

ADSORÇÃO DO CORANTE CRISTAL VIOLETA EM NANOTUBOS DE CARBONO FUNCIONALIZADOS

L. M. VARGAS¹, G. F. DÖRTZBACHER¹ e G. L. DOTTO¹

¹ Universidade Federal de Santa Maria, Departamento de Engenharia Química

E-mail para contato: lelomartins0@gmail.com

RESUMO – O presente trabalho teve como objetivo investigar a remoção do corante Cristal Violeta de soluções aquosas através da adsorção em nanotubos de carbono funcionalizados (CNT). Utilizando soluções sintéticas de corante, foram estudados os efeitos da massa de adsorvente, do pH, do tempo de contato e da concentração de adsorbato. Os resultados indicaram que a remoção do corante aumenta com o aumento do pH da solução e que o processo segue uma cinética de pseudo-segunda ordem. Os modelos de Freundlich e Redlich-Peterson foram os mais adequados para representar os dados do equilíbrio. As capacidades de adsorção máxima foram de 582,5 mg g⁻¹ e 601,8 mg g⁻¹ para os CNT-OH e CNT-COOH, respectivamente. Ambos os nanotubos foram adsorventes de alta capacidade para remoção do corante Cristal Violeta de soluções aquosas.

1. INTRODUÇÃO

O carbono possui uma capacidade formar diversas ligações químicas, contribuindo para que haja a formação de diferentes formas alotrópicas, como a formação do grafite até o diamante. Destacam-se também os nanotubos de carbono, que são nanomateriais que tem suas propriedades físicas determinadas pela sua morfologia, tamanho e pela quantidade de camadas que possuem, sendo nanotubos de carbono de multicamadas (MWCNTs) e camada simples (SWCNTs). Essas estruturas de carbono são bastante versáteis, abrangendo diferentes áreas do conhecimento e promovendo uma grande aplicação na recuperação de efluentes industriais, como nas indústrias têxteis, que geram resíduos de corantes sintéticos, que podem ter efeitos tóxicos na fauna e flora. A funcionalização, adsorção de átomos ou moléculas aos CNT, resulta em alterações nas suas propriedades. Uma maneira de funcionalizar os CNT é a adição de grupos químicos, como o OH e COOH, através de ligações covalentes, modificando suas propriedades, melhorando a interação com o meio em que será aplicado, pois a superfície do CNT que antes era hidrofóbica, passa a ser hidrofílica. O corante Cristal Violeta (CV) é um corante catiônico, que é principalmente utilizado para tingimento de tecidos, é também utilizado como agente dermatológico e outros usos menores. A adsorção com CNT funcionalizados é um ótimo recurso para o tratamento dos efluentes coloridos, pois apresenta alta eficiência e um baixo custo de operação.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1. Adsorbato e adsorvente

As soluções de adsorbato foram preparadas utilizando o corante Cristal Violeta sólido

(Synth, 99%) e água deionizada. Quando necessário, o pH do adsorbato foi ajustado através de soluções 0,1 mol L⁻¹ de NaOH e HNO₃, assumindo a estabilidade do mesmo na faixa estudada.

Os nanotubos de carbono (90+%) foram funcionalizados com os grupos químicos OH (0,72-0,79%) e COOH (0,40-0,54%), ambos possuem pequenas quantidades de ferro, níquel e enxofre.

2.2. Ensaios de Adsorção

Os experimentos de adsorção foram realizados em modo batelada, em triplicata e com testes de branco. Todos os ensaios utilizaram volume fixo de 50 mL de solução de adsorbato, sob agitação constante de 150 rpm. Inicialmente testou-se o efeito da concentração de adsorvente, variando-a de 0,25 a 3,0 g L⁻¹. Utilizou-se solução de adsorbato com concentração de 50 mg L⁻¹, com pH medido em 7,6, temperatura ambiente (25 °C) e tempo de contato de 4 horas. Após identificada a concentração de adsorvente ótima, estudou-se o efeito do pH. Partindo das mesmas condições previamente estabelecidas, variou-se o pH das soluções de adsorbato de 2 a 10. Na sequência realizou-se o estudo cinético: empregando as mesmas condições anteriores, variou-se o tempo de contato de 0 a 240 minutos. O tempo necessário para atingir o equilíbrio foi utilizado então na construção das isotermas a 25 °C, variando-se a concentração do adsorbato de 50 a 500 mg L⁻¹. Ao final dos ensaios, a fase sólida foi separada por filtração, sem interação com o adsorbato. A concentração do adsorbato foi determinada por espectrofotometria através de curva padrão, considerando-se o comprimento de onda do corante CV de 590 nm. As capacidades de adsorção no tempo t (q_t) e no equilíbrio (q_e) foram obtidas pela Equação 1 e Equação 2, onde C_0 , C_t e C_e (mg L⁻¹) são as concentrações de adsorbato na fase líquida inicial, no tempo t e no equilíbrio, respectivamente; m (g) é a massa de adsorvente e V (L) é o volume de solução.

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)}{m} V \quad (1)$$

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{m} V \quad (2)$$

O percentual de remoção de corante (%R) é expresso através da Equação 3:

$$\%R = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} 100 \quad (3)$$

2.3. Cinética de adsorção

Os dados cinéticos foram ajustados aos modelos de pseudo-primeira (Equação 4) e pseudo-segunda ordem (Equação 5), onde q_1 e q_2 (mg g⁻¹) são as capacidades teóricas de adsorção; k_1 (min⁻¹) e k_2 (g mg⁻¹min⁻¹) são as constantes cinéticas de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, respectivamente.

$$q_t = q_1(1 - \exp(-k_1 t)) \quad (4)$$

$$q_t = \frac{t}{(1/k_2 q_2^2) + (t/q_2)} \quad (5)$$

Além disso, processos que envolvem quimiossorção em superfície sólida podem ser representados pelo modelo de Elovich (Equação 6), onde 'b' é a constante de dessorção do modelo de Elovich (g mg^{-1}) e 'a' é a velocidade inicial da adsorção ($\text{mg g}^{-1} \text{ min}^{-1}$), quando $q_t=0$.

$$q_t = \frac{1}{a} \ln(1 + abt) \quad (6)$$

2.4. Equilíbrio de adsorção

Os dados experimentais obtidos no estudo do equilíbrio foram ajustados nos modelos de isotermas de Freundlich (Equação 7), Langmuir (Equação 8) e Redlich-Peterson (Equação 9).

O modelo de Freundlich inclui a constante de Freundlich k_F ($(\text{mg g}^{-1})/(\text{L mg}^{-1})^{1/n}$) e o fator de heterogeneidade $1/n$. A constante de Langmuir é representada por k_L (L mg^{-1}) e a capacidade máxima de adsorção por q_m (mg g^{-1}). As constantes do modelo de Redlich-Peterson são expressas por k_R (L mg^{-1}) e a_R (L mg^{-1}) $^\beta$, onde β é o coeficiente de heterogeneidade e varia entre 0 e 1.

$$q_e = k_F C_e^{1/n_F} \quad (7)$$

$$q_e = \frac{q_m k_L C_e}{1 + (k_L C_e)} \quad (8)$$

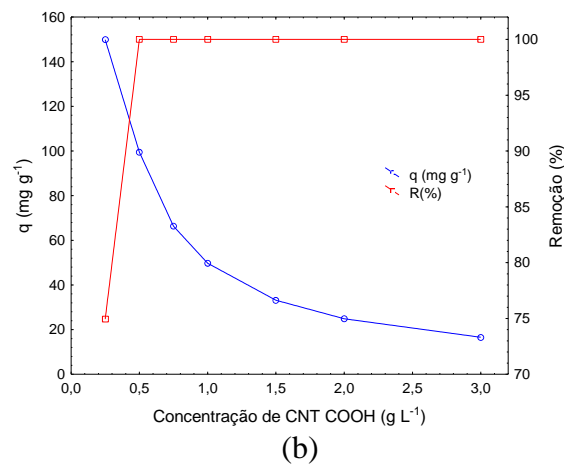
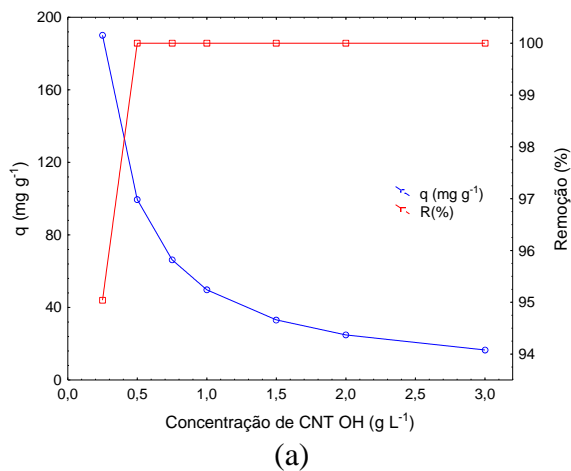
$$q_e = \frac{k_R C_e}{1 + a_R C_e^\beta} \quad (9)$$

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Efeito da massa de nanotubos

Os dados obtidos no estudo do efeito da concentração de adsorvente/adsorbato para os nanotubos OH e COOH estão apresentados na Figura 1. Os percentuais de remoção mais baixos, de 95,01% e 74,94%, foram encontrados na concentração de $0,25 \text{ g L}^{-1}$, crescendo para 100% nas demais, para ambos os adsorventes. A menor concentração onde houve percentual máximo de remoção foi de $0,5 \text{ g L}^{-1}$, sendo escolhida como a concentração ótima para os estudos seguintes em ambos os casos.

Figura 2 – Remoção e capacidade de adsorção em função da massa para CNT OH (a) e COOH (b).

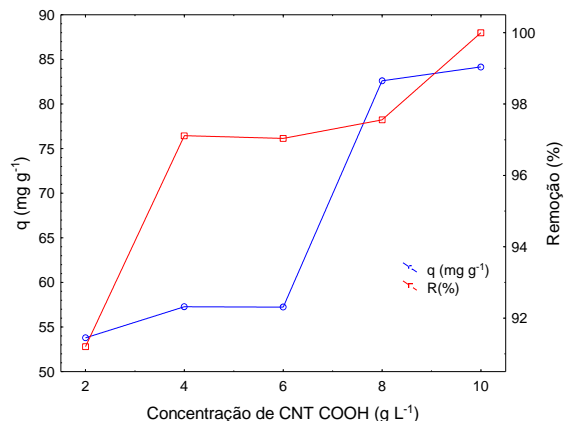
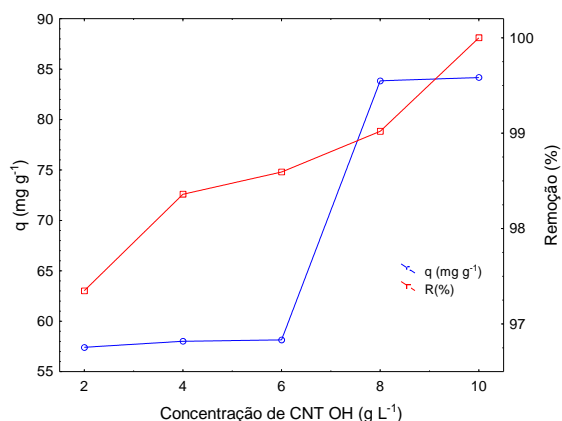


3.3. Efeito do pH

A Figura 2 mostra o efeito do pH na capacidade de adsorção e no percentual de remoção para os nanotubos OH e COOH. Identificou-se aumento no percentual de remoção conforme aumento do pH da solução, atingindo valor máximo em pH 10, correspondendo a uma capacidade de adsorção de 99,49 mg g⁻¹ para ambos os casos. Devido ao pequeno aumento no percentual de remoção e na capacidade de remoção a partir do pH neutro, escolheu-se para os estudos seguintes a utilização de soluções sem correção de pH.

O comportamento observado está de acordo com o esperado para corantes catiônicos, atraídos pela diminuição de íons H⁺ na superfície do adsorvente. O efeito foi mais pronunciado para os CNT COOH, devido aos sítios do grupo funcional. O material não mostrou sinais de degradação na faixa de pH utilizada.

Figura 3 – Remoção e capacidade de adsorção em função do pH para CNT OH e COOH.

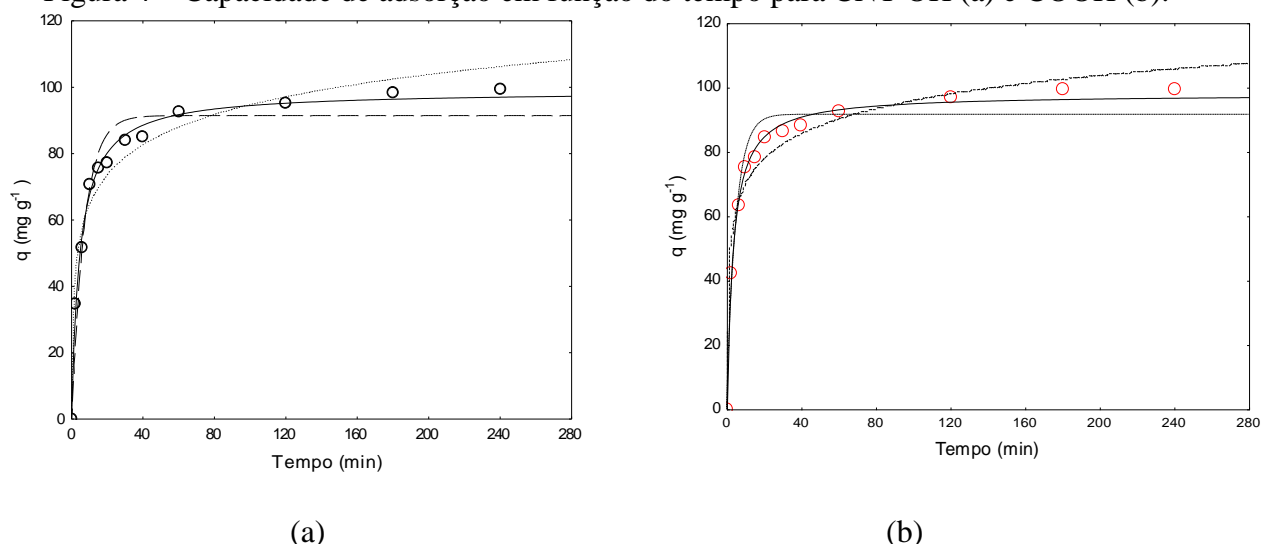


3.4. Estudo cinético

Os dados obtidos no estudo cinético estão exibidos na Figura 4 (a) e (b), respectivamente, para OH e COOH. O comportamento do sistema foi semelhante para ambos

os adsorventes devido à semelhança física dos materiais. A capacidade de adsorção atingiu o equilíbrio em cerca de 60 minutos. O pH da solução de adsorbato utilizada foi de 7,6 (neutro). Convencionou-se o tempo de contato de 180 minutos para os estudos seguintes.

Figura 4 – Capacidade de adsorção em função do tempo para CNT OH (a) e COOH (b).



Para ambos os adsorventes, o modelo que melhor representou a cinética de adsorção do corante CV foi o de pseudo-segunda ordem, com R^2 mais próximo de 1 e menor EMR. As constantes de cada modelo e os parâmetros de ajuste podem ser encontrados na Tabela 1.

Tabela 1 – Modelos cinéticos de adsorção

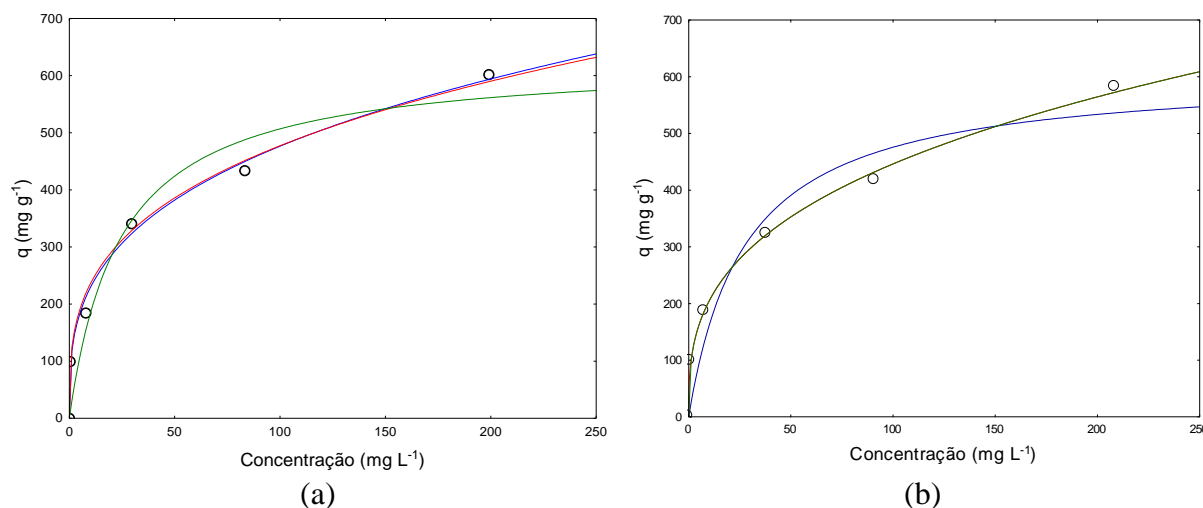
Pseudo-primeira ordem			Pseudo-segunda ordem			Elovich		
	-OH	-COOH		-OH	-COOH		-OH	-COOH
q_1 (mg g ⁻¹)	91,5	91,6	q_2 (mg g ⁻¹)	98,9	98,1	a (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	$7,6 \times 10^{-2}$	$8,9 \times 10^{-2}$
k_1 (min ⁻¹)	0,14	0,20	k_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	$2,07 \times 10^6$	$3,03 \times 10^6$	b (g mg ⁻¹)	175	605
R^2	0,9527	0,9495	R^2	0,9910	0,9936	R^2	0,9673	0,9727
EMR (%)	8,31	7,77	EMR (%)	3,90	2,71	EMR (%)	7,73	5,78

3.5. Isotermas de adsorção

As isotermas de equilíbrio obtidas na temperatura de 25 °C são apresentadas na Figura 5 (a) e (b). Ambas as isotermas se caracterizam por uma etapa inicial de crescimento da capacidade de adsorção, indicando afinidade entre o adsorvente e o adsorbato, seguida de um platô, representando a diminuição dos sítios ativos disponíveis e a saturação da monocamada de adsorção. Os adsorventes apresentaram valores semelhantes de capacidade máxima

experimental. As capacidades de adsorção máxima experimental foram de 582,55 mg g⁻¹ e 601,87 mg g⁻¹ para os CNT OH e COOH, respectivamente.

Figura 5 – Capacidade de adsorção em função da concentração CNT OH (a) e COOH (b).



Os parâmetros obtidos no ajuste das curvas experimentais aos modelos podem ser conferidos na Tabela 2. A verificação da qualidade dos ajustes através de R² e EMR mostra que os modelos de Freundlich e Redlich-Peterson foram adequados para representar a adsorção do corante CV nos CNT OH e COOH. Nota-se na Figura 4 (b) a sobreposição dos modelos de Freundlich e Redlich-Peterson.

Tabela 2 – Modelos de equilíbrio

Langmuir			Freundlich			Redlich-Peterson		
	-OH	-COOH		-OH	-COOH		-OH	-COOH
q _m (mg L ⁻¹)	607,6	629,6	k _F	93,6	109,8	k _R (L mg ⁻¹)	2,9x10 ⁶	8,3x10 ⁶
k _L (L mg ⁻¹)	0,036	0,41	1/n _F	2,9	3,1	a _R (L mg ⁻¹) ^β	3,1x10 ⁴	7,1x10 ⁴
R ²	0,9978	0,9914	R ²	0,9978	0,9430	β	0,66	0,69
EMR (%)	23,51	21,96	EMR (%)	3,34	8,85	EMR (%)	3,33	8,50

Comparados a outros adsorventes já estudados para a adsorção do corante CV, como carvão ativado - q_{exp} = 19,8 mg g⁻¹ (Malarvizhi, R.; Ho, Y. S, 2010) - e zeólitas de cinzas leves de carvão - q_{exp} = 12,8 mg g⁻¹ (Bertolini *et al.*, 2013), pode-se afirmar que os CNT OH e COOH possuem alta capacidade de adsorção.

4. CONCLUSÃO

Com base nos resultados obtidos neste estudo, pode-se concluir que os CNT funcionalizados com OH e COOH seguem comportamentos semelhantes e são alternativas eficientes para a remoção o corante Cristal Violeta de soluções aquosas, quando comparados a outros adsorventes.

Demonstrou-se que o processo de adsorção é independente do pH do adsorbato e segue uma cinética de pseudo-segunda ordem. Os modelos de Freundlich e Redlich-Peterson foram os mais adequados para representar os dados do equilíbrio. As capacidades de adsorção máxima experimental foram de 582,55 mg g⁻¹ e 601,87 mg g⁻¹ para os CNT OH e COOH, respectivamente.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

MALARVIZHIA, R; HO, Y. S. The influence of pH and the structure of the dye molecules on adsorption isotherm modeling using activated carbono. Desalin., v. 264, p. 97, 2010.

BERTOLINI, T. C. R.; IZIDORO, J. C.; MAGDALENA, C. P.; FUNGARO, D. A. Adsorption of Crystal Violet Dye from Aqueous Solution onto Zeolites from Coal Fly and Bottom Ashes. Orbital: Electron. J. Chem., v. 5, n. 3, p. 186, 2013.

FILHO, A. G.de. S. FUNCIONALIZAÇÃO DE NANOTUBOS DE CARBONO. Quim. Nova, Vol. 30, No. 7, 1695-1703, 2007.

DALLAGO, R. G., SMANIOTTO, A. RESÍDUOS SÓLIDOS DE TAL. Quim. Nova, v. 28, n 3, p. 433-437, 2005.