

ESTUDO DE EQUILÍBRIO E MODELAGEM CINÉTICA DA ADSORÇÃO DO CORANTE CRISTAL VIOLETA SOBRE CARVÃO DE CAPIM-ELEFANTE

R. R. M. da SILVA¹, T. T. F. de OLIVEIRA¹ e A. B. FRANÇA¹

¹ Universidade Federal de São João del-Rei, Departamento de Engenharia Química
E-mail para contato: robertaresende38@gmail.com

RESUMO – A busca por adsorventes alternativos de baixo custo e eficientes na remoção de compostos catiônicos tem se intensificado nos últimos anos. Neste trabalho, o carvão foi produzido através da pirólise lenta do capim-elefante, sendo avaliada sua eficiência como adsorvente para a remoção do cristal violeta. Os modelos de cinética de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem foram ajustados aos dados experimentais e a cinética de pseudo-segunda ordem descreveu a adsorção do corante sobre o adsorvente. Estudos de equilíbrio revelaram que o sistema foi melhor descrito termodinamicamente pela isortema Langmuir. A capacidade de adsorção máxima foi 15,601 mg.g⁻¹ e a porcentagem de remoção variou entre 73-95%. Os resultados demonstraram que o carvão de capim-elefante é eficiente na remoção do corante cristal violeta.

1. INTRODUÇÃO

A remoção da cor dos efluentes é um dos grandes problemas enfrentados pelo setor têxtil. Estima-se que da quantidade total de corantes consumida pela indústria têxtil, cerca de 20% é descartada na forma de efluentes, sendo a principal fonte desta perda proveniente da incompleta fixação dos corantes durante a etapa de tingimento das fibras têxteis (Dallago *et al.*, 2005).

A contaminação causada através do lançamento irregular deste tipo de efluente provoca a coloração dos cursos hidrícos e sérios danos à fauna e a flora locais, uma vez que essas substâncias restringem a penetração dos raios solares, diminuindo a quantidade de oxigênio dissolvido na água e comprometendo a atividade fotossintética natural da biota aquática. Além disso, os corantes apresentam-se como recalcitrantes, o que dificulta sua degradação pelos sistemas de tratamento convencionais, e potencialmente cancerígenos (Freire e Freitas, 2010).

O processo de adsorção é um fenômeno caracterizado pela adesão de uma espécie química em estado líquido na superfície ou poros de um sólido, denominado adsorvente. A utilização de biomassa de resíduos na fabricação do carvão ativado, além de criar um destino apropriado e sustentável para os rejeitos industriais, apresenta-se como uma alternativa de baixo custo para o tratamento de efluentes contaminados por compostos orgânicos e catiônicos (Nunes, 2014).

O capim-elefante (*Pennisetum-purpureum Schumacher*) é uma espécie nativa da África, que foi introduzida e bem adaptada na maioria dos países subtropicais. Requer poucos nutrientes para seu crescimento e possui uma elevada taxa de produção de biomassa vegetal, podendo ser colhido até quatro vezes por ano (Strezov *et al.*, 2008). O uso deste resíduo permitiria a redução da poluição ambiental, agregando valor à cultura do capim-elefante. Desta forma, este trabalho tem como objetivo investigar a viabilidade da aplicação do capim-elefante para produção de carvão e como material adsorvente de corantes catiônicos.

2. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

2.1. Preparo do Adsorvente

O capim-elefante *in natura* foi seco ao sol e posteriormente aquecido em estufa à 100°C. Após a secagem, o capim foi picado em pedaços de aproximadamente 5 cm e submetido à pirólise lenta durante 2 horas a 450 °C, sob uma taxa de aquecimento de 10 °C/min. O carvão obtido da carbonização foi cominuído através de um moinho de bolas (MARCONI). As partículas foram classificadas, segundo seu tamanho, utilizando-se um sistema de peneiras vibratórias (BERTEL Indústria Metalúrgica Ltda). As partículas com tamanho entre 12 e 32 mesh (1,68 e 0,5mm) foram selecionadas para a realização dos ensaios de adsorção. A Figura 1 ilustra o capim-elefante *in natura* e carvão de capim-elefante.

Figura 1– Capim-elefante (a) *in natura*; (b) carvão.



(a)

(b)

2.2. Preparo do Efluente Sintético

Preparou-se uma solução estoque 200 mg.L⁻¹ de cristal violeta (Neon). Para a obtenção das soluções de concentrações menores, estas foram preparadas por diluição utilizando-se água destilada.

2.3. Ensaios de Cinética e Isoterma

Os estudos da cinética de adsorção foram realizados utilizando-se 5 g de carvão em 500 mL de solução contendo 180 mg.L⁻¹ do corante cristal violeta. Os ensaios foram feitos em batelada, em temperatura de 26 °C e sob agitação constante de 200 rpm. A cada 20 minutos foram coletadas alíquotas da solução para medidas de concentração até que o equilíbrio fosse atingido. A análise da concentração do cristal violeta na solução foi realizada no comprimento de onda de 592 nm em um espectrofotômetro UV-Visível (Micronal-ASK 1600).

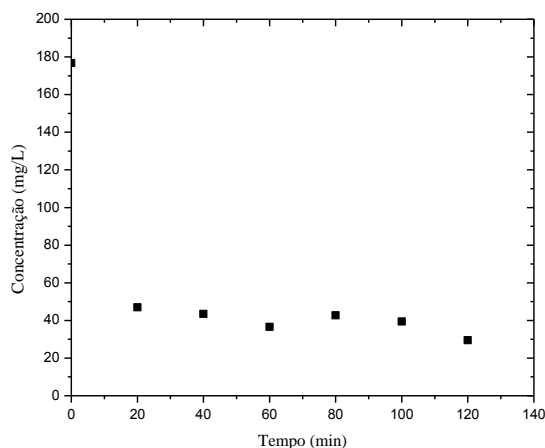
Para obtenção das isotermas, foram preparadas cinco soluções de cristal violeta de concentrações iguais a 35, 70, 160, 170 e 200 mg.L⁻¹. As cinco amostras, contendo 250 ml de solução e 0,25 g de carvão, foram submetidas à agitação em um *shaker* (TECNAL-TE-421). Após 180 minutos, foram recolhidas alíquotas de cada amostra, em triplicata, as quais foram submetidas a filtração, seguida de centrifugação por 5 minutos. Na sequência, as alíquotas foram quantificadas mediante a leitura da absorbância no espectrofotometro UV-Visível.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Cinética de adsorção

Na Figura 2 estão apresentadas as dependências da concentração do corante cristal violeta na solução em função do tempo.

Figura 2 – Concentração do corante na solução em função do tempo.



Como pode ser visto na Figura 2, obteve-se uma eficiência de remoção de cristal violeta de aproximadamente 73% em apenas 20 minutos de adsorção. Após o período de uma hora houve uma pequena oscilação na concentração devido a fraca dessorção em função de variações no pH (Annadurai *et al.*, 2002), atingindo o equilíbrio após 120 minutos, com uma eficiência em cerca de 83% e um q_e igual a 14,72 mg.g⁻¹.

A fim de compreender o mecanismo que rege o fenômeno de adsorção entre corante cristal violeta e carvão de capim-elefante, avaliou-se a cinética de adsorção descritas pelos modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem (Ho e Mckay, 1999), definidos pelas Equações 1 e 2, respectivamente:

$$q_t = q_e [1 - e^{(-K_1.t)}] \quad (1)$$

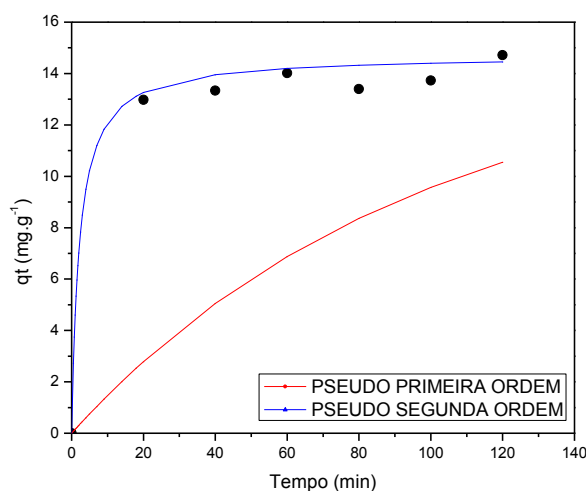
onde q_e e q_t são as quantidades de corante adsorvidas (mg.g⁻¹) no equilíbrio e no tempo t (min), respectivamente, e K_1 é a constante de velocidade de adsorção (min⁻¹), a qual pode ser obtida através da linearização da Equação 1, a partir da inclinação da reta do gráfico $\log(q_e - q_t)$ versus t .

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

onde K_2 é a constante de velocidade de pseudo-segunda-ordem ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$), q_e e q_t são as quantidades de corante adsorvidas ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) no equilíbrio e no tempo t (min). A partir da reta do gráfico de t/q_t versus t , o valor da constante K_2 pode ser calculado.

A relação entre a quantidade adsorvida e o tempo está apresentada na Figura 3.

Figura 3 - Ajuste dos modelos cinéticos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem aos dados experimentais da adsorção do cristal violeta em carvão de capim-elefante.

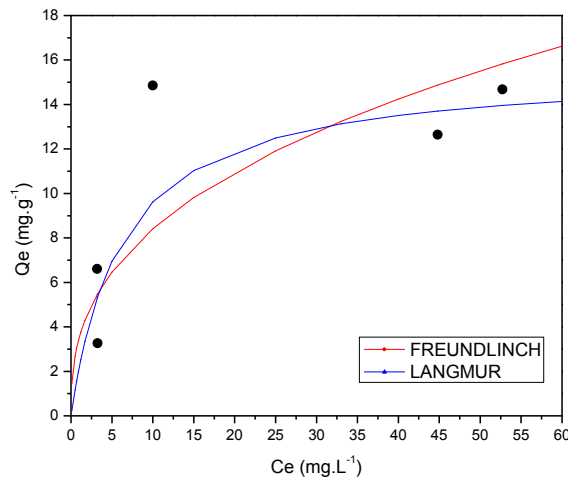


A partir dos coeficientes de correlação (R^2), e pelos valores de q_e calculados com o ajuste dos modelos e de q_e obtidos a partir dos resultados experimentais, para ambos os modelos, conclui-se que os dados apresentaram melhor ajuste ao modelo de pseudo-segunda ordem, no qual obteve-se um q_e igual a $14,39 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, muito próximo ao valor experimental ($q_{e(\text{exp})} = 14,72 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$) e um coeficiente de correlação de 0,995. Sugerindo uma adsorção química entre o carvão de capim-elefante e o corante violeta cristal, com possível formação de complexos ou grupos superficiais devido ao mecanismo de pareamento iônico (Ho e Mckay, 1999). Este tipo de mecanismo é caracterizado como praticamente irreversível, o que afeta a possibilidade de reutilização do adsorvente.

3.2. Isoterma de adsorção

A isoterma de adsorção foi utilizada para indicar como as moléculas adsorvidas de cristal violeta se distribuem entre a fase líquida e as partículas de adsorvente quando o processo atinge o estado de equilíbrio. A análise dos dados experimentais através do ajuste de diferentes modelos de isotermas é um passo importante para melhor compreensão do mecanismo do processo e de como o adsorvente e o adsorvato interagem (Zhu *et al.*, 2009). Os modelos de Langmuir e Freundlich foram adequados aos dados de equilíbrio do sistema carvão de capim-elefante e cristal violeta, conforme demonstra a Figura 4.

Figura 4 – Ajuste dos modelos de Langmuir e de Freundlich aos dados experimentais da adsorção entre o cristal violeta e o carvão de capim-elefante.



A Tabela 1 apresenta os valores para os parâmetros ajustados das isotermas de adsorção de Langmuir e Freundlich, respectivamente.

Tabela 1 – Parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich

Langmuir		Freundlich	
$q_{\text{máx}}$ ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	15,601	n	2,633
b ($\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$)	0,161	K_F ($(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})\cdot(\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})^{1/n}$)	3,510
R^2	0,945	R^2	0,618

Os resultados apresentados na Tabela 1 e na Figura 4 demonstraram que a isoterma de Langmuir foi o modelo que melhor se ajustou aos dados experimentais, apresentando um coeficiente de correlação igual a 0,945, ou seja, a adsorção ocorre em monocamadas e os adsorvatos são adsorvidos quimicamente em número fixo e definido de sítios (Brandão, 2006). Provavelmente, a isoterma de Freundlich não representa de forma adequada o processo, por considerar a heterogeneidade da superfície do material adsorvente e não prever a saturação dos sítios. Houve uma redução na concentração inicial de corante em todas as amostras, nas quais a porcentagem de remoção variou entre 73-95%.

As características essenciais da equação de Langmuir podem ser expressas em função de um termo adimensional conhecido como fator de separação (R_L), definido pela Equação 3:

$$R_L = \frac{1}{1 + b \cdot C_0} \quad (3)$$

onde C_0 corresponde a concentração do soluto com maior concentração inicial ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), b é a constante de adsorção de Langmuir ($\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$). O valor do fator de separação diz se o processo de adsorção é desfavorável ($R_L > 1$), linear ($R_L = 1$), favorável ($0 < R_L < 1$), ou irreversível ($R_L = 0$) (Dotto *et al.*, 2011). Para este sistema foi encontrado um valor de R_L igual a 0,03, o que indica um processo de adsorção favorável.

4. CONCLUSÕES

Os resultados mostraram que o sistema corante cristal violeta e carvão de capim-elefante foi melhor descrito cineticamente pelo modelo de pseudo-segunda ordem, por apresentar o maior coeficiente de correlação, assim como os menores desvios entre a quantidade adsorvida calculada e experimental no equilíbrio. A isoterma de Langmuir foi o modelo que melhor se ajustou aos dados experimentais, caracterizado pela adsorção química em monocamadas, o que também foi verificado através dos testes cinéticos. O carvão de capim-elefante apresenta-se como um adsorvente alternativo de baixo custo com potencial para o tratamento de soluções aquosas contaminadas por corantes catiônicos. Para trabalhos futuros sugere-se que seja feita a caracterização deste material.

5. REFERÊNCIAS

- ANNADURAI, G.; JUANG, R. S.; LEE, D. J. Use of cellulose-based wastes for adsorption of dyes from aqueous solutions. *J. of Hazard. Mater.*, v. 92, n. 3, p. 263-274, 2002.
- BRANDÃO, P.C. *Avaliação do uso do bagaço de cana como adsorvente para remoção de contaminantes derivados do petróleo de efluentes*. Uberlândia: Dissertação de mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia, 2006. 147 p.
- DALLAGO, R. M., SMANIOTTO, A., OLIVEIRA, L. D. Resíduos sólidos de curtumes como adsorventes para a remoção de corantes em meio aquoso. *Quím. Nova*, v. 28, p. 433-437, 2005.
- DOTTO, G. L., VIEIRA, M. L. G., GONÇALVES, J. O., PINTO, L. A. A., Removal of acid blue 9, food yellow 3 and FD&C yellow n° 5 dyes from aqueous solutions using activated carbon, activated earth, diatomaceous earth, chitin and chitosan: Equilibrium studies and thermodynamic. *Quím. Nova*, v. 34, p. 1193-1199, 2011.
- FREIRE, F. B.; FREITAS, S. L. DE. Avaliação da remoção de cor de um efluente têxtil sintético. *Eng. Amb.*, v. 7, n. 3, p. 241-249, 2010.
- HO, Y. S.; MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochem.*, v. 34, pg. 451-465, 1999.
- NUNES A. S.; *Produção de adsorventes a partir da casca de amendoim visando a aplicação na remoção de corantes orgânicos*. Itapetinga: Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais da Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, Itapetinga, 2014. 66p.
- STREZOV, V., EVANS, T. J., HAYMAN, C. Thermal conversion of elephant grass (*Pennisetum Purpureum Schum*) to bio-gas, bio-oil and charcoal. *Bioresour. Technol.*, v. 99, n. 17, p. 8394-8399, 2008.
- ZHU C., WANG L., CHEN W. Removal of Cu (II) from aqueous solution by agricultural by-product: peanut hull. *J. of Hazard. Mater.*, vol. 168, p. 739-746, 2009.