

Estudos de adsorção de azul de metileno em algodão

Methylene blue adsorption studies on cotton

RESUMO

Maria Isabella Lima Garção
mgarciao@alunos.utfpr.edu.br
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Apucarana, Paraná, Brasil

Giovana de Albaceta Gomes Demétrio
giovanademétrio@alunos.utfpr.edu.br
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Apucarana, Paraná, Brasil

Augusto Cesar Gracetto
agracetto@utfpr.edu.br
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Apucarana, Paraná, Brasil

Andre Luiz Tessaro
andretessaro@utfpr.edu.br
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Apucarana, Paraná, Brasil

Um dos grandes problemas da atualidade é o descarte inadequado de resíduos da indústria têxtil, em especial os corantes. Eles afetam características dos efluentes e, conseqüentemente, a vida ali existente. Por esse motivo, é preciso estudar métodos de remoção desse corante a fim de diminuir os impactos ambientais. Nesse trabalho utilizou-se o algodão hidrofílico como adsorvente de corantes e o mesmo foi estudado in natura e com tratamento químico em HCl e NaOH. A avaliação da adsorção foi realizada em soluções de azul de metileno (AM), monitorada por espectrofotometria, e com auxílio de isotermas de adsorção. Os resultados indicaram que o tratamento com NaOH é o mais eficaz para a adsorção de AM, e que o equilíbrio de adsorção é alcançado antes de 4 horas.

PALAVRAS-CHAVE: Algodão. Isotherma. Efluente.

ABSTRACT

One of the major problems today is the improper disposal of waste from the textile industry, especially dyes. They affect effluent characteristics and, consequently, the life there. For this reason, it is necessary to study methods of removal of this dye in order to reduce environmental impacts. In this work, hydrophilic cotton was used as adsorbent of dyes and it was studied in natura and with chemical treatment in HCl and NaOH. Adsorption was evaluated in methylene blue (MB) solutions, monitored by spectrophotometry, and with the aid of adsorption isotherms. The results indicated that treatment with NaOH is the most effective for AM adsorption, and that adsorption balance is achieved before 4 hours.

KEYWORDS: Cotton. Isotherm. Effluent.

Recebido: 19 ago. 2020.

Aprovado: 01 out. 2020.

Direito autoral: Este trabalho está licenciado sob os termos da Licença Creative Commons-Atribuição 4.0 Internacional.



INTRODUÇÃO

O Brasil dispõe de mais de 5.000 indústrias têxteis, setor que mais consome água e corantes, gerando efluentes com alto teor de compostos orgânicos e sais orgânicos, e o descarte deste material sem um tratamento adequado resulta em sérios problemas ambientais. O excesso de diversos tipos de corantes altera as características fundamentais do efluente e, por serem únicos em suas estruturas e grupos funcionais, são de difícil degradação. Perante essa incômoda situação, pesquisadores aplicam métodos tanto físicos quanto químicos para a retirada destes contaminantes. São empregadas técnicas como adsorção, filtração, oxidação, degradação química, dentre outros. Destes, o mais vantajoso é a adsorção, por ser um processo eficiente, barato, simples e fácil de operar (SILVA, 2011; GHASEMI, 2007).

A adsorção é um fenômeno caracterizado pela adesão de uma espécie química, chamada adsorvato, sobre uma superfície sólida, o adsorvente, que é um material com alta capacidade de adesão molecular. Ela pode ocorrer por forças fracas e reversíveis, sendo uma adsorção física, ou por meio de formação de ligações químicas e, normalmente, irreversíveis, sendo assim uma adsorção química. Um dos materiais adsorventes mais utilizados é o carvão ativado, tanto para a remoção de cor, como no tratamento de efluentes têxteis (CARVALHO, 2010).

O processo de adsorção tem sido bastante desenvolvido e pode ser aplicado de forma eficiente e econômica no tratamento de efluentes têxteis. Portanto, é necessário encontrar materiais de baixo custo que possam ser usados como adsorventes na indústria (SOARES, 1998).

Neste trabalho, investiga-se o uso do algodão hidrofílico para a adsorção de corantes. Este adsorvente foi escolhido por ser um material alternativo, biodegradável e de custo relativamente baixo e pouco estudado. Estudou-se sua eficiência de adsorção e a mesma foi avaliada através de isotermas. O material foi utilizado in natura e com diferentes tratamentos.

MATERIAIS E MÉTODOS

Nos estudos de absorção, empregou-se o fenotiazínico azul de metileno dissolvido em água e preparado a diferentes concentrações, na faixa de 0,8 a 20 mg/L. As variações de concentração foram monitoradas no espectrofotômetro Cary-60. O azul de metileno possui duas bandas de absorção nos comprimentos de onda de 620 nm e em 664 nm, sendo este último utilizado para as análises (CARVALHO, 2010).

O algodão foi tratado quimicamente mergulhando-o em dois tipos de solução, por 24 horas: uma ácida contendo HCl 1,0 M, e outra básica contendo NaOH 1,0 M. Também se utilizou o algodão sem tratamento químico como controle (in natura). Após a retirada do excesso de solução, eles foram levados à estufa a 100°C para secar. As amostras foram submetidas a três tempos diferentes de secagem, sendo retirados em 2, 4 e 8 horas, totalizando, assim, nove condições diferentes para o estudo de adsorção.

Para os estudos de adsorção, uma determinada massa de cada um dos algodões, em torno de 0,007g, foi imersa em soluções de AM 12,0 mg/L. Após 24 horas de contato, a 30,0 °C, uma alíquota da solução do corante foi retirada e sua concentração foi determinada por análise espectrofotométrica.

Dando continuidade aos estudos de adsorção, fez-se a construção da isoterma de adsorção, que foi realizada empregando-se o algodão tratado com NaOH. Quantidades aproximadamente iguais de algodão (0,007g) foram imersos em diversas soluções de AM, cujas absorvâncias haviam sido medidas antes da adição do algodão. As leituras finais foram realizadas após 4h e 24h. As isotermas foram realizadas em duplicata.

Por fim, construiu-se as isotermas de adsorção e realizou-se o ajuste a Equação de Langmuir utilizando-se o programa Origin®, para obter os parâmetros físico-químicos, através da Eq. 1, onde q é a quantidade de AM adsorvido por grama de algodão, C_{eq} é a concentração no equilíbrio e b e K são constantes da isoterma de Langmuir.

$$q = \frac{b \cdot K \cdot C_{eq}}{1 + K \cdot C_{eq}} \quad (1)$$

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A partir das absorvâncias lidas, foi possível calcular a concentração real de azul de metileno nas amostras e analisar a adsorção do corante após colocar a solução em contato com diferentes quantidades de algodão.

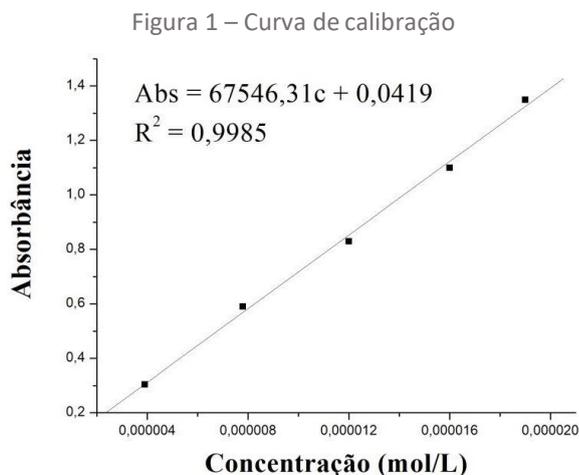
Primeiramente, houve a determinação da absorvidade molar do AM, a fim de utilizar esse valor em cálculos futuros. Para isso, preparou-se uma solução estoque, diluindo-se 1,000 g de AM em 1,0 L de água destilada. Cinco soluções foram preparadas por diluição, adicionando-se determinados volumes com o auxílio de uma microsseringa diretamente na cubeta contendo 2,0 mL de água destilada. As concentrações utilizadas estão mostradas na Tabela 1. A absorvidade molar foi obtida pela inclinação da curva de calibração.

Tabela 1 – Soluções preparadas para construir a curva analítica

Concentração teórica (mg/L)	Volume da solução estoque (mL)	Volume de água destilada (mL)
$3,9 \cdot 10^{-6}$	$2,5 \cdot 10^{-3}$	2,0
$7,8 \cdot 10^{-6}$	$5,0 \cdot 10^{-3}$	2,0
$1,2 \cdot 10^{-5}$	$7,5 \cdot 10^{-3}$	2,0
$1,6 \cdot 10^{-5}$	$10,0 \cdot 10^{-3}$	2,0
$1,9 \cdot 10^{-5}$	$12,5 \cdot 10^{-3}$	2,0

Fonte: Autoria própria (2018).

A curva de calibração foi obtida através dos valores de absorvância em função da concentração do AM (Figura 1). A curva apresenta uma boa precisão e linearidade confiável ($R^2 = 0,9985$).



Fonte: Autoria própria (2019).

De acordo com a Lei de Beer, há uma relação direta entre a absorbância (Abs) e a concentração (c) para um dado caminho ótico (b), descrita pela Eq. 1. A inclinação da reta da Fig. 1 fornece a absorvidade molar (ϵ) do AM em água.

$$Abs = \epsilon \cdot b \cdot c \quad (1)$$

O caminho ótico usado foi de 1 cm e, portanto, a absorvidade molar encontrada foi de $67.500 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Esse valor foi empregado nas etapas seguintes, para calcular as concentrações de AM após o processo de adsorção.

Os algodões tratados com soluções ácida e básica, inclusive o não tratado, foram submetidos ao aquecimento térmico a 100°C , por 2, 4 e 8 horas, resultando em nove diferentes condições para avaliação do processo de adsorção do corante. Os resultados obtidos na forma de massa adsorvida por grama de adsorvente estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 – Massa adsorvida de AM por grama de algodão, à 30°C

Tempo\Tratamento	HCl 1m	NaOH 1M	Sem imersão
2h	0,000	0,210	0,090
4h	0,000	0,099	0,055
8h	0,122	0,090	0,063

Fonte: Autoria própria (2019).

Através da Tabela 2, é possível observar que o tratamento do algodão por imersão em NaOH por 24h é melhor para o processo de adsorção. Estes resultados são compatíveis com o apresentado por Kaewprast (1998) sendo que o tratamento com NaOH ativa a superfície do algodão, favorecendo a adsorção de corantes catiônicos, como o AM.

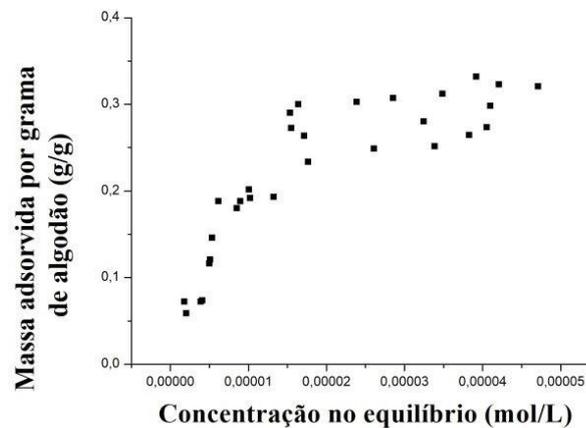
A imersão do algodão em HCl 1M mostrou-se desfavorável ao processo de adsorção de Am em algodão porque, após o tratamento térmico, o algodão teve sua estrutura modificada e fragilizada, com alguns pontos carbonizados, e

esfarelando-se com o manuseio. Por este motivo, os valores de massa adsorvida de AM por grama de algodão são incoerentes com os demais grupos.

Tendo em vista os aspectos observados, é possível concluir que a adsorção de AM utilizando algodão hidrofílico tratado com solução de NaOH 1M e secado por 2h é a condição de tratamento mais favorável, visto que esse tratamento ativa os sítios de adsorção do algodão, favorecendo a adesão de corantes catiônicos. Esse método é eficiente, rápido e exige aparatos simples para ser realizado (KAEWPRASIT, 1998).

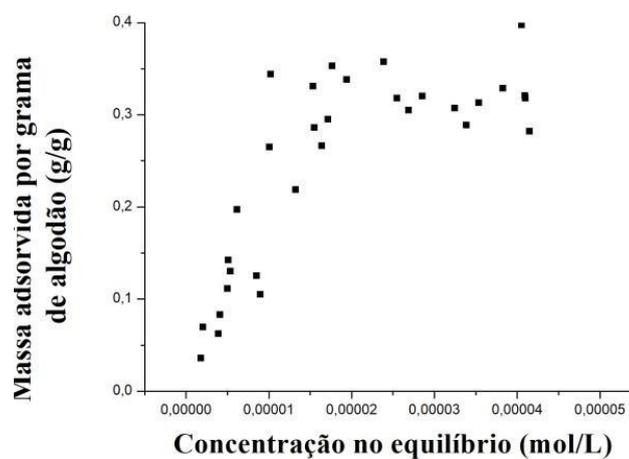
Após a determinação do algodão mais eficiente, massas aproximadas do mesmo algodão foram imersas em diferentes concentrações de AM e após os tempos de 4 e 24 horas, mediu-se as absorvâncias das soluções. A partir destes valores, determinou-se a massa de AM adsorvida por grama de algodão, e construiu-se as isotermas da Figura 2 e Figura 3.

Figura 2 - Isoterma de adsorção de AM em algodão tratado com NaOH 1M, após 4 horas;
 T = 30°C



Fonte: Autoria própria (2019).

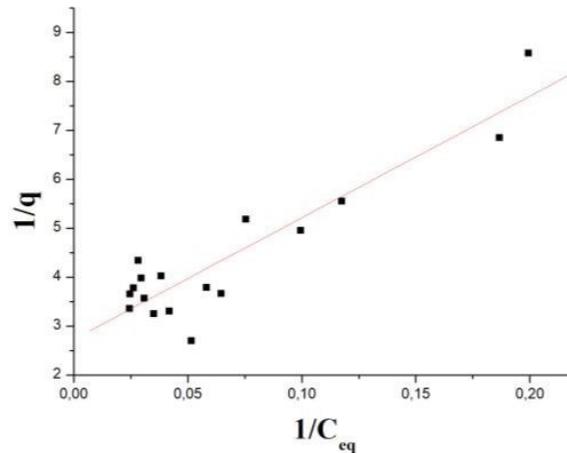
Figura 3 – Isoterma de adsorção de AM em algodão tratado com NaOH 1M, após 24h;
 T = 30°C



Fonte: Autoria própria (2019).

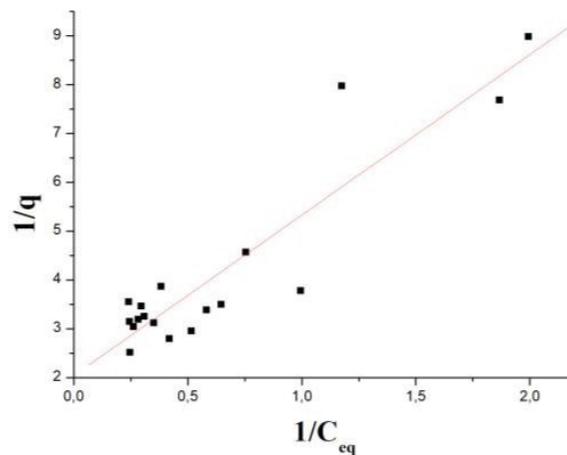
Através da linearização da Eq. 1, pode-se obter os parâmetros de adsorção. A representação gráfica de $1/q$ em função de $1/C_{eq}$, nos dá uma reta com interseção $1/b$ e inclinação $1/(K.b)$. As linearizações são mostradas nas Fig. 4 e Fig. 5.

Figura 4 – Linearização da isoterma de Langmuir para o tempo de 4h



Fonte: Autoria própria (2019).

Figura 5 – Linearização da isoterma de Langmuir para o tempo de 24h



Fonte: Autoria própria (2019).

A Figura 4 tem como equação de reta $y = 2,72x + 2,48 \cdot 10^{-5}$, que resulta em um valor de $b=0,368$ L/g e $K=109.103$ L/g, e a Figura 5 possui equação $y = 2,04x + 3,29 \cdot 10^{-5}$, sendo $b=0,490$ L/g e $K=62.103$ L/g. O parâmetro b representa a capacidade de adsorção na monocamada, o que torna os valores coerentes, visto que os pontos de saturação mostrados nas isotermas de 4 e 24 horas estão em torno de 0,33 e 0,4 L/g, respectivamente. Já K é uma constante relacionada à energia de adsorção.

O ponto de saturação das isotermas de 4h e 24h estão bem próximos, o que significa que o ponto de equilíbrio já tinha sido atingido e os sítios de adsorção já estavam ocupados. Sendo assim, a quantidade adsorvida após esse ponto não é

tão significante. As linearizações são condizentes com os dados observados nas isotermas, definindo os parâmetros adequadamente.

CONCLUSÃO

Os resultados apontam, claramente, que o algodão hidrófilo tratado com solução de NaOH 1M e secado por 2h é o mais favorável para o processo de adsorção do AM.

O estudo de tempo de 4h e 24h de adsorção do AM nos diferentes tipos de algodão mostram não haver diferença significativa no processo de adsorção.

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador Augusto Gracetto, por me conceder a oportunidade de realizar este projeto, pela paciência e confiança; ao professor André Tessaro, pelo suporte e co-orientação; e à Universidade Tecnológica Federal do Paraná por fornecer espaço e materiais necessários para este projeto.

REFERÊNCIAS

CARVALHO, Terezinha Elizabeth Mendes de. **Adsorção de corantes aniônicos de solução aquosa em cinza leve de carvão e zeólita de cinza leve de carvão**. 107 f. Dissertação (Mestrado), IPEN, São Paulo, 2010.

GHASEMI, J. e ASADPOUR, S. **Thermodynamics study of the adsorption process of methylene blue on activated carbon at different ionic strengths**. J. Chem. Thermodynamics, v.39, p.967– 971. 2007.

KAEWPRASIT, C., Hequet, E., Abidi, N., & Gouillot, J. P. (1998). **Quality measurements**. J. Cotton Sci, 2, 164-173.

SILVA, Maria Cristina. **Degradação de corantes e remediação de efluentes têxteis por extrato bruto de peroxidase de nabo**. Tese de Doutorado, Universidade Federal de Lavras, 2011.

SOARES, José Luciano et al. **Remoção de corantes têxteis por adsorção em carvão mineral ativado com alto teor de cinzas**. 1998.