

## A era digital e suas implicações sociais: Desafios e contribuições

### COMPORTAMENTO CINÉTICO DA ADSORÇÃO DE 2-NAFTOL UTILIZANDO BIOCARVÃO DE AÇAÍ COMO ADSORVENTE

Lívia Francisca Araújo Dias<sup>1</sup>, Maria Eduarda de Souza Sacre<sup>1</sup>, Lília Togneri Marconsini<sup>1</sup>, Lucas Destefani Paquini<sup>2</sup>, Renato Ribeiro Passos<sup>1</sup>, Demetrius Profeti<sup>1</sup>, Luciene Paula Roberto Profeti<sup>1</sup>.

<sup>1</sup>Universidade Federal do Espírito Santo. Alto Universitário s/n – Guararema, 29500-000, Alegre, Espírito Santo, Brasil. liviadia77@gmail.com, dudasacre@gmail.com, liliatogneri@hotmail.com, renatoribeirypassos@hotmail.com, demetrius.profeti@ufes.br, luciene.profeti@ufes.br.

<sup>2</sup>Universidade Federal do Espírito Santo, Avenida Fernando Ferrari – 29075-910, Vitória, Espírito Santo-ES, Brasil. lucasdestefanip@hotmail.com.

#### Resumo

As Indústrias produtoras de corantes geram uma grande diversidade de resíduos tóxicos, incluindo o 2-naftol, o qual é responsável pela degradação dos recursos hídricos e por atuar negativamente na saúde humana e no meio ambiente. Isto posto, a adsorção empregando carvões ativados é eficaz, porém dispendiosa. Uma alternativa é a produção de biocarvões a partir da biomassa de resíduos agroindustriais, como os de açaí. Assim, compreender a cinética de adsorção se torna crucial para analisar a velocidade global e mecanismos do processo de remoção. O estudo em batelada demonstrou que a adsorção do 2-naftol no biocarvão de açaí ativado ocorre de forma lenta e completa, conforme evidenciado pelas análises de  $q_t$  contra  $t$ . O modelo de Avrami foi o mais adequado para descrever a cinética da adsorção, com um coeficiente de determinação significativo de 0,9781. Além disso, a análise de difusão intrapartícula pelo modelo de Weber e Morris confirmou múltiplas etapas no processo de adsorção. No entanto, a difusão intrapartícula não é a única etapa determinante, pois o parâmetro C difere significativamente de zero durante o procedimento.

**Palavras-chave:** Cinética. Modelos não-lineares. Adsorção. Resíduo. Contaminante.

**Área do Conhecimento:** Ciências Exatas e da Terra – Química.

#### Introdução

Diante do avanço e da exigência da produção nos setores industriais, é evidente observar as irresponsabilidades que essa produção acarreta em relação ao descarte de rejeitos, uma vez que, frequentemente estas espécies são lançadas no meio ambiente sem um tratamento prévio adequado. Dentre as indústrias que mais geram resíduos, as que utilizam corantes são as mais notáveis, devido à liberação significativa de poluentes tóxicos, o que causa impactos ambientais severos (AQUINO NETO, 2011). Em complementariedade, os recursos hídricos são comumente afetados por esses rejeitos.

Dentre os principais resíduos industriais produzidos, o  $\beta$ -naftol ou 2-naftol se destaca como um dos principais derivados fenólicos empregados em processos industriais intermediários. Esse composto é geralmente encontrado em efluentes de indústrias químicas de corantes, pesticidas, plásticos, borracha sintética, entre outros, e é classificado como um poluente orgânico persistente (XU et al., 2018).

De acordo com a Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) o 2-Naftol pode ser classificado na categoria 1 de riscos, devendo ser disposto em meio aquático em concentrações inferiores a 1 ppm. Essa categoria é subdividida em aguda e crônica, sendo que para esse composto essa toxicidade é aguda (ABNT, 1987). Devido ao alto perigo aos meios aquáticos, há a necessidade de se desenvolver metodologias eficazes de remoção desta substância, uma vez que técnicas de tratamentos convencionais não são capazes de remover de modo eficaz tal composto (DUARTE-NETO, et al., 2014).

Vários processos são aplicados para a remoção desses contaminantes dos resíduos fluidos e para o tratamento de águas, tais como precipitação química, filtração por membranas, troca de íons, ultrafiltração e também a adsorção. Esse último pode ser considerado um dos processos mais eficientes

## A era digital e suas implicações sociais: Desafios e contribuições

de tratamento de águas residuais, sendo empregado nas indústrias a fim de reduzir dos seus efluentes os níveis de compostos tóxicos ao meio ambiente (BARROS, 2017; NASCIMENTO, 2014).

O biocarvão é um material sólido poroso que pode ser obtido a partir da transformação térmica de resíduos de biomassa, como o açaí. Esse material tem alta capacidade de adsorção, que é o fenômeno de acumulação de espécies químicas de um fluido sobre uma superfície sólida. A adsorção depende da área superficial do adsorvente, ou seja, quanto maior a porosidade do biocarvão, maior será a quantidade de moléculas que ele pode reter. O uso do biocarvão como adsorvente apresenta vantagens econômicas e ambientais, pois aproveita os resíduos agroindustriais, reduz os custos em relação ao carvão ativado e minimiza o impacto ambiental (ELABBAS et al., 2016; NASCIMENTO et al., 2014).

No que diz respeito aos estudos que empregam biocarvões ativados no tratamento de efluentes contaminados por corantes, pesticidas, plásticos e outros poluentes, é essencial compreender a cinética do processo de adsorção. Isso possibilita uma análise detalhada do mecanismo subjacente ao processo de adsorção. Em geral, essas pesquisas desempenham um papel crucial na investigação das reações químicas envolvidas e na avaliação de processos controlados pela difusão e/ou transferência de massa (NASCIMENTO, 2014). Além disso, uma abordagem cinética bem desenvolvida permite a determinação de outras características fundamentais do processo, contribuindo para uma avaliação abrangente da remoção de contaminantes de efluentes sintéticos por meio da adsorção. Dessa forma, é possível traçar um gráfico de  $q$  em função do tempo  $t$ , expresso em minutos. A velocidade de adsorção pode ser influenciada pela temperatura, pH, força iônica, concentração inicial do adsorvato, agitação, tamanho das partículas e distribuição do tamanho dos poros (NASCIMENTO et al., 2014). Nesse sentido, o presente estudo buscou investigar a possibilidade de utilizar biocarvões produzidos por pirólise do resíduo de açaí como material adsorvente para remover o contaminante 2-naftol presente em meio aquoso. Para esse propósito, foram conduzidos estudos aplicando modelagem cinética não linear baseada nos modelos de Pseudoprimeira Ordem, Pseudossegunda Ordem, Elovich e Avrami, sob condições otimizadas de pH, tempo e concentração. Além disso, a aplicação dos modelos de Weber e Morris permitiu elucidar os comportamentos de difusão no processo de adsorção.

### Metodologia

A obtenção da matéria prima utilizada na produção dos biocarvões se originou do resíduo de processamento de açaí, composto majoritariamente pelo caroço do fruto, fornecido por produtores localizados no sul do estado do Espírito Santo. A produção do biocarvão (antes da ativação) foi previamente desenvolvida pelos autores levando os resíduos de biomassa a uma estufa em temperatura de 100 – 105 °C por 1 h até apresentarem massa constante e estarem devidamente secos para serem submetidos ao tratamento térmico. Após a secagem, o material foi pesado e manuseado para iniciar o processo de pirólise rápida, que foi conduzido em uma mufla com atmosfera inerte e controlada de N<sub>2</sub> e sem contato com oxigênio. O biocarvão foi produzido em 600 °C com tempo de permanência nessa temperatura por 180 min, com taxa de aquecimento de 6 a 10 °C.min<sup>-1</sup>. Após a retirada da biomassa já pirolisada da mufla, o material foi pesado novamente e comparado com o valor anterior ao tratamento térmico. Em seguida, com o uso de almofariz e pistilo, o biocarvão foi progressivamente macerado até atingir a granulometria acima de 100 mesh. A ativação física do biocarvão foi realizada após o processo de classificação granulométrica, que consistiu em incluir uma determinada quantidade pesada de massa do biocarvão em um cadinho de titânio capaz de suportar altas temperaturas, onde o mesmo foi introduzido em um tubo de quartzo de um forno tubular devidamente vedado. A atmosfera do tubo de quartzo foi saturada com CO<sub>2</sub> com fluxo de 10 mL min<sup>-1</sup>, enquanto a temperatura foi aumentada seguindo uma rampa de 10 °C min<sup>-1</sup>. Após alcançar a temperatura de 700 °C, o biocarvão permaneceu na mesma por 3 horas.

Para a realização dos experimentos intrínsecos a cinética de adsorção, foram montados sistemas adsortivos pesando-se uma dosagem de adsorvente de 0,1000 g em erlenmeyers de 125mL, com posterior acréscimo de 10,0 mL de solução de 2-naftol na concentração fixa de 400 mg.L<sup>-1</sup>. Após, o sistema (contaminante + adsorvente), perfazendo uma dosagem de 10 g.L<sup>-1</sup>, foi levado a uma mesa agitadora orbital Lucadema (luca-223) com ciclos de 100 rpm, em temperatura de 25 °C. Considerando a natureza cinética do estudo, as amostras foram retiradas do agitador em intervalos de tempo pré-determinados (1-1440 min), filtradas e analisadas por um espectrofotômetro de absorção no UV-Vis Thermo-Fischer Scientific™ (GENESYS™ 10S) em comprimento de onda fixo de 223 nm. Os dados de absorbância foram convertidos em medidas de concentração por meio do método da curva de

# A era digital e suas implicações sociais: Desafios e contribuições

calibração. Os dados experimentais obtidos foram ajustados aos modelos cinéticos não-lineares de Pseudoprima Ordem (PPO), Pseudosegunda Ordem (PSO), Elovich e Avrami. O comportamento difusional do processo de adsorção foi estudado pelo modelo de difusão intrapartícula, proposto por Weber e Morris. A Tabela 1 apresenta todos os modelos matemáticos empregados nos estudos cinéticos do processo de adsorção de 2-naftol em biocarvão de açaí ativado.

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

| Modelo                      | Equação                                         | Parâmetros                                                                                                                                                                                                                                      |
|-----------------------------|-------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| PPO <sup>a</sup>            | $q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t})$                     | $q_t$ : Capacidade de adsorção no instante $t$ (mg.g <sup>-1</sup> )<br>$q_e$ : Capacidade de adsorção no equilíbrio (mg.g <sup>-1</sup> )<br>$k_1$ : Constante de velocidade de pseudoprima ordem (min <sup>-1</sup> )                         |
| PSO <sup>a</sup>            | $q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + q_e k_2 t}$       | $q_t$ : Capacidade de adsorção no instante $t$ (mg.g <sup>-1</sup> )<br>$q_e$ : Capacidade de adsorção no equilíbrio (mg.g <sup>-1</sup> )<br>$k_2$ : Constante de velocidade de pseudosegunda ordem (g.mg <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> )   |
| Elovich <sup>a</sup>        | $q_t = \frac{1}{\beta} \ln(1 + \alpha \beta t)$ | $q_t$ : Capacidade de adsorção no instante $t$ (mg.g <sup>-1</sup> )<br>$\alpha$ : Velocidade inicial (mg.g <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> )<br>$\beta$ : Constante de dessorção (g.mg <sup>-1</sup> )                                        |
| Weber e Morris <sup>b</sup> | $q_t = k_d t^{0.5} + C$                         | $k_d$ : Constante de difusão intrapartícula (mg.g <sup>-1</sup> .min <sup>-0.5</sup> ) (inclinação)<br>$C$ : Espessura da camada limite (mg.g <sup>-1</sup> ) (intercepção)                                                                     |
| Avrami <sup>a</sup>         | $q_t = q_e(1 - e^{-k_{AV}(t)^{n_{AV}}})$        | $q_t$ : Capacidade de adsorção no instante $t$ (mg.g <sup>-1</sup> )<br>$q_e$ : Capacidade de adsorção no equilíbrio (mg.g <sup>-1</sup> )<br>$k_{AV}$ : Constante de velocidade de Avrami (min <sup>-1</sup> )<br>$n_{AV}$ : Ordem fracionária |

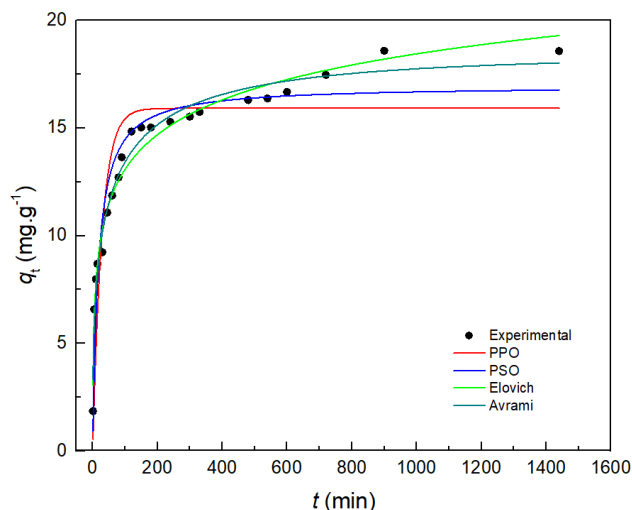
<sup>a</sup> Modelos matemáticos não-lineares; <sup>b</sup> Modelos matemáticos lineares, em que tratamentos de parametrização se fazem necessários. Fonte: O autor (2023), adaptado de Lima, Adebayo e Machado (2015).

## Resultados

Através da implementação da metodologia esclarecida, tornou-se viável criar representações gráficas relacionando  $q_t$  e  $t$  (Figura 1), sob diversas variações de temperatura, além de conduzir análises de regressão não-linear nos conjuntos de dados experimentais, de acordo com os modelos cinéticos identificados.

# A era digital e suas implicações sociais: Desafios e contribuições

Figura 1 – Comportamento de regressão não-linear dos dados experimentais a 25°C aos modelos de (—)PPO, (—)PSO, (—)Elovich e (—)Avrami.



Fonte: O autor (2023).

Adicionalmente, os valores dos parâmetros cinéticos derivados das análises de regressão dos dados experimentais a 25°C podem ser mais claramente observados através da Tabela 1.

Tabela 1 - Parâmetros cinéticos obtidos por regressão não-linear dos dados experimentais aos modelos de PPO, PSO, Elovich e Avrami. Condições experimentais: C = 400 mg.L<sup>-1</sup>; Agitação: 100 rpm; Faixa de Temperatura: 25°C; pH = 5,50; Δt = 1 – 1440 min; λ<sub>máx</sub> = 223 nm.

| Pseudoprimeira Ordem         |          | Pseudossegunda Ordem                    |          |
|------------------------------|----------|-----------------------------------------|----------|
| $k_1(\text{min}^{-1})$       | 0,03498  | $k_2(\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1})$ | 0,00343  |
| $q_e(\text{mg.g}^{-1})$      | 15,91218 | $q_e(\text{mg.g}^{-1})$                 | 16,95937 |
| $R^2$                        | 0,80583  | $R^2$                                   | 0,92015  |
| $\chi^2$                     | 3,64475  | $\chi^2$                                | 1,49888  |
| Elovich                      |          | Avrami                                  |          |
| $\alpha(\text{mg.min}^{-1})$ | 6,34528  | $k_{AV}(\text{min}^{-1})$               | 0,19982  |
| $\beta(\text{mg.g}^{-1})$    | 0,42891  | $q_e(\text{mg.g}^{-1})$                 | 18,39365 |
| $R^2$                        | 0,97692  | $n_{AV}$                                | 0,40807  |
| $\chi^2$                     | 0,43318  | $R^2$                                   | 0,9781   |
|                              |          | $\chi^2$                                | 0,45707  |

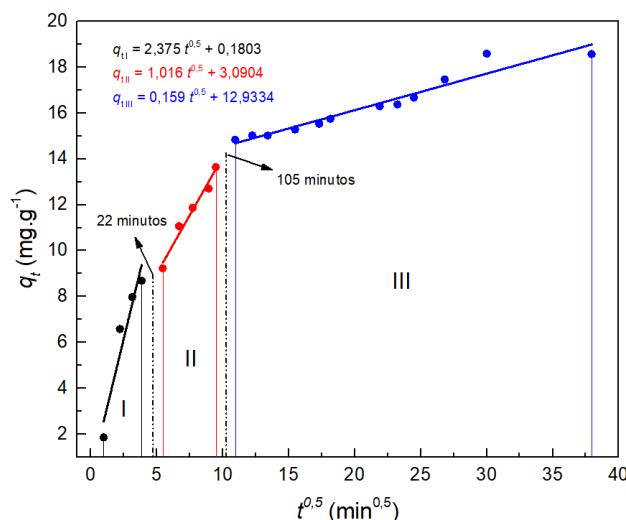
Fonte: O autor (2023).

Com o intuito de uma investigação mais aprofundada das etapas que regem o processo de adsorção, a abordagem proposta pelo modelo de Weber e Morris foi implementada nas análises cinéticas. Isso proporcionou maior compreensão da natureza difusional do processo.

Na Figura 2, pode-se observar o sistema multilinear resultante da aplicação do modelo de difusão intrapartícula aos dados experimentais. Por meio da análise, é possível identificar que o processo global de adsorção é conduzido por um sistema que abrange várias etapas, onde cada segmento linear na representação do modelo de Weber e Morris corresponde a uma dessas etapas. A utilização desse modelo de difusão intrapartícula permitiu uma avaliação aprofundada da influência potencial dos processos de difusão durante a adsorção do 2-naftol.

# A era digital e suas implicações sociais: Desafios e contribuições

Figura 2 – 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: O autor (2023).

## Discussão

Através da observação da Figura 1, é evidente a conformidade dos resultados experimentais com os modelos não-lineares, sendo claramente notável que o modelo cinético de Avrami é o que proporciona o melhor ajuste.

Através da análise dos dados mostrados na tabela, é evidente que o modelo de Avrami para ordem fracionária demonstrou os indicadores de regressão mais favoráveis, com valores de coeficiente de determinação ( $R^2$ ) superiores a 0,9700 em todas as instâncias avaliadas (o que explica a similaridade entre o parâmetro cinético de adsorção e os dados experimentais). Assim, constata-se um melhor ajuste dos dados experimentais ao modelo mencionado, sugerindo que o fenômeno adsorptivo tem uma natureza química, confirmando os resultados obtidos no estudo cinético (AVRAMI, 1939; BAZARELLA et al., 2021).

A presença de múltiplos segmentos de linha reta evidencia que a velocidade de adsorção sofreu alterações ao longo do tempo (Figura 2), especificamente em intervalos de cerca de 22 minutos e 105 minutos. Isso sugere que a adsorção do 2-naftol no biocarvão de açaí ativado foi regida por mais de um mecanismo, onde cada estágio correspondeu a um ou mais mecanismos que controlam a taxa do processo. De forma geral, os processos de adsorção podem ser divididos em três etapas distintas.

Inicialmente, há a difusão do filme (difusão externa), que envolve o transporte do soluto da fase líquida até a superfície externa do adsorvente, atravessando uma camada limite hidrodinâmica. Em segundo lugar, ocorre a difusão nos poros (difusão intrapartícula), responsável pelo movimento das moléculas do adsorvato da superfície externa em direção aos poros internos do material. Por fim, temos a fixação adsorptiva, que se desenrola na superfície interna do adsorvente (FU, WANG, 2011; RUTHVEN, 1985). Adicionalmente, é relevante notar que o valor do parâmetro C não é igual a zero, indicando a influência da camada limite. Portanto, tanto a difusão do filme quanto a difusão intrapartícula desempenham um papel significativo na adsorção do contaminante pelo biocarvão (ELABBAS et al., 2016; BAZARELLA et al., 2021).

## Conclusão

A partir dos experimentos realizados e dos resultados obtidos, fica evidente que o processo de adsorção do 2-naftol no biocarvão de açaí ativado segue uma cinética de reação lenta e completa, corroborada pelas análises do comportamento de  $qt$  em função de  $t$ . Além disso, constatou-se que os tratamentos de regressão não-linear sustentaram o modelo de Avrami para ordem fracionária como o mais adequado para descrever o comportamento cinético da adsorção. Isso é respaldado por um coeficiente de correlação de 0,9781 a uma temperatura de 25°C. Em adição a essa análise, a aplicação

# A era digital e suas implicações sociais: Desafios e contribuições

do modelo de Weber e Morris para a difusão intrapartícula auxiliou na confirmação de que o processo de adsorção ocorre em múltiplas etapas. Contudo, não se pode afirmar que a difusão intrapartícula seja o fator predominante no controle do processo global, uma vez que a condição C diferindo de 0 foi totalmente satisfeita durante o procedimento. De modo geral, os estudos cinéticos realizados permitiram ressaltar a eficácia do biocarvão de açaí ativado como um material apropriado para ser empregado em processos de remoção eficiente de contaminantes, como o 2-naftol, presente em efluentes.

## Referências

ABNT, NBR. 9800: Critérios para lançamento de efluentes líquidos industriais no sistema coletor público de esgoto sanitário-Procedimento. **Rio de Janeiro**, 1987.

AQUINO NETO, S. D. et al. Tratamento de resíduos de corante por eletrofloculação: um experimento para cursos de graduação em química. **Quím. Nova**, v. 34, n. 8, p. 1468-1471, 2011.

AVRAMI, M. Kinetics of Phase Change. I General Theory. **J. Chem. Phys.**, v. 7, n. 12, p. 1103-1112, dez. 1939.

BARROS, D. C. et al. Processo de bioadsorção para remoção de metais pesados por meio de resíduos agroindustriais: uma revisão. **R. Biotec. & Ciência**, v. 6, n. 1, p. 01-15, 2017.

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

DUARTE-NETO, J. F. et al. Processos de adsorção de corantes em argilas esmectíticas: uma revisão. **R. Elet. Mat. e Proc.**, v. 9, n. 1, p. 51-59, 2014.

ELABBAS, S. et al. Removal of Cr (III) from chrome tanning wastewater by adsorption using two natural carbonaceous materials: Eggshell and powdered marble. **J. Environ. Manage.**, v. 166, p. 589-595, 2016.

FU, F.; WANG, Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review. **J. Environ. Manage.**, v. 92, n. 3, p. 407-418, 2011.

LIMA, É. C.; ADEBAYO, M. A.; MACHADO, F. M. Kinetic and equilibrium models of adsorption. **Carbon Nanomaterials**, p. 33-69, 2015.

NASCIMENTO, R. F. et al. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza: Imprensa Universitária da Universidade Federal do Ceará (UFC), 2014. 256 p. Disponível em: <https://doi.org/10.13140/RG.2.1.4340.1041>. Acesso em: 01 set. 2023.

RUTHVEN, D. M. Principles of Adsorption and Adsorption Processes. **J. Colloid. Interf. Sci.**, v. 106, n. 2, p. 567, 1985.

XU, L. et al. Column adsorption of 2-naphthol from aqueous solution using carbon nanotube-based composite adsorbent. **J. Chem. Eng.**, v. 335, p. 450-457, 2018.

## Agradecimentos

O presente trabalho foi realizado com apoio da Fundação de Apoio à Pesquisa do Espírito Santo (FAPES), do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.