

A era digital e suas implicações sociais: Desafios e contribuições

ADSORÇÃO EM COLUNA DE LEITO FLUIDIZADO: REMOÇÃO DE AZUL DE METILENO UTILIZANDO MISTURAS ZEOLÍTICAS

Mateus Gonçalves dos Santos¹, Ryandro Campos Joia², Damaris Guimarães².

¹ Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos, Rodovia Washington Luís, km 235 – 13.565-905 - São Carlos – SP, Brasil, mateusufsquimica@gmail.com.

² Universidade Federal do Espírito Santo, Alto Universitário, S/N - 29.500-000 - Alegre - ES, Brasil, ryandro.joia@edu.ufes.br, damaris.guimaraes@ufes.br.

Resumo

A escassez da água e os problemas ambientais envolvendo a poluição oriunda de processos antrópicos tem alertado à sociedade científica para o desenvolvimento de processos que possibilitem o tratamento e a mitigação da poluição. Entretanto, a indústria têxtil tem grande contribuição na geração e descarte de efluente contendo corantes têxteis, como o Azul de Metileno (AM). Nesse contexto, o presente estudo aplicou misturas zeolíticas nas formas sódica (MZNa) e ácida (MZH) para adsorver o AM em meio aquoso com uma coluna de leito fluidizado, cujo capacidade máxima de adsorção foi 43,2 e 23,3 mg/g para a MZNa e MZH, respectivamente, em solução de AM de 100 mg/L a 25°C e pH=7. O modelo de Thomas na forma não linear se ajustou bem aos dados experimentais com R^2 de 0,782 e 0,940 para a MZNa e MZH, porém os valores da capacidade de adsorção (Q_T) de 8,4 e -0,1 mg/g destoaram dos valores experimentais. Já o modelo na forma linear apresentou valores de Q_T mais próximos dos experimentais (64,6 e 42,3 mg/g). Assim, fica evidente o potencial da MZNa e MZH na remoção do AM presente em meios aquosos em coluna de leito fluidizado.

Palavras-chave: Mistura Zeolítica. Adsorção em sistema contínuo. Azul de Metileno.

Área do Conhecimento: Engenharias (Engenharia Química).

Introdução

A população, os avanços tecnológicos e os bens de consumo estão crescendo em escala exponencial. Com isso, crescem também os prejuízos causados à natureza pelo homem. A poluição antrópica ocorre na água, no solo e no ar. A cada ano que passa o planeta Terra revela as consequências causadas pela poluição por meio das crises climáticas que estão cada vez mais recorrentes e potentes. Assim, o homem vem sendo obrigado a mudar seus hábitos e costumes a fim de evitar e minimizar as catástrofes climáticas. Tais mudanças estão sendo acompanhadas por pesquisas e estudos acerca do tema em diversos locais do mundo (FARHADI *et al.*, 2017). O acesso à tecnologia tem contribuído para a mudança na visão das empresas e dos consumidores, os quais estão cada vez mais atentos aos benefícios e riscos causados por determinado item de consumo. Desse modo, governos, empresas e sociedade têm firmado metas de produção ambientalmente e socialmente amigáveis por meio de uma abordagem de governança ambiental, social e corporativa (ESG), a qual tem foco em temas como minimização da poluição do ar e da água, preservação da biodiversidade e gestão de resíduos (CHEN; XIE, 2022).

Anualmente, as indústrias têxteis descartam aproximadamente 280 mil toneladas de corantes nos seus efluentes (SARATALE *et al.*, 2011). Tais efluentes apresentam riscos à vida humana e aquática, uma vez que em sua composição, além dos corantes, estão presentes diversas substâncias químicas utilizadas nos processos de tingimentos, como aditivos, eletrólitos, metais tóxicos agentes tensoativos, ajustadores de pH, dentre outros (CARDOSO *et al.*, 2016; FARGHALI; ABO-ALY; SALAHELDIN, 2021). Estes efluentes apresentam caráter carcinogênico, mutagênico e teratogênico em virtude de sua composição química, que, além de serem prejudiciais à saúde e ao meio ambiente, também dificultam os processos de tratamento (JIN *et al.*, 2022; KONICKI *et al.*, 2013). Antes do descarte dos efluentes têxteis, faz-se necessário o tratamento rigoroso e adequado que possibilite a remoção dos contaminantes presentes. Para tal, os efluentes contendo corantes têxteis podem ser tratados por

A era digital e suas implicações sociais: Desafios e contribuições

diversas técnicas como a fotocatalise, precipitação química, coagulação-floculação, troca iônica, flotação, osmose reversa, filtração por membrana, tratamento eletroquímico, tratamento biológico, processos de oxidação avançadas (POA's) e adsorção, os quais apresentam vantagens e desvantagens (ALJEBOREE; ALSHIRIFI; ALKAIM, 2017; FARGHALI; ABO-ALY; SALAHEDIN, 2021; NASCIMENTO; PEDROSA; SOUZA, 2021; JIN *et al.*, 2022).

Dentre estas técnicas, a adsorção se destaca no tratamento de efluentes têxteis por apresentar-se adaptável a uma gama de condições de trabalho e, principalmente, pela eficiência. Esta técnica pode ser aplicada em batelada ou em sistema contínuo, sendo o primeiro método o mais estudado na literatura em virtude da facilidade de aplicação nos estudos laboratoriais. Porém, do ponto de vista industrial, a adsorção em coluna de leito fixo é a configuração mais empregada, pois é mais econômica (SIYAL *et al.*, 2018; FARGHALI; ABO-ALY; SALAHEDIN, 2021; JIN *et al.*, 2022).

As zeólitas são cristais de aluminossilicatos e consistem em um tipo de peneira molecular. Sua estrutura é composta por uma rede tridimensional de tetraedros dos óxidos de silício e de alumínio (SiO_4 e AlO_4) que estão ligados uns aos outros compartilhando seus átomos de oxigênio para formar gaiolas e canais interconectados com estruturas idênticas, denominadas de células unitárias. Dentro destas, ocorre a mobilidade de cátions para que haja compensação de suas cargas. A propriedade de peneira molecular é atribuída às zeólitas por meio da estrutura cristalina resultante, com microporos na faixa de 2 a 10 Å. Dependendo da composição, esses materiais apresentam características ácidas variadas e sua microporosidade lhes atribui elevadas áreas superficiais. Tais características únicas os tornam úteis em diversas aplicações, como adsorção, catálise, troca iônica e separação por membranas (VIEIRA; RODRIGUES; MARTINS, 2014; GARCIA *et al.*, 2016).

Nesse contexto, o presente estudo visa aplicar misturas zeolíticas compostas pelas fases cristalinas da muscovita, merlinoíta e quartzo para o material na forma sódica (MZNa) e a mistura zeolítica na forma ácida (MZH) composta pelas fases cristalinas da ilíta e quartzo. Ambas as misturas foram aplicadas para o tratamento de efluente industrial contendo o corante Azul de Metileno (AM) por meio de adsorção em coluna de leito fluidizado. Contribuindo assim para o alcance do Objetivo de Desenvolvimento Sustentável (ODS) número 6 da Organização das Nações Unidas (ONU), que pretende garantir até 2030 a disponibilidade e manejo sustentável da água e saneamento para todos, além de servir como estímulo para o alcance das metas propostas na 27ª Conferência do Clima da Organização das Nações Unidas, mais comumente conhecida como COP 27.

Metodologia

Os testes de adsorção em coluna de leito fluidizado foram realizados em um sistema constituído por uma coluna de vidro com 28 cm de comprimento e 0,5 cm de diâmetro interno, acoplada a uma bomba peristáltica (TCP LDP-201-3) por meio de mangueiras de silicone. Foram adicionadas à coluna 0,25 g de cada mistura zeolítica (MZNa e MZH), de modo que suas extremidades (3 cm em cada lado) foram vedadas com lã de vidro para servir de suporte, evitando que os adsorventes fossem carreados junto com a solução. Em seguida, a coluna foi preenchida com a solução aquosa do corante nas concentrações de 30, 50 e 100 mg/L, em fluxo ascendente, com o auxílio de uma bomba peristáltica na vazão de 14 mL/min, o pH da solução foi mantido próximo à neutralidade utilizando as soluções de NaOH e HCl (0,1 M). As amostras foram coletadas na parte superior da coluna em função do tempo até o momento em que a concentração de saída (C_t) se igualasse a concentração inicial (C_0). As concentrações das amostras foram determinadas por espectrofotometria UV-Vis no comprimento de onda de 664 nm. Os ensaios ocorreram em triplicata como forma de produzir resultados mais fidedignos e avaliar a reprodutibilidade do experimento.

O modelo de Thomas nas formas linear e não-linear foi ajustado aos dados experimentais. A equação (1) descreve o modelo de Thomas na forma não-linear.

$$\frac{C_t}{C_0} = \frac{1}{1 + e^{\left[\frac{K_T Q_T m}{Q} - K_T C_0 t\right]}} \quad (1)$$

A forma linear do modelo de Thomas é demonstrada por meio da equação (2).

$$\ln\left(\frac{C_0}{C_t} - 1\right) = \frac{K_T Q_T m}{Q} - K_T C_0 t \quad (2)$$

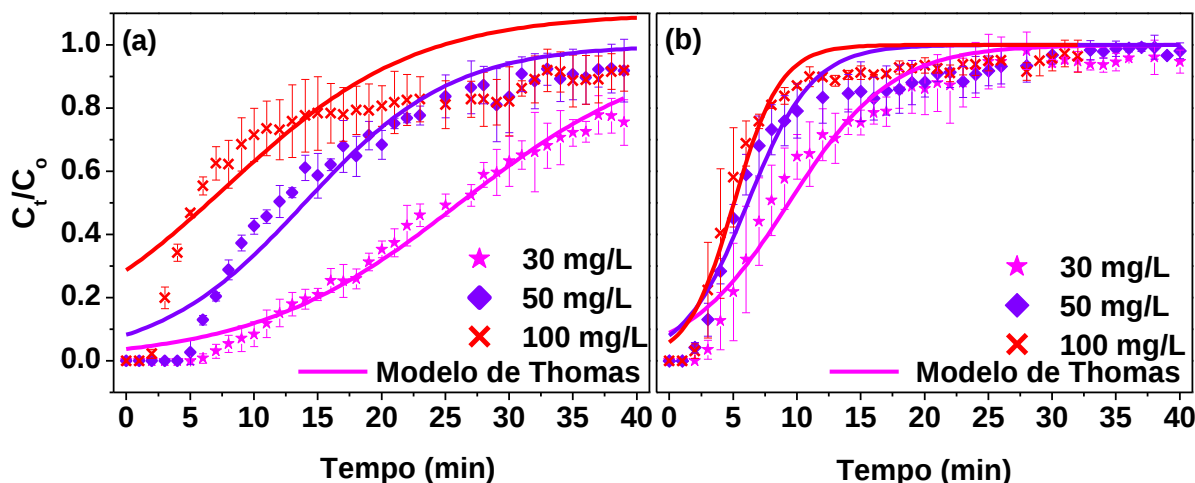
A era digital e suas implicações sociais: Desafios e contribuições

Nas equações (1) e (2), C_t é a concentração no tempo em mg/L, C_o é a concentração inicial em mg/L, K_T é a constante de Thomas em L/mg.min, Q_T é a capacidade de adsorção em mg/g, m é a massa do adsorvente em g, t é o tempo em minutos e Q é a vazão volumétrica em L/min.

Resultados

Os experimentos foram avaliados utilizando as misturas zeolíticas MZNa e MZH na adsorção do AM em fluxo contínuo nas concentrações de 30, 50 e 100 mg/L (pH~7), utilizando 0,25 g de cada material adsorvente no interior da coluna. A vazão volumétrica foi de 14 mL/min para a bomba utilizada. As curvas de rupturas demonstradas na Figura 1 representam o comportamento da remoção do corante AM sobre a superfície dos adsorventes, este comportamento é descrito por meio da razão entre as concentrações no tempo e inicial (C_t/C_o) em função do tempo.

Figura 1 – Ajuste não linear do modelo de Thomas aos dados da adsorção em leito fluidizado utilizando a MZNa (a) e MZH (b).



Fonte: o autor.

Os dados experimentais obtidos das colunas de leito fluidizados foram ajustados ao modelo de Thomas nas formas linear e não-linear. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 - Parâmetros experimentais da adsorção em coluna de leito fluidizado, do ajuste ao modelo linear e não-linear de Thomas.

Parâmetros	MZNa			MZH		
	30 mg/L	50 mg/L	100 mg/L	30 mg/L	50 mg/L	100 mg/L
$Q_{exp}(mg/g)$	21,3	27,7	43,7	9,1	10,7	23,3
$Q_T \text{ não linear } (mg/g)$	-26,0	0,2	8,4	-0,1	1256,5	-0,1
$K_T \text{ não linear } (L/mg.min)$	-0,1	0,7	0,1	-13,1	$1,1 \times 10^{-4}$	-142,5
$R^2 \text{ não linear}$	0,981	0,951	0,782	0,950	0,920	0,940
$Q_T \text{ linear } (mg/g)$	53,1	45,9	64,4	21,1	25,4	42,3
$K_T \text{ linear } (L/mg.min)$	$4,5 \times 10^{-3}$	$6,1 \times 10^{-4}$	$1,4 \times 10^{-3}$	$6,4 \times 10^{-3}$	$6,4 \times 10^{-3}$	$5,2 \times 10^{-3}$
$R^2 \text{ linear}$	0,830	0,914	0,508	0,846	0,815	0,792

Fonte: o autor.

A era digital e suas implicações sociais: Desafios e contribuições

Discussão

Ao comparar os tempos de ruptura e exaustão observados no presente estudo (coluna de leito fluidizado) com os tempos de outros trabalhos que utilizaram coluna de leito fixo, observa-se que estes tempos são ligeiramente menores. Tal observação pode ser explicada pelo fato da coluna de leito fluidizado apresentar grande mistura axial do sólido adsorvente no fluido (WANG *et al.*, 2011).

O efeito da concentração inicial de AM nas colunas de leito fluidizado observado no presente trabalho confirma que a transferência de massa no sistema é a etapa controladora do processo de adsorção (AFROZE; SEN; ANG, 2016). A elevada inclinação observada em todas as curvas de ruptura, indica que o fluxo volumétrico aplicado (14 mL/min) pode ter afetado a difusão no filme, reduzindo a transferência de massa da fase fluida para a superfície dos adsorventes (HUMMADI; LUO; HE, 2022). O perfil das curvas observadas para os dois adsorventes (Figura 1) revela especificações importantes acerca do mecanismo de adsorção, como os pontos de rupturas e exaustão das colunas. Por meio das curvas de avanço na Figura 1, possível perceber que com o passar do tempo, a concentração do efluente aumenta enquanto a quantidade de AM retido na superfície dos adsorventes diminui, sugerindo a saturação dos sítios ativos presentes, ou seja, que houve adsorção do analito até o ponto de exaustão, no qual todos os sítios estavam ocupados.

Analisando a Figura 1 (a), observa-se que, apesar do potencial adsorptivo demonstrado pelo perfil das curvas, o tempo de ruptura ocorreu rapidamente, em 6, 5 e 2 minutos para as concentrações de 30, 50 e 100 mg/L, respectivamente. Já o tempo de exaustão foi alcançado em 33, 27 e 21 minutos para as concentrações de 30, 50 e 100 mg/L, respectivamente. Ou seja, o aumento da concentração do corante provocou redução nos tempos de ruptura e exaustão. Este comportamento das curvas de rupturas também foi observado por (HUMMADI; LUO; HE, 2022) que obtiveram maior tempo de ruptura em virtude das baixas concentrações de corante avaliadas 6 e 9 mg/L e da quantidade de casca de arroz torrada como adsorvente utilizada (25 g), em comparação com o presente estudo. Comportamento análogo foi observado na Figura 1 (b), referente a MZH. Nela, o tempo de ruptura foi alcançado em 3, 2 e 2 minutos e o tempo de exaustão ocorreu em 18, 12 e 10 minutos para as concentrações de 30, 50 e 100 mg/L, respectivamente.

A respeito da Tabela 1, observa-se que há uma divergência significativa entre os valores da capacidade de adsorção experimental (Q_{EXP}) e pelos dois ajustes ao modelo de Thomas. Esse comportamento se repete para as três concentrações de AM estudadas utilizando a MZNa e MZH.

O valor da constante de Thomas (K_T) também diverge entre si. Por meio do R^2 , é possível perceber que os dados se ajustaram melhor ao modelo de Thomas na forma não linear, porém os valores da capacidade de adsorção de Thomas (Q_T) e K_T não condizem com a realidade, uma vez que nesse ajuste foram obtidos valores negativos. Tal comportamento pode ser explicado pelo fato desse modelo não ter sido proposto para coluna de leito fluidizado e sim de leito fixo. Resultados similares são relatados na literatura, nos quais o ajuste de dados experimentais de coluna de leito fixo ao modelo de Thomas nas formas linear e não linear, apresentaram R^2 próximos a 1, porém os valores de Q_{EXP} , Q_T e K_T também divergem entre si e ajustam melhor à forma linear, como é o caso de Sousa *et al.*, 2010 que estudaram a remoção de íons metálicos Cd^{+2} , Cu^{+2} , Ni^{+2} , Pb^{+2} e Zn^{+2} por meio da adsorção em coluna de leito fixo utilizando a casca do coco verde.

Nos estudos de Hummadi, Luo e He (2022), a remoção de AM em colunas de leito fixo e fluidizado foi avaliada utilizando a casca de arroz como adsorvente e também foi observado que o Q_{EXP} difere do Q_T mesmo com os dados bem ajustados ao modelo de Thomas. Este comportamento sugere que o modelo estudado na forma não linear não pode prever o comportamento da adsorção do AM em coluna de leito fluidizado utilizando a MZNa e a MZH, provavelmente em virtude das mudanças na resistência de transferência de massa encontrada no filme externo, se comparado com uma coluna de leito fixo. Outros fatores são o tempo de residência da solução e parâmetros físicos da coluna como velocidade terminal da partícula e porosidade do leito (HUMMADI; LUO; HE, 2022).

Apesar do modelo na forma não linear não representar os dados, o ajuste linear apresenta valores mais próximos dos experimentais, sugerindo que eventuais parametrizações físicas e hidrodinâmicas na coluna de leito fluidizado, possibilitará a aplicação do modelo na forma linearizada, revelando os valores reais de Q_T e K_T . Com estes dados, é possível obter a massa total do adsorvente necessária para o tratamento do efluente contaminado, sob as mesmas condições laboratoriais, requerendo

A era digital e suas implicações sociais: Desafios e contribuições

apenas a concentração inicial, fluxo volumétrico e volume de solução a ser tratada (NASCIMENTO; PEDROSA; SOUZA, 2021).

Conclusão

No processo de adsorção em coluna de leito fluidizado, foi avaliado o efeito da concentração inicial de AM, no qual foi observado que, por meio das curvas de rupturas o aumento da concentração do corante provocou redução nos tempos de ruptura e exaustão. A MZNa e a MZH apresentaram tempo de ruptura relativamente baixo, porém isto não inviabiliza o uso destes adsorventes na remoção do AM, uma vez que as capacidades de adsorção dos materiais estudados foram satisfatórias para as concentrações avaliadas. Os dados experimentais foram ajustados ao modelo de Thomas nas formas linear e não linear. Apesar do ajuste não linear apresentar R^2 satisfatório, os valores de capacidade de adsorção e a constante de Thomas foram inconsistentes com os valores experimentais, enquanto que os valores obtidos pelo ajuste linear se mostraram mais próximos da realidade, sugerindo que a modelagem matemática de Thomas linear pode ser utilizada em coluna de leito fluidizado a fim de se obter a massa de adsorvente necessária para o tratamento de um determinado volume de efluente, desde que sejam feitas as considerações e ajustes hidrodinâmicos do processo.

Com base nestas informações, tanto a MZNa quanto a MZH mostraram viabilidade na adsorção em coluna de leito fluidizado do AM em meio aquoso. Contribuindo, assim, para a disponibilidade, manejo sustentável da água e saneamento para todos, que representa o ODS número 6 da ONU, além de contribuir para a alcance das metas propostas na COP 27 como a Iniciativa de Ação sobre Adaptação e Resiliência da Água, AWARe.

Referências

- AFROZE, S.; SEN, T. K.; ANG, H. M. Adsorption performance of continuous fixed bed column for the removal of methylene blue (MB) dye using Eucalyptus sheathiana bark biomass. **Research on Chemical Intermediates**, v. 42, n. 3, p. 2343–2364, 2 mar. 2016.
- ALJEBOREE, A. M.; ALSHIRIFI, A. N.; ALKAIM, A. F. Kinetics and equilibrium study for the adsorption of textile dyes on coconut shell activated carbon. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 10, p. S3381–S3393, 1 maio 2017.
- CARDOSO, J. C. *et al.* Análise crítica dos processos empregados no tratamento de efluentes têxteis. Em: ZANONI MARIA V. BOLDRIN; YAMANAKA HIDEKO (Eds.). **Corantes: caracterização química, toxicológica, métodos de detecção e tratamento**. 1. ed. São Paulo: Cultura Acadêmica, 2016. v. 1p. 215–240.
- CHEN, Z.; XIE, G. ESG disclosure and financial performance: Moderating role of ESG investors. **International Review of Financial Analysis**, v. 83, p. 102291, 1 out. 2022.
- FARGHALI, M. A.; ABO-ALY, M. M.; SALAHEDDIN, T. A. Modified mesoporous zeolite-A/reduced graphene oxide nanocomposite for dual removal of methylene blue and Pb²⁺ ions from wastewater. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 126, p. 108487, 1 abr. 2021.
- FARHADI, S. *et al.* Synthesis and characterization of a series of novel perovskite-type LaMnO₃/Keggin-type polyoxometalate hybrid nanomaterials for fast and selective removal of cationic dyes from aqueous solutions. **Dalton Transactions**, v. 46, n. 10, p. 3252–3264, 2017.
- GARCIA, G. *et al.* Synthesis of zeolite Y from diatomite as silica source. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 219, p. 29–37, 1 jan. 2016.
- HUMMADI, K. K.; LUO, S.; HE, S. Adsorption of methylene blue dye from the aqueous solution via bio-adsorption in the inverse fluidized-bed adsorption column using the torrefied rice husk. **Chemosphere**, v. 287, p. 131907, 1 jan. 2022.

A era digital e suas implicações sociais: Desafios e contribuições

JIN, T. *et al.* Pretreatment of HZSM-5 with organic alkali and cobalt: Application in catalytic pyrolysis of lignin to produce monocyclic aromatic hydrocarbons. **Fuel Processing Technology**, v. 233, p. 107308, 1 ago. 2022.

KONICKI, W. *et al.* Equilibrium and kinetic studies on acid dye Acid Red 88 adsorption by magnetic ZnFe_2O_4 spinel ferrite nanoparticles. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 398, p. 152–160, 15 maio 2013.

NASCIMENTO, V.; PEDROSA, A. M.; SOUZA, M. J. B. Development of $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ materials for Bezaktiv Blue removal in aqueous media. **Water Science and Technology**, v. 83, n. 11, p. 2793–2808, 1 jun. 2021.

SARATALE, R. G. *et al.* Bacterial decolorization and degradation of azo dyes: A review. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 42, n. 1, p. 138–157, 1 jan. 2011.

SIYAL, A. A. *et al.* A review on geopolymers as emerging materials for the adsorption of heavy metals and dyes. **Journal of Environmental Management**, v. 224, p. 327–339, 15 out. 2018.

SOUSA, F. W. *et al.* Green coconut shells applied as adsorbent for removal of toxic metal ions using fixed-bed column technology. **Journal of Environmental Management**, v. 91, n. 8, p. 1634–1640, 1 ago. 2010.

VIEIRA, L. H.; RODRIGUES E, M. V.; MARTINS, L. Cristalização convencional de zeólitas e induzida por sementes. **Química Nova**, v. 37, n. 9, p. 1515–1524, 2014.

WANG, D. *et al.* Aqueous phase adsorption of toluene in a packed and fluidized bed of hydrophobic aerogels. **Chemical Engineering Journal**, v. 168, n. 3, p. 1201–1208, 15 abr. 2011.

Agradecimentos

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001 e Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPQ). Aos Programas de Pós-graduação em Engenharia Química da UFES e UFSCar.