

A era digital e suas implicações sociais: Desafios e contribuições

AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO CINÉTICO DE ADSORÇÃO DO CORANTE MODELO AZUL DE METILENO EM BIOCARVÃO DE CASCAS DE EUCALIPTO

Lucas Destefani Paquini ¹, Phelipe Augusto Carvalho Campos ², Karen Araújo da Silva ², Ruan de Oliveira Alves ¹, Renato Ribeiro Passos ², Luciene Paula Roberto Profeti ², Demetrius Profeti ².

¹ Universidade Federal do Espírito Santo, Av. Fernando Ferrari, Vitória - 29075-910 - Espírito Santo, Brasil, lucasdestefanip@hotmail.com, ruan.alves@edu.ufes.br.

² Universidade Federal do Espírito Santo. Alto Universitário s/n – Guararema, 29500-000, Alegre, Espírito Santo, Brasil, phelipe.campos@edu.ufes.br, karen.silva.14@edu.ufes.br, renatoribeiropassos@hotmail.com, luciene.profeti@ufes, demetrius.profeti@ufes.br.

Resumo

A degradação de recursos hídricos promovida pela atividade humana se tornou, nas últimas décadas, um grande problema para o meio ambiente. Nesse cenário, o corante têxtil Azul de Metileno (AM) se destaca por ser empregado extensivamente na indústria de transformações; além de ser frequentemente aplicado como corante modelo em ensaios de adsorção. Nesse sentido, metodologias baseadas em adsorção têm ganhado destaque frente a remoção de espécies de elevada toxicidade como, por exemplo, o AM. Diante disso, no presente trabalho foi investigado o comportamento cinético e de transferência de massa no processo de adsorção do corante AM promovido por biocarvão oriundo do resíduo de cascas de Eucalipto (BCE). Os estudos evidenciaram um tempo de equilíbrio de 720 min, com uma cinética governada por Avrami e uma constante de velocidade (k_{AV}) de $1,051 \text{ min}^{-1}$ a 25°C . O estudo acerca do comportamento de transferência de massa evidenciou um processo ocorrendo em múltiplas etapas, com velocidade variável ao longo do tempo e sem o controle difusional intrapartícula. Diante do exposto, constatou-se que o BCE é adequado para adsorção de corantes.

Palavras-chave: Corantes. Azul de Metileno. Adsorção. Biocarvão. Cinética.

Área do Conhecimento: Ciências Exatas e da Terra - Química

Introdução

A contaminação dos recursos hídricos por atividades humanas está em constante crescimento, representando uma séria ameaça à poluição e destruição do meio ambiente. Os resíduos industriais são uma das principais fontes de poluição hídrica, contendo substâncias inorgânicas e orgânicas altamente tóxicas, reativas e cancerígenas para a vida humana e aquática. Dentre estas, destacam-se os corantes aplicados no tingimento de diversos materiais (HOSLETT *et al.*, 2020). A utilização de corantes está presente nos mais variados segmentos industriais, como o têxtil, a produção de papel e couro, o farmacêutico e o cosmético. A partir disso, o uso de corantes, mesmo em quantidades mínimas, é capaz de ocasionar séria contaminação dos recursos hídricos por meio da geração de efluentes oriundos destas atividades (NASRULLAH *et al.*, 2018). Consequentemente, tem-se variados problemas ambientais, como o aumento da demanda química de oxigênio (DQO), aumento da toxicidade e diminuição da biodegradabilidade, além de apresentarem efeitos cancerígenos e mutagênicos para organismos aquáticos e humanos (PANDEY *et al.*, 2020).

Neste contexto, o Azul de Metileno (AM) destaca-se na indústria dos corantes, o qual é comumente empregado como corante sintético para tingir seda, lã, algodão e papel (SILVA JUNIOR *et al.*, 2021). Embora o AM não seja considerado altamente tóxico, sua presença no organismo pode causar efeitos negativos, como inflamação das leptomeninges, apoptose neuronal, aumento da frequência cardíaca, náuseas e vômitos, além de contribuir para a poluição da água (ALVER; METIN; BROUERS, 2020). Isto posto, a remoção de corantes, como o azul de metileno, dos efluentes industriais é uma questão importante para minimizar os impactos ambientais e os danos à saúde. Para isso, são utilizados diversos métodos e, dentre eles, a adsorção tem recebido destaque devido a sua eficácia para este tratamento (MÜLLER *et al.*, 2019). Diante disso, existe atualmente uma demanda constante e persistente pelo desenvolvimento de novos adsorventes que apresentem alta capacidade de remoção e velocidade de adsorção rápida, para serem utilizados no tratamento de águas residuais (HO, 2006).

A era digital e suas implicações sociais: Desafios e contribuições

Os biocarvões têm recebido considerável atenção dentre os muitos adsorventes disponíveis, por possuírem uma estrutura porosa que permite a adsorção de diferentes compostos, como metais pesados, corantes e outros poluentes presentes em águas residuais, além de terem capacidade para reter nutrientes e compostos orgânicos (HOSLETT *et al.*, 2020). O biocarvão é um material com elevado teor de carbono, obtido a partir da pirólise de biomassa em atmosfera limitada de oxigênio. Esse material apresenta baixo custo em relação a diversos outros adsorventes devido à ampla variedade de biomassa disponível, além de proporcionar benefícios quanto ao tratamento de águas residuais, sequestro de carbono e a reutilização de resíduos (DAI *et al.*, 2020). Nesse sentido, o presente trabalho visará o acompanhamento cinético e estudo do comportamento de transferência de massa do processo de adsorção do corante AM em biocarvão oriundo de cascas de eucalipto (*Eucalyptus grandis*). Este estudo fornecerá subsídios para a validação da eficiência e rapidez do adsorvente baseado em biocarvão frente a remoção do corante têxtil em estudo.

Metodologia

Para os ensaios voltados à determinação do comportamento cinético, foram montados sistemas de adsorção a partir da pesagem de cerca de 0,1000 g de BCE em Erlenmeyers de 125 mL, posteriormente houve a adição de 10,00 mL de solução de AM na concentração fixa de 260 mg L⁻¹. Em seguida, o sistema foi levado a uma mesa agitadora orbital Lucadema (luca-223) a 100 rpm, com controle de temperatura configurado a 25°C. Considerando a natureza cinética do estudo, as amostras foram retiradas do agitador em intervalos de tempo pré-determinados (1-1440min), filtradas e analisadas por um espectrofotômetro de absorção no UV-Vis Thermo-Fischer Scientific™ (GENESYS™ 10S) em comprimento de onda fixo de 665 nm. Os dados experimentais intrínsecos à cinética de adsorção foram ajustados aos modelos não-lineares de Pseudoprimeira Ordem (PPO), Pseudossegunda Ordem (PSO), Elovich e Avrami. Ademais, o comportamento de transferência de massa foi investigado por meio do ajuste dos dados experimentais ao modelo de Difusão intrapartícula, proposto incipientemente por Weber e Morris. A Tabela 1 a seguir elucida a relação completa acerca dos modelos teórico-matemáticos empregados no presente estudo de adsorção.

Tabela 1 – Modelos matemáticos empregados nos estudos intrínsecos a cinética de adsorção de AM em BCE

Modelo	Equação	Parâmetros
PPO	$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t})$	q_t : Capacidade de adsorção no instante t (mg g ⁻¹) q_e : Capacidade de adsorção no equilíbrio (mg g ⁻¹) k_1 : Constante de velocidade de pseudoprimeira ordem (min ⁻¹)
PSO	$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + q_e k_2 t}$	q_t : Capacidade de adsorção no instante t (mg g ⁻¹) q_e : Capacidade de adsorção no equilíbrio (mg g ⁻¹) k_2 : Constante de velocidade de pseudossegunda ordem (g mg ⁻¹ min ⁻¹)
Elovich	$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(1 + \alpha \beta t)$	q_t : Capacidade de adsorção no instante t (mg g ⁻¹) α : Velocidade inicial (mg g ⁻¹ min ⁻¹) β : Constante de dessorção (g mg ⁻¹)
Avrami ^a	$q_t = q_e(1 - e^{-k_{AV} (t)^{n_{AV}}})$	q_t : Capacidade de adsorção no instante t (mg g ⁻¹) q_e : Capacidade de adsorção no equilíbrio (mg g ⁻¹) k_{AV} : Constante de velocidade de Avrami (min ⁻¹) n_{AV} : Ordem fracionária

A era digital e suas implicações sociais: Desafios e contribuições

Modelo	Equação	Parâmetros
Weber e Morris	$q_t = k_d t^{0,5} + C$	k_d : Constante de difusão intra-partícula ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-0,5}$) (inclinação) C : Espessura da camada limite (mg g^{-1}) (intercepção)

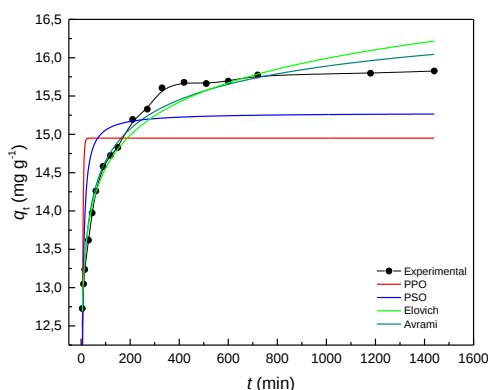
Fonte: Os autores (2023), adaptado de Lima, Adebayo e Machado (2015).

Resultados e Discussão

Cinética de Adsorção

Os estudos intrínsecos à cinética de adsorção são necessários tanto para a elucidação do mecanismo de adsorção quanto para se avaliar a velocidade com que ocorrem os processos na superfície do material adsorvente (TRAN *et al.*, 2017). A partir disso, o comportamento cinético de adsorção de AM em BCE foi investigado por meio do ajuste dos dados experimentais aos modelos não-lineares de PPO, PSO, Elovich e Avrami. A Figura 01 exhibe os perfis de regressão não-linear sobre o perfil experimental.

Figura 01 - Comportamento cinético do processo de adsorção de AM em BCE. Inserção: Regressão não-linear dos dados experimentais aos modelos de (—) PPO, (—) PSO, (—) Elovich e (—) Avrami.



Fonte: Os autores (2023)

A partir da Figura 01, constata-se que o modelo cinético de Avrami é aquele em que os dados experimentais melhor se ajustaram. Ademais, os tratamentos de regressão conduzidos permitiram levantar os parâmetros intrínsecos aos modelos teóricos averiguados. Com isso, a escolha do modelo que melhor descreve a cinética de adsorção foi realizada por meio dos coeficientes de determinação (R^2) e testes chi-quadrado (χ^2). A Tabela 01 apresenta os parâmetros obtidos com as regressões.

Tabela 01 - Parâmetros cinéticos obtidos por regressão não-linear dos dados experimentais aos modelos de PPO, PSO, Elovich e Avrami.

Pseudoprimeira Ordem		Pseudossegunda Ordem	
k_1 (min^{-1})	0,3259	k_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$)	0,0436
q_e (mg g^{-1})	14,95	q_e (mg g^{-1})	15,28
R^2	0,2789	R^2	0,6881
χ^2	0,7886	χ^2	0,3410
Elovich		Avrami	
α (mg min^{-1})	8,9662	k_{AV} (min^{-1})	1,051
β (mg g^{-1})	1,6071	q_e (mg g^{-1})	17,22
R^2	0,9696	n_{AV}	0,1285
χ^2	0,0331	R^2	0,9781
		χ^2	0,0238

Fonte: Os autores (2023)

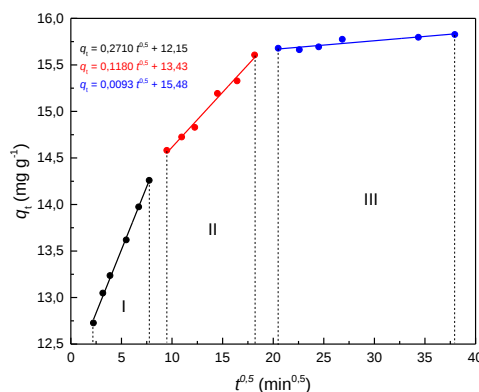
A era digital e suas implicações sociais: Desafios e contribuições

A partir dos dados dispostos na Tabela 1, torna-se possível validar que o modelo de Avrami para ordem fracionária apresentou os melhores indicadores estatísticos de regressão, com um R^2 de 0,9781. Por outro lado, o teste chi-quadrado, o qual permite validar quão os dados experimentais se aproximam do modelo teórico, apresentou um valor de 0,0238. Isso sugere um bom acordo dos dados com a equação de Avrami (LIMA; ADEBAYO; MACHADO, 2015). Em relação aos parâmetros desse modelo, pode-se inferir que a capacidade de adsorção no equilíbrio teórica q_e (teo) se apresentou relativamente próxima ao valor experimental q_e (exp), sendo constatado 17,22 mg g⁻¹ para q_e (teo) e 16,82 mg g⁻¹ para q_e (exp). Além disso, a constante de velocidade de Avrami (k_{AV}) assumiu um valor de 1,051 min⁻¹ a 25°C. De acordo com Lima, Adebayo e Machado (2015) e Tan *et al.* (2017), a magnitude expressa por k_{AV} permite inferir sobre a velocidade dos processos de superfície em função da temperatura do sistema. Com isso, espera-se processos rápidos e cineticamente favoráveis à medida que se eleva a temperatura. Ademais, ao seguir o modelo de Avrami, o processo de adsorção é predito como ocorrendo em múltiplas etapas, não existindo somente uma etapa determinante no processo global. Isso pode ser justificado quando se assinala que a ordem de reação (n_{AV}), pertinente a expressão teórica, apresenta-se de caráter fracionário, e não inteiro como nos modelos de PPO e PSO. Consequentemente, a equação de Avrami permite uma descrição mais detalhada acerca dos mecanismos de adsorção, o que a torna adequada para descrever processos em que a velocidade de adsorção varia com o tempo (AVRAMI, 1939; BAZZARELLA *et al.*, 2021). A partir do exposto, o modelo também sugere que as considerações de Weber e Morris podem ser aplicadas para condições em que o efeito da camada limite interfere significativamente nos mecanismos (NASCIMENTO *et al.*, 2014). Em relação aos demais modelos averiguados, um segundo melhor ajuste foi constatado para a equação de Elovich, com um coeficiente de determinação de 0,9696. Neste, verificou-se uma velocidade inicial de adsorção de 8,9662 mg min⁻¹ acompanhada por uma constante de dessorção de 1,6071 mg g⁻¹. O modelo de Elovich torna-se essencial para a compreensão de sistemas em fase aquosa, uma vez que este é considerado um dos pioneiros na transposição de estudos cinéticos de âmbito gás-sólido para líquido-sólido (RUTHVEN, 2006).

Mecanismo de Adsorção e Comportamento de Transferência de Massa

Determinadas equações empregadas para descrever o comportamento de transferência de massa como, por exemplo, a de Weber e Morris, podem ser utilizadas para explicar a difusão intrapartícula e a difusão no filme (em etapas). A partir disso, nos estudos de adsorção de AM em BCE, o referido modelo foi empregado como forma de se elucidar o comportamento cinético individual de cada etapa. A Figura 02 apresenta o comportamento de regressão multilinear dos dados experimentais ao modelo de Weber e Morris.

Figura 02 - Comportamento intrínseco ao ajuste multilinear dos dados experimentais ao modelo de Weber e Morris para Difusão Intrapartícula. Inserção: Equações referentes a cada segmento de reta/etapa do processo de adsorção



Fonte: Os autores (2023)

A era digital e suas implicações sociais: Desafios e contribuições

Diante disso, nota-se um sistema constituído de três retas individuais. Logo, a existência de múltiplos segmentos demonstra que a velocidade de adsorção variou com o tempo e que basicamente o processo global se apresenta em três etapas. A partir disso, fica evidente que para cada segmento de reta deverá haver uma equação correspondente, que fornecerá os parâmetros intrínsecos ao modelo geral proposto por Weber e Morris (1963). De acordo com o modelo, o primeiro estágio (i) corresponde a difusão do adsorvato na superfície do adsorvente; a segunda etapa (ii) está intrinsecamente ligada ao processo de difusão intrapartícula e a terceira etapa (iii) diz respeito a entrada do sistema no equilíbrio (FU; WANG, 2011). Em sistemas em que a espessura da camada limite (C) apresenta um valor considerável, deverá ocorrer o prevaletimento do mecanismo de resistência da difusão no filme, sendo que quanto maior o valor de C maior será o efeito da camada limite sobre a velocidade global do processo. Por outro lado, caso a constante C seja nula (tendo algum segmento de reta interseção com a origem) o processo de difusão intrapartícula transforma-se na etapa que governa o processo geral (ABUKHADRA *et al.*, 2018). Na presente investigação, verificou-se que nenhum segmento de reta interceptou a origem, permitindo inferir que o processo de adsorção é influenciado pela resistência de difusão na região de interface sólido-líquido. Consequentemente, este comportamento indica que o mecanismo de difusão intrapartícula não governa integralmente o processo. Adicionalmente, esse aspecto verificado corrobora com o melhor ajuste dos dados experimentais ao modelo cinético de Avrami para ordem fracionária. Uma vez que a teoria desse modelo cinético leva em conta a existência de diversas etapas e/ou mecanismos que governam a adsorção (HOSLETT *et al.*, 2021). Em complementariedade, a inclinação do segundo segmento de reta, a qual corresponde a etapa difusional, apresentou o parâmetro k_d superior a magnitude de $10^{-3} \text{ mg g}^{-1} \text{ min}^{-0.5}$, indicando um processo de difusão moderadamente rápido (LARGITTE; PASQUIER, 2016). De fato, compreende-se com o estudo acerca do comportamento mecanístico e de transferência de massa que o processo segue múltiplas etapas e que a difusão intrapartícula não se enquadra como a determinante.

Conclusão

Conforme exposto, a problemática ambiental causada pela disposição de efluentes líquidos contendo elevadas cargas de corantes, tornou-se contundente nos dias atuais. Em vista disso, diversas tecnologias tem sido desenvolvidas com o objetivo de mitigar os impactos causados ao meio ambiente. Dentre estas tecnologias, destaca-se a adsorção empregando materiais adsorventes alternativos como, por exemplo, biocarvões. Isto posto, no presente estudo, buscou-se avaliar o comportamento cinético do processo de adsorção do corante modelo Azul de metileno em biocarvão preparado a partir de cascas de eucalipto (*Eucalyptus grandis*). O estudo acerca da cinética de adsorção possibilitou validar que os dados experimentais melhor se ajustaram à equação não-linear de Avrami para ordem fracionária. Acerca das determinações do comportamento de transferência de massa, verificou-se que o processo se perfaz por meio de três etapas. Este comportamento indicou que o processo de difusão intrapartícula não governa integralmente a adsorção e que a magnitude da constante de difusão caracteriza o processo como sendo moderadamente rápido. A partir de todas considerações levantadas, percebeu-se que a adsorção de AM em BCE apresenta um comportamento cinético favorável e com um tempo de equilíbrio rápido, permitindo categorizar o material adsorvente como adequado para adsorção de corantes.

Referências

- ABUKHADRA, M. R. *et al.* Superior removal of Co^{2+} , Cu^{2+} and Zn^{2+} contaminants from water utilizing spongy Ni/Fe carbonate-fluorapatite; preparation, application and mechanism. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 157, p. 358–368, ago. 2018.
- ALVER, E.; METIN, A. Ü.; BROUERS, F. Methylene blue adsorption on magnetic alginate/rice husk bio-composite. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 154, p. 104–113, jul. 2020.
- AVRAMI, M. Kinetics of Phase Change. I General Theory. **The Journal of Chemical Physics**, v. 7, n. 12, p. 1103–1112, dez. 1939.

A era digital e suas implicações sociais: Desafios e contribuições

BAZZARELLA, A. Z. *et al.* Cu-bentonite as a low-cost adsorbent for removal of ethylenethiourea from aqueous solutions. **Journal of Molecular Liquids**, p. 115912, mar. 2021.

DAI, J. *et al.* Effects of modification and magnetization of rice straw derived biochar on adsorption of tetracycline from water. **Bioresource Technology**, v. 311, p. 123455, set. 2020.

FU, F.; WANG, Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. **Journal of Environmental Management**, v. 92, n. 3, p. 407–418, mar. 2011.

HO, Y.-S. Second-order kinetic model for the sorption of cadmium onto tree fern: A comparison of linear and non-linear methods. **Water Research**, v. 40, n. 1, p. 119–125, jan. 2006.

HOSLETT, J. *et al.* Removal of methylene blue from aqueous solutions by biochar prepared from the pyrolysis of mixed municipal discarded material. **Science of The Total Environment**, v. 714, p. 136832, abr. 2020.

HOSLETT, J. *et al.* The removal of tetracycline from water using biochar produced from agricultural discarded material. **Science of The Total Environment**, v. 751, p. 141755, jan. 2021.

LARGITTE, L.; PASQUIER, R. A review of the kinetics adsorption models and their application to the adsorption of lead by an activated carbon. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 109, p. 495–504, maio 2016.

LIMA, É. C.; ADEBAYO, M. A.; MACHADO, F. M. Kinetic and equilibrium models of adsorption. In: BERGMANN, C. P.; MACHADO, F. M. (Eds.). **Carbon Nanostructures**. Carbon Nanostructures. [s.l.] Springer International Publishing, 2015. p. 33–69.

MÜLLER, L. C. *et al.* Adsorção do azul de metileno em serragem de Pinus elliottii (pinus) e Drepanostachyum falcatum (bambu). **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 24, n. 4, p. 687–695, ago. 2019.

NASCIMENTO, R. F. DO *et al.* **Adsorção: Aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014.

NASRULLAH, A. *et al.* High surface area mesoporous activated carbon-alginate beads for efficient removal of methylene blue. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 107, p. 1792–1799, fev. 2018.

PANDEY, S. *et al.* Fast and highly efficient removal of dye from aqueous solution using natural locust bean gum based hydrogels as adsorbent. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 143, p. 60–75, jan. 2020.

RUTHVEN, D. M. Fundamentals of adsorption equilibrium and kinetics in microporous solids. In: **Adsorption and diffusion**. [s.l.] Springer, 2006. p. 1–43.

SILVA JUNIOR, O. *et al.* SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DE Ca-MOFs NA REMOÇÃO DO AZUL DE METILENO POR ADSORÇÃO. **Química Nova**, 2021.

TRAN, H. N. *et al.* Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: A critical review. **Water Research**, v. 120, n. 8, p. 88–116, set. 2017.

WEBER, W. J.; MORRIS, J. C. Kinetics of Adsorption on Carbon from Solution. **Journal of the Sanitary Engineering Division**, v. 89, n. 2, p. 31–59, abr. 1963.

Agradecimentos

Agradecemos à Universidade Federal do Espírito Santo (UFES), ao apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) código de financiamento 001, além da Fundação de Amparo à Pesquisa e Inovação do Espírito Santo (FAPES) e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPQ).