

ESTUDO TERMODINÂMICO DA 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 o comportamento termodinâmico da remoção do corante Cristal Violeta de soluções aquosas através da adsorção em nanotubos de carbono funcionalizados (CNT). Utilizando soluções sintéticas de corante, realizou-se o estudo cinético e termodinâmico. O equilíbrio da adsorção foi atingido em 60 minutos. Os modelos de Pseudo-segunda ordem e Elovich foram adequados para representar a cinética de adsorção. O modelo de Freundlich foi o mais adequado para representar os dados do equilíbrio. As capacidades de adsorção máxima foram de 850,9 mg g⁻¹ e 852,8 mg g⁻¹ para os CNT-OH e CNT-COOH, respectivamente. Termodinamicamente, o processo é espontâneo e favorável, endotérmico e caracterizado por adsorção química. Ambos os nanotubos foram adsorventes de alta capacidade para remoção do corante Cristal Violeta de soluções aquosas.

1. INTRODUÇÃO

Com a grande capacidade do carbono de formar diversas ligações químicas, há formações de diferentes formas alotrópicas. Uma dessas formas alotrópicas são os nanotubos de carbono (CNT). Esses nanomateriais têm suas propriedades físicas determinadas pela sua morfologia, quantidade de camadas que possuem e pelo seu tamanho. São encontrados CNT com múltiplas (MWCNTs) e simples (SWCNTs) camadas. As propriedades físicas do CNT podem ser alteradas através da sua funcionalização, que são feitas através da adição de grupos químicos, como os grupos hidroxila (OH) e carboxila (COOH), através de ligações covalentes, melhorando a interação com o meio em que será aplicado, uma vez que a superfície do CNT que antes era hidrofóbica, passa a ser hidrofílica. O corante Cristal Violeta (CV) é um corante catiônico, que é utilizado tanto na indústria têxtil, e também como agente dermatológico. Os CNT funcionalizados são bastante versáteis, com aplicações que abrangem diferentes áreas do conhecimento e promovem uma grande aplicação na recuperação de efluentes industriais, como efluentes de indústrias têxteis, que geram resíduos de corantes sintéticos, que podem ter efeitos carcinogênicos, mutagênicos ou tóxicos na fauna e flora. A utilização dos CNT funcionalizados é altamente recomendada, uma vez que possuem 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. Foram utilizadas soluções sem correção de pH, no valor de

7,6.

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. A massa de adsorvente ($0,25 \text{ g L}^{-1}$) e o pH (sem correção) ótimos do processo foram determinados por ensaios preliminares. O estudo cinético foi realizado variando-se o tempo de contato de 0 a 180 minutos, nas concentrações de adsorbato de 50, 100, 200 e 300 mg L^{-1} . O tempo necessário para atingir o equilíbrio foi utilizado na construção das isotermas a 25, 35, 45 e 55°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.

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

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

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 ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$) 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}).

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

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

2.5. Estudo termodinâmico

As características da adsorção nos CNT foram mensuradas através dos parâmetros termodinâmicos como a energia livre de Gibbs (ΔG), entalpia de adsorção (ΔH) e entropia de adsorção (ΔS). Estes valores indicam se o processo é espontâneo, endotérmico ou exotérmico, e oferecem informações sobre a heterogeneidade do adsorvente. A energia livre ΔG pode ser calculada através de Equação 9, onde k_D é a constante de equilíbrio termodinâmico (L mg^{-1}), que pode ser obtida plotando C_e/q_e versus C_e e extrapolando C_e para zero, R é a constante universal dos gases ($8,31 \times 10^{-3} \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) e T é a temperatura (K).

$$\Delta G = -RT \ln k_D \quad (9)$$

Os parâmetros termodinâmicos ΔH e ΔS foram determinados através do gráfico de Van't Hoff, ajustando os dados à Equação 10 e obtendo-se um coeficiente angular $\Delta H/RT$ e uma intercepção $\Delta S/R$.

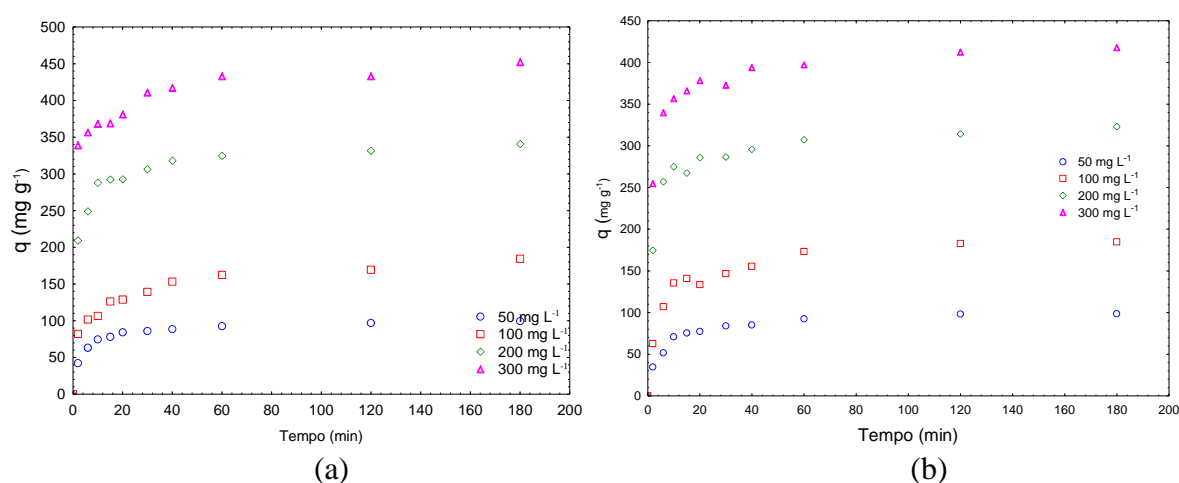
$$\ln k_D = \frac{-\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \quad (10)$$

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Estudo cinético

Os dados obtidos no estudo cinético estão exibidos na Figura 1 (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 em todas as concentrações.

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



Para ambos os adsorventes, os modelos de Pseudo-segunda ordem e Elovich foram adequados para representar o processo, com R^2 mais próximo de 1 e menor EMR. As constantes de cada modelo e os parâmetros de ajuste podem ser encontrados nas Tabelas 1 e 2.

Tabela 1 – Parâmetros cinéticos para os CNT OH

Isotermas	50 mg L^{-1}	100 mg L^{-1}	200 mg L^{-1}	300 mg L^{-1}
<i>Pseudo-primeira ordem</i>				
q_1 (mg g^{-1})	91,5	163,7	309,1	385,3
k_1 (min^{-1})	0,14	0,17	0,46	0,49
R^2	0,9527	0,9291	0,9690	0,9718
EMR (%)	8,31	8,89	4,68	4,53
<i>Pseudo-segunda ordem</i>				
q_2 (mg g^{-1})	98,9	180,4	312,7	405,7
k_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$)	$2,1 \times 10^6$	$1,4 \times 10^6$	$1,9 \times 10^6$	53×10^6
R^2	0,9910	0,9774	0,9918	0,9948
EMR (%)	3,90	4,74	2,25	1,66
<i>Elovich</i>				
a ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$)	$7,6 \times 10^{-2}$	$3,8 \times 10^{-2}$	$3,5 \times 10^{-2}$	$3,1 \times 10^{-2}$
b (g mg^{-1})	175	254	22520	133444
R^2	0,9673	0,9740	0,9733	0,9829
EMR (%)	7,73	5,45	4,34	3,54

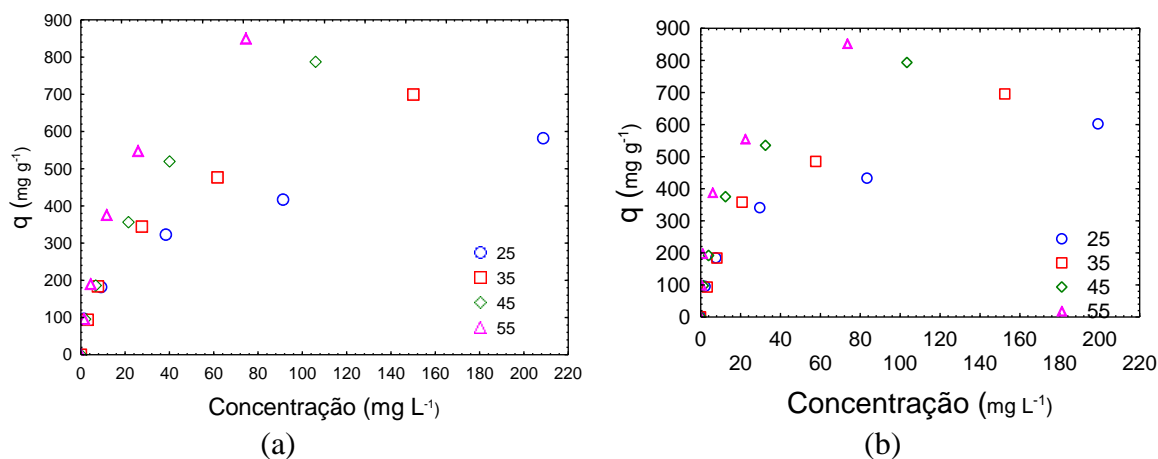
Tabela 2 – Parâmetros cinéticos para os CNT COOH

Isotermas	50 mg L ⁻¹	100 mg L ⁻¹	200 mg L ⁻¹	300 mg L ⁻¹
<i>Pseudo-primeira ordem</i>				
q ₁ (mg g ⁻¹)	91,6	156,8	309,1	403,2
k ₁ (min ⁻¹)	0,20	0,15	0,47	0,89
R ²	0,9495	0,8531	0,9480	0,9397
EMR (%)	7,77	12,66	6,26	6,21
<i>Pseudo-segunda ordem</i>				
q ₂ (mg g ⁻¹)	98,1	170,4	327,5	419,1
k ₂ (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	3,0x10 ⁶	1,2x10 ⁶	25x10 ⁶	109x10 ⁶
R ²	0,9936	0,9400	0,9877	0,9668
EMR (%)	2,71	7,66	2,96	4,76
<i>Elovich</i>				
a (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	8,9x10 ⁻²	4,2x10 ⁻²	3,5x10 ⁻²	3,6x10 ⁻²
b (g mg ⁻¹)	605	297	4,2x10 ⁴	2,6x10 ⁶
R ²	0,9727	0,9931	0,9890	0,9951
EMR (%)	5,78	2,64	2,93	1,82

3.2. Isotermas de adsorção

As isotermas de equilíbrio obtidas nas temperaturas de 25, 35, 45 e 55 °C são apresentadas na Figura 2 (a) e (b). As isotermas foram caracterizadas por uma etapa inicial de crescimento da capacidade de adsorção seguida de um platô, representando a diminuição dos sítios ativos disponíveis e a saturação da monocamada de adsorção. As capacidades de adsorção máxima experimental foram de 850,9 mg g⁻¹ e 852,8 mg g⁻¹ para os CNT OH e COOH, respectivamente.

Figura 2 – 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 nas Tabelas 3 e 4. A verificação da qualidade dos ajustes através de R^2 e EMR mostra que o modelo de Freundlich foi adequado para representar a adsorção do corante CV nos CNT OH e COOH.

Tabela 3 – Parâmetros de isotermas para os CNT OH

Isotermas	25 °C	35 °C	45 °C	55 °C
<i>Langmuir</i>				
q_m (mg L^{-1})	619	844	1069	1096
k_L (L mg^{-1}) $\times 10^{-2}$	3,3	2,6	2,5	4,4
R^2	0,9529	0,9834	0,9904	0,9952
EMR (%)	19,89	12,08	12,91	8,25
<i>Freundlich</i>				
k_F	83,7	72,7	77,6	106,8
n_F	2,76	2,20	1,99	2,06
R^2	0,9989	0,9967	0,9971	0,9929
EMR (%)	1,85	6,05	4,21	10,16

Tabela 4 – Parâmetros de isotermas para os CNT COOH

Isotermas	25 °C	35 °C	45 °C	55 °C
<i>Langmuir</i>				
q_m (mg L^{-1})	620	796	905	877
k_L (L mg^{-1}) $\times 10^{-2}$	3,29	3,5	5,5	12,7
R^2	0,9714	0,9897	0,9900	0,9543
EMR (%)	12,77	5,64	9,89	20,44
<i>Freundlich</i>				
k_F	90,2	84,3	121,3	185,5
n_F	2,8	2,4	2,4	2,8
R^2	0,9917	0,9828	0,9892	0,9947
EMR (%)	7,25	13,64	12,17	8,60

3.3. Estudo termodinâmico

O comportamento termodinâmico da adsorção do corante CV nos CNT OH e COOH foi caracterizado através da entalpia, da entropia e da energia livre de Gibbs. Os valores destes parâmetros são apresentados na Tabela 5.

Os valores negativos de ΔG mostram que a adsorção do corante em ambos os adsorventes foi um processo espontâneo e favorável. A diminuição de ΔG com o aumento da temperatura indica que a adsorção é facilitada em altas temperaturas.

A entalpia positiva em ambos os casos confirma a natureza endotérmica do processo de adsorção. Os valores superiores a 20 kJ mol^{-1} , na ordem de entalpias de reação, caracterizam uma adsorção química. Os valores positivos de ΔS sugerem que a desordem na interface sólido-líquido aumentou durante o processo de adsorção. Os valores positivos de ΔH e ΔS apontam que a entalpia contribuiu mais que a entropia para a espontaneidade da reação (ΔG).

Tabela 5 – Parâmetros termodinâmicos

Adsorvente	Temperatura (K)	$\Delta G \text{ (kJ mol}^{-1}\text{)}$	$\Delta H \text{ (kJ mol}^{-1}\text{)}$	$\Delta S \text{ (kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}\text{)}$
CNT OH	298	-24,57	21,90	0,15
	308	-25,59		
	318	-26,92		
	328	-29,35		
CNT COOH	298	-24,57	45,48	0,23
	308	-26,18		
	318	-28,55		
	328	-31,63		

4. CONCLUSÃO

Com base nos resultados apresentados, pode-se concluir que os CNT funcionalizados com OH e COOH seguem comportamentos semelhantes e são alternativas eficientes para a remoção do corante Cristal Violeta de soluções aquosas, quando comparados a outros adsorventes. Demonstrou-se que o processo de adsorção é espontâneo e favorável, endotérmico e caracterizado por uma adsorção química. As capacidades de adsorção máxima experimental encontradas foram de $850,9 \text{ mg g}^{-1}$ e $852,8 \text{ mg g}^{-1}$ 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.