

ESTUDO DE EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO DO CORANTE AZUL DE METILENO EM BIOCÁRVÃO DE ENDOCARPO DE CANSANÇÃO COMO ADSORVENTE

Nathália Tavares Vieira¹, Amanda Vargas dos Passos¹, Lucas Destefani Paquini¹, Phelipe Augusto Carvalho Campos¹, Manuela Moura Amorim¹, Luciene Paula Roberto Profeti¹, Demetrius Profeti¹

¹Universidade Federal do Espírito Santo. Alto Universitário s/n – Guararema, 29500-000, Alegre, Espírito Santo, Brasil, ntavaresv@gmail.com, amandavargas516@gmail.com, lucasdestefanip@hotmail.com, phelipe.campos@edu.ufes.br, manuamorim94@gmail.com, luciene.profeti@ufes.br, demetrius.profeti@ufes.br.

Resumo

Devido ao grande crescimento de indústrias, houve um aumento excessivo de descarte de contaminantes no meio ambiente, como corantes catiônicos, aniônicos e orgânicos que são prejudiciais para a saúde humana, fauna e flora. Várias técnicas foram desenvolvidas e estudadas para a remoção destes, visando evitar impactos ambientais. Com base nesses aspectos, este estudo propõe o uso do biocárvão do endocarpo de Cansanção como adsorvente para a remoção do corante azul de metileno (AM). O AM é um dos poluentes que é amplamente utilizado em diferentes indústrias e o biocárvão proveniente do Cansanção apresenta uma escassez de informações na literatura sobre a sua aplicação em processos adsorventes. Diante disso, para contribuir como base para se tornar um material promissor, este trabalho objetivou a realização do estudo do equilíbrio, utilizando os modelos Freundlich, Langmuir, Redlich-Peterson, Sips, Temkin e Khan, determinando que a capacidade máxima de adsorção foi de 11,410 mg g⁻¹ em temperatura ambiente (25°C). O modelo que mais se adequou a isoterma foi o de Sips, seguido por Langmuir e Redlich-Peterson.

Palavras-chave: Equilíbrio. Efluentes. Azul de Metileno. Biocárvão. Adsorção.

Área do Conhecimento: Ciências Exatas e da Terra - Química

Introdução

Devido ao grande crescimento de indústrias, houve um crescimento excessivo de descarte de contaminantes no meio ambiente, como corantes catiônicos, aniônicos e orgânicos que são prejudiciais para a saúde humana, fauna e flora (Kosale; Singh; Thakur, 2024; Thamer; Al-Aizari; Abdo, 2023). As indústrias têxteis são uma das principais fontes de poluição ambiental devido ao aumento da demanda por seus produtos e ao elevado consumo de água durante o processo, o que resulta na geração de efluentes líquidos (Iqbal *et al.*, 2022). Geralmente, esses descartes industriais são lançados em corpos d'água sem um tratamento adequado e muitos desses corantes encontrados em efluentes são tóxicos, necessitando de uma técnica para a remoção dos mesmos a fim de evitar impactos ambientais (Katheresan; Kansedo; Lau, 2018). Várias técnicas foram desenvolvidas e estudadas, como sedimentação, filtração, coagulação, oxidação e outros (Ouyang *et al.*, 2019), porém, mesmo com razoável eficácia das mesmas, muitas substâncias oferecem certa resistência a alguns métodos, além de não ter um bom custo-benefício. Assim, a adsorção torna-se um método que se destaca, principalmente, por sua simplicidade de operação, sua alta eficiência de remoção e baixo custo para este fim (Kausar *et al.*, 2018).

A adsorção ocorre por transferência de massa, estudando a habilidade de certas substâncias em se concentrar na superfície de determinados sólidos, ocorrendo a separação dos componentes (Nascimento *et al.*, 2014). Com isso, várias pesquisas vêm sendo desenvolvidas visando a utilização de materiais adsorventes que sejam eficientes e econômicos. Como exemplo, o uso de materiais agrícolas para a produção de biocárvão, onde este pode ser produzido a partir de uma variedade de resíduos (Wong *et al.*, 2018; Ali *et al.*, 2022). Os biocárvões possuem uma superfície altamente eficiente para a remoção de contaminantes de efluentes, devido às suas características de superfície, como alta porosidade, afinidade com as moléculas de corante, permitindo inúmeras interações, como interações eletrostáticas, ligações de hidrogênio, etc. (Patra *et al.*, 2020; Thamer; Al-Aizari; Abdo, 2023).

Pela fonte de produção desses carvões serem de diversos tipos, isso resulta em materiais adsorventes que possuem diferentes composições, reatividades, porosidades, ou seja, possuindo diferentes características físico-químicas. Com isso, há a necessidade de um amplo estudo para verificação da eficácia de remoção em efluentes. Um dos estudos importantes para prever suas características são os mecanismos de equilíbrio, podendo informar a habilidade de um processo de separação por adsorção (Nascimento et al., 2024).

Com base nesses aspectos, este estudo propõe o uso do biocarvão do endocarpo de Cansanção (*Jatropha urens*) como adsorvente para a remoção do corante azul de metileno (AM). O corante utilizado é um dos poluentes que é amplamente utilizado em diferentes indústrias e também é considerado uma molécula modelo para os estudos envolvendo novos materiais adsorvente (Sahu et al., 2023). Vale ressaltar que há uma escassez de informações na literatura sobre a aplicação do biocarvão proveniente do Cansanção em processos adsorventes (YAHYA et al., 2020). Diante disso, este estudo teve como objetivo avaliar a eficiência do biocarvão produzido a partir do endocarpo de Cansanção como material adsorvente de corantes. Para tanto, foi realizado o estudo do equilíbrio de adsorção, utilizando os modelos Freundlich, Langmuir, Redlich-Peterson, Sips, Temkin e Khan.

Metodologia

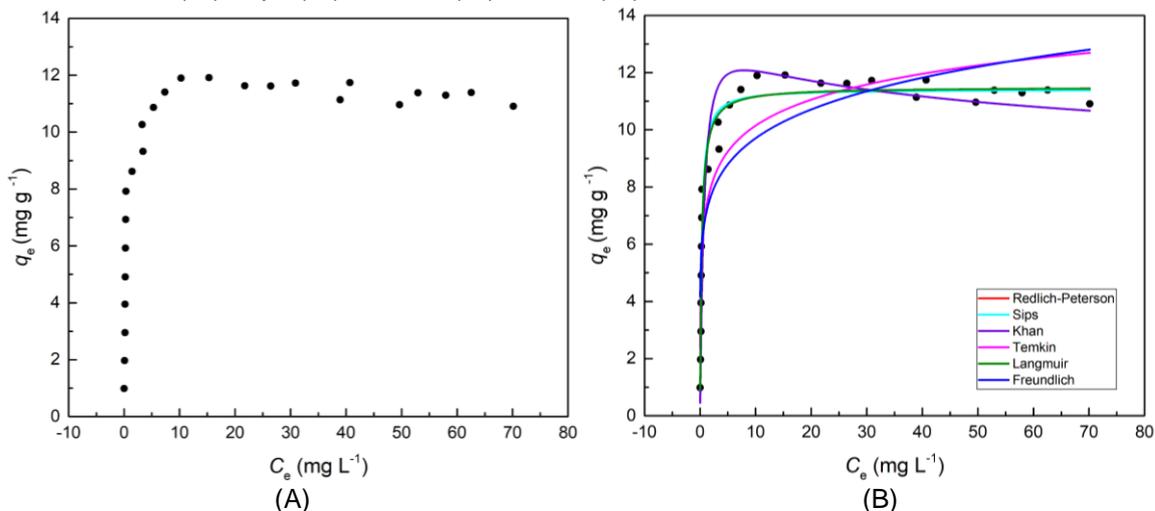
Após a coleta da matéria prima, os frutos de cansanção foram lavados com água corrente e água de osmose reversa para a remoção de impurezas presentes na camada superficial. O material foi seco em estufa por 24 horas a 105°C e após inseridos em forno mufla sob atmosfera controlada de N₂, com rampa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ e ao atingir 600°C, a temperatura foi mantida por 180 minutos. Após a retirada da biomassa já pirolisada da mufla, o material foi pesado e progressivamente macerado até a classificação granulométrica de 80 a 100 mesh. O biocarvão foi submetido a tratamento térmico na estufa por 60 minutos em dessecador para o esfriamento do mesmo antes do procedimento do estudo.

Para a obtenção da isoterma à temperatura de 25°C, foram realizados testes em triplicata utilizando erlenmeyers de 125 mL com 0,0500 g de biocarvão e 10 mL de solução do corante AM. Nesse estudo, variou-se a concentração das soluções de 1 mg L⁻¹ a 125 mg L⁻¹ em 25 pontos diferentes de concentração. O intervalo entre concentrações foi aumentando gradativamente em múltiplos de 5 até atingir a concentração final. Os frascos foram tampados e submetidos a agitação a 120 rpm por 24 horas. Em seguida, as alíquotas da solução remanescente foram coletadas, filtradas, diluídas quando necessário e analisadas em um espectrofotômetro UV-Vis Thermo-Fischer Scientific™ (GENESYS™ 10S), no comprimento de onda de 664 nm. Os valores de absorvância obtidos foram relacionados com a concentração de corante por meio de uma curva de calibração.

Resultados

Um requisito fundamental para obter informações relevantes e analisar os processos de separação por adsorção é o estudo acerca do equilíbrio (Zhao; Wang; Lou, 2022). O equilíbrio de adsorção é um requisito e revela informações relevantes sobre o processo de adsorção, quando determinada quantidade sólido (adsorvente) entra em contato com um dado volume de um líquido contendo um soluto absorvível (adsorvato), a adoção desse sistema ocorre até alcançar o equilíbrio. Quando esse sistema entra em equilíbrio, o adsorvato entra em contato com o adsorvente, onde as moléculas ou íons tendem a fluir do meio aquoso para a superfície do adsorvente até que a concentração de soluto na fase líquida (C_e) permaneça constante (Nascimento *et al.*, 2014). A partir de um gráfico de C_e em função de q_e (concentração de corante na superfície sólida), podemos analisar a isoterma a temperatura ambiente (25°C), conforme mostrado na Figura 1A. Nesta figura, é possível observar que o perfil de adsorção é extremamente favorável, aumentando a sua capacidade de adsorção em baixas concentrações, prosseguindo para uma rápida estabilização. Assim, estimou-se a capacidade máxima de adsorção em aproximadamente 12 mg.g⁻¹ (experimental). A partir da aplicação dos modelos de Freundlich, Langmuir, Redlich-Peterson, Sips, Temkin e Khan aos dados experimentais (Figura 1B), descreveu-se o comportamento geral do processo.

Figura 1 – (A) Comportamento do equilíbrio de adsorção do AM em biocarvão de cansanção a 25°C. (B) Ajuste dos dados experimentais a 25°C aos modelos de Freundlich (—), Langmuir (—), Redlich-Peterson (—), Sips (—), Temkin (—) e Khan (—).



Fonte: os autores (2024).

De acordo com a Figura 1B e a Tabela 1, verificou-se que o modelo de Sips foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais obtidos, exibindo o maior coeficiente de determinação (R^2), com valor de 0,9592 e seguidos pelos modelos de Langmuir e Redlich-Peterson, uma vez que ambos apresentam R^2 de 0,95881. Os outros modelos (Freundlich, Temkin e Khan) não demonstraram um ajuste satisfatório aos dados experimentais, apresentando um R^2 menor que 0,9500.

Tabela 1- Parâmetros das isotermas de adsorção a 25°C a partir dos dados experimentais.

Freundlich		25°C
K_F (L.mg ⁻¹)		6,99083 ± 0,45116
n_F		7,02187 ± 0,98606
R^2		0,77548
Langmuir		
q_{max} (mg.g ⁻¹)		11,49101 ± 0,19295
K_L (L.mg ⁻¹)		3,33579 ± 0,35417
R^2		0,95881
Redlich-Peterson		
k_{RP} (L.g ⁻¹)		38,35009 ± 5,14765
a_{RP}		3,33854 ± 0,60459
β		0,99989 ± 0,01796
R^2		0,95881
Sips		
q_{max} (mg.g ⁻¹)		11,41029 ± 0,2317
K_S (L.mg ⁻¹)		3,8328 ± 1,07574
n_S		0,91947 ± 0,14562
R^2		0,9592
Temkin		
a_T		232,43053 ± 141,37735
b_T		1893,08644 ± 159,16001
R^2		0,86135
Khan		

q_{\max} (mg.g ⁻¹)	16,20383 ± 0,95582
K_{Khan} (L.mg ⁻¹)	1,09426 ± 0,01938
n_{Khan}	1 ± 0
R^2	0,87008

Fonte: os autores (2024).

Considerando os modelos que melhor descrevem o processo de adsorção estudado, o modelo de Sips ($R^2 = 0,9592$) fornece um valor de n_s de 0,91947, o qual está situado entre zero e um, indicando que o processo de adsorção é caracterizado como favorável. A capacidade máxima de adsorção obtida pelos parâmetros de Sips foi de 11,41029 mg.g⁻¹, enquanto que para o modelo de Langmuir ($R^2 = 0,95881$) foi de 11,49101 mg.g⁻¹, ambos em torno de 12 mg.g⁻¹. O modelo de Redlich-Peterson ($R^2 = 0,95881$) forneceu um valor de β de 0,99989. Como os modelos de Redlich-Peterson e Sips são baseados no modelo de Langmuir, há uma semelhança entre os resultados fornecidos e, por isso, esses três modelos apresentam um ajuste satisfatório.

Discussão

A adsorção conta com efeito de diferentes variáveis no seu processo e estes efeitos são de grande importância para o desenvolvimento de pesquisas que abordam sistemas de tratamento de efluentes. O estudo do equilíbrio de adsorção, com o auxílio dos modelos de isotermas, ajuda a determinar e descrever o estado de equilíbrio de adsorção e os efeitos das variáveis do processo. Além disso, o estudo de equilíbrio é necessário para o entendimento e interpretação do mecanismo de adsorção e para previsão da remoção de contaminantes considerando um aumento de escala do processo (Abin-bazaine; Campos Trujillo; Olmos-marquez, 2022).

Dentre os modelos de isotermas utilizados neste estudo, a equação de Langmuir foi a que melhor se ajustou aos dados experimentais obtidos. Este modelo supõe que a adsorção ocorre quando a superfície do adsorvente é completamente coberta por uma única camada de moléculas de adsorvato. Ainda considera que a energia de adsorção é constante e não há movimentação do adsorvato sobre a superfície do adsorvente (Langmuir, 1918; Abdel Salam; Reiad; Elshafei, 2011). Todos os sítios de adsorção são energeticamente iguais, e as forças intermoleculares são enfraquecidas conforme a distância em relação à superfície aumenta. Além disso, os parâmetros de ajuste do modelo de Langmuir possuem uma sensibilidade significativa à temperatura (Dubnin; Astakhov, 1971). Já o modelo isotérmico de Redlich-Peterson é a combinação dos modelos de Langmuir e Freundlich, sendo usado para descrever a adsorção em superfícies heterogêneas e homogêneas. Ele é considerado uma comparação entre esses dois modelos. Os valores de β ficam entre 0 e 1, sendo assim, quando a constante β é muito próximo de 1, o modelo se reduz à equação de Langmuir (Abin-Bazaine; Campos Trujillo; Olmos-Marquez, 2022; Benzaoui; Selatnia; Djabali, 2018). Considerando este parâmetro, o valor obtido neste estudo foi muito próximo de 1 (Tabela 1), o que indica que o sistema apresenta as características pressupostas pelo modelo de Langmuir.

Assim como o modelo de Redlich-Peterson, a isoterma de Sips também é uma forma combinada das isotermas de Langmuir e Freundlich, aplicada para a predizer sistemas de adsorção heterogêneos. Esse modelo de isoterma propõe a correção de algumas limitações associadas aos modelos de Langmuir e Freundlich. Em concentrações baixas do adsorvato este modelo se assemelha ao da isoterma de Freundlich (Vijayaraghavan et al., 2006). A equação da isoterma de Sips é distinguida por incluir um fator de heterogeneidade adimensional, o n_s , o qual se for igual a 1, a equação de Sips é simplificada à equação de Langmuir, dando indícios que o processo de adsorção é homogêneo, como foi o caso do valor obtido neste estudo (Tabela 1) (Sogut; Caliskan, 2017). Comparando o resultado de capacidade máxima de adsorção de AM obtida para o biocarvão de cansaço (~12 mg.g⁻¹) com o resultado descrito por Wirawan, Az e Hindryawati (2023) para a remoção do mesmo corante por biocarvão de caroço exaurido de dendê (8,92 mg.g⁻¹), observa-se que os valores foram semelhantes, indicando a potencialidade deste material para esta aplicação. Em outro estudo, Kade Suriadi et al. (2024) investigou o uso de biocarvão de serragem de madeira para a remoção de AM. Os autores obtiveram um valor de capacidade máxima de 13,48 mg.g⁻¹, o qual também se assemelha ao valor obtido neste estudo.

Conclusão

No presente trabalho foi investigado o equilíbrio de adsorção do corante AM sobre o biocarvão preparado pela pirólise de endocarpo de cansanção. Através dos modelos de Freundlich, Langmuir, Redlich-Peterson, Sips, Temkin e Khan, determinou-se que a capacidade máxima de adsorção foi de $11,41029 \text{ mg.g}^{-1}$ em temperatura ambiente (25°C). O modelo que mais se adequou a isoterma foi o de Sips, seguido por Langmuir e Redlich-Peterson, indicando que a adsorção ocorreu em uma monocamada, com energia de adsorção constante e que não há movimentação do adsorvato sobre a superfície do adsorvente. Também podendo indicar que os sítios ativos do adsorvente são energeticamente iguais e que as forças intramoleculares são enfraquecidas quanto maior a distância em relação à superfície. Deste modo, o biocarvão de endocarpo de cansanção demonstrou uma boa capacidade de adsorção para o corante estudado. Além disso, seu tempo de equilíbrio relativamente rápido e seu baixo custo fazem deste adsorvente uma excelente alternativa para o tratamento de efluentes contendo corantes tais como o Azul de Metileno.

Referências

- ABDEL SALAM, O. E.; REIAD, N. A.; ELSHAFEI, M. M. A study of the removal characteristics of heavy metals from wastewater by low-cost adsorbents. **Journal of Advanced Research**, v. 2, n. 4, p. 297–303, out. 2011.
- ABIN-BAZAINE, A.; CAMPOS TRUJILLO, A.; OLMOS-MARQUEZ, M. Adsorption Isotherms: Enlightenment of the Phenomenon of Adsorption. Em: **Wastewater Treatment**. [s.l.] IntechOpen, 2022.
- ALI, N. S. et al. Adsorption of methyl violet dye onto a prepared bio-adsorbent from date seeds: isotherm, kinetics, and thermodynamic studies. **Heliyon**, v. 8, n. 8, p. e10276, 2022.
- BENZAOU, T.; SELATNIA, A.; DJABALI, D. Adsorption of copper (II) ions from aqueous solution using bottom ash of expired drugs incineration. **Adsorption Science & Technology**, v. 36, n. 1–2, p. 114–129, 25 fev. 2018.
- DUBININ, M. M.; ASTAKHOV, V. A. Description of Adsorption Equilibria of Vapors on Zeolites over Wide Ranges of Temperature and Pressure. Em: [s.l: s.n.]. p. 69–85.
- IQBAL, A. et al. Decolorization and toxicity evaluation of simulated textile effluent via natural microbial consortia in attached growth reactors. **Environmental Technology & Innovation**, v. 26, p. 102284, 2022.
- KADE SURIADI, I. G. A. et al. The Impact of Activation Heating Rate on Pore Structure in Teak Sawdust-Derived Activated Carbon and Its Application in Methylene Blue Adsorption. **Trends in Sciences**, v. 21, p. Manuscript, 2024.
- KATHERESAN, V.; KANSEDO, J.; LAU, S. Y. Efficiency of various recent wastewater dye removal methods: A review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, n. 4, p. 4676–4697, 2018.
- KAUSAR, Abida et al. Dyes adsorption using clay and modified clay: A review. **Journal of Molecular Liquids**, v. 256, p. 395–407, 2018.
- KOSALE, D.; SINGH, V. K.; THAKUR, C. Comparative adsorption of cationic and anionic dye by using non-activated Black Plum seed biochar for aquatic phase: Isotherm, kinetic and thermodynamic studies. **Industrial Crops and Products**, v. 215, p. 118609, 2024.
- LANGMUIR, I. THE ADSORPTION OF GASES ON PLANE SURFACES OF GLASS, MICA AND PLATINUM. **Journal of the American Chemical Society**, v. 40, n. 9, p. 1361–1403, 1918.
- NASCIMENTO, R. F. DO et al. **Adsorção: Aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014.
- OUYANG, W. et al. Physico-chemical processes. **Water Environment Research**, v. 91, n. 10, p. 1350–1377, 2019.
- PATRA, C. et al. Surface treated acid-activated carbon for adsorption of anionic azo dyes from single and binary adsorptive systems: A detail insight. **Environmental Pollution**, v. 266, p. 115102, 2020.
- SOGUT EG, CALISKAN N. Isotherm and kinetic studies of Pb(II) adsorption on raw and modified diatomite by using non-linear regression method. **Fresenius Environmental Bulletin**, v. 26, p. 2721-2729, 2017.

THAMER, B. M.; AL-AIZARI, F. A.; ABDO, H. S. Enhanced Adsorption of Textile Dyes by a Novel Sulfonated Activated Carbon Derived from Pomegranate Peel Waste: Isotherm, Kinetic and Thermodynamic Study. **Molecules**, v. 28, n. 23, p. 7712, 22 nov. 2023.

VIJAYARAGHAVAN, K. et al. Biosorption of nickel(II) ions onto *Sargassum wightii*: Application of two-parameter and three-parameter isotherm models. **Journal of Hazardous Materials**, v. 133, n. 1–3, p. 304–308, 2006.

WIRAWAN, T.; AZ, I. W.; HINDRYAWATI, N. Adsorption Of Methylene Blue Using Active Charcoal From Empty Fruit Bunch (EFB). **JURNAL KIMIA MULAWARMAN**, v. 21, n. 1, p. 8, 2023.

WONG, S. et al. Recent advances in applications of activated carbon from biowaste for wastewater treatment: A short review. **Journal of Cleaner Production**, v. 175, p. 361–375, 2018.

YAHYA, M. D. et al. Remediation of Pb (II) ions from Kagara gold mining effluent using cotton hull adsorbent. **Scientific African**, v. 8, p. e00399, 2020.

ZHAO, X.; WANG, X.; LOU, T. Simultaneous adsorption for cationic and anionic dyes using chitosan/electrospun sodium alginate nanofiber composite sponges. **Carbohydrate Polymers**, v. 276, p. 118728, 2022.

Agradecimentos

Agradecemos à Universidade Federal do Espírito Santo (UFES), à Capes, ao CNPq e à Fapes.