ESTUDO CINÉTICO, EQUILÍBRIO E TERMODINÂMICO DE ADSORÇÃO DO CORANTE ERITROSINA EM CARVÃO ATIVADO OBTIDO DA CASCA DA MAMONA

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/

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 Eritrosina (ER), investigando-se o efeito do pH, cinética e equilíbrio de adsorção. Os modelos não-lineares cinéticos de pseudo-primeira ordem (PPO), pseudo-segunda ordem (PSO) e Elovich, e os modelos isotérmicos não-lineares de Langmuir, Freundlich, Dubinin-Rashdukevich (DR) e Redlich-Peterson (RP) foram ajustados aos dados experimentais. Os resultados mostraram que a maior capacidade de adsorção do corante ocorre em pH 3,0. Os estudos cinéticos revelaram que o processo ocorre de forma rápida em seu estágio inicial, sendo melhor descrito pelo modelo de PSO, o qual apresentou os maiores valores de R^2 (0,9952-0,9788) e menores de Δq_e (0,183 a 0,159%) para as concentrações iniciais de 30, 75 e 135 mg L^{-1}; evidenciando que a adsorção ocorre em monocamadas com interações entre adsorvente e adsorbato características de quimissorção. O estudo de equilíbrio de adsorção demostrou que o modelo de Freundlich foi o que melhor descreveu o processo, apresentando os maiores valores de R^2 (0,9994-0,9467) e menores valores de Δq_e (1,50, a 0,8%), para as temperaturas de 25, 35, 45 e 55º C, sugerindo uma adsorção em multicamada e em superfície energeticamente heterogênea. O estudo termodinâmico indicou que o processo de adsorção do ER sobre CA é espontâneo e endotérmico.

INTRODUÇÃO

A água é um recurso essencial para a manutenção da vida, sendo fundamental tanto para o consumo humano quanto para as atividades industriais, agrícolas e para a preservação dos ecossistemas. A presença de corantes no ambiente aquático pode provocar diversos impactos negativos, por isso, diversos métodos de tratamento vêm sendo investigados para a remoção desses em efluentes aquosos. Nesse sentido, o processo de adsorção se destaca por ser eficiente, versátil, de baixo custo e simplicidade operacional, ademais, faz-se uso de materiais adsorventes altamente porosos tais como os carvões ativados (CAs). Os CAs são materiais carbonáceos de elevada área superficial e que podem ser obtidos a partir de fontes renováveis. Dessa

forma, o presente trabalho propõe investigar a adsorção do corante alimentício ER em CA produzido a partir das cascas de mamona e ativação química com H_3PO_4 (KIM et al., 2022).

MATERIAIS E MÉTODOS

O CA aplicado no presente estudo foi preparado e caracterizado a partir de estudos anteriores realizados pelo grupo de pesquisa. Para os estudos de adsorção em batelada, foram utilizadas alíquotas de 25,0 mL das soluções do corante ER e 0,0250 g de CA, as quais foram e colocados em tubos de polipropileno e agitados mecanicamente. Em seguida, as soluções foram filtradas em um sistema à vácuo, usando membranas Millipore® de 0,45 um, e as concentrações remanescente determinadas espectrofotometricamente no l de 526 nm. Para o estudo do efeito do pH, utilizou-se soluções de ER (100 mg L^{-1}) com valores de pH variando de 2,0 a 9,0, em um tempo de agitação de 240 min e temperatura de 30°C. O estudo cinético foi conduzido utilizando concentrações iniciais de 30, 75 e 135 mg L^{-1} no pH de máxima adsorção em tempos variando de 0 a 240 min e temperatura de 30°C. O estudo de equilíbrio foi realizado utilizando-se concentrações iniciais do ER variando de 5 a 150 mg L^{-1} no pH de máxima adsorção, no tempo de 240 min e temperaturas de 25, 35, 45 e 55ºC. 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, eC_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.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Efeito do pH

O pH da solução pode alterar o mecanismo de adsorção uma vez que influencia no grau de dissociação das moléculas de corante (CHANZU et al., 2019). A Fig. 1 apresenta o efeito do pH na adsorção da ER pelo CA.

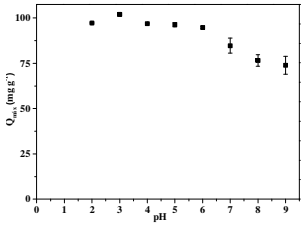


Figura 1. Influência do pH da solução na capacidade máxima de adsorção (Q_{max}) de ER sobre o CA.

A Fig. 1 mostra altos valores de q_{max} que a maior capacidade de adsorção ocorreu em pH 3,0. Estudos anteriores de caracterização do CA indicaram que o material apresenta pH_{PCZ} em aproximadamente 4,4. Em um meio aquoso com pH < pH_{PCZ}, a superfície do CA estará carregada positivamente, enquanto que, em soluções com pH > pH_{PCZ}, a superfície do CA passa a apresentar uma carga superficial negativa. Essa característica justifica o maior valor de q_{max} em pH 3,0, condição na qual o CA apresenta uma superfície com caráter positivo, enquanto a molécula do corante (que é aniônico) um caráter negativo, favorecendo a adsorção por interações eletrostáticas (UN, ATES; 2019).

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, PSO e Elovich, enquanto que a Fig. 2b mostra os dados experimentais para o estudo de equilíbrio de adsorção nas temperaturas de 25, 35, 45 e 55ºC, bem como os ajustes não-lineares dos modelos de Langmuir, Freundlich, DR e RP.

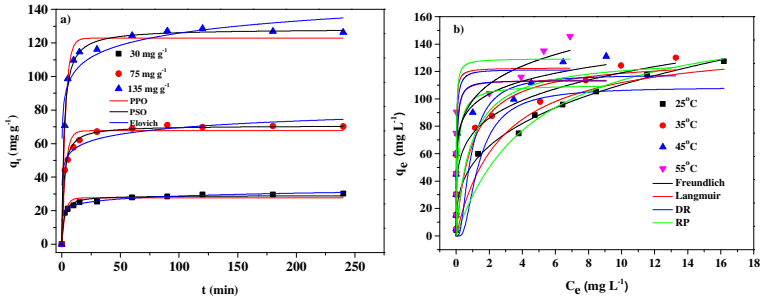


Figura 2. Dados experimentais e os ajustes dos modelos não-lineares cinéticos (a) e equilíbrio de adsorção (b).

A partir da Fig. 2a, pode-se observar que o ER apresentou uma taxa elevada de adsorção na etapa inicial, até atingir o equilíbrio em tempos de 10, 20 e 30 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, mostrando os maiores valores de R^2 (0,9952-0,9788) e menores de Δq_e (0,183 a 0,159%), sugerindo um processo de quimissorção. Já os dados de equilíbrio de adsorção (Fig. 2b) mostram que as isotermas podem ser classificadas como sendo do tipo L2 para as temperaturas de 25, 35, 45 e 55ºC, de acordo com a classificação de Giles, indicando forte interação adsorvato–adsorvente (GILES, 1960). O modelo de Freundlich foi o que melhor descreveu o processo de adsorção, apresentando os maioresvalores de R^2 (0,9994-0,9467) e emenores de Δq_e de (1,50, a 0,8%) para as quatro temperaturas estudadas, sugerindo uma adsorção em multicamada e em superfície com distribuição heterogênea de sítios ativos, bem como com diferentes intensidades de ligação (DADA et al., 2012). Por fim, os cálculos termodinâmicos indicaram que a adsorção do ER no CA ocorre por meio de um processo espontâneo, com ΔG^o de -48,8 kJ mol^{-1}, e endotérmico, com ΔH^o de 147,2 kJ mol^{-1}.

CONCLUSÕES

O processo de adsorção é favorecido em meio ácido devido ao caráter positivo da superfície do CA e negativo da molécula do corante. Os estudos cinéticos revelaram que o modelo de PSO é o que melhor descreve os dados experimentais, evidenciando que a adsorção ocorre em monocamadas com interações entre adsorvente e adsorbato características de quimissorção. O modelo isotérmico de Freundlich apresentou o melhor ajuste aos dados experimentais obtidos nas diferentes temperaturas, sugerindo uma adsorção em multicamada e em superfície com distribuição heterogênea de sítios ativos, bem como com diferentes intensidades de ligação. O estudo termodinâmico indicou que o processo de adsorção é endotérmico e espontâneo, ademais, pela considerada magnitude de ΔH^{o}, o corante ER é predominantemente, quimissorvida. O CA preparado da casca de mamona mostrou-se ser um promissor adsorvente para a remoção de ER 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

CHANZÚ, H. A.; ONYARI, J. M.; SHIUNDU, P. M. Brewers' spent grain in adsorption of aqueous Congo Red and Malachite Green dyes: batch and continuous flow systems. **Journal of Hazardous Materials**, [S. l.], [s. d.].

DADA, A. O.; OLALERE, O. A.; OLATUNYA, A. M.; DADA, O. Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin–Radushkevich isotherms studies of equilibrium sorption of Zn^{2+} onto phosphoric acid modified rice husk. **IOSR Journal of Applied Chemistry**, v. 3, n. 1, p. 38–45, 2012.

GILES, C. H.; SMITH, D.; HUITSON, A. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 47, n. 3, p. 755–765, 1974.

KIM, S. et al. Review of adsorption–membrane hybrid systems for water and wastewater treatment. **Chemosphere**, v. 286, 2022.

UN, U. T.; ATES, F. Low-cost adsorbent prepared from poplar sawdust for removal of disperse orange 30 dye from aqueous solutions. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 16, p. 899–908, 2019.