

INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NA ADSORÇÃO DE AZUL DE METILENO SOBRE CARVÃO ATIVADO DA CASCA DE COCO-H₃PO₄

Lucas H. S. Crespo (PIBIC/CNPq/FA/UEM), Lucas Spessato, Jhessica Marchini Fonseca, Vitor de Cinque Almeida (Orientador), e-mail: vcalmeida@uem.br.

Universidade Estadual de Maringá / Centro de Ciências Exatas/
Departamento de Química, PR.

Área: Ciências exatas e da Terra, subárea: Química

Palavras-chave: Carvão ativado, adsorção, Azul de Metileno.

Resumo

O presente trabalho descreve a influência da temperatura na adsorção de azul de metileno (AM) em carvão ativado preparado a partir da casca de coco (CA) e H₃PO₄ (proporção 1:1, m:v), sob condições de pirólise lenta (5°C min⁻¹). O modelo isotérmico de Freundlich foi o que melhor descreveu os estudos de equilíbrio de adsorção para as temperaturas de 30°C e 35°C, enquanto o modelo de Langmuir foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais nas temperaturas de 40, 45 e 50 °C. Adicionalmente, foi observado que o aumento da temperatura no sistema promove um aumento na afinidade entre CA e AM. O estudo termodinâmico mostrou que o processo de adsorção é endotérmico, espontâneo e ocorre por quimissorção.

1. Introdução

Nos últimos anos vem sendo relatados vários estudos sobre materiais carbonáceos por apresentarem singulares propriedades texturais e de química de superfície. Dentre esses materiais, os carvões ativados (CAs) se destacam por apresentarem características texturais como elevados valores de áreas superficiais, próximas a 3000 m² g⁻¹, o que os possibilitam de serem empregados como materiais adsorventes (SPESSATO et al 2019) e supercapacitores (YANG et al 2020). Com propósito de obter CAs sustentáveis e de baixo custo, em substituição aos produzidos por fontes não renováveis (carvão mineral, turfa e lignito), diversas biomassas como: casca do coco, sementes de goiaba, fibras das folhas de abacaxi têm sido utilizadas como precursores de CAs. A literatura relata o uso da casca de coco (*Cocos nucifera*) como precursor de CAs obtidos por processos de ativação química, empregando NaOH como agente ativante, os quais foram empregados na adsorção de vários poluentes em meio aquoso. Neste sentido, o presente trabalho reporta o estudo da adsorção do corante azul de metileno (AM) em CA da casca de coco, obtido por ativação química com H₃PO₄ e pirólise lenta.

2. Materiais e métodos

2.1. Preparação do CA

O CA foi preparado na razão de impregnação 1:1 precursor (casca de coco) e H_3PO_4 ($m:v$). Inicialmente, o precursor foi colocado em contato com H_3PO_4 e levado para estufa à 60°C por 24 h. Em seguida, o material foi inserido no forno mufla e submetido a um processo de pirólise lenta (5°C min^{-1}). O programa de temperatura constitui de uma temperatura inicial de 300°C por 2 h, seguida de 500°C por 1 h. Após resfriamento, o material obtido foi lavado com solução de NaOH, seguido de água destilada à quente até pH próximo da neutralidade.

2.2. Estudos de adsorção

Os experimentos foram conduzidos colocando em contato 25 mL da solução de AM com 25 mg de CA, que foram agitados mecanicamente. Após adsorção, as soluções foram filtradas e as concentrações remanescentes foram determinadas espectrofotometricamente no $\lambda_{\text{máx}}$ de 664 nm. Para os estudos de equilíbrio de adsorção foram utilizadas soluções de AM de 100-900 mg L^{-1} e tempo de 240 min. A capacidade de adsorção foi determinada usando Eq (1). Os modelos isotérmicos de Freundlich e Langmuir foram ajustados aos dados experimentais de adsorção do AM sobre o CA. Os ajustes dos modelos foram avaliados a partir dos coeficientes de determinação (R^2), Qui quadrado (χ^2) e desvios padrão normalizado ($\Delta q_e\%$).

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

Em que, q_e , corresponde à quantidade máxima de AM adsorvida no equilíbrio (mg g^{-1}). C_0 e C_e correspondem a concentração inicial e remanescente (mg L^{-1}), respectivamente, V ao volume da solução (L) e m à massa de CA (g).

2.3. Termodinâmica de adsorção

O efeito da temperatura na adsorção de AM no CA foi investigado a partir da constante termodinâmica (K_e^0), conforme descrito em LIMA et al 2019. Os parâmetros termodinâmicos, incluindo alteração de energia livre de Gibbs (ΔG° , kJ mol^{-1}), alteração de entalpia (ΔH° , kJ mol^{-1}) e alteração de entropia (ΔS° , $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$) foram calculados.

3. Resultados e Discussão

A Fig. 1a apresenta as isotermas de equilíbrio de adsorção, assim como os ajustes não-lineares dos modelos de Langmuir e Freudlich, enquanto a Fig 1b apresenta o ajuste linear da equação de van't Hoff.

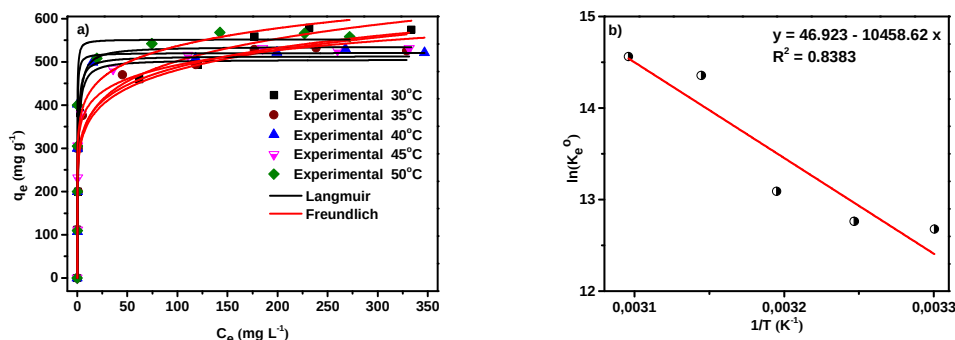


Figura 1. Isotermas de adsorção e ajustes não lineares dos modelos de Freundlich e Langmuir (a) e ajuste linear de van't Hoff (b).

De acordo com a classificação de Giles (GILES 1960) as isotermas nas temperaturas de 30°C e 35°C podem ser classificadas como L2, o que evidencia uma afinidade moderada entre CA e AM, e concorrência fraca entre AM e solvente pelos sítios de ligação. As isotermas de 40, 45 e 50°C são classificadas como H2, a qual sugere alta afinidade entre as moléculas AM e superfície do CA, como mostra o comportamento vertical em baixas concentrações iniciais. Adicionalmente, à medida que a concentração de AM aumenta, a interação com os locais de adsorção se torna progressivamente difícil de acontecer.

A partir dos resultados apresentados na Tabela 1, pode-se observar que CA apresentou elevados valores de capacidade de adsorção de monocamada (q_m de Langmuir) e que o modelo de Freundlich foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais para as temperaturas de 30°C e 35°C, e o de Langmuir para as temperaturas de 40, 45 e 50 °C. Além do mais, o parâmetro R_L apresentou valores entre 0 e 1, confirmando que o processo de adsorção é favorável (SPESSATO et al 2019).

Tabela 1. Parâmetros isotérmicos e coeficientes de determinação dos modelos para adsorção de AM no CA.

Temperatura (°C)	30	35	40	45	50
Langmuir					
q_m (mg g ⁻¹)	535,8	535,8	520,6	513,4	556,0
K_L (L mg ⁻¹)	1,0034	1,0034	1,5172	5,3769	6,6076
R_L (10 ⁻³)	8,84-1,15	8,84-1,15	5,87-0,76	1,66-0,22	1,35-0,18
R^2	0,9487	0,9487	0,9100	0,9289	0,9218
χ^2	20,30	20,30	0,80	2,74	10,88
Δq_e (%)	7,03	7,03	1,40	2,57	5,33
Freundlich					
K_F (mg g ⁻¹)	261,5	262,5	314,9	272,0	328,6
n_F	7,06	7,70	10,29	7,89	9,15
R^2	0,9607	0,9483	0,8260	0,9021	0,8715
χ^2	2,50	5,85	18,27	11,49	54,98
Δq_e (%)	2,30	3,79	6,74	5,20	11,06

De acordo com os parâmetros termodinâmicos determinados para o sistema AM-CA (Tabela 2), o processo de adsorção é termodinamicamente espontâneo, uma vez que os valores de ΔG^0 foram negativos para todas as temperaturas investigadas. A partir do ajuste linear da equação de van't Hoff, obteve-se um alto valor de ΔH^0 positivo (+ 86,93 kJ mol⁻¹), indicando que processo de adsorção é endotérmico e que é governado por quimissorção (TRAN et al 2016). O valor positivo de ΔS^0 (390,12 J mol⁻¹ K⁻¹) mostra que há um aumento da aleatoriedade da interface durante a adsorção.

Tabela 2. Parâmetros termodinâmicos para adsorção de AM no CA.

Temperatura (K)	303	308	313	318	323
ΔG (kJ mol ⁻¹)	-31,94	-32,68	-34,07	-37,96	-39,11
ΔH (kJ mol ⁻¹)	86,93				
ΔS (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	390,12				

4. Conclusões

O CA preparado a partir da casca de coco e H₃PO₄ é um eficiente material para adsorção de AM, apresentando elevados valores de capacidade de adsorção em monocamada. Adicionalmente, o processo de adsorção é favorável em temperaturas mais altas, sendo considerado endotérmico e com características de interações químicas entre o adsorvente e adsorbato.

Agradecimentos

CAPES, CNPq, Fundação Araucária, UEM e LMCM

Referências

GILES, C.H et al. Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. **Journal of the Chemical Society**. p. 3973, 1960.

E.C. LIMA, A. HOSSEINI-BANDEGHARAEI, J.C. MORENO-PIRAJÁN, I. ANASTOPOULOS. A critical review of the estimation of the thermodynamic parameters on adsorption equilibria. Wrong use of equilibrium constant in the Van't Hoof equation for calculation of thermodynamic parameters of adsorption. **Journal Molecular Liquids**. 273, p. 425-434, (2019)

SPESSATO, L., BEDIN, K. C., CAZETTA, A. L., SOUZA, I. P. A. F., DUARTE, V. A., CRESPO, L. H. MARCELA C. CRISTINA. RODRIGO M. PONTES, ALMEIDA, V. C. (2019). KOH-Super activated carbon from biomass waste: insights into the paracetamol adsorption mechanism and thermal regeneration cycles. **Journal of Hazardous Material**. 371, p. 499-505. (2019).

TRAN H.N; YOUB S; CHAO. H. Thermodynamic parameters of cadmium adsorption onto orange peel calculated from various methods: A comparison study. **Journal of Environmental Chemical Engineering**. 4. p.2671-2682. 2016.

YANG. X; WANG. Q; LAI. J; CAI. Z; LV. J; CHEN. X; CHEN. Y; ZHENG. X; HUANG. B; LIN. G. Nitrogen-doped activated carbons via melamine-assisted NaOH/KOH/urea aqueous system for high performance supercapacitors. **Materials Chemistry and Physics**. 250. P.1-10, (2020).