

ADSORÇÃO DO CORANTE VERMELHO PROCION POR NANOTUBOS DE CARBONO FUNCIONALIZADOS

J. C. SLAVIERO¹, R. CHAVES¹, E. CHAVES PERES¹ e G. L. DOTTO¹

¹ Universidade Federal de Santa Maria, Departamento de Engenharia Química
E-mail para contato: jenifer.slaviero@hotmail.com

RESUMO - O objetivo desse trabalho foi avaliar o desempenho de nanotubos de carbono, funcionalizados com COOH- e OH-, como adsorventes para a remoção do corante vermelho procion de águas contaminadas. O estudo mostrou que, quanto maior a quantidade de adsorvente empregada, mais eficiente é a remoção do corante, alcançando 99,8% de rendimento com OH- e 99,5% com COOH-. A capacidade de adsorção foi influenciada por todos os efeitos testados, sendo que a condição mais favorável ao processo foi à 55°C e pH igual a 2 e 4, para os adsorventes funcionalizados com COOH- e OH-, respectivamente. A quantidade máxima atingida sob essas condições, foi de 213,5 mg.g⁻¹ para o nanotubo funcionalizado com COOH-, e 197,7 mg.g⁻¹ para o funcionalizado com OH-. O modelo que melhor representou os parâmetros cinéticos foi o de Elovich e o que melhor descreveu as isotermas de adsorção foi o modelo de Langmuir.

1. INTRODUÇÃO

A baixa qualidade das águas naturais é considerada um dos maiores problemas ambientais da atualidade. Grande parcela da contaminação ambiental provém da poluição da água por diferentes substâncias, orgânicas ou inorgânicas. O desenvolvimento de tecnologias para o tratamento de águas contaminadas tem aumentado gradualmente, devido a maior rigidez das legislações ambientais. Corantes são uma das substâncias com maior presença nos efluentes industriais. Quando não são devidamente tratados, acarretam perigoso efeito ao meio ambiente, causando inúmeros problemas de saúde aos animais, plantas e seres humanos que utilizam a água contaminada para diferentes fins. De acordo com Gauratini e Zanoni (1999), estima-se que 15 a 20% da produção mundial de corantes é perdida para o meio ambiente durante a sua síntese, processamento ou aplicação, o que é um fator preocupante visto que cerca de um milhão de toneladas é dispersa no ambiente anualmente. Entre os diversos métodos físicos, químicos e biológicos de tratamento, como coagulação, precipitação química, adsorção, extração por solvente, osmose reversa, a adsorção é alternativa mais empregada por apresentar maior efetividade, principalmente na remoção de corantes do efluente, devido à alta solubilidade do corante em água. Segundo Vuono *et al.* (2016), nanotubos de carbono ou NCTs funcionalizados estão sendo altamente estudados como adsorventes, devido aos amplos poros, grande área superficial, baixa massa específica e alta interação com várias substâncias químicas. Para aumentar a interação com outras superfícies, se faz necessário o processo de funcionalização, que se trata de um processo químico baseado na inserção de grupos funcionais, como hidroxila, carboxila e carbonila, nas paredes do material, mudando quimicamente a superfície do mesmo. Essas características, no caso da remoção de corantes, originam ligações entre as moléculas do corante e os nanotubos

funcionalizados, promovendo maior intensidade na adsorção. Este trabalho tem como objetivo estudar a remoção do corante vermelho procion de águas contaminadas, através da adsorção por nanotubos de carbono funcionalizados com COOH- e OH-.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Materiais

Os nanotubos de carbono funcionalizados com COOH- e OH- foram fornecidos pela empresa Nanostructured & Amorphous Materials, Inc. O adsorvente apresenta 10 a 30 nm de diâmetro externo e 5 a 10 nm de diâmetro interno, massa específica de 2,1 g/cm³ e pureza de 90%. O teor de COOH- e OH- é de 1,47-1,63 wt% (p/p) e 2,36-2,60 wt% (p/p), respectivamente. O corante utilizado foi o Procion Vermelho MX-5B, com massa molecular de 615,34 g/mol.

2.2. Ensaios de adsorção

Os experimentos foram aplicados igualmente para ambos adsorventes. Empregou-se diferentes massas de adsorvente: 50, 100, 250, 500, 1000, 1500 mg, cada quantidade foi colocada em contato com uma solução de 50 mL do corante vermelho procion de concentração 50 mg. L⁻¹. Todas as soluções foram agitadas durante duas horas e então filtradas. Para avaliar o efeito do pH, a massa de cada adsorvente foi mantida fixa a 50 mg. Utilizaram-se 12 soluções de 50 mL com a mesma concentração de corante, 50 mg. L⁻¹, cada dupla foi ajustada para um pH (2, 4, 6, 8, 10 e 12). Ambos os adsorventes empregados foram colocados em contato com a solução em um pH diferente, estas foram agitadas por duas horas e, então, filtradas. Em relação ao tempo de agitação, foi feita a análise cinética, considerando os tempos de 4 a 240 min. A massa de adsorvente e a concentração de corante foram mantidas constantes, 50 mg e 100 mg. L⁻¹, respectivamente. Após a massa prevista de cada adsorvente ser colocada em contato com uma solução de 50mL do corante, estas foram submetidas aos tempos de agitação citados anteriormente e, então, filtradas. A influência da temperatura (25, 35, 45, 55°C) foi avaliada para 3 concentrações diferentes: 50, 200 e 500 mg. L⁻¹. A massa de ambos adsorventes foi mantida fixa em 50 mg, após ser colocada em contato com cada concentração, o processo de agitação teve duração de 2 horas, para todas as temperaturas consideradas. As concentrações foram determinadas por espectroscopia no UV-visível para o comprimento de onda de 559nm.

2.3. Metodologia de cálculo

Para o ajuste dos dados experimentais, aplicaram-se três modelos para a análise cinética, pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Elovich, equações (1), (2) e (3) respectivamente:

$$q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t}) \quad (1)$$

$$q_t = \frac{t}{\frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}} \quad (2)$$

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(1 + \alpha \beta t) \quad (3)$$

Onde K_1 é a constante da taxa de adsorção de pseudo-primeira ordem, q_e e q_t são as quantidades adsorvidas por grama de adsorvente no equilíbrio e no tempo t , respectivamente. K_2 é a constante da taxa de adsorção de pseudo-segunda ordem. Para a equação de Elovich, α é taxa de adsorção inicial e β é a constante de dessorção.

Foram usados dois modelos para o ajuste das isotermas de adsorção, o modelo de Langmuir e de Freundlich, equações 4 e 5, respectivamente:

$$q_e = \frac{q_{\max} \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L C_e} \quad (4)$$

$$q_e = K_F \cdot C_e^{\frac{1}{n}} \quad (5)$$

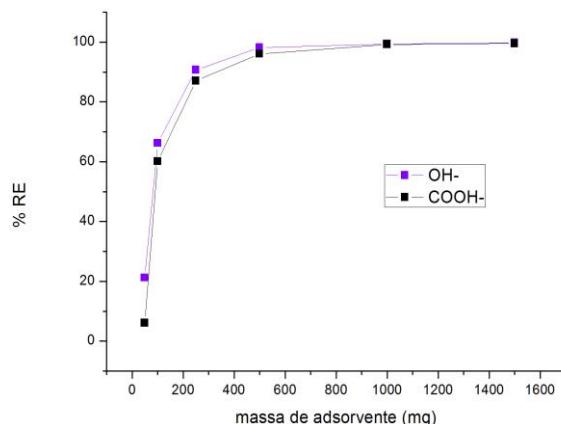
Onde q_e é a quantidade adsorvida por massa de adsorvente no equilíbrio, C_e , a concentração de equilíbrio, K_L é a constante de Langmuir, q_{\max} é a capacidade máxima de adsorção, n é o parâmetro de Freundlich e K_F é a constante de Freundlich.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Efeito da dosagem de adsorvente

Após análise das amostras obtidas por espectrometria, foi possível avaliar a influência da dosagem do adsorvente no processo de adsorção, como mostra a Figura 1. Pode-se observar que a eficiência de adsorção elevou-se juntamente com o aumento da massa de ambos adsorventes avaliados, sendo o maior rendimento alcançado para a maior massa considerada, 1500 mg. Os nanotubos de carbono funcionalizados com OH- e funcionalizados com COOH- alcançaram um percentual de remoção de 99,8% e 99,5%, respectivamente.

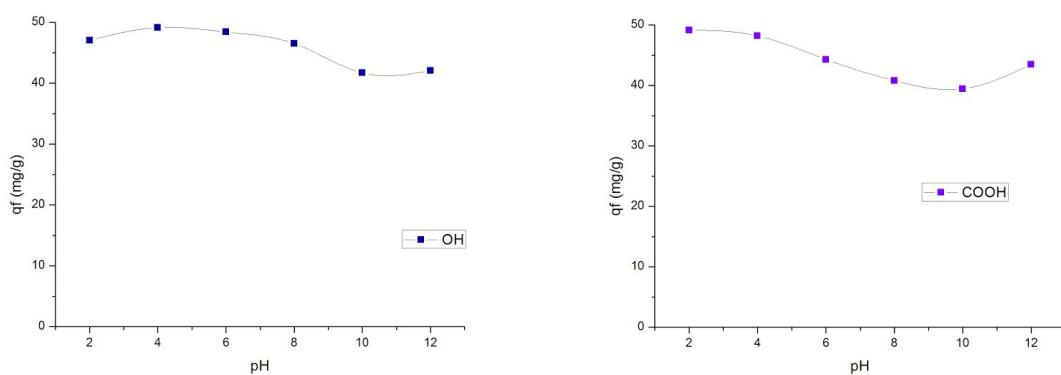
Figura 1 – Efeito da dosagem dos adsorventes no processo de adsorção



3.2. Efeito do pH

O efeito do pH da solução na capacidade de adsorção se mostrou diferente para os dois adsorventes utilizados. A amostra que foi preparada a partir de uma solução a pH 4 demonstrou os melhores resultados para os nanotubos funcionalizado com OH- conforme a Figura 2, já para o funcionalizado com COOH-, o pH que mais favoreceu o processo de adsorção foi o 2. Entretanto, a capacidade máxima de adsorção foi a mesma para os dois adsorventes funcionalizados, alcançando 49,16 mg.g⁻¹.

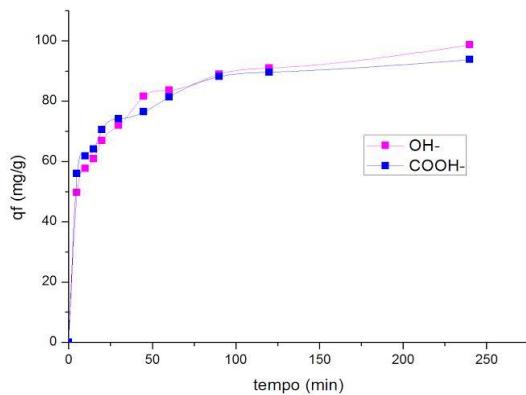
Figura 2 – Efeito do pH na adsorção do corante vermelho procion



3.3. Cinética da adsorção

Na Figura 3, são apresentados os resultados para a análise cinética, com a concentração inicial de 100 mg. L⁻¹.

Figura 3 – Efeito da cinética no processo de adsorção



Os nanotubos de carbono funcionalizados com OH- apresentaram uma quantidade de corante adsorvida superior à do COOH-, sendo a máxima capacidade de adsorção 98,7 mg.g⁻¹, e 93,8 mg.g⁻¹, respectivamente. Observa-se que o após 2 horas, aproximadamente, o sistema

atingiu o equilíbrio, não ocorrendo mais mudanças significativas na quantidade de substâncias adsorvidas. Os parâmetros cinéticos obtidos de cada modelo são mostrados na Tabela 1:

Tabela 1- Parâmetros cinéticos de adsorção do corante Vermelho Procion

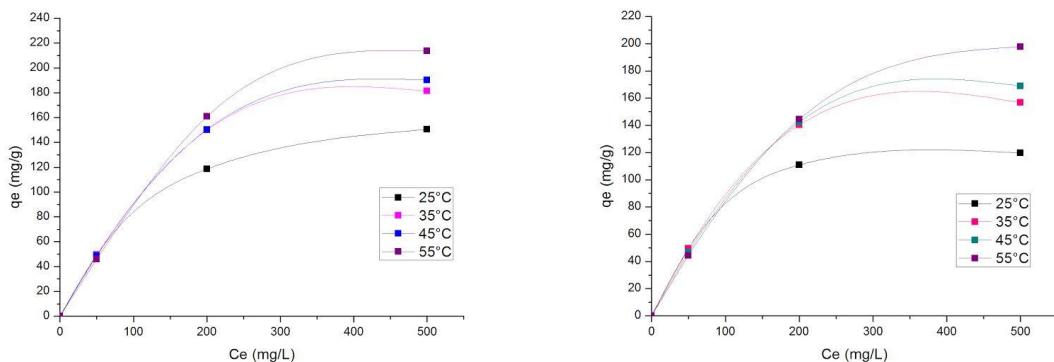
Adsorvente	OH	COOH
Pseudo-primeira ordem	$C_0=100\text{mg/L}$	$C_0=100\text{ mg/L}$
$q_1\text{ (mg/g)}$	86,4	82,4
$k_1\text{ (1/min)}$	0,0994	0,1485
R^2	0,8488	0,7587
ARE (%)	9,18	8,83
Pseudo-segunda ordem		
$q_2\text{ (mg/g)}$	94,8	89,3
$k_2 \times 10^3\text{(g mg/min)}$	1,5677	2,5765
R^2	0,9563	0,9276
ARE (%)	4,83	5,03
Elovich		
$a\text{ (g/mg)}$	0,0740	0,0946
$b\text{ (mg/g min)}$	98,1	378,9
R^2	0,9938	0,9918
ARE (%)	1,70	1,57

A avaliação dos modelos foi realizada pela comparação dos coeficientes de determinação (R^2) e erro médio relativo (ARE). Verificou-se que o modelo de Elovich foi o que melhor representou os dados experimentais.

3.4. Isotermas da adsorção

Para avaliar o efeito da temperatura na capacidade de adsorção do corante por ambos os adsorventes, foram traçadas as isotermas de adsorção no equilíbrio, para as três concentrações consideradas, como mostra a Figura 4.

Figura 4 – Isotermas de adsorção do corante vermelho procion



Observa-se que o aumento da temperatura favorece a adsorção. Os melhores resultados foram obtidos a 55°C. Quanto à capacidade máxima de adsorção, o adsorvente funcionalizado com COOH- obteve melhores resultados, alcançando $213,5\text{ mg.g}^{-1}$, enquanto o funcionalizado

com OH- atingiu 197,7 mg.g⁻¹ As isotermas foram descritas de acordo com os modelos de Langmuir e Freundlich como mostra a Tabela 2.

Tabela 2 - Parâmetros das isotermas de adsorção do corante vermelho procion

Adsorvente	OH-				COOH-			
	298K	308K	318K	328K	298K	308K	318K	328K
Freundlich								
kF (mg/g)(mg/L) ^{-1/nF}	74,1	70,2	55,5	45,4	61,9	70,1	64,3	57,6
1/nF	0,082	0,149	0,207	0,266	0,149	0,173	0,198	0,240
R ²	0,823	0,951	0,934	0,957	0,978	0,973	0,971	0,942
ARE (%)	12,41	11,73	15,66	15,96	6,24	10,16	11,33	19,11
Langmuir	298K	308K	318K	328K	298K	308K	318K	328K
qm (mg/g)	116,0	152,4	171,6	195,2	132,6	170,0	179,4	206,8
kL (L/mg)	1,85	0,53	0,13	0,07	0,61	0,42	0,25	0,12
R ²	0,919	0,994	0,986	0,969	0,942	0,983	0,984	0,955
ARE (%)	9,03	2,62	6,70	11,69	8,95	5,78	3,92	15,82

Pelos resultados obtidos nota-se que o modelo de Langmuir foi mais adequado para representar os dados experimentais, já que, apresentou os menores erros médios relativos (ARE) e os maiores coeficientes de determinação (R²) em comparação com o modelo de Freundlich. As capacidades máximas de adsorção, de acordo com os ajustes do modelo de Langmuir, foram de 195,2 mg.g⁻¹ para o adsorvente funcionalizado com OH-, e de 206,8 mg.g⁻¹ para o funcionalizado COOH-. De acordo com os resultados, é possível observar que a capacidade de adsorção máxima através dos nanotubos funcionalizados com COOH⁻ é cerca de 6% maior que o adsorvente funcionalizado com OH⁻.

4. CONCLUSÃO

Através dos experimentos realizados, determinou-se que a remoção do corante vermelho procion por adsorção é favorecida para soluções ácidas, com alta concentração de adsorvente e na temperatura de 55°C. No equilíbrio, as quantidades máximas de adsorção atingiram 213,5 mg.g⁻¹ para o COOH- e 197,7 mg.g⁻¹ para o OH-. Os nanotubos de carbono funcionalizados com OH- e COOH- se mostraram bons adsorventes por atingirem altas capacidades de adsorção e altos percentuais de remoção. Portanto, apresentam uma válida alternativa para a remoção do corante vermelho procion de efluentes líquidos.

5. REFERÊNCIAS

- Guaratini, C. C. I.; Zanoni, V. B. *Corantes Têxteis*. Química Nova, p. 71–78, 1999.
- Vuono, D.; Catizzone, E.; Aloise, A.; Policicchio, A.; Agostino, R. G.; Migliori, M.; Giordano, G. Modelling of adsorption of textile dyes over multi-walled carbon nanotubes: Equilibrium and kinetic. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2016.