

Artigo

Potencial de Adsorção do Resíduo Proveniente do Processo de Obtenção do Silício Metálico

Ramos, J. P.; Pavão, M. F. U.; Barra, E. C.; Vilhena, K. S. S.;* Gouveia, F. P.

Rev. Virtual Quim., 2017, 9 (2), no prelo. Data de publicação na Web: 4 de abril de 2017

<http://rvq.sbq.org.br>

Adsorptive Potential of Residue from Industrial Production Process of Metallic Silicon

Abstract: In this study, the adsorption capacity of the industrial residue from the metallic silicon production process (adsorbent) in front of the methyl orange dye (adsorbate) was investigated by applying adsorption isotherms. Among the factors that influence the adsorption process, point of zero charge, the particle size and the chemical composition of the adsorbent were investigated. The mechanism of the kinetic adsorption process was evaluated using linear models of pseudo-first-order, pseudo-second-order and Weber-Morris. The adsorption equilibrium characteristics were determined by applying the Freundlich, Tempkin and Dubinin-Radushkevich adsorption isotherm models. The kinetics adsorption follows a mechanism that is characteristic of a pseudo-second-order reaction and for the equilibrium isotherms models investigated, the empirical model of Dubinin-Radushkevich was the one that best fit the experimental data.

Keywords: Adsorption; Methyl orange; Spectrophotometry; Residue.

Resumo

Neste estudo foi investigada a capacidade de adsorção do resíduo industrial proveniente do processo de produção do silício metálico (adsorvente) frente ao corante alaranjado de metila (adsorbato) aplicando-se isotermas de adsorção. Dentre os fatores que influenciam o processo de adsorção foram investigados o ponto de carga zero, a granulometria e a composição química do adsorvente. O mecanismo do processo cinético de adsorção foi avaliado utilizando-se modelos lineares de pseudo primeira-ordem, pseudo segunda-ordem e Weber-Morris. As características do equilíbrio de adsorção foram determinadas aplicando-se os modelos de isotermas de adsorção de Freundlich, Tempkin e Dubinin-Radushkevich. O estudo da cinética de adsorção demonstrou que a adsorção segue um mecanismo característico de uma reação de pseudo segunda-ordem e dentre os modelos de isotermas de equilíbrio investigados, o modelo empírico de Dubinin-Radushkevich foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais.

Palavras-chave: Adsorção; Alaranjado de metila; Espectrofotometria; Resíduo.

* Universidade Federal do Pará, Programa de Mestrado em Engenharia de Barragem e Gestão Ambiental, 68464-000 Tucuruí-PA, Brasil.

✉ karyme@ufpa.br

DOI:

Potencial de Adsorção do Resíduo Proveniente do Processo de Obtenção do Silício Metálico

Jaqueline P. Ramos,^a Maria Fenícia U. Pavão,^b Emanuele C. Barra,^b
Karyme S. S. Vilhena,^a Fernanda P. Gouveia^a

^a Universidade Federal do Pará, Programa de Mestrado em Engenharia de Barragem e Gestão Ambiental, CEP 68464-000 Tucuruí-PA, Brasil.

^b Universidade Federal do Pará, Faculdade de Engenharia Sanitária e Ambiental, Campus Universitário de Tucuruí, CAMTUC, CEP 68464-000, Tucuruí-PA, Brasil.

* karyme@ufpa.br

Recebido em 20 de setembro de 2016. Aceito para publicação em 27 de março de 2017

1. Introdução

2. Materiais e Métodos

- 2.1. Análise Granulométrica e Composição Química
- 2.2. Metodologia para Ensaio de Ponto de Carga Zero
- 2.3. Metodologia para Determinação da Concentração do Alaranjado de Metila
- 2.4. Metodologia para Ensaios de Adsorção de Cinética e Equilíbrio

3. Resultados e Discussão

- 3.1. Características Granulométricas e Composição Química
- 3.2. Estudo do Ponto de Carga Zero
- 3.3. Ensaios de Adsorção de Cinética e Equilíbrio

4. Conclusão

1. Introdução

A poluição de águas residuais por corantes é um problema ambiental que precisa ser resolvido urgentemente. As principais fontes poluidoras que causam contaminação de águas residuais por corantes incluem as atividades antropogênicas,¹ dentre elas, as indústrias que trabalham com plásticos, papel, têxteis e também cosméticos.² As indústrias têxteis, que utilizam corantes em

seus produtos, perdem 15% desse material durante o tingimento.² Muitos desses corantes são tóxicos e se acumulam na cadeia alimentar aquática dos ecossistemas causando efeitos carcinogênicos, mutagênico e teratogênico nos microrganismos, peixes e seres humanos.^{3,4} Dentre essas substâncias tóxicas estão os corantes azo, os quais apresentam o grupo (-N=N-) substituído em anéis aromáticos e que são altamente resistentes à biodegradação.^{5,6} Na retirada desses corantes tóxicos dos efluentes industriais são aplicados vários métodos

como adsorção, coagulação, processos oxidativos e separação por membrana. Dentre esses métodos a adsorção é o processo mais eficaz utilizado pelas indústrias para reduzir a quantidade de poluentes perigosos em seus efluentes.⁵ Novos materiais adsorventes têm despertado grande interesse no meio científico e diversos trabalhos têm mostrado estudos com materiais adsorventes para cátions e ânions destacando-se a quitosana, argilas, zeólitas, leveduras, bactérias, carvão ativado, bagaço de cana-de-açúcar, resíduos agroindustriais e compósitos.^{7,8} Nesse sentido, pesquisas recentes vêm buscando o uso de materiais alternativos que possam ser aplicados na indústria como adsorventes e que sejam de baixo custo.⁹ Neste estudo, foi utilizado como material adsorvente o resíduo proveniente da fabricação do silício metálico, produzido pela empresa Dow Corning, localizada em Breu Branco, Estado do Pará. A produção do silício metálico ocorre por meio da fusão redutora de quartzo (minério de silício), carvão vegetal e cavaco (madeira) em fornos elétricos de redução do tipo arco submerso. As partículas grossas originadas por combustão são retidas em um ciclone pré-separador que reduz a carga de pó ou partículas quentes do gás que chega ao filtro, essas partículas constituem um resíduo formado por cinzas de origem vegetal e mineral.¹⁰ Este estudo investigou a capacidade de adsorção do resíduo industrial proveniente do processo de produção do silício metálico frente ao corante alaranjado

de metila aplicando-se isotermas de adsorção. Os dados experimentais de cinética foram ajustados segundo os modelos de pseudo primeira-ordem, pseudo segunda-ordem e Weber-Morris, para os ensaios de equilíbrio de adsorção foram aplicados os modelos de Freundlich, Tempkin e Dubinin-Radushkevich. A composição química do adsorvente foi determinada por espectrometria de emissão atômica com plasma acoplado indutivamente (ICP-OES). São apresentados a seguir os resultados dos ensaios de eficiência da capacidade de adsorção do resíduo, tendo como finalidade a possível aplicação deste material para tratamento de água residual contendo corantes tóxicos.

2. Materiais e Métodos

2.1. Análise Granulométrica e Composição Química

No ensaio de caracterização granulométrica do resíduo, mostrado na Figura 1, foram utilizadas duas amostras, ambas secas em estufa por 24 horas, até a massa permanecer constante, em seguida foram esfriadas à temperatura ambiente. O resíduo foi submetido a peneiramento em agitador mecânico durante 3 minutos. Posteriormente, o material retido em cada peneira foi pesado.



Figura 1. Resíduo proveniente da extração do silício metálico testado como adsorvente

O processo de preparo do resíduo (adsorvente) para a análise por ICP-OES foi

realizado calcinando-se o material a 700°C, seguido da digestão utilizando-se solução de

ácido fluorídrico e ácido nítrico. A amostra foi retomada com ácido nítrico e adicionada em frasco avolumado com água destilada. A composição química do resíduo foi determinada por espectrometria de emissão atômica com plasma acoplado indutivamente (ICP-OES, sigla em inglês para *Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*), que é uma técnica de determinação quantitativa de metais em amostras geológicas, solos e água, na qual os elementos são ionizados e analisados por plasma indutivo de argônio.¹¹ O equipamento utilizado foi da marca Optma 5300 DV, Perkin-Elmer.

2.2. Obtenção do Ponto de Carga Zero

O ponto de carga zero (PCZ) foi determinado por meio de ensaio em batelada e em duplicata onde o adsorvente foi colocado em meio aquoso em diferentes condições de pH, variando de 3 a 11. O procedimento para determinação do PCZ foi realizado de acordo com aqueles descritos na literatura.^{12,13} Em erlenmeyers de 50 mL foram adicionados 0,02 g do adsorvente (com granulometria 0,074 mm) e 20 mL de solução de NaCl 0,10 mg.L⁻¹. O pH das soluções foi ajustado de 3 a 11 com soluções de HCl e NaOH 0,10 mg.L⁻¹. O processo de homogeneização foi realizado em mesa agitadora Solab SL-180 com rotação de 125 rpm e temperatura de 25°C durante uma hora. Após o procedimento as amostras foram filtradas utilizando-se papel de filtro qualitativo Whatman (nº 41) e o pH final das soluções foi medido.

2.3. Metodologia para Determinação da Concentração do Alaranjado de Metila

A concentração do Alaranjado de metila (adsorvato) foi determinada a partir da elaboração da curva-padrão. Inicialmente, foi preparada a solução estoque com concentração de 1000 mg.L⁻¹. A partir da

solução estoque as demais soluções (diluções) foram preparadas com concentrações variando de 5, 10, 15, 20, 25 e 30 mg.L⁻¹. O comprimento de onda máximo do alaranjado de metila (404 nm) foi determinado através de uma varredura da faixa espectral entre 380 e 550 nm, em seguida construiu-se a curva de calibração, a partir dos dados absorbância obtidos das soluções com concentrações de 5 a 30 mg.L⁻¹ (em triplicata). Com os valores de absorbância obtidos plotou-se o gráfico de concentração x absorbância e determinou-se a equação da reta e o coeficiente de correlação ($r^2 = 0,9901$).

2.4. Ensaios de Adsorção de Cinética de Equilíbrio

Os ensaios para determinação das isotermas de adsorção foram realizados em duplicata e em batelada. O experimento foi desenvolvido utilizando-se frascos de erlenmeyer de 125 mL contendo 0,2 g do adsorvente (com granulometria 0,074 mm) e 20 mL das soluções aquosas do corante em concentrações variando de 5, 10, 15, 20, 25 e 30 mg.L⁻¹. O sistema foi mantido sob agitação (125 rpm) em mesa agitadora Solab SL-180 por 1 hora, à temperatura de 25°C e pH de 6,23, que corresponde ao pH das soluções preparadas, tendo em vista que não foram realizados ajustes no pH das soluções iniciais. As concentrações finais foram determinadas em um espectrofotômetro Femto 800XI. A determinação da massa adsorvida de adsorvato (corante) por adsorvente (resíduo) foi determinada pela Equação (1).

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{m} \times V \quad \text{Eq. 1}$$

Na equação 1 temos: q_e (mg.g⁻¹) que corresponde a massa de corante adsorvida por massa de adsorvente, C_0 e C_e (mg.L⁻¹) que correspondem à concentração inicial do corante e no equilíbrio, respectivamente, m

(g) é a massa do adsorvente e V (L) que indica o volume da solução utilizada no ensaio de adsorção. As isotermas de adsorção foram ajustadas aos modelos lineares de isotermas de equilíbrio de Freundlich, Tempkin e Dubinin-Radushkevich.

Na Tabela 1 são mostradas as características dos modelos de isotermas de

equilíbrio aplicados aos ensaios de adsorção. Na determinação dos parâmetros dos modelos foram traçados gráficos aplicando-se o método de regressão linear simples obtida através do método dos mínimos quadrados utilizando-se o software Excel (Microsoft Office, versão 2007).

Tabela 1. Lista de modelos de isotermas de adsorção aplicados ao estudo

Isoterma	Forma linear	Gráfico	Ref.
Freundlich	$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e$	$\log q_e$ vs $\log C_e$	[14], [15]
Tempkin	$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln K_T + \frac{RT}{b_T} \ln C_e$	q_e vs $\ln C_e$	[16], [17]
Dubinin-Radushkevich	$\ln q_e = \ln K_{D-R} - B\varepsilon^2$	$\ln q_e$ vs ε^2	[18]

q_e : capacidade de adsorção no equilíbrio; C_e (mol.L⁻¹): concentração da espécie química no equilíbrio; K_f (mg^{1-(1/n)}(g⁻¹)L^{1/n}): constante de adsorção de Freundlich; K_T (L.mol⁻¹): constante de adsorção de Tempkin; K_{D-R} (mol.g⁻¹): constante de adsorção de Dubinin-Radushkevich; $1/n$: constante de heterogeneidade da superfície; b_T : calor de adsorção; R : constante universal dos gases (8,314 J.K⁻¹.mol⁻¹); T (K): temperatura em Kelvin; B (Kj.mol⁻¹): energia de sorção por molécula do sorvato no momento da transferência para a superfície do sólido; ε : potencial de Polianyi.

Os ensaios para avaliação da cinética de adsorção do corante pelo adsorvente foram realizados variando o tempo de contato do adsorvente com a solução contendo o corante, os ensaios foram realizados em duplicata e também em batelada. Em erlenmeyers de 125 mL, contendo 0,2 g do adsorvente (granulometria 0,074 mm), foram adicionados 20 mL da solução do corante de concentração de 20 mg.L⁻¹, os frascos foram agitados a velocidade de 250 rpm em mesa agitadora Solab SL-180, temperatura de 25°C e pH 6,23 que corresponde ao pH das soluções preparadas, tendo em vista que não

foram realizados ajustes no pH das soluções iniciais. O tempo de contato da solução com o adsorvente variou de 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50 e 60 minutos. O mecanismo cinético de adsorção foi ajustado aos modelos cinéticos de pseudo primeira-ordem, pseudo segunda-ordem e de difusão intrapartícula proposto por Weber e Morris.¹⁸ Na Tabela 2 são mostradas as características dos modelos de isotermas para as cinéticas de adsorção aplicadas neste estudo. Na determinação dos parâmetros dos modelos cinéticos foi aplicado o mesmo método estatístico utilizado nos modelos de equilíbrio.

Tabela 2. Lista de modelos de isotermas de cinética de adsorção aplicados ao estudo

Isoterma	Equação diferencial	Equação linearizada	Integrada e Gráfico	Ref.
Pseudo primeira-ordem	$\frac{dq_t}{dt} = k_1 \times (q_e - q_t)$	$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 \times t$	$\ln(q_e - q_t)$ vs t	[15]

Pseudo segunda-ordem	$\frac{dq_t}{dt} = k_2 \times (q_e - q_t)^2$	$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{k_2 \times q_e^2} + \frac{1}{q_e}$	$(t/q_t) \text{ vs } t$	[15]
Weber-Morris	-	$q_t = K_D \times t^{1/2} + C$	$q_t \text{ vs } t^{1/2}$	[18]

k_1 (min^{-1}): constante de adsorção para reação de pseudo primeira-ordem; q_e (mg.g^{-1}): quantidade adsorvida por grama de adsorvente no equilíbrio (obtido por extrapolação); q_t (mg.g^{-1}): quantidade adsorvida por grama de adsorvente no tempo t ; k_2 ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$): constante de adsorção para reação de pseudo segunda-ordem; K_d ($\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1/2}$): coeficiente de difusão intrapartícula; C (mg.g^{-1}): constante relacionada com a resistência à difusão.

3. Resultados e Discussão

3.1. Características Granulométricas e Química

O resultado da análise da composição granulométrica do adsorvente é mostrado na Tabela 3. É possível observar que a dimensão máxima característica do material é de 4,75 mm, que corresponde à abertura de malha da peneira na qual o adsorvente apresentou uma porcentagem retida acumulada de aproximadamente 0,2%, o que constitui o maior percentual de material passante (99,80%) e indica que o material é caracterizado como material miúdo. Observou-se que o material fino que passou através da peneira de 0,074mm,

característico de material pulverulento (também conhecido como *filler*), foi de 2,7%. A maior parte do resíduo (adsorvente) ficou retida nas peneiras de abertura 0,6, 0,3 e 0,15mm, cujos percentuais retidos acumulados foram de 21,5, 63,6 e 88,5%, respectivamente. Por se tratar de um estudo preliminar, optou-se pela utilização da granulometria de menor tamanho (0,074 mm) para os ensaios de adsorção, pois se considerou que a área externa disponível do sólido adsorvente é maior quanto menor é o tamanho das partículas.¹⁴ Portanto, a menor granulometria poderia favorecer a adsorção já que a adsorção é um fenômeno de superfície e o aumento da área superficial pode aumentar a capacidade de adsorção.¹⁴ Estudos com as demais granulometrias já estão sendo desenvolvidos nas mesmas condições utilizadas neste estudo.

Tabela 3. Dados da análise granulométrica do adsorvente

Abertura Malha (mm)	Média do Material Retido (g)	Percentual Retido (%)	Percentual Retido Acumulado (%)	Percentual Passante (%)
4,75	1,90	0,1919	0,2	99,8
2,36	9,75	0,9867	1,2	98,8
1,18	39,95	4,0448	5,2	94,8
0,6	161,24	16,3251	21,5	78,5
0,3	414,95	42,0126	63,6	36,4
0,15	246,48	24,9555	88,5	11,5
0,074	87,14	8,8227	97,3	2,7
Fundo	26,28	2,6608	100	0,00
Total (g)	987,68	100,00	100	0

A composição química, observada na Tabela 4, demonstrou que o adsorvente estudado apresenta como constituintes majoritários os elementos cálcio (Ca) e magnésio (Mg). Contudo, outros elementos também são encontrados em menor proporção como alumínio (Al), Ferro (Fe), sódio (Na) e potássio (K). A composição de óxidos foi determinada a partir de cálculos de

transformação de metal para óxido, levando-se em consideração os fatores para cada elemento. A quantidade de SiO_2 foi determinada a partir do cálculo da quantidade total desse composto subtraindo-se da quantidade total dos demais óxidos presentes (Al_2O_3 , CaO , Fe_2O_3 , K_2O , MgO , Na_2O). Para o adsorvente, a quantidade de SiO_2 identificada foi de 63,76% (63 ppm).

Tabela 4. Composição química do adsorvente

Componente Químico	Concentração (ppm)	Concentração (%)
Al	5861	0,59
B	5	0,0005
Ca	18395	1,84
Fe	3837	0,38
K	5464	0,55
Mg	7751	0,78
Mn	196	0,02
Mo	2	0,002
Na	4149	0,41
Ni	23	0,002
P	566	0,057
Ti	188	0,019
W	770	0,077
Zn	<1	<0,0001

3.2. Estudo do Ponto de Carga Zero

O ponto de carga zero (PCZ) é uma caracterização importante para materiais adsorventes por ser um parâmetro que indica o valor de pH no qual um sólido apresenta carga eletricamente nula na sua superfície (pH_{PCZ}), ou seja, o número de cargas positivas é igual ao número de cargas negativas. Quando em uma solução o $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PCZ}}$ do adsorvente, a superfície fica carregada positivamente o que favorece a adsorção de

ânions, mas se na solução o $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PCZ}}$ do adsorvente então a superfície fica carregada negativamente, favorecendo assim a adsorção de cátions.⁸ Este parâmetro auxilia na avaliação da capacidade de adsorção de uma determinada espécie (neutra, cátion ou ânion) em função da carga superficial do adsorvente. A Figura 2 mostra a curva utilizada para a determinação do pH_{PCZ} do adsorvente. Observou-se que o PCZ é atingido em um pH próximo de 7,72. Sendo assim, o pH_{PCZ} do material é igual a 7,72.

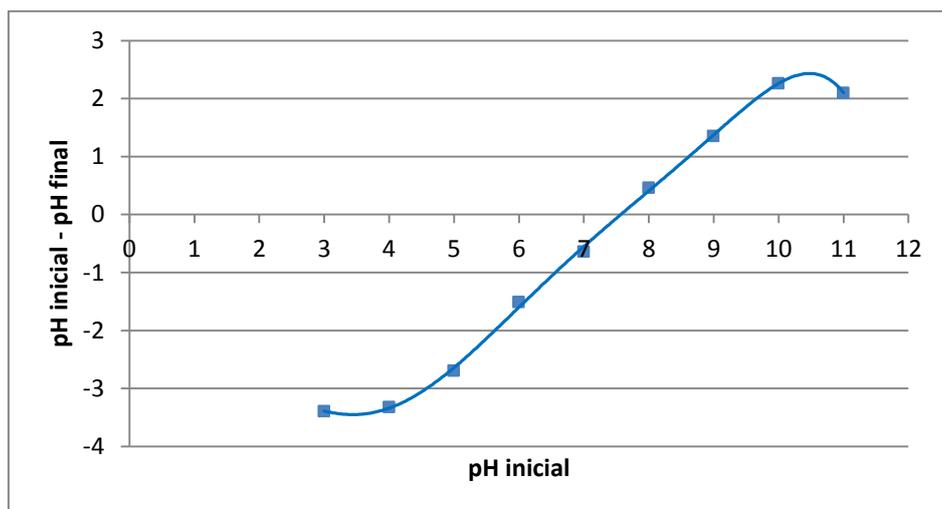


Figura 2. Curva para determinação do ponto de carga zero (PCZ) do adsorvente

Considerando os resultados obtidos para o PCZ (Figura 2) e analisando as características do corante alaranjado de metila, cuja estrutura aniônica é mostrada na Figura 3, concluiu-se que o alaranjado de metila, que é um corante azo aniônico^{19,20} tem a sua adsorção favorecida em valores de pH abaixo do pH_{PCZ} , ou seja, quando a carga superficial do adsorvente fica carregada

positivamente. Com base nesses resultados, os ensaios de adsorção deste estudo foram conduzidos no pH original da solução aquosa que era de 6,32. O valor de pH utilizado nos ensaios de adsorção está abaixo do pH_{PCZ} logo, as condições adotadas para o ensaio de adsorção tendem a favorecer a adsorção dos ânions do corante na superfície do adsorvente.

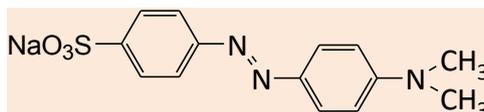


Figura 3. Estrutura química do corante Alaranjado de Metila

3.3. Ensaios de Adsorção de Cinética de Equilíbrio

A obtenção de uma isoterma de adsorção é um processo que envolve o contato entre um adsorvente e um adsorvato, em soluções de diferentes concentrações conhecidas. Quando o sistema alcança o equilíbrio químico, após certo tempo, tem-se a concentração de equilíbrio (C_e) e a capacidade de adsorção do adsorvente no equilíbrio (q_e). As isotermas são, portanto, diagramas que mostram a variação da concentração de equilíbrio no sólido adsorvente em uma determinada

temperatura.¹⁴ A literatura destaca que as isotermas são classificadas como: extremamente favoráveis, favoráveis, lineares, não favoráveis e irreversíveis.²¹ A isoterma do tipo linear apresenta uma relação direta entre a massa do adsorvato retida no adsorvente (q_e , $mg.g^{-1}$) com a concentração do adsorvato na solução (C_e). Com base nessa relação, considera-se que quanto maior for a quantidade do adsorvato, maior será a quantidade adsorvida.²² As isotermas desejadas idealmente e favoráveis ao processo de adsorção apresentam formas convexas, pois grandes quantidades adsorvidas podem ser obtidas com baixas concentrações do adsorvato em solução e a

situação inversa é observada nas isotermas côncavas.²² Na Figura 4 são mostradas as curvas das isotermas de adsorção teóricas e experimental para a adsorção do alaranjado de metila pelo adsorvente selecionado. As curvas foram ajustadas segundo os modelos de Tempkin (a), Freundlich (b) e Dubinin-Radushkevich (c). A forma convexa das isotermas a, b e c (Figura 4) demonstra, em todos os processos, que a adsorção é

favorável e que, mesmo em baixa concentração do adsorvato, grandes quantidades serão adsorvidas. O melhor ajuste pode ser observado na Figura 4 (c) onde a curva teórica está muito próxima da curva experimental. O modelo empírico de Dubinin-Radushkevich assume que a superfície do adsorvente não é homogênea e o potencial de adsorção não é constante.¹⁸

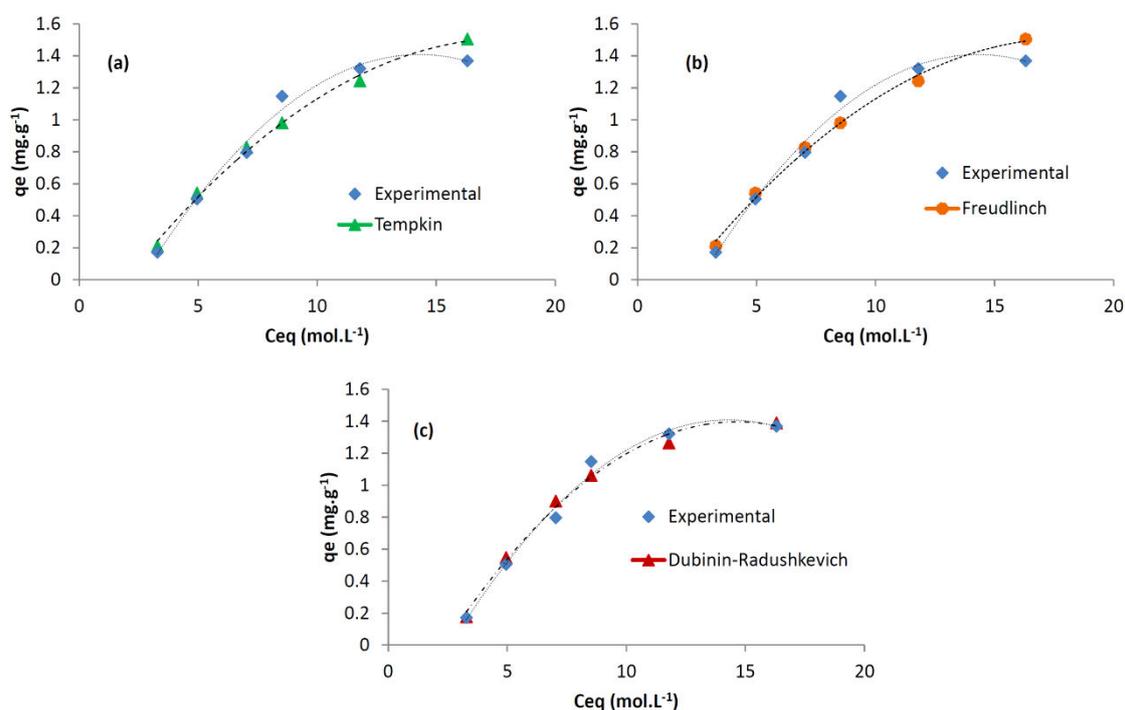


Figura 4. Isotermas de adsorção ($T=25^{\circ}\text{C}$, $m=0,2\text{g}$, 20 mg.L^{-1}) de Tempkin (a), Freundlich (b), Dubinin-Radushkevich (c) comparadas com a isoterma experimental

A Tabela 5 demonstra os parâmetros obtidos após a aplicação dos modelos de isotermas de Freundlich, Tempkin e Dubinin-Radushkevich para os resultados experimentais obtidos. O modelo de Dubinin-Radushkevich ($r^2=0,992$, $K_{D-R}=1,5494 \pm 0,04739$) foi o que melhor se adequou aos dados experimentais devido ao valor de r^2 mais próximo de um, em relação aos demais

modelos de isotermas avaliados. A significância estatística dos parâmetros de ajuste foi testada mediante o cálculo do intervalo de confiança, referente a um nível de confiança de 95%. Os valores observados para os intervalos de confiança calculados são menores do que o valor do próprio parâmetro sendo, dessa forma, considerados significantes estatisticamente.

Tabela 5. Parâmetros dos modelos de isotermas calculados para o ensaio de equilíbrio de adsorção

Isoterma	Parâmetros		Coefficiente de correlação (r^2)
Freundlich	K_f	$1/n$	0,951
	$5,6234 \pm 0,5304$	$1,86 \pm 0,5839$	
Tempkin	K_T	b_T	0,951
	$1,0000 \pm 0,5304$	$3,02 \times 10^{-4} \pm 0,2536$	
Dubinin-Radushkevich	K_{D-R}	B	0,992
	$1,5494 \pm 0,1329$	$5 \times 10^{-6} \pm (6,4 \times 10^{-7})$	

O ensaio de cinética de adsorção está relacionado com a velocidade de remoção do corante da solução pelo adsorvente em relação ao tempo. A velocidade de adsorção pode ser afetada por diferentes fatores, dentre eles podemos citar: temperatura, pH, concentração inicial do adsorvato, agitação e tamanhos das partículas.¹⁵ A Figura 5 (a, b e c) apresenta as curvas obtidas para os modelos de cinética de adsorção aplicados aos dados experimentais. Observa-se que a adsorção do alaranjado de metila pelo adsorvente é considerada rápida devido à isoterma apresentar forma convexa, como descrito na literatura.^{21,22} Foi observado nos estudos de cinética de adsorção que, no intervalo de tempo de 5 a 20 minutos, a adsorção do corante variou de 800 mg.g⁻¹ a 1400 mg.g⁻¹, indicando grande capacidade adsorvativa neste intervalo de tempo. Nota-se ainda que a partir de 30 minutos, a isoterma de adsorção apresentou comportamento assintótico. Os dados experimentais foram tratados aplicando-se modelos lineares de equações de pseudo primeira-ordem (a), pseudo segunda-ordem (b) e o modelo de difusão intrapartícula de Weber-Morris (c). As curvas da Figura 5 demonstram que há

uma boa concordância entre os dados experimentais e os teóricos do modelo de pseudo segunda-ordem, indicando este é o modelo que melhor descreve o mecanismo de velocidade de adsorção.

Na Tabela 6 são mostrados os parâmetros obtidos para os modelos aplicados. O modelo de pseudo segunda-ordem apresentou r^2 igual a 0,9952 e constante de velocidade k_2 de 0,1601, o que indica uma boa aplicabilidade do modelo para o ensaio de adsorção testado.

O ajuste do modelo de pseudo segunda-ordem para a adsorção do corante pelo adsorvente estudado, está de acordo com aquele encontrado em estudo de adsorção do alaranjado de metila utilizando-se outros adsorventes como o compósito quitosana/Al₂O₃/óxido de ferro magnético²³ e o mesoporo de carbono (CMK-3).²⁴ No entanto, o resíduo testado apresentou maior capacidade de adsorção, no tempo de 30 minutos e com concentração de 20 mg.L⁻¹, quando comparado ao compósito quitosana/Al₂O₃/óxido de ferro magnético²³ e ao CMK-3,²⁴ como mostrado na Tabela 7.

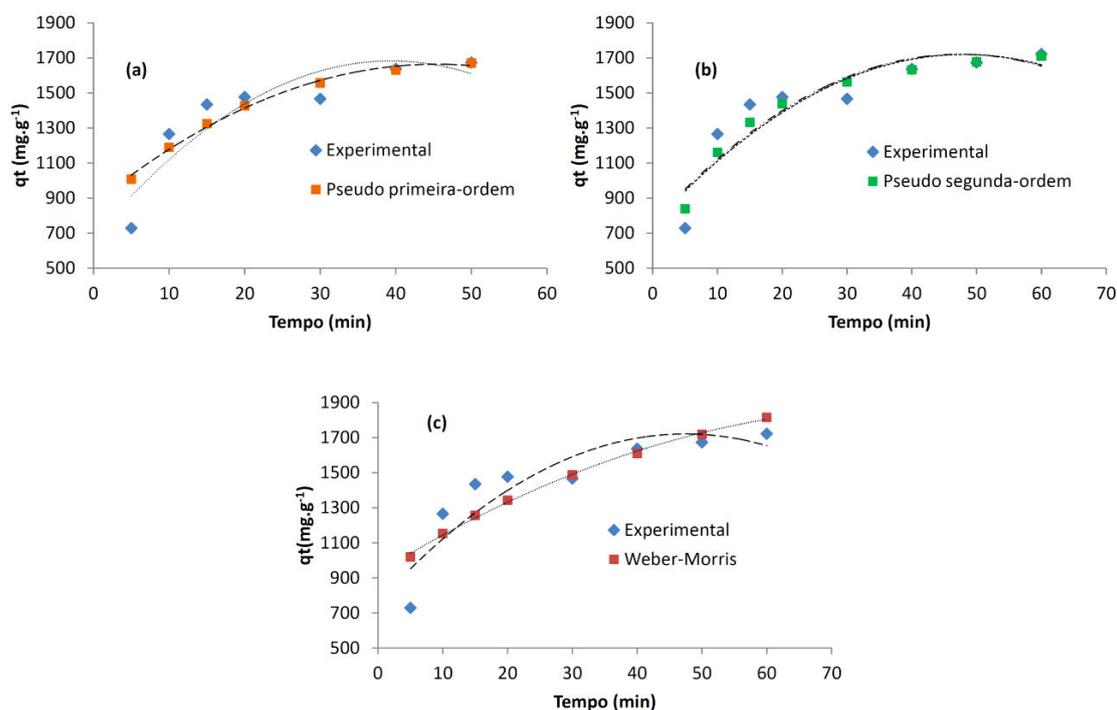


Figura 5. Cinética de adsorção ($T=25^{\circ}\text{C}$, $m=0,2\text{g}$, 20 mg.L^{-1}) do alaranjado de metila pelo adsorvente ajustados ao modelo cinético de pseudo primeira-ordem (a), pseudo segunda-ordem (b) e Weber-Morris (c)

Tabela 6. Parâmetros dos modelos cinéticos de isotermas calculados para o ensaio de cinética de adsorção

Pseudo primeira-ordem			Pseudo segunda-ordem			Weber-Morris		
k_1	q_e	r^2	k_2	q_e	r^2	K_D	C	r^2
0,05872	1721,36	0,9220	0,1601	1886,79	0,9952	144,44	696,27	0,7758

Tabela 7. Capacidade de adsorção de alguns adsorventes frente ao corante alaranjado de metila em ensaios de cinética de adsorção

Adsorvente	Concentração inicial do corante (mg.L ⁻¹)	q_t (mg.g ⁻¹)	Tempo (min)	Referência
Quitossana/Al ₂ O ₃ /óxido de ferro magnético	20	80	30	[23]
CMK-3	1000	280	30	[24]
Resíduo estudado	20	1500	30	Neste estudo

Por se tratar de um estudo preliminar que avalia a possível aplicação do resíduo como adsorvente, os experimentos foram desenvolvidos em batelada e limitam-se ao tratamento de pequenos volumes que simulam efluentes e não são capazes de fornecer dados dimensionais para aplicação

em um sistema contínuo de escala industrial. Contudo, para o tratamento de grandes volumes de efluentes em processos de adsorção de larga escala, o mais indicado é utilizar sistemas de leito fixo de fluxo contínuo que são mais eficazes e permitem o uso mais eficiente do adsorvente.^{13,15} Uma

possível configuração para a aplicação industrial do resíduo seria utilizando-se um sistema de leito fixo composto por uma coluna na qual o adsorvente é empacotado e recebe o fluxo de efluente contendo o corante. Esse arranjo permite a repetição de ciclos de adsorção/dessorção o que facilita a adsorção do corante.

4. Conclusão

Os ensaios realizados demonstraram que o resíduo proveniente da produção do silício metálico pode ser considerado um adsorvente promissor devido apresentar maior capacidade de adsorção quando comparado a outros materiais. O resíduo é um material abundante que é produzido na ordem de 40 toneladas/mês, segundo a empresa Dow Corning e não tem aplicação tecnológica e destinação que gere valor agregado, como informa a empresa. O estudo da cinética de adsorção para o material demonstrou que a adsorção do corante alaranjado de metila segue um mecanismo cinético característico de uma reação de pseudo segunda-ordem. Dentre os modelos de isoterma de equilíbrio investigados, o modelo empírico de Dubinin-Radushkevich foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais devido ao valor de correlação apresentado. Este trabalho relata o primeiro estudo de aplicação deste material como possível adsorvente, bem como, relata o primeiro estudo do PCZ do material selecionado. Ensaio futuros em condições experimentais diferenciadas como: diminuição do pH, aumento de temperatura e de velocidade de agitação poderão resultar em aumento da capacidade de adsorção do material estudado e serão avaliadas futuramente.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao pós-doutorando Fábio José Bonfim Cardoso (Programa de Pós-graduação em Química - PPGQ) pelas análises estatísticas, ao Centro de Proteção Ambiental – CPA da Empresa Eletrobras/Eletronorte, ao Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Pará – IFPA de Tucuruí e à Empresa Dow Corning por ceder o resíduo estudado e pelo apoio.

Referências Bibliográficas

- ¹ Fomina, M.; Gadd, G. M. Biosorption: current perspectives on concept, definition and application. *Bioresource Technology* **2014**, *160*, 3. [CrossRef]
- ² Arshadi, M.; SalimiVahid, F.; Salvacion, J. W. L.; Soleymanzadeh, M. Adsorption studies of methyl orange on an immobilized Mn-nanoparticle: kinetic and thermodynamic. *RSC Advances* **2014**, *4*, 16005. [CrossRef]
- ³ Girardi, F.; Hackbarth, F. V.; de Souza, S. M. A. G. U.; Souza, A. A. U.; Boaventura, R. A. R.; Vilar, V. J. P. Marine macroalgae *Pelvetica canaliculata* (Linnaeus) as natural cation exchanger for metal ions separation: A case study on Cooper and zinc ions removal. *Chemical Engineering Journal* **2014**, *247*, 320. [CrossRef]
- ⁴ Saleh, T. A.; Gupta, V. K. Photo-catalyzed degradation of hazardous dye methyl orange by use of a composite catalyst consisting of multi-walled carbon nanotubes and titanium dioxide. *Journal of Colloid and Interface Science* **2012**, *371*, 101. [CrossRef]
- ⁵ Gupta, V. K.; Nayak, A. Cadmium removal and recovery from aqueous solutions by novel adsorbents prepared from orange peel and Fe₂O₃ nanoparticles. *Chemical Engineering Journal* **2012**, *180*, 81. [CrossRef]
- ⁶ Arabzadeh, S.; Ghaedi, M.; Ansari, A.; Taghizadeh, F.; Rajabi, M. Comparison of nickel oxide and palladium nanoparticle loaded on activated carbon for efficient removal of methylene blue: Kinetic and isotherm studies of removal process. *Human and Experimental Toxicology* **2015**, *34*, 153. [CrossRef]

- ⁷ Yagub, M. T.; Sen, T. K.; Afroze, S.; Ang, H. M. Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review. *Advances in Colloid and Interface Science* **2014**, *209*, 172. [[CrossRef](#)]
- ⁸ Tagliaferro, G. V.; Pereira, P. H. F.; Rodrigues, L. A.; Silva, M. L. C. P. Adsorção de chumbo, cádmio e prata em óxido de nióbio (V) hidratado preparado pelo método da precipitação em solução homogênea. *Química nova* **2011**, *34*, 101. [[Link](#)]
- ⁹ Pinto, M. V. S.; Silva, D. L.; Saraiva, A. C. F. Obtenção e caracterização de carvão ativado de caroço de buriti (*Mauritia flexuosa* L. f.) para a avaliação do processo de adsorção de cobre (II). *Acta Amazonica* **2013**, *43*, 73. [[CrossRef](#)]
- ¹⁰ Sousa, L. C.; Barros, M. R. *Trabalho de Conclusão de Curso*, Universidade Federal do Pará, 2015. [[Link](#)]
- ¹¹ Parron, L. M.; Muniz, D. H. F.; Perreira, C. M. (2011) Manual de procedimento de amostragem e análise físico-química de água. Embrapa Florestas. [[Link](#)]
- ¹² Robles, J. O. The Engineering of Pt/Carbon Catalyst preparation: for application on proton exchange fuel cell membrane (PEFCM). REU Summer Program, Catalysis Laboratory, University of Illinois at Chicago, Progress report, 2004. [[Link](#)]
- ¹³ Alfredo, A. P. C.; Gonçalves, G. C. Lobo, V. S.; Montanher, S. F. Adsorção de azul de metileno em casca de batata utilizando sistema em batelada e coluna de leito fixo. *Revista Virtual de Química* **2015**, *7*, 1909. [[CrossRef](#)]
- ¹⁴ Foo, K. Y.; Hameed, B. H. Insight into modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical Engineering Journal* **2010**, *156*, 2. [[CrossRef](#)]
- ¹⁵ Nascimento, R. F.; Lima, A. C. A.; Vidal, C. B.; Melo, D. Q.; Raulino, G. S. C.; *Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais*, 1a. Ed., Imprensa Universitária: Fortaleza-Ceará, 2014. [[Link](#)]
- ¹⁶ Piccin, J. S.; Dotto, G. L.; Pinto, A. A. Adsorption isotherms and thermochemical data of FD&C red N^o 40 binding by chitosan. *Brazilian Journal of Chemical Engineering* **2011**, *28*, 295. [[Link](#)]
- ¹⁷ Anaia, G. C.; Freitas, P. A. M.; Suárez-Iha, M. E. V.; Rocha, F. R. P. Adsorption of 1-(2-thiazolylazo)-2-naphthol on amberlite XAD-7 and sílica-gel: Isotherms and Kinetic studies. *Journal of the Brazilian Chemical Society* **2014**, *25*, 648. [[CrossRef](#)]
- ¹⁸ Kumar, K. V.; Porkodi, K.; Rocha, F. Isotherms and thermodynamics by linear and non-linear regression analysis for the sorption of the methylene blue onto activated carbon: comparison of various error functions. *Journal of Hazardous Materials* **2008**, *151*, 794. [[Crossref](#)]
- ¹⁹ Morais, W. A.; *Dissertação de mestrado*, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2007. [[Link](#)]
- ²⁰ Ghaedi, M.; Rahimi, M. R.; Ghaedi, A. M.; Tyagi, I.; Agarwal, S.; Gupta, V. K. Application of least squares vector regression and linear multiple regression for modeling removal of methyl orange onto tin on side nanoparticles loaded on activated carbon and activated carbon prepared from *Pistacia atlantica* wood. *Journal of Colloids and Interface Science* **2016**, *461*, 425. [[CrossRef](#)]
- ²¹ Weber, T. W.; Chakravorti, R. K. Pore and solid diffusion models for fixed-bed adsorbers. *AIChE Journal* **1974**, *20*, 228. [[Crossref](#)].
- ²² Florido, P. L.; *Tese de Doutorado*, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2011. [[Link](#)]
- ²³ Tanhaei, B.; Ayati, A.; Lahtinen, M.; Sillanpää. Preparation and characterization of a novel chitosan/Al₂O₃/magnetite nanoparticles composite adsorbent for kinetic, thermodynamic and isotherm studies of methyl orange adsorption. *Chemical Engineering Journal* **2015**, *259*, 1. [[CrossRef](#)]
- ²⁴ Mohammadi, N.; Khani, H.; Gupta, V. K.; Amereh, E.; Agarwal, S. Adsorption process of methyl orange dye onto mesoporous carbon material-kinetic and thermodynamic studies. *Journal of Colloid and Interface Science* **2011**, *362*, 457. [[CrossRef](#)]