

CINÉTICA DE ADSORÇÃO DE AZUL DE METILENO EM BIOCÁRVÃO DE ENDOCARPO DE CANSANÇÃO

Nathália Tavares Vieira¹, Amanda Vargas dos Passos¹, Ana Clara Ribeiro Aranha¹, Lucas Destefani Paquini¹, Joyce de Almeida Carminati¹, 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, anaclaraaranha@gmail.com, lucasdestefanip@hotmail.com, joyceacarminati@gmail.com, luciene.profeti@ufes.br, demetrius.profeti@ufes.br.

Resumo

A disponibilidade de água presente no mundo vem tornando-se escassa, uma das razões é devido à enorme quantidade de poluentes orgânicos e inorgânicos que são descartados em efluentes provenientes de processos industriais. Entre as substâncias orgânicas poluentes, os corantes são encontrados em grande proporção. Neste contexto, o objetivo deste estudo foi avaliar a viabilidade do uso do biocarvão de endocarpo de cansanção como um adsorvente de baixo custo na remoção de corante modelo azul de metileno. Para isto, buscou-se investigar a cinética do processo por meio da aplicação dos modelos não-lineares de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, Elovich e Avrami. O modelo de Weber e Morris para difusão intrapartícula também foi utilizado para investigar a cinética do processo. Os resultados permitiram observar que o modelo de pseudo-segunda ordem, com base nos tratamentos de regressão não linear, descreveu melhor o comportamento cinético da adsorção. O modelo de Weber e Morris evidenciou um processo governado por múltiplas etapas, onde segue um sistema no qual prevalece o mecanismo de resistência de difusão no filme.

Palavras-chave: Efluentes. Azul de Metileno. Biocarvões. Cinética. Remoção.

Área do Conhecimento: Ciências Exatas e da Terra - Química
Introdução

A escassez dos recursos hídricos disponíveis têm sido causada, em grande parte, pela enorme quantidade de poluentes orgânicos e inorgânicos que são descartados em efluentes industriais sem tratamento adequado. Esses efluentes podem conter pesticidas, metais tóxicos, hidrocarbonetos e corantes. Diversos métodos têm sido desenvolvidos ao longo dos anos com o objetivo de remover essas substâncias tóxicas de efluentes, como precipitação, tratamento eletroquímico, troca iônica e adsorção (William Kajumba *et al.*, 2019). Nas últimas décadas, a adsorção tornou-se um método popularizado para este fim, por ser economicamente viável e energeticamente eficaz, sendo empregado nas indústrias com o intuito de reduzir os impactos ambientais que são causados com os descartes de compostos tóxicos no meio ambiente (Nascimento *et al.*, 2014).

Estudos recentes mostram que mais de 15% da quantidade total de corantes produzidos anualmente são perdidos durante os processos industriais, atingindo efluentes, os quais contaminam o meio ambiente se descartados sem tratamento (Dutta *et al.*, 2014). Dentre os corantes catiônicos, encontra-se o azul de metileno, que possui uma grande adsorção a compostos sólidos, e pode ser utilizado em estudos para a remoção de contaminantes orgânicos em soluções aquosas. Em pesquisas recentes podemos observar a utilização de resíduos de atividades agrícolas para a produção de biocarvão como adsorventes, como casca de licuri (BITENCOURT *et al.*, 2024), bagaço de malte (GEREMIAS *et al.*, 2023), resíduos de laranja (DE MIRANDA RAMOS SOARES *et al.*, 2020), resíduos de lignina (CHEN *et al.*, 2024b) e casca de banana (CHEN *et al.*, 2024a). Esses sendo utilizados para a remoção de corantes em efluentes por adsorção. Nestes estudos, a capacidade de adsorção de poluentes vem sendo investigada quanto aos aspectos termodinâmicos, cinéticos e de equilíbrio, permitindo inferir sobre as características da adsorção.

Neste contexto, o objetivo deste estudo foi avaliar a cinética do processo de adsorção de azul de metileno em biocarvão sintetizado a partir da pirólise do endocarpo de cansanção e, assim, verificar a viabilidade do uso deste material como um adsorvente de baixo custo na remoção de corantes em meio

aquososo. Os modelos matemáticos utilizados neste estudo foram os modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, Elovich e Avrami.

Metodologia

Após a coleta da matéria prima, os frutos de cansaço 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 realizar os experimentos de cinética de adsorção, foram preparados sistemas adsorvivos utilizando 0,0500 g de adsorvente em Erlenmeyers de 125 mL, aos quais foram adicionados 10,0 mL de uma solução de Azul de Metileno (AM) com a concentração de 100 mg L⁻¹. Logo em seguida, o sistema foi colocado em uma mesa agitadora orbital Lucadema (luca-223) a 100 rpm e mantidos a uma temperatura de 25°C. As amostras foram retiradas em intervalos de tempo predefinidos (1-1440 min), filtradas e analisadas em um espectrofotômetro de absorção UV-Vis Thermo-Fischer Scientific™ (GENESYS™ 10S) a um comprimento de onda de 664 nm. Os dados de absorbância foram convertidos em concentrações através de uma curva de calibração. Os resultados experimentais foram ajustados aos modelos cinéticos não-lineares de Pseudo-primeira Ordem (PPO), Pseudo-segunda Ordem (PSO), Elovich e Avrami, cujas equações estão mostradas na Tabela 1.

Tabela 1- Modelos matemáticos empregados nos estudos de cinética de adsorção de AM em biocarvão de endocarpo de cansaço.

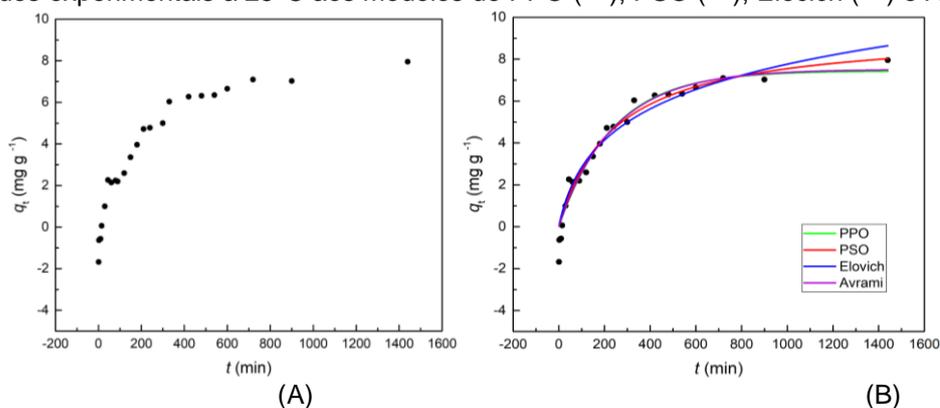
Modelo	Equação	Parâmetros
PPO	$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t})$	<p>q_t: Capacidade de adsorção no instante t (mg g⁻¹)</p> <p>q_e: Capacidade de adsorção no equilíbrio (mg g⁻¹)</p> <p>k_1: Constante de velocidade de pseudo-primeira ordem (min⁻¹)</p>
PSO	$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + q_e k_2 t}$	<p>q_t: Capacidade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

Fonte: os autores (2024).

Resultados

Os dados experimentais de concentração remanescente de AM na solução após adsorção foram convertidos em capacidade de adsorção no instante (q_t) e um gráfico de q_t em função de t , sob a mesma condição de temperatura, foi obtido (Figura 1A). Na Figura 1B observa-se a regressão dos dados experimentais aos modelos não-lineares descritos na Tabela 1.

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



Fonte: os autores (2024).

Na Tabela 2 estão mostrados os parâmetros cinéticos que foram obtidos após o tratamento de regressão dos dados experimentais a temperatura de 25°C.

Tabela 2- Parâmetros cinéticos obtidos por regressão não-linear dos dados experimentais.

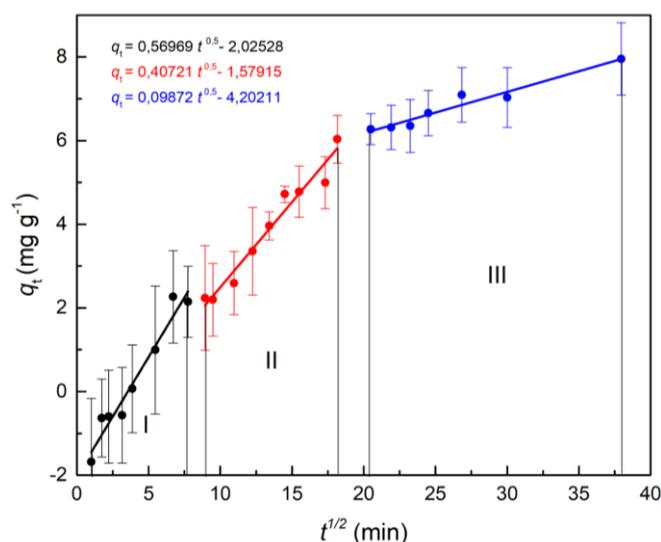
PPO	25°C
k_1 (min^{-1})	$0,00424 \pm 4,87487 \times 10^{-4}$
q_e (mg g^{-1})	$7,43872 \pm 0,33414$
R^2_{adj}	0,96242
χ^2	0,3308
PSO	
k_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$)	$4,43497 \times 10^{-4} \pm 9,86439 \times 10^{-5}$
q_e (mg g^{-1})	$9,36418 \pm 0,58595$
R^2_{adj}	0,96258
χ^2	0,32946
Elovich	
α ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$)	$0,05251 \pm 0,00992$
β (mg g^{-1})	$0,3976 \pm 0,04872$
R^2_{adj}	0,95368
χ^2	0,40778
Avrami	
k_{AV} (min^{-1})	$0,0048 \pm 0,00293$
q_e (mg g^{-1})	$7,50916 \pm 0,44558$
n_{AV}	$0,97288 \pm 0,1253$
R^2_{adj}	0,96254
χ^2	0,34546

Fonte: os autores (2024).

Ainda que os modelos não-lineares estudados indiquem um bom coeficiente de determinação (R^2) acima de 0,9500, verifica-se que o modelo que apresentou melhores indicadores de regressão foi o de

Pseudo-segunda Ordem (PSO), exibindo coeficiente de determinação (R^2) maior que os outros modelos avaliados. Além dos modelos cinéticos aplicados, os quais avaliam a cinética de adsorção de uma forma global, o modelo de Weber e Morris também foi aplicado com o objetivo de investigar as características das etapas que governam o processo de adsorção na região da camada limite. Na Figura 2 está mostrado o comportamento de q_t em função de $t^{1/2}$, de acordo com o modelo de Weber e Morris. A partir da Figura 2, pode-se inferir que o processo de adsorção é regido por um sistema de múltiplas etapas, sendo que cada segmento de reta corresponde a uma dessas etapas.

Figura 2 - Comportamento do modelo Weber e Morris para difusão intrapartícula através dos dados experimentais.



Fonte: os autores (2024).

Discussão

O estudo de cinética de adsorção fornece informações acerca dos mecanismos e da velocidade da adsorção, a qual é expressa como a taxa de remoção do adsorvato em relação ao tempo da transferência de massa dos componentes contidos na fase fluida externa para o interior da partícula do adsorvente. A adsorção pode ocorrer por diferentes mecanismos, tais como transferência de massa externa, difusão na superfície e difusão no interior do poro (Nascimento et al., 2014). Além de estabelecer os tempos necessários para alcançar o equilíbrio de determinada condição experimental atribuída. Com os dados obtidos (Figura 1A), pode-se constatar que a adsorção foi rápida durante os 200 minutos iniciais e o equilíbrio foi alcançado por volta dos 400 minutos. Em geral, o perfil apresentado sugere a ocorrência de diferentes etapas envolvidas no processo de adsorção, onde a primeira etapa seria a é o movimento lento de difusão do adsorvato do interior da solução para a superfície do adsorvente (difusão externa); a segunda etapa é quando o soluto atinge a superfície do adsorvente, sendo associado ao processo de difusão intrapartícula e a terceira etapa corresponde à um processo rápido, quando o sistema entra em equilíbrio e ocorre a fixação adsortiva do soluto nos sítios ativos presentes no interior dos poros (Ruthven, 1984; William Kajjumba et al., 2019).

São vários os modelos cinéticos que podem ser utilizados para investigar o comportamento do mecanismo do processo de adsorção. Os modelos mais empregados são os de pseudo-primeira ordem e de pseudo-segunda ordem (Rocha et al., 2012). Contudo, os modelos de Elovich e Avrami também têm sido frequentemente aplicados.

Os parâmetros obtidos (Tabela 2) indicaram que o modelo pseudo-segunda ordem (PSO), com $R^2 = 0,96258$ em temperatura ambiente ($T = 25^\circ\text{C}$), foi o que melhor descreveu os dados experimentais. Neste caso, é possível inferir que a adsorção de AM em biocarvão de endocarpo de cansaço é controlada por uma cinética de segunda ordem, na qual assume que a velocidade de adsorção do soluto é proporcional aos sítios disponíveis na superfície do adsorvente e também depende da quantidade de soluto presente na superfície do adsorvente (Largitte; Pasquier, 2016; Kajjumba; Aydin;

Güneysu, 2018). Devido ao comportamento cinético de adsorção se aproximar do modelo de pseudo-segunda ordem, pode-se presumir que a adsorção de natureza química, a qual envolve a troca ou compartilhamento de elétrons entre as moléculas do adsorvato e a superfície do adsorvente, prevalece em relação à adsorção de natureza física. Contudo, não é possível excluir a possibilidade de processos físicos ocorrerem concomitantemente, porém, em menor proporção.

Na Tabela 2, pode-se observar que a constante de velocidade de pseudo-segunda ordem, k_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$), possui uma ordem de grandeza de 10^{-4} , indicando uma cinética de adsorção relativamente rápida. O outro parâmetro obtido é o valor de q_e (mg g^{-1}), o qual foi de aproximadamente 10 mg g^{-1} e indica a quantidade adsorvida por grama de adsorvente no equilíbrio. Este valor está próximo aos valores encontrados na literatura para biocarvões produzidos a partir de diferentes biomassas e para o mesmo adsorvato AM, como nas pesquisas de Nurmayasari *et al.* (2023) e Ayu Kusumaningtyas; Siswanta; Suratman (2024), na qual apresentam o valor de q_e (mg g^{-1}) respectivamente de $9,82 \text{ mg g}^{-1}$ e $15,578 \text{ mg g}^{-1}$.

A partir da aplicação do modelo de Weber e Morris aos dados experimentais, observou-se um perfil multilinear de adsorção ocorrendo entre o biocarvão e o corante AM. Na Figura 2, cada etapa é explicitada por uma equação da reta com sua respectiva função linear. De acordo com o pressuposto por este modelo, se o segmento de reta interceptar a origem, a difusão intrapartícula governa o processo de adsorção. Como pode ser observado na Figura 2, nenhum dos segmentos de reta interceptou diretamente a origem, indicando que múltiplos processos tendem a ocorrer e que a velocidade de adsorção variou ao longo de um determinado período.

O modelo de Weber Morris pode ser usado para explicar a difusão intrapartícula e a difusão no filme da camada limite de adsorção. Segundo este modelo, quando prevalece o mecanismo de resistência de difusão no filme ($C \neq 0$), pode-se inferir que quanto maior o valor de C , maior é o efeito da camada limite sobre a velocidade do processo (Bazzarella et al., 2021; Tan; Hameed, 2017). Além disso, indica-se um processo limitado pela difusão externa, pois o valor negativo da interceptação do eixo y na equação no gráfico de Weber-Morris indica o efeito da resistência externa à difusão do filme (Mckay, 1983). Os resultados do estudo da cinética de adsorção mostraram que a remoção do corante AM possui características favoráveis e que o biocarvão de cansanção é um material que pode ser utilizado como adsorvente.

Conclusão

Pode-se concluir que o processo de adsorção de Azul de Metileno em biocarvão de endocarpo de cansanção ocorre rapidamente e com uma extensão completa, conforme demonstrado pelos resultados experimentais dos modelos cinéticos utilizados. Além disso, observou-se que o modelo de pseudo-segunda ordem, com base nos tratamentos de regressão não-linear, descreveu melhor o comportamento cinético da adsorção. A utilização do modelo de Weber e Morris evidenciou um processo governado por múltiplas etapas, permitindo confirmar que a adsorção segue um sistema no qual prevalece o mecanismo de resistência à difusão no filme. Os resultados indicaram que o biocarvão produzido por pirólise de endocarpo de cansanção tem potencial promissor para ser utilizado como adsorvente em processos de remoção de corantes presentes em meio aquoso.

Referências

- AYU KUSUMANINGTYAS, S.; SISWANTA, D.; SURATMAN, A. Adsorption of methylene blue into modified mesoporous silica from palm oil boiler ash. *Analytical Methods in Environmental Chemistry Journal*, v. 7, n. 2, p. 5–17, 2024.
- BAZZARELLA, A. Z. et al. Cu-bentonite as a low-cost adsorbent for removal of ethylenethiourea from aqueous solutions. *Journal of Molecular Liquids*, v. 333, p. 115912, 2021.
- BITENCOURT, G. et al. Acidic and Basic Functionalized Biochar from Licuri Nutshell for Methylene Blue Removal: A More Sustainable Solution for Wastewater Treatment. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 35, p. e-20230182, 2024.
- CHEN, L. et al. Bioenergy and value-added chemicals of banana peel waste (BPW): Deeper insights from thermal kinetics, thermodynamics, in-situ volatile products analysis, and bio-chars application for Cd(II) highly-efficient removal. *Biomass and Bioenergy*, v. 185, p. 107238, 2024a.

CHEN, L. et al. Microwave-assisted pyrolysis of waste lignin to prepare biochar for Cu²⁺ highly-efficient adsorption: Performance, kinetics and mechanism resolution. **Separation and Purification Technology**, v. 342, p. 127070, 2024b.

DE MIRANDA RAMOS SOARES, A. P. et al. Random Forest as a promising application to predict basic-dye biosorption process using orange waste. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, n. 4, p. 103952, 2020.

DUTTA, R. et al. Ultrafast Removal of Cationic Dye Using Agrowaste-Derived Mesoporous Adsorbent. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 53, n. 48, p. 18558–18567, 3 dez. 2014.

GEREMIAS, R. et al. Chromium adsorption studies using brewer's spent grain biochar: kinetics, isotherm and thermodynamics. **Ciência Rural**, v. 53, n. 10, 2023.

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, 2016.

KAJJUMBA, G. W.; AYDIN, S.; GÜNEYSU, S. Adsorption isotherms and kinetics of vanadium by shale and coal waste. **Adsorption Science & Technology**, v. 36, n. 3–4, p. 936–952, 2018.

MCKAY, G. The adsorption of dyestuffs from aqueous solutions using activated carbon. iii. intraparticle diffusion processes. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**. Chemical Technology, v. 33, n. 4, p. 196–204, 1983.

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

NURMAYASARI et al. The Effectiveness of Coffee Waste Ground by Simple Washing on the Adsorption of Methylene Blue. **Key Engineering Materials**, v. 949, p. 103–109, 2023.

ROCHA, O. R. S. et al. Avaliação do processo adsortivo utilizando mesocarpo de coco verde para remoção do corante cinza reativo BF-2R. **Química Nova**, São Paulo, v. 35, n. 7, p. 1369-1374, 2012.

RUTHVEN, D. M. **Principles of adsorption and adsorption processes**. Toronto: John Wiley & Sons, 1984.

TAN, K. L.; HAMEED, B. H. Insight into the adsorption kinetics models for the removal of contaminants from aqueous solutions. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 74, p. 25–48, 2017.

WILLIAM KAJJUMBA, G. et al. Modelling of Adsorption Kinetic Processes—Errors, Theory and Application. Em: **Advanced Sorption Process Applications**. [s.l.] IntechOpen, 2019.

Agradecimentos

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