

ADSORÇÃO DO CORANTE ALIMENTÍCIO VERMELHO BORDEAUX EM CARVÃO ATIVADO: ESTUDO CINÉTICO E DE EQUILÍBRIO

Vítor Yamamoto (PIBIC/CNPq/FA/UEM), Lucas H. S. Crespo (PG), André L. Cazetta (Coorientador), Vitor de Cinque Almeida (Orientador). Email: vcalmeida@uem.br.

Universidade Estadual de Maringá, Centro de Ciências Exatas, Maringá, PR.

Área e subárea do conhecimento: Ciências Exatas e da Terra/Química/Química Analítica.

Palavras-chave: Materiais de carbono; Remediação ambiental; Poluentes Orgânicos.

RESUMO

O carvão ativado (CA) preparado a partir da casca de mamona mediante ativação química com H_3PO_4 foi aplicado na adsorção do corante alimentício Vermelho Bordeaux (VB), investigando-se o efeito do pH, cinética e equilíbrio de adsorção. Os modelos não-lineares cinéticos de pseudo-primeira ordem (PPO) e pseudo-segunda ordem (PSO) e de isothermas de Langmuir e Freundlich foram ajustados aos dados experimentais. Os resultados mostraram que a maior capacidade de adsorção do corante ocorre em pH 2,0. Adicionalmente, o estudo cinético sugeriu que o modelo de PSO foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais para as três diferentes concentrações iniciais (30, 75 e 135 mg L⁻¹). Para o estudo de equilíbrio, o modelo de Langmuir foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais obtido em temperatura de 20°C ($R^2 = 0,9490$), e Freundlich para as temperaturas de 30°C ($R^2 = 0,8194$) e 40°C ($R^2 = 0,8269$), sugerindo adsorção em monocamada e multicamada, respectivamente. Os valores de máxima capacidade de adsorção em monocamada foram de 71,85; 81,73 e 103,9 mg g⁻¹ à temperaturas de 20, 30 e 40°C, respectivamente. O estudo termodinâmico indicou que o processo de adsorção do VB sobre AC é espontâneo e endotérmico.

1. INTRODUÇÃO

O crescimento populacional tem impulsionado o desenvolvimento exponencial da indústria alimentícia. Como consequência do amplo uso de corantes alimentares nesse setor, esses compostos vêm sendo introduzidos em corpos d'água por meio de descarte inadequado de águas residuais não devidamente tratadas, afetando o equilíbrio do ecossistema aquático, além de seus efeitos tóxicos para os seres humanos. (OKEY-ONYESOLU *et al.*, 2019). Assim, é fundamental e de grande interesse ambiental que métodos de tratamento eficientes de águas residuais sejam desenvolvidos. Os métodos de tratamento que se utilizam de processos de adsorção têm se apresentado como sendo os mais apropriados para remediação de poluentes orgânicos, uma vez que são de baixo custo e fácil operação. Entre os materiais adsorventes, os carvões ativados (CAs) merecem destaque, pois podem ser preparados a partir de fontes renováveis, apresentam elevados valores de áreas superficiais e uma variedade de grupos químicos de superfície. Dessa forma, o

presente trabalho propõe investigar a adsorção do corante alimentício VB em CA produzido a partir das cascas de mamona e ativação química com H_3PO_4 .

2. MATERIAIS E MÉTODOS

O CA aplicado no presente estudo foi preparado e caracterizado a partir de estudos anteriores. Para os estudos de adsorção em batelada, foram utilizadas alíquotas de 25,0 mL das soluções do corante VB 0,0250 g de CA, as quais foram e colocados em dentro de tubos de polipropileno e agitados mecanicamente. Em seguida, as soluções foram filtradas em um sistema à vácuo, usando membranas de Millipore de 0,45 μm , e as concentrações remanescente determinadas espectrofotometricamente no $\lambda = 521$ nm. Para estudo do efeito do pH, utilizou-se soluções de VB (100 mg L^{-1}) com valores de pH de 2,0 à 9,0, tempo de agitação de 240 min e temperatura de 30°C . Para o estudo de cinética de adsorção, foram utilizadas com concentrações iniciais de 30,0, 75,0 e $135,0 \text{ mg L}^{-1}$ em pH de máxima adsorção, tempos variando de 0 a 240 min, temperatura de 30°C . O estudo de equilíbrio de adsorção foi realizado utilizando-se concentrações iniciais do VB de 5,0 a $150,0 \text{ mg L}^{-1}$ no pH de máxima adsorção, tempo de 240 min e temperaturas de 20, 30 e 40°C . Os valores de q_{max} , q_t , q_e para o estudo do pH, cinética e equilíbrio, respectivamente foram determinados a partir da Eq. 1.

$$q_{max} = q_t = q_e = \frac{(C_0 - C_{t,e})V}{m} \quad (1)$$

em que, C_0 , C_t , e C_e (mg L^{-1}) são as concentrações inicial, remanescente no tempo t e equilíbrio, respectivamente, V (L) é o volume da solução e m (g) a massa do adsorvente.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Efeito do pH na adsorção

Em processos de adsorção, o pH da solução pode modificar a carga da superfície do adsorvente, podendo promover a inserção ou dissociação de próton a partir de grupos funcionais associados aos seus sítios ativos, ao mesmo tempo, influenciar no grau de ionização das moléculas do adsorvato (JAWAD *et al.*, 2018). A Fig. 1 apresenta o efeito do pH na adsorção do VB.

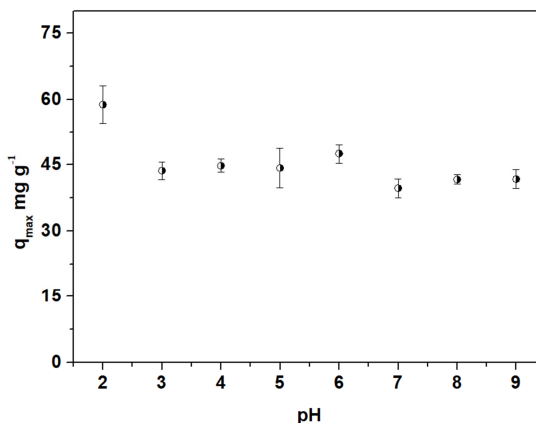


Figura 1. Influência do pH inicial da solução na capacidade máxima de adsorção (q_{mqax}) do VB.

Os resultados mostram que o maior valor de $q_{\max} = 58,79 \text{ mg g}^{-1}$ é observado em pH 2,0. Estudos prévios de caracterização do CA indicaram valor de pH no ponto de carga zero (pH_{PCZ}) de 4,4. Dessa forma, em soluções com $pH > pH_{PCZ}$, a superfície do CA tende apresentar preferencialmente cargas de superfície negativa, enquanto que, para valores de $pH < pH_{PCZ}$, a superfície do CA tende apresentar cargas de superfície positiva. Essa característica justifica o maior valor de $q_{\max}$ em pH 2,0, no qual o CA com carga positiva e o corante com carga negativa, favorecendo a adsorção por interação eletrostática (JAWAD *et al.*, 2018).

3.2 Estudo cinético e equilíbrio de adsorção.

A Fig. 2a apresenta os dados experimentais de cinética de adsorção nas concentrações iniciais de 30, 75 e 135 mg L^{-1} e os ajustes não-lineares dos modelos de PPO e PSO, enquanto que a Fig. 2b mostra os dados experimentais para o estudo de equilíbrio de adsorção nas temperatura de 20, 30 e 40°C, bem como os ajustes não-lineares dos modelos de Langmuir e Freundlich.

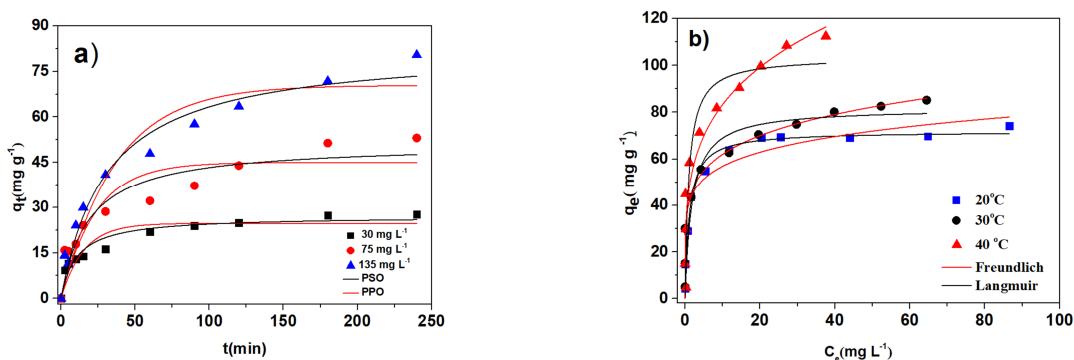


Figura 2. Dados experimentais e os ajustes dos modelos não-lineares cinéticos (a) e equilíbrio de adsorção (b).

A partir da Fig. 2a, pode-se observar que o VB apresentou uma taxa de adsorção lenta na etapa inicial, aumentando gradativamente e atingindo o equilíbrio em tempos de 60, 160 e 200 min, para as soluções com concentrações de 30, 75 e 135 mg L^{-1} , respectivamente. O modelo de PSO foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais, apresentando valores de R^2 de 0,9262, 0,8946 e 0,9675 para as soluções de VB com concentrações iniciais de 30, 75 e 135 mg L^{-1} , sugerindo processo de quimissorção. Adicionalmente, os dados de equilíbrio de adsorção (Fig. 2b) mostram que as isotermas, podem ser classificadas como sendo do tipo L2 para temperaturas de 20 e 30°C, de acordo com a classificação de Giles. Enquanto que, a isoterma a 40°C, se configura como L1, indicando algumas camadas moleculares, devido a saturação da superfície (GILES, 1960). O modelo de Langmuir foi o que melhor se ajustou aos dados de adsorção obtidos a 20°C, com R^2 de 0,9490. No entanto, para as temperaturas de 30°C e 40°C, o modelo de Freundlich foi o que melhor descreveu o processo de adsorção, apresentando valores de R^2 de 0,8356 e 0,8952, respectivamente. A partir dos dados observa-se que adsorção do VB sobre o CA de casca de mamona pode ocorrer em monocamada via quimissorção à temperatura de 20°C e formação de multicamadas para temperaturas de 30 e 40°C, sugerindo, processo de quimissorção e fisissorção. (ANDRADE *et al.*, 2025).

3.3 Estudo termodinâmico

A Tabela 1 apresenta os parâmetros termodinâmicos determinados a partir dos dados experimentais de equilíbrio de adsorção.

Tabela 1. Parâmetros termodinâmicos de adsorção do VB sobre CA.

Temperatura (K)	VB		
	ΔG (kJ mol ⁻¹)	ΔH (kJ mol ⁻¹)	ΔS (J mol ⁻¹)
293	-32,05	153,63	638,6
303	-42,90		
313	-44,62		

Os valores negativos para ΔG° indicam que o processo é espontâneo, enquanto que o valor positivo de ΔH° sugere que a adsorção é endotérmica.

4. CONCLUSÕES

O processo de adsorção é favorecido em meio ácido devido ao caráter positivo da superfície do CA e negativo da molécula do corante, em condições ácidas. Os estudos cinéticos revelaram o modelo de PSO é o que melhor descreve os dados experimentais, sugerindo processo de quimissorção. O modelo isotérmico de Langmuir apresentou o melhor ajuste aos dados experimentais obtidos a 20°C, indicando adsorção em monocamada e modelo de Freundlich nas temperaturas de 30°C e 40°C, sugerindo adsorção em multicamada. O estudo termodinâmico indicou que o processo de adsorção é endotérmico e espontâneo. O CA preparado da casca de mamona mostrou-se eficiente na remoção de VB em solução aquosa.

AGRADECIMENTOS

Os pesquisadores agradecem ao apoio financeiro da CAPES, CNPq e Fundação Araucária. Agradecem também à UEM-COMCAP e DQI pelo espaço físico e estrutura.

REFERÊNCIAS

- JAWAD, A. H., A., RAMLAH A. R., WAHEEB, S. W., et al. "Equilibrium isotherms, kinetics, and thermodynamics studies of methylene blue adsorption on pomegranate (*Punica granatum*) peels as a natural low-cost biosorbent, **Desalin. Water Treat.** 105, 2018, 322.
- ANDRADE, R. A.; CAZETTA, A. L.; CRESPO, S. L. H., et al. "High yield activated carbon from corn husk-sucrose prepared by chemical and physicochemical activation processes: Adsorption study of methylene blue dye", **J. Mol. Liq.**
- GILES, C.H., MACEWAN, T.H., NAKHWA, S.N., 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 area of solids", **J. Chem. Soc.** 14, 1960, 3973.
- OKEY-ONYESOLU, OKOYE, C. C., ONUKWULI, O. D., C. F. "Utilization of salt activated *Raphia hookeri* seeds as biosorbent for Erythrosine B dye removal: Kinetics and thermodynamics studies", **JKSUS**, 31, 2019, 849, 2019.