química Nova, v. 23, p.71, 2000.
8. HALL, K.R.; EAGLETON, L.C.; ACRIVOS, A. Vemeulen T. Pore and Solid Diffusion in Fixed Bed Adsorption Under Constant Pattern Condition. 1966. Ind Eng Chem Fund, 5:212.
9. HARRELKAS, F.; AZIZI, A.; YAACOUBI, A.; BENHAMMOU, A.; PONS, M.N. Treatment of Textile Dye Effluents Using Coagulation-Flocculation Coupled With Membrane Processes or Adsorption on Powdered Activated Carbon. 2009. Desalination, v. 235, n 1-3, 330-339p.
10. HO, Y.S.; WASE, D.A.J.; FORESTER, C.F.; Kinetic Studies of Competitive Heavy Metal Adsorption by Sphagnum Peat. Environ. Technol. 1996; 17:71-7.

11. KANNAN, N. & SUNDARAM, M. M. Kinetics and Mechanism of Removal of Methylene Blue by Adsorption on Various Carbons – A Comparative Study. 2001. *Dyes and Pigments* 51. 25-4p.
12. KHELIFI, E. et al. Aerobic Decolourization of the Indigo Dye-Containing Textile Wastewaters Using Continuous Combined Bioreactors. 2008. *Journal of Hazardous Materials*, v. 152, n. 2, 689-638 p.
13. KUNZ, A. Remediação de Efluente Têxtil: Combinação entre Processo Químico (Ozônio) e Biológico (*P.Chrysosporium*). 1999. Universidade Estadual de Campinas – Instituto de Química. Tese de Doutorado. 11p.
14. KUNZ, A. et al. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. *Química Nova*, v.25,p.78, 2002.
15. LIN, S. H. Adsorption of Disperse Dye by Various Adsorbents. 1993. *J. Chem. Tech. Biotechnol.* 58, 159-163p.
16. MANAHAM, S. E. *Toxicological Chemistry and Biochemistry*. 2003, Lewis Publiseres, Third Edition.
17. O'NEIL, C.; HAWKES, F. R.; HAWKES, D. L.; LOURENCO, N. D.; PINHEIRO, H. M.; DELEE, W. J. *Chem. Technol. Biotechnol.* 1999. 1009, 74p.
18. PORPINO, K. Biossorção de Ferro (II) por Casca de Carangueijo *Ucides Cordatus*. 2009. 98 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa. 2009.
19. SILVA, F. V. Desenvolvimento de Materiais Filtrantes a Partir da Modificação de Meios Porosos para a Melhoria da Qualidade da Água Destinada ao Consumo Humano. 2009. Programa de Doutorado em Engenharia Química. Universidade Estadual de Maringá. 39-42p.
20. YAN, G. & VIRARAGHAVAN, T. Heavy-metal Removal From Aqueous Solution by Fungus *Mucor rouxii*. 2003. *Water Research*, v. 37.4489-4491pp.