

SÍLICA DA CASCA DO ARROZ OBTIDA ATRAVÉS DE ULTRASSOM ASSISTIDO PARA ADSORÇÃO DO CORANTE VIOLETA DE METILA

A. M. CUNHA¹, E. CHAVES PERES¹ e G. L. DOTTO¹

¹ Universidade Federal de Santa Maria, Departamento de Engenharia Química
E-mail para contato: anaelisemuller@gmail.com

RESUMO – O presente trabalho visou a remoção do corante violeta de metila utilizando sílica de casca de arroz preparada via ultrassom assistido. Para fins de comparação, utilizou também a sílica obtida via processo convencional. Para comparação dos adsorventes foram utilizados os dados de caracterização no analisador de área superficial e da microscopia eletrônica de varredura. Além disso, foram analisadas as isotermas e a termodinâmica de adsorção. Verificou-se um aumento de 30% na área superficial, quando a sílica foi obtida via ultrassom assistido. A capacidade máxima de adsorção foi encontrada na temperatura de 45°C com remoção de aproximadamente 98% de corante. Outros resultados encontrados foram os dados termodinâmicos da adsorção (ΔH , ΔG^0 , ΔS), demonstrando que o processo de adsorção foi endotérmico.

1. INTRODUÇÃO

A remoção de corantes de efluentes industriais tornou-se um dos principais problemas ambientais considerando que mesmo pequenas quantidades de corante na água podem ser tóxicas e visíveis (Chiou, 2004). Entre estes corantes, encontra-se o violeta de metila 2B, o qual também é empregado como agente bacteriostático e desinfetante da pele em seres humanos e animais (Santos et al, 2012). Considera-se ser necessária uma descoloração sempre que a concentração de corante no curso de água exceder 5mg/L (Quadros, 2005). A adsorção é uma técnica utilizada para a purificação por meio de adsorventes, os quais podem reter moléculas em sua superfície. Possui como vantagens a facilidade de operação e a alta eficiência (Weber et al, 1978). A sílica é um adsorvente resultante da queima da casca do arroz e é composta principalmente por dióxido de silício (Xiong et al, 2009). Tendo em vista a crescente produção de arroz no Brasil, a sílica se apresenta como um adsorvente potencialmente viável para o uso em tratamento de efluentes. No entanto, é preciso submeter o adsorvente a métodos efetivos de tratamento para aumentar sua pureza e área superficial. Um método alternativo é a modificação com ultrassom. Nesse trabalho, a sílica modificada com ultrassom foi utilizada para a remoção de violeta de metila 2B de soluções aquosas e foram investigados os efeitos da temperatura e a termodinâmica.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1. Obtenção do adsorvente

O adsorvente escolhido para este estudo foi a sílica, obtida a partir da casca do arroz. A casca é proveniente do arroz do tipo *Oryza Sativa* da variedade *indica* de casca com a coloração marrom. Para chegar ao adsorvente final, a casca de arroz passou por cinco tratamentos: lavagem, secagem, queima, lixiviação (normal e acompanhada com ultrassom) e secagem da sílica. A primeira etapa consistiu na lavagem na casca de arroz com água destilada que remove as impurezas superficiais. Após, o material foi seco na estufa durante 24 horas na temperatura de 60°. A casca de arroz foi queimada na mufla (Ind. Magnus Modelo 1109) durante 6 horas, com a temperatura de 600°C para queimar totalmente a matéria orgânica.

Na lixiviação, há um aumento da pureza da sílica, pois, esta retira outros óxidos presentes na casca. O processo foi realizado com o ultrassom UP200HT Hielscher (Ltda) na potência de 160 W e temperatura de 80°C, adicionou-se 10 ml de HCl (Sigma-Aldrich) 10% (já diluído em água) à amostra e o tempo estipulado para a operação foi de 10 minutos. O material final foi lavado com água deionizada a fim de remover substâncias presentes na superfície da amostra sólida. Após, a sílica permaneceu na estufa durante 24 horas para secagem. Finalmente, a amostra foi analisada no analisador de área superficial (Micromeritics - ASAP 2020) e no MEV (Jeol, JSM, 6060).

2.2 Ensaio de adsorção

Para o preparo das soluções de cristal violeta, utilizou-se violeta de metila 2B ($C_{25}H_{30}ClN_3$), fornecido pela INLAB Ltda, e água deionizada. Primeiramente foi preparada uma solução de 1 g L^{-1} de violeta cristal que foi diluída para preparação das soluções presentes neste trabalho. Na realização dos experimentos de adsorção do corante violeta cristal pela sílica padrão e modificada por ultrassom, foram realizados testes em batelada em banho termostático agitado (Dist LTDA), com agitação constante de 200 rpm. A massa do adsorvente foi fixada em 0,05g. As soluções continham o volume total de 50 mL e pH 10. Para analisar o efeito da temperatura, variou-se a temperatura (25-45 °C) e a concentração ($50\text{-}500 \text{ mg L}^{-1}$) de corante. Na correção do pH, utilizaram-se soluções $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de NaOH, e para medi-lo, foi utilizado um pHmetro digital (Quimis LTDA). Após a adsorção, a concentração restante de violeta cristal na solução foi determinada no espectrofotômetro UVmini-1240 (SHIMADZU Ltda). A capacidade de adsorção foi obtida pela equação 1.

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

Onde: q_e é a capacidade de adsorção, C_0 é a concentração inicial de corante, C_e é a concentração de corante no tempo, m é a massa de adsorvente e V é o volume da solução.

2.3 Isotermas e termodinâmica

Foram usados dois modelos para o ajuste das isotermas de adsorção, BET e Freundlich (Brunauer, Emmett e Teller, 1938), equações 2 e 3, respectivamente:

$$q_e = \frac{q_{\text{Bet}} \cdot k_1 \cdot C_e}{(1 - k_2 \cdot C_e) \cdot (1 - k_2 \cdot C_e + k_1 \cdot C_e)} \quad (2)$$

$$q_e = K_F \cdot C_e^{\frac{1}{n}} \quad (3)$$

Onde q_e é a quantidade adsorvida por massa de adsorvente no equilíbrio, C_e , a concentração de equilíbrio, q_{Bet} é a capacidade de adsorção na monocamada, K_1 e K_2 são constantes do BET, n é o parâmetro do modelo de Freundlich e K_F é a constante de Freundlich.

Para os cálculos da termodinâmica de adsorção foram utilizadas as equações 4 e 5 (Milonjic, 2007):

$$\Delta G = -RT \ln(k) \quad (4)$$

$$\ln(k) = \frac{-\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \quad (5)$$

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Caracterização MEV e BET

A partir da análise MEV foi possível identificar a diferença entre a sílica padrão e sílica modificada, como mostra a Figura 1.

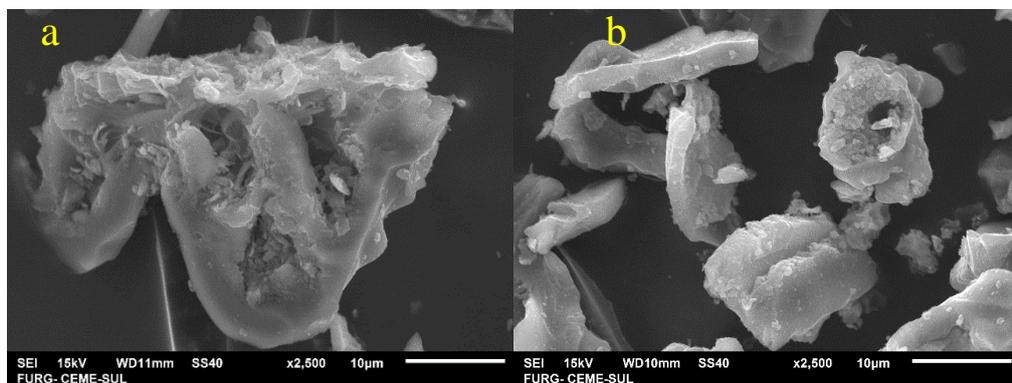


Figura 1 – Microscopia eletrônica de varredura (MEV) para sílica. a) Padrão; b) Modificada com ultrassom.

De acordo com as imagens do MEV, a lixiviação através do ultrassom aumentou a área superficial, fato este comprovado pelos dados do BET (Tabela 1). Isto ocorreu, devido a forma de transferência de massa e calor que aconteceu na lixiviação ultrassom, acarretando uma maior decomposição das partículas e no aumento da área superficial das partículas de sílica. Além disso, é possível observar os menores tamanhos de partícula de sílica produzida através do ultrassom como mostrado na Figura 1. Tais características, como menor tamanho de partícula e maior área superficial são essenciais para a obtenção de adsorventes.

Através dos dados da Tabela 1, verificou-se que a modificação através de ultrassom propiciou um aumento na área superficial, porém um diâmetro de poros menor. O fator predominante na adsorção do violeta cristal é a área superficial, como comprovado pelos resultados de adsorção apresentados nas Figuras 2 e 3.

Tabela 1 – Dados de caracterização através do analisador de área superficial (BET).

	Padrão	Modificação com ultrassom
Area superficial BET ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	$71,97 \pm 1,22$	$91,05 \pm 1,94$
Diâmetro médio dos poros (nm)	$11,22 \pm 0,20$	$8,44 \pm 0,12$

3.2. Efeito da temperatura

A partir dos dados obtidos com a variação da temperatura nas concentrações estipuladas, foram traçadas as isotermas de adsorção no equilíbrio para a sílica padrão e a sílica modificada com ultrassom. As isotermas estão apresentadas nas Figuras 2 e 3.

Figura 2- Isotermas de adsorção de cristal violeta em sílica padrão

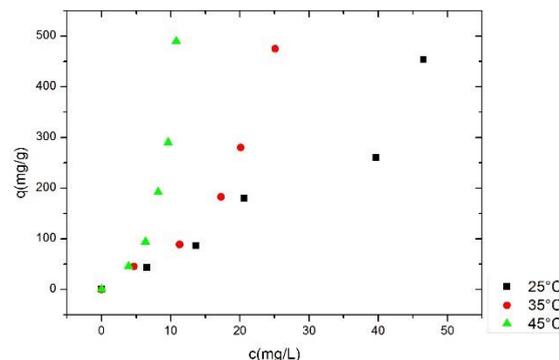
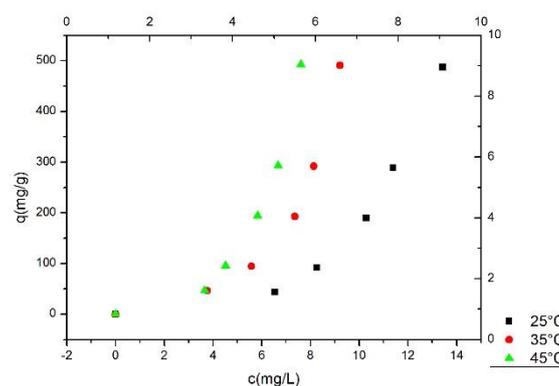


Figura 3- Isotermas de adsorção de cristal violeta em sílica modificada com ultrassom.



É possível observar que o aumento da temperatura favoreceu a adsorção. Em ambos adsorventes, obteve-se o maior rendimento em 45°C. Porém, a sílica modificada com ultrassom apresentou resultados ainda melhores chegando a quantidade adsorvida de $492,39 \text{mg g}^{-1}$ enquanto a sílica padrão alcançou $489,2 \text{mg g}^{-1}$ nas mesmas condições. Essa diferença entre as capacidades de adsorção ocorre devido a maior área superficial da sílica modificada, demonstrando a eficiência do processo de lixiviação via ultrassom.

As isotermas foram traçadas de acordo com os modelos de Freundlich e BET. Os resultados estão descritos na tabela 2. Para ambos os modelos, verificou-se valores altos de R^2 , exceto nas temperaturas de 298 e 308 K para o modelo de Freundlich. Assim, optou-se pelo modelo BET para representar os dados experimentais.

Tabela 2 – Ajustes de modelos de Freundlich e BET

Adsorvente	Padrão			Modificada		
	298K	308K	318K	298K	308K	318K
Freundlich						
kF (mg/g)(mg/L) ^{-1/nf}	4,19E-11	2,016E-5	0,1779	0,06922	0,1291	0,4926
1/nF	0,1277	0,1891	0,3016	0,2931	0,2601	0,2945
R ²	0,7712	0,8720	0,9920	0,9995	0,9948	0,9983
BET						
K ₁ (L mg ⁻¹)	0,1548	0,0208	0,0706	0,0559	0,4288	0,2381
K ₂ (L mg ⁻¹)	0,0167	0,0264	0,0752	0,0688	0,0895	0,1043
q _{BET} (mg g ⁻¹)	102,1	266,24	115,21	153,21	88,32	111,95
R ²	0,9866	0,9982	0,9992	0,9613	0,9628	0,9642

3.3. Termodinâmica

A termodinâmica pode ser analisada a partir das equações 4 e 5. Os resultados obtidos estão descritos nas tabelas 2 e 3.

Tabela 3- Parâmetros termodinâmicos da sílica padrão

Temperatura (K)	ΔG° (kJ mol ⁻¹)	ΔH (kJ mol ⁻¹)	ΔS (kJ mol ⁻¹ K ⁻¹)
298,15	-6,842	25,62	1,411
308,15	-4,385		
318,15	-5,544		
328,15	-6,328		

Tabela 4- Parâmetros termodinâmicos da sílica modificada por ultrassom

Temperatura (K)	ΔG° (kJ mol ⁻¹)	ΔH (kJ mol ⁻¹)	ΔS (kJ mol ⁻¹ K ⁻¹)
298,15	-5,323	31,19	1,781
308,15	-9,311		
318,15	-8,683		
328,15	-8,728		

De acordo com as tabelas 3 e 4, os valores de ΔG° indicam que o processo foi espontâneo e favorável. Os maiores valores negativos de ΔG° indicam que a adsorção foi mais favorável em temperaturas elevadas. A variação de entalpia é positiva, mostrando que a adsorção foi um processo endotérmico.

4. CONCLUSÃO

A partir da análise dos dados obtidos experimentalmente verificou-se que o uso do ultrassom na preparação da sílica forneceu um material com melhores características adsorventes. A área superficial específica aumentou em 30% em relação ao processo convencional. As análises de BET e SEM mostraram que o tratamento com ultrassom aumentou a área superficial do adsorvente e permitiu maior retenção do corante. A adsorção foi favorecida na temperatura de 45°C e em altas concentrações. Os parâmetros termodinâmicos indicaram que processo foi espontâneo, favorável e endotérmico. Dessa forma, a sílica tratada com ultrassom se apresentou mais eficiente na remoção do corante violeta cristal de soluções do que a sílica padrão.

5. REFERÊNCIAS

- ABRAFATI, **Indicadores do setor de tintas**, 2015. Disponível em: <http://www.abrafati.com.br/indicadores-do-mercado/numeros-do-setor/>. Acesso em: Junho/2016.
- BRUNAUER S.; EMMETT P.H.; TELLER E.; **Adsorption of gases in multimolecular layers**, J. Am. Chem. Soc. 60 (1938) 309–318.
- CHIOU M.S.; HO P.Y.; LI H.Y, **Adsorption of anionic dyes in acid solutions using chemically cross-linked chitosan beads**, J. Dyes Pig. pag 69–84, 2004.
- FOLETTTO, E.L. et al; **Aplicabilidade das cinzas da casca de arroz**. Química Nova, v. 28, n.6, p.1055-1060, 2005
- INSTITUTO RIO GRANDENSE DE ARROZ. **Evolução da produção e produtividade de arroz**, 2015. Disponível em: http://www.irga.rs.gov.br/upload/20150720141753producao_rs_e_brasil_grafico.pdf. Acesso em: Junho/2016
- MILONJIC, S. K.; **A consideration of the correct calculation of thermodynamic parameters of adsorption**. Journal of the Serbian Chemical Society, 72, 1363-1367 (2007).
- QUADROS, S. S. **Tratamento e reutilização de efluentes têxteis gerados nos tingimentos de tecido de algodão**. p. 15-16. Blumenau, 2005.
- SANTOS, A. J. M. et. al. **Estudo da retenção de corante violeta cristal em quitosana**. Cuiaté, 2012.
- WEBER J, et al. **The effect of anion adsorption on the kinetics of the Fe3p/Fe2] reaction on Pt and Au electrodes in HClO4**. J Electroanal Chem Interfacial Electrochem, 1978.
- XIONG, L. et al; **Burning Temperature Dependence of Rice Husk Ashes in Structure and Property**, Frontier Materials Lab, Research Center for Advanced Photon Technology, Toyota Technological Institute, Japan