ANAIS

eba 11 2016
11° ENCONTRO BRASILEIRO SOBRE ADSORÇÃO
25 a 27 de abril de 2016
Universidade Tiradentes - Aracaju/SE
ORGANIZAÇÃO
itp
PEP
APOIO
Unit
CNPq
FAPITEC/SE
CAPES
FAPESP
Segrase

2016

FICHA CATALOGRÁFICA

11° Encontro Brasileiro sobre Adsorção. (abr.2016 Aracaju-SE)

Anais do 11° Encontro Brasileiro sobre Adsorção. [recurso Eletrônico]. / Coordenação [de] Odelsia Leonor Sánchez de Alsina, Cesar Costapinto Santana – Aracaju: UNIT, 2016.

CD-ROM.: il.; 4 3/4. Pol.

Inclui bibliografia.

ISSN 2448-153X.

1.Anais – congresso, 2. Trabalhos completos.
I. Alsina, Odelsia Leonor Sánchez de (coord.) II. Santana, Cesar Costapinto.
III. Universidade Tiradentes - UNIT. IV. Instituto de Tecnologia e Pesquisa.

CDU: 62:061

Rosangela Soares de Jesus CRB/5 1701

11º ENCONTRO BRASILEIRO SOBRE ADSORÇÃO
25 a 27 de abril de 2016
Universidade Tiradentes (UNIT)
Aracaju-SE

Realização
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos
Universidade Tiradentes (UNIT)

UNIVERSIDADE TIRADENTES

GRUPO TIRADENTES

Luiz Alberto de Castro Falleiros
Mozart Neves Ramos
Richard Doern
Conselho de Administração

Jouberto Uchôa de Mendonça Júnior
Superintendente Geral

Eduardo Peixoto Rocha
Superintendente Acadêmico

Ihanmarck Damasceno dos Santos
Superintendente de Relações Institucionais e Mercado

André Tavares Andrade
Superintendente Administrativo Financeiro

UNIVERSIDADE TIRADENTES

Jouberto Uchôa de Mendonça
Reitor

Amélia Maria Cerqueira Uchôa
Vice – Reitora

Juliana Cordeiro Cardoso
Diretora de Pesquisa e Extensão

Arleide Barreto
Diretora de Graduação

Jucimara Roesler
Diretora de Educação a Distância

APRESENTAÇÃO

Os Encontros Brasileiros sobre Adsorção, iniciados em Fortaleza em 1996 foram promovidos ao longo do Brasil a cada dois anos. Nesta 11ª versão, organizada pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos da Universidade Tiradentes e Instituto de Tecnologia e Pesquisa, temos a honra de reunir a comunidade adsortiva para celebrar os 20 anos do EBA, Encontro Brasileiro sobre Adsorção.

Os Anais do 11º EBA refletem a evolução das pesquisas sobre os processos de adsorção no Brasil, destacando seu caráter multidisciplinar. A programação do evento inclui cinco conferências plenárias, oito trabalhos convidados, seis sessões coordenadas com apresentações orais e duas sessões de pôster. Foram aceitos 185 trabalhos completos para apresentação e publicação nos Anais. Como em outras edições, será concedido o prêmio Giorgio Zgrablich aos melhores trabalhos das sessões orais e da apresentação de pôsteres.

A Comissão Organizadora, honrada pela oportunidade de realizar o 11o EBA em Aracaju-SE, agradece aos membros da Comissão Científica e revisores pela seleção e revisão dos trabalhos aqui publicados. Agradece ainda aos patrocinadores e entidades que nos apoiaram, bem como aos participantes que contribuíram para o sucesso deste evento.

Aracaju recebe hoje, com grande alegria, os participantes do 11º Encontro Brasileiro sobre Adsorção. Esperamos que todos aproveitem o evento e também a oportunidade de conhecer Sergipe, o nosso “rio dos siris” na língua Tupi, suas belezas, sua gastronomia e sua cultura.

Aracaju, Abril de 2016.

"Chegar no Brasil por um atalho
Aracaju
Terra cajueiro papagaio
Araçazu..."
Caetano Veloso

Odelsia Leonor Sánchez de Alsina
Presidente EBA 11

Cesar Costapinto Santana
Vice-Presidente EBA 11

Silvia Maria Egues
Presidente do Comitê Científico

COMISSÃO ORGANIZADORA

Presidente
Odelsia Leonor Sanchez de Alsina

Vice-presidente
Cesar Costapinto Santana

Coordenador da Escola de Adsorção
Igor Tadeu Lazzarotto Bresolin

Secretária Geral
Juliana Faccin De Conto

Membros da Comissão
Álvaro Silva Lima
Cleide Mara Faria Soares
Gabriel Francisco da Silva
Fernando Romanholo Ferreira
Ranyere Lucena de Souza
Renan Figueiredo Tavares
Silvia Maria Egues
Manuela Souza Leite
Edilson de Jesus Santos

Comissão de Apoio
Acácia Lima Silva
Acenini Lima Balieiro
Kelvis Vieira Campos
Marília Rafaele Oliveira Santos
Ronney José Oliveira Santos
Wenna Raissa dos Santos Cruz

COMITÊ CIENTÍFICO

Presidente
Silvia Maria Egues

Membros do Comitê
Acenini Lima Balieiro (PNPD/UNIT)
Álvaro Silva Lima (PEP/UNIT)
Amaro Gomes Barreto Junior (EQ/UFRJ)
André Luiz Dantas Ramos (UFS)
Célio Loureiro Cavalcante Jr. (DEQ/UFC)
Celmy Maria B. de Menezes Barbosa (DEQ/UFPE)
Cesar Augusto Moraes de Abreu (DEQ/UFPE)
Cesar Costapinto Santana (PEP/ITP/UNIT)
Christiano Cantarelli Rodrigues (CTEC/UFAL)
Classius Ferreira da Silva (ICAQF/UNIFESP)
Cleide Mara Faria Soares (PEP/UNIT)
Diana Cristina Silva de Azevedo (DEQ/UFC)
Edilson de Jesus (UFS)
Edson Antônio da Silva (CECE/UNIOESTE)
Eliezer Ladeia Gomes (ICAQF/UNIFESP)
Eneida Sala Cossich (DEQ/UEM)
Flávio Luiz Honorato da Silva (UAEQ/UFPB)
Frederico Wanderley Tavares (EQ/UFRJ)
Gerson Luiz Vieira Coelho (DEQ/UFRRJ)
Igor Tadeu Lazzarotto Bresolin (ICAQF/UNIFESP)
Ivanildo Jose da Silva Junior (DEQ/UFC)
Laísse Carvalho de Albuquerque Maranhão (DEQ/UFPE)
Leonel Teixeira Pinto (EQA/UFSC)
Líbia de Souza Conrado (DEQ/UFCG)
Luciano Caseli (ICAQF/UNIFESP)
Lucienne Lobato Romanielo (FEQ/UFU)
Luiz Fernando Romanholo Ferreira (PEP/UNIT)
Luiz Pereira da Costa (PBI/UNIT)
Manuela Souza Leite (PEP/UNIT)
Marcelino Luiz Gimenes (DEQ/UEM)
Marcelo Borges Mansur (PEMM-COPPE-UFRJ)
Marisa Masumi Beppu (FEQ/UNICAMP)
Mauricio Alves da Motta Sobrinho (DEQ/UFPE)
Melissa Gurgel Adeodato Vieira (FEQ/UNICAMP)
Neuman Solange de Resende (NUCAT/UFRJ)
Odelsia Leonor Sanchez de Alsina (PEP/ITP/UNIT)
Paulo César Pire s Rosa (ICAQF/UNIFESP)
Ranyere Lucena de Souza (PEP/UNIT)
Renan Figueiredo Tavares (PEP/UNIT)
Sandra Shirley Ximeno Chiaro (CENPES/PETROBRAS)
Sibele Berenice Castellã Pergher (IQ/UFRN)
Sonia Maria Alves Bueno (DEMBIO/UNICAMP)
Susana Juliano Kalil (EQA/FURG)

PROGRAMAÇÃO

ESCOLA DE ADSORÇÃO

SEGUNDA FEIRA, 25/04/2016 AUDITÓRIO DO BLOCO G

FUNDAMENTOS DE ADSORÇÃO

HORÁRIO	CURSO	PROFESSOR	
09h00-09h45	Fundamentos de Adsorção	Profa. Dra. Diana Azevedo	Depto. de Engenharia Química - UFC
09h45-10h30	Termodinâmica	Profa. Dra. Lucienne Romaniello	Faculdade de Engenharia Química - UFU
10h30-11h00	Coffee Break		
11h00-11h45	Modelagem Matemática	Prof. Dr. Sebastião Mardônio Lucena	Depto. de Engenharia Química - UFC
11h45-12h30	Caracterização Textural de Adsorventes	Prof. Dr. Karim Sapag	Depto. de Física - Universidad Nacional de San Luis, Argentina

TERÇA FEIRA, 26/04/2016 AUDITÓRIO DO BLOCO G

APLICAÇÕES DE ADSORÇÃO

HORÁRIO	CURSO	PROFESSOR	
08h00-08h45	Petróleo e gás	Dr. Ricardo Rodrigues da Cunha Pinto	Petrobrás
08h45-09h30	Catálise	Profa. Dra. Sibele Pergher	Instituto de Química - UFRN
09h30-10h00	Coffee Break		
10h00-10h45	Biotecnologia	Profa. Dra. Sônia Maria Alves Bueno	Depto. de Engenharia de Materiais e Bioprocessos - UNICAMP
10h45-11h30	Processos Cíclicos de Adsorção	Prof. Dr. Alírio Rodrigues	Depto. de Engenharia Química - Universidade do Porto, Portugal

ENCONTRO BRASILEIRO SOBRE ADSORÇÃO

HORÁRIO	SEGUNDA-FEIRA 25/04/2016 Bloco G
08h00-09h00	Credenciamento
09h00-10h30	Escola sobre Adsorção
10h30-11h00	Coffee Break
11h00-12h30	Escola sobre Adsorção
12h30-14h00	Intervalo para almoço
14h00-15h00	Abertura Plenária 1. **Celebrando 20 anos do EBA** *Celio L. Cavalcante Jr.* *Departamento de Engenharia Química – UFC*
TRABALHOS CONVIDADOS - Coordenador Sebastião Mardônio Pereira de Lucena Departamento de Engenharia Química/UFC	
15h00-15h30	Trabalho Convidado 1. **Use of iron oxide nanomaterials in wastewater treatment**. *Regina de Fatima Peralta Muniz Moreira* *Departamento de Engenharia Química e de Alimentos - UFSC*
15h30-16h00	Trabalho Convidado 2. **Thermodynamics of confined fluids** *Frederico Wanderley Tavares* *Escola de Química – UFRJ*
16h00-16h30	Trabalho Convidado 3. **Resíduos para resíduos - um viés adsortivo** *Maurício Alves da Motta Sobrinho* *Departamento de Engenharia Química – UFPE*
16h30-17h00	Trabalho Convidado 4. **CO_2 capture by selective adsorption on porous solids: from materials development to process design** *Diana Cristina Silva de Azevedo* *Departamento de Engenharia Química – UFC*
17h00-18h30	Coquetel
19h30-21h00	Adsorption Open

HORÁRIO	TERÇA-FEIRA 26/04/2016 Bloco G
08h00-10h00	Escola sobre Adsorção
10h00-10h30	Coffee Break
10h30-11h30	Escola sobre Adsorção

11h30-12h30	Plenária 2. **Adsorción en fase líquida de contaminantes emergentes** *Conchi Ania / Instituto Nacional del Carbón, Espanha* *Coordenadora Regina Moreira / DEQ / UFSC*	
12h30-14h00	Intervalo para almoço	
	SESSÕES COORDENADAS ORAIS	
	Sessão Oral 1 - **Adsorventes Nanoporosos** / **Síntese e caracterização de adsorventes e catalisadores** Auditório A do Bloco G *Coordenadora Sibele Pergher/UFRN*	
14h00-14h15	AN-28	SBA-15 funcionalizada com APTES para captura de CO_2 em cenários de pós-combustão
14h15-14h30	AN-97	Polyethylenimine-organosilane-magadiite: performance in CO_2 adsorption/desorption
14h30-14h45	SCAC-92	Evaluaction of two membranes loaded with zeolite "polvo de ciclón" for CO_2 capture
15h00-15h15	SCAC-134	Refinamento de Rietveld aplicado à sorção de Hg0(v) em hidroxiapatita
15h15-15h30	SCAC-180	Performace do WO_3 e $Na_2W_4O_{13}$ dopados com prata na fotodegradação do corante RBBR
	Sessão Oral 2 - **Fundamentos de Adsorção** Auditório B do Bloco G *Coordenador Maurício Motta/UFPE*	
14h00-14h15	FA-38	Stochastic analysis of chromatographic pulses for linear isotherms: preliminar study
14h15-14h30	FA-145	Estudo experimental e teórico da adsorção de CO_2/CH_4 em uma nova MOF estável de alumínio
14h30-14h45	FA-157	Estudo da adsorção da mistura $CO_2/N_2/O_2/NO_2$ nas MOFS Cu-BTC e UiO-66 através de simulação molecular
15h00-15h15	FA_133	Aplicação da casca de laranja in natura para adsorção de bário (ii) em solução aquosa: estudo da cinética e da isoterma de adsorção
15h15-15h30	FA-122	Avaliação da difusividade de hidrocarbonetos lineares em materiais carbonosos
	Sessão Oral 3 - **Biotecnologia** Anfiteatro do Bloco F *Coordenadora Líbia Conrado/UFCG*	
14h00-14h15	BIO-30	Biossorção de Ni(II) em resíduos de frutas: cinética equilíbrio e termodinâmica

14h15-14h30	BIO-111	Uso de membranas compósitas de PS/PANI para adsorção de cadeias de DNA dissolvidas em meios aquosos
14h30-14h45	BIO-125	Purificação de peroxidase de farelo de arroz por diferentes estratégias e sua aplicação na redução nos níveis de deoxinivalenol
15h00-15h15	BIO-35	Avaliação dos parâmetros temperatura e comprimento da linha de amarração na partição da clorofila presente na alface por sistemas aquosos bifásicos.
15h15-15h30	BIO-149	Efeito do modificador orgânico na separação de carotenóides e coenzima Q10 por cromatografia com fluido supercrítico
15h30-16h00	Coffee Break	
16h00-17h00	Plenária 3. **Computer simulation of adsorption of environmentally important gases in porous materials** *Bogdan Kuchta / Aix Marseille Université, França* *Coordenadora Diana Cristina Silva de Azevedo / DEQ / UFC*	
	TRABALHOS CONVIDADOS - Coordenador Igor Tadeu Lazzarotto Bresolin ICAQF/UNIFESP	
17h00-17h30	Trabalho Convidado 5. **Interação biopolímero-metal: uma abordagem para o entendimento de doenças neuro-degenerativas** *Marisa Masumi Beppu* *Faculdade de Engenharia Química - UNICAMP*	
17h30-18h00	Trabalho Convidado 6. **Tecnologia supercrítica aplicada à produção de materiais adsorventes** *Elton Franceschi* *Núcleo de Estudos em Sistemas Coloidais - UNIT*	
18h00-18h30	Trabalho Convidado 7. **Engenharia de processos de adsorção aplicada à purificação de fármacos** *Amaro Gomes Barreto Júnior* *Escola de Química - UFRJ*	
18h30-19h00	Trabalho Convidado 8. **Molecular models of functionalized nanoporous materials** *Sebastião Mardônio Pereira de Lucena* *Departamento de Engenharia Química - UFC*	
20h30-00h00	Jantar de confraternização (por adesão)	

HORÁRIO	QUARTA-FEIRA 27/04/2016	Bloco G
09h00-10h00	Plenária 4. **Adsorción de Gases em Aplicaciones Energéticas y Medioambientales** *Karim Sapag / INFAP-Universidad Nacional de San Luis - Argentina* *Coordenadora Odelsia Leonor Sanchez de Alsina*	
	SESSÃO DE POSTERS - Coordenadora Silvia Egues **1º Andar Biblioteca Central**	

10h20-12h30	Sessão de Pôster / Coffee Break	
12h30-14h00	Intervalo para almoço	
14h00-15h00	Plenária 5. **Adsorption Engineering: processes and materials together!** *Alírio Rodrigues / Universidade de Porto, Portugal* *Coordenador Cesar Costapinto Santana (PEP/ITP/UNIT)*	
	SESSÕES COORDENADAS ORAIS	
	Sessão Oral 4 - **Processos de Adsorção I** Auditório A do Bloco G *Coordenador Ricardo Rodrigues Pinto (Petrobrás)*	
15h00-15h15	PA-48	Full central composite rotatable design (CCRD) optimization for dye removal by adsorption
15h15-15h30	PA-56	Comportamento cinético da adsorção de ácidos húmicos em material mesoporoso KIT-6
15h30-15h45	PA-60	Study functionalized mesoporous molecular sieve adsorption of carbon dioxide
15h45-16h00	PA-101	Estudo da remoção do corante vermelho congo de soluções aquosas utilizando carvão ativado produzido a partir do bagaço do coco
16h00-16h15	PA-132	Caracterização de erros experimentais em processos de adsorção
16h15-16h30	PA-148	Remoção do azul de metileno em adsorventes oriundos de resíduos de coco, de milho e de camarão
	Sessão Oral 5 - **Ambiente** Auditório B do Bloco G *Coordenadora Meuris Gurgel (Unicamp)*	
15h00-15h15	AMB-26	Caracterização de zeólitas clinoptilolita destinadas à remediações de efluentes com presença de metais
15h15-15h30	AMB-10	Adsorção do corante reativo azul BF-5G em carvão ativado utilizando colunas de leito fixo
15h30-15h45	AMB-13	Remoção de Cu(II) por adsorção empregando casca de coco modificada com formaldeído polimerizado
15h45-16h00	AMB-15	Biossorção de Cr(VI) de soluções aquosas usando pó de quiabo: parâmetros de equilíbrio e de transferência de massa.
16h00-16h15	AMB-25	Utilização de carvão oriundo do pseudofruto da uva-japão (*Hovenia dulcis Thunberg*) para adsorção de azul de metileno

16h15-16h30	AN-159	Estudo da adsorção dos fármacos ácido acetilsalicilico e paracetamol nas zeólitas H-mordenita, H-ZSM-5 e H-beta
	Sessão Oral 6 - **Modelagem e simulação de processos adsortivos** / **Processos de Adsorção II** Anfiteatro do Bloco F *Coodenadora Melissa Vieira (Unicamp)*	
15h00-15h15	MSPA-128	Separação por adsorção da mistura N_2/CO_2 em uma unidade de bancada de PSA: experimento e simulação
15h15-15h30	MSPA-166	Uma análise crítica da modelagem da adsorção/difusão intrapartícula através do ajuste da quantidade adsorvida em função da raiz quadrada do tempo
15h30-15h45	MSPA-167	Avaliação da inclusão da simulação molecular para a estimação de parâmetros de modelos de equilíbrio de adsorção de componentes puros e seu efeito na predição de misturas
15h45-16h00	PA-152	Cinética e modelagem da captura de CO_2 por meio da reação de carbonatação do ortosilicato de lítio
16h00-16h15	PA-177	Adsorção de etileno por embalagens ativas a base de zeólitas incorporadas em filmes de quitosana.
16h15-16h30	PA-184	Theoretical-experimental studies of hydrogen adsorption on Ni-modified MCM-41 mesoporous materials.
16h30-17h00	Coffee Break	
17h00-18h00	Cerimônia de Encerramento	

APRESENTAÇÃO ORAL

ESTUDO DO EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO DE PETRÓLEO UTILIZANDO FIBRAS DE COCO E SISAL

A. P. Santos[1]; D. C. Câmara[1]; F. Costa[1], A. C. M. Silva[1], S. Mattedi[1]

1-Programa de Pós Graduação em Engenharia Química – Universidade Federal da Bahia
Rua Aristides Novis, n. 2, Federação – CEP: 40210-630 – Salvador - BA – Brasil
Telefone: (71) 3283-9809 – Fax: (71) 3283-9810 – Email: alanepintosantos@gmail.com

RESUMO: Para diminuir o impacto ambiental causado pelo derramamento de petróleo em ambientes marinhos através de soluções sustentáveis, foi estudado a utilização de fibras naturais de coco e sisal como adsorventes. Avaliou-se o equilíbrio da adsorção de petróleo por ambas as fibras realizando-se experimentos em banho termostático à 30°C durante 60 minutos. Foram adicionados 0,5 g de adsorvente (condicionados em mini barreiras de tecido não tecido – TNT) em béqueres de 250 mL contento 100 mL de diferentes concentrações iniciais (4,3 – 86,6 mg/L) de solução de petróleo. Os dados experimentais de equilíbrio obtidos para o sistema foram ajustados com três modelos de isotermas de adsorção: Langmuir, Freundlich e Temkin. Tanto para a fibra de coco quanto para a fibra de sisal, o modelo que melhor se ajustou foi o de Langmuir. O sisal apresentou capacidade máxima de adsorção 6% maior que o coco, devido a presença de 9,4% a mais de lignina e celulose na sua composição.

PALAVRAS-CHAVE: equilíbrio; adsorção; fibras naturais.

ABSTRACT: To reduce the environmental impact caused by oil spill in marine environments based on sustainable solutions, it has been studied the use of natural fibers of coconut and sisal as adsorbents. It was evaluated adsorption of oil equilibrium by both the fibers carrying out experiments in thermostatic bath at 30° C for 60 minutes. 0.5 g of adsorbent were added (conditioned in mini nonwoven fabric barriers) to 250 mL beakers containing 100 mL of different initial concentrations (4.3 - 86.6 mg/L) of oil solution. The experimental equilibrium data for the system were fitted to three models of adsorption isotherms: Langmuir, Freundlich and Temkin. For both of them, coconut fiber and sisal fiber, the model which best fitted was Langmuir's. Sisal showed maximum adsorption capacity 6% higher than the coconut, due to the presence of 9.4% more lignin and cellulose in its composition.

KEYWORDS: equilibrium; adsorption; natural fibers.

1. INTRODUÇÃO.

O petróleo é umas das mais importantes commodities químicas do mundo (Costa, 2012). Contudo, a sua produção e exploração já causou graves acidentes, como os ocorridos em Galícia na Espanha em 2002, em Dalian na China em 2010, no Golfo do México em 2010 e em Campos no Brasil em 2011, prejudicando a economia, o meio ambiente e a comunidade desses locais. Por esses motivos, é crescente o número de trabalhos envolvendo a remediação dos danos causados.

O métodos mais comuns para controle de derramamento de petróleo são barreiras flutuantes, recuperação mecânica por escumadeira, uso de dispersantes e aplicação de materiais sorventes (Adebajo, 2003). Dentre essas alternativas, o uso de adsorventes tem se destacado devido a fácil e rápida remoção do conjunto óleo/sólido da água (Wei et al., 2003; Ribeiro et al., 2000). Os sorventes podem

ser divididos em três grupos: materiais poliméricos, sorventes minerias como a zeolita, e as fibras naturais como o algodão, sisal, coco, bananeira (Deschamps, 2003). Os sorventes sintetizados a partir de polipropileno ou poliuretano são os mais utilizados para remover óleo em ambientes marinhos, pois apresentam baixa densidade, baixa afinidade com água, excelente afinidade com óleo e boa resistência química e física. Entretanto, possuem um custo de obtenção elevando, não são oriundos de fontes renováveis e não são biodegradáveis (Wei et al., 2003).

Os sorventes vegetais possuem a vantagem de serem biodegradáveis, de baixo custo e são facilmente obtidos a partir de resíduos agroflorestais e urbanos. Desta maneira, contribuem para a diminuição do volume de descarte de materiais biodegradáveis para aterros e lixões (Taherzadeh e Karimi, 2007).

Devido a importância das fibras naturais na remediação dos problemas causados pelo derramamento de petróleo em ambientes marinhos, foi estudado, neste trabalho, o equilíbrio de adsorção de petróleo pelas fibras de coco e sisal e determinada a capacidade de adsorção máxima do petróleo nas fibras.

2. MATERIAS E MÉTODOS

2.1. Caracterização do petróleo

O petróleo usado em todos os experimentos de cinética de adsorção foi doado pela Petrobras (UO-SEAL). O ponto de fluidez do petróleo foi medido em um analisador de ponto de fluidez Herzog HCP 852. A massa específica do petróleo a 30°C foi determinada utilizando-se um densímetro digital Anton Paar DMA 4500 com incerteza de 0,00005 g/cm^3. A viscosidade do óleo, também a 30°C, foi determinada com o auxílio de um reômetro Brookfield (DV-III). A temperatura de início de aparecimento de cristais (TIAC) foi encontrada utilizando-se os dados da variação da massa específica. Identifica-se o ponto da TIAC quando ocorre uma inflexão do comportamento da massa especifica ao variar a temperatura de 20°C a 58°C.

2.2. Caracterização das fibras

Para a caracterização das fibras estudadas foram realizadas análises de composição química e termogravimétricas (TGA).

A composição química dos adsorventes estudados foi determinada utilizando-se o método de Van Soest que propõe a divisão dos constituintes das plantas em conteúdo celular (lipídios, compostos nitrogenados, gorduras, amido e outros compostos solúveis em água) e parede celular (proteína insolúvel, hemicelulose, celulose e lignina). Esse método compreende a análise das fibras solúveis em detergente neutro (FDN) e em detergente ácido (FDA) (Salman *et al*., 2010). As fibras solúveis em detergente ácido são constituídas por celulose, lignina e parte da pectina. Por outro lado, as fibras solúveis em detergente neutro são constituídas por hemicelulose + FDA (sem pectina) (Jesus, 2014).

A estabilidade térmica das amostras foi analisada em um equipamento TGA-50H sob atmosfera de nitrogênio a uma vazão de 50 mL / min e taxa de aquecimento de 10°C / min até uma temperatura de 1000°C.

2.3. Preparo das fibras

Os adsorventes utilizados neste trabalho foram a fibra de coco e sisal, gentilmente fornecidas pela Frysk Industrial Ltda, através da Fibraztech e pela APAEB (Associação de Desenvolvimento Sustentável e Solidário da Região Sisaleira), respectivamente. As fibras de coco foram cortadas entre 1,00 a 2,00 mm de comprimento, tamanho adequado para o teste de equilíbrio de adsorção, segundo Santos (2007), e as fibras de sisal foram peneiradas em peneiras tipo Tyler, na faixa granulométrica entre 10 e 20 mesh (2,00 a 0,841 mm). As fibras foram lavadas com água filtrada para remoção de partículas aderidas à superfície e materiais solúveis em água, secas à temperatura ambiente por 24 h e acondicionadas em um dessecador.

Antes da utilização no experimento de equilíbrio de adsorção, as biomassas passaram por um tratamento térmico com a finalidade de remover todo o teor de água presente nas amostras. Esse tratamento foi realizado submetendo-se as biomassas a uma temperatura de 100°C em uma

estufa, medindo-se a massa das amostras antes e depois da secagem, até a obtenção de uma massa constante. O tempo médio encontrado para a total secagem das fibras foi de 45 minutos.

2.4. Estudo do equilíbrio

Os experimentos de equilíbrio de adsorção foram realizados por adição de 0,5 g de adsorvente (condicionados em mini barreiras de contenção de tecido não tecido – TNT, nas dimensões 8 cm x 2 cm x 2 cm. em béqueres de 250 mL contento 100 mL de diferentes concentrações iniciais (4,3 – 86,6 mg/L) de solução de petróleo. A temperatura foi controlada a 30°C utilizando-se um Banho Dubnoff modelo Q226M1, em condições estáticas. Resultados obtidos por Santos *et al.* (2015) a partir do estudo da cinética de adsorção mostraram que nas condições do presente trabalho, 1 h de contato entre (petróleo/ água) / fibra utilizadas, o equilíbrio de saturação era atingido.

Seguindo a metodologia proposta por Bara (2011), após o tempo de contato, pré-estabelecido, as amostras acondicionadas nas mini barreiras foram coletadas e colocadas para escorrer por 20 minutos. Em seguida, as amostras foram pesadas em uma balança analítica.

A capacidade de adsorção total da amostra foi determinada utilizando a Equação 01.

$$S = \frac{S_f - S_o}{S_o} \qquad (01)$$

S é a capacidade de adsorção (g de sorbato /g de sorvente), S_i é a massa inicial da fibra seca e S_f é a massa final da fibra após a sorção, ambas medidas em grama (g).

Os dados experimentais de equilíbrio obtidos para o sistema (petróleo/água) / fibras foram ajustados com três modelos de isotermas de adsorção, Langmuir, Freundlich e Temkin.

O modelo de adsorção proposto por Langmuir fundamenta-se na hipótese de que a adsorção máxima corresponde a uma monocamada saturada de moléculas de soluto em um número fixo de sítios de localização bem definida, sem interação entre as moléculas adsorvidas em sítios vizinhos e com todos os sítios energeticamente equivalentes (Langmuir, 1918). O modelo de Langmuir é expresso pela Equação 02, não linearizada:

$$\frac{q}{q_s} = \frac{bC}{1 + bC} \qquad (02)$$

onde, q é a quantidade adsorvida (g adsorvato/ g adsorvente), qs é a capacidade de adsorção máxima de adsorvato na fase sólida (g/g) e C é a concentração no equilíbrio (g/g). *b* e qs são os parâmetros da isoterma de Langmuir.

O modelo de Freundlich é uma equação empírica que fundamenta-se em sistemas com superfície de energia heterogênea, com descrição da adsorção máxima em multicamadas e com existência da interação entre as moléculas adsorvidas em sítios vizinhos (Piccin *et al*., 2011). O modelo de Freundlich não linear é representado pela Equação 03:

$$q = b\, C^{1/n} \qquad (03)$$

onde, q é a quantidade adsorvida (g adsorvato/ g adsorvente), C é a concentração no equilíbrio (g/g). *b* e *n* são os parâmetros da isoterma de Freundlich e indicam a capacidade e intensidade de adsorção, respectivamente.

O modelo de isoterma de Temkin leva em consideração as interações adsorvente/ adsorvato e sugere que, por causa dessas interações, o calor de adsorção de todas as moléculas na camada diminuiria de forma linear ao invés de logarítmica (Temkin e Pyzhev, 1940). O modelo de Temkin é expresso pela Equação 04:

$$q = \frac{RT}{B_T} \ln(K_T\, C) \qquad (04)$$

onde, q é a quantidade adsorvida (g adsorvato/g adsorvente), R é a constante dos gases ideais (8,31 J/K.mol), T é a temperatura (K), C é a concentração no equilíbrio (g/g) e B_T é o calor de sorção (J/mol). B_T e K_T são os parâmetros da isoterma de Temkin.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Caracterização do petróleo

As propriedades físicas do petróleo estudadas estão listadas na Tabela 1. O ponto de fluidez do petróleo obtido foi de 30 °C, onde abaixo dessa temperatura o petróleo deixa de fluir sob a ação gravitacional. Por este motivo, todas as demais propriedades do petróleo foram analisadas nessa temperatura.

Tabela 1. Propriedades físicas do petróleo.

ρ ($g.cm^{-3}$)	°API	Viscosidade (cp)	Ponto de fluidez (°C)	TIAC (°C)
0,86580 ± 0,00001	31,94	14,8 ± 1%	30 ± 3	36 ± 0,01

3.2. Caracterização das fibras

Segundo Blasi et al. (1999) e Silva et al. (2009), fibras lignocelulósicas são constituídas principalmente por três componentes: celulose, hemicelulose e lignina. A celulose é o componente mais ambulante da parede celular, sendo formada pela união de monômeros de glicose, os quais conferem ligações de hidrogênio intra e intermolecular, que são ligações fortes, atribuindo rigidez a cadeia de celulose (Silva *et al*. 2009). De acordo com Benini (2011), a forma cristalina da molécula de celulose se deve também a existência dessas ligações de hidrogênio, o que confere a molécula um caráter hidrofóbico, ou seja, insolúvel em água. A lignina é uma macromolécula que aparece associada a celulose e possui uma estrutura tridimensional amorfa extremamente ramificada, o que confere impermeabilização aos tecidos vegetais (Silva *et al*., 2009). Diferentemente da celulose e lignina, a hemicelulose não possui regularidade na sua configuração o que a torna bastante hidrofílica, o que dificulta o processo de adsorção do petróleo pela fibra em ambientes com presença de água.

A porcentagem em peso de hemicelulose, celulose e lignina presente nas fibras estão dispostas na Tabela 2. Observa-se que 80,6% do material que compõe a fibra de sisal é composta por celulose e lignina, conferindo característica oleofílica a biomassa. Na fibra de coco, 73,07% da composição lignocelulósica é constituída também por celulose e lignina e 14,3% de hemicelulose, o que reflete na seletividade da adsorção, indicando que as duas fibras possuem uma maior característica oleofílica, o que facilita a iteração fibra/óleo.

Tabela 2. Composição química das fibras estudadas.

Fibras	FDN (%)	FDA (%)	Hemi.	Cel.	Lig.
Sisal	90,7	80,6	10,1*	73*	7,6*
Coco	87,37	73,07	14,3	43,27	29,8

*Dados da composição da fibra de sisal extraídos de SYDENSTRICKER et al., 2003.
*Hemi. = hemicelose; Cel. = celulose; Lig. = lignina.

Comparando a quantidade de composição de FDA das fibras estudadas observa-se que a fibra de sisal possui em sua composição 9,4% a mais de lignina e celulose.

As análises termogravimétricas das fibras de sisal e coco são mostradas nas Figuras 1 e Figura 2, respectivamente:

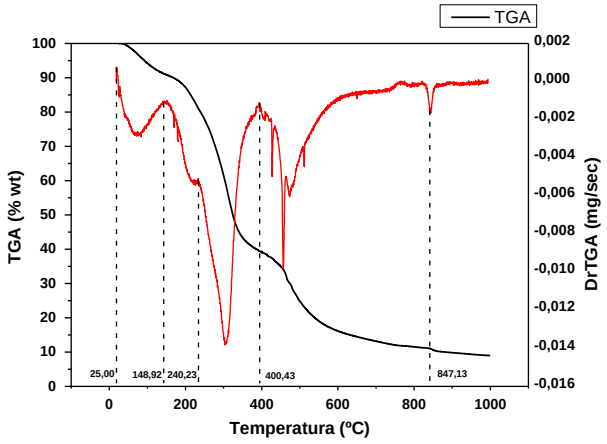


Figura 1. TGA da fibra de sisal em atmosfera de nitrogênio.

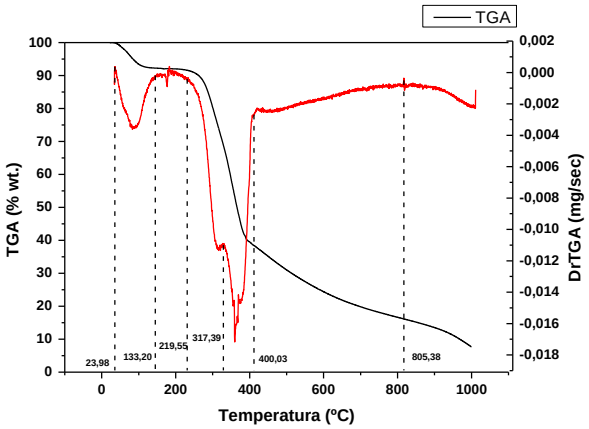


Figura 2. TGA da fibra de sisal em atmosfera de nitrogênio.

Nas análises termogravimétricas das fibras de sisal e coco podem ser observadas uma perda de peso de 18%, referente à perda de umidade e espécies voláteis, na faixa de temperatura de 25-148,92°C, para a fibra de sisal e 23,98-133,20°C, para a fibra de coco. A perda de peso referente à decomposição das fibras de sisal e coco iniciaram-se em 148, 92°C e 133,20°C, respectivamente. De acordo com Branca e Di Blasi (2003); Yang *et al.* (2007); Sivasangar *et al.* (2013) existem três estágios da decomposição da biomassa sob a técnica de pirólise. No primeiro estágio ocorre a degradação predominantemente da hemicelulose. No segundo estágio, ocorre a decomposição da celulose e o começo da decomposição de lignina. Já no último estágio verifica-se o término da perda de massa da celulose e continuidade da decomposição da lignina. Todos esses estágios foram encontrados nas análises de TGA das duas fibras. Para o sisal: 148,92 - 240,23°C, degradação da hemicelulose; 240,23 – 400,43°C, degradação da celulose; > 400,43°C, degradação de lignina. Para o coco: 219,55– 317,39°C, degradação da hemicelulose; 317,39 – 400°C, degradação da celulose; > 400°C, degradação de lignina.

3.3. Equilíbrio de adsorção

As Figuras 3 e 4 mostram as isotermas de adsorção do petróleo sobre as fibras de coco e sisal, respectivamente, onde os valores obtidos experimentalmente e as curvas alcançadas a partir dos valores estimados pelos modelos de Langmuir, Freundlich e Temkin são apresentados. As isotermas de equilíbrio a seguir apresentaram curva na forma sigmoidal com comportamento correspondente à classe do Tipo L2 indicando a formação de uma monocamada saturada de moléculas do soluto sobre a superfície do adsorvente e que a afinidade de adsorção aumenta com o aumento da concentração do adsorbato (petróleo) até a saturação (Giles et al., 1974).

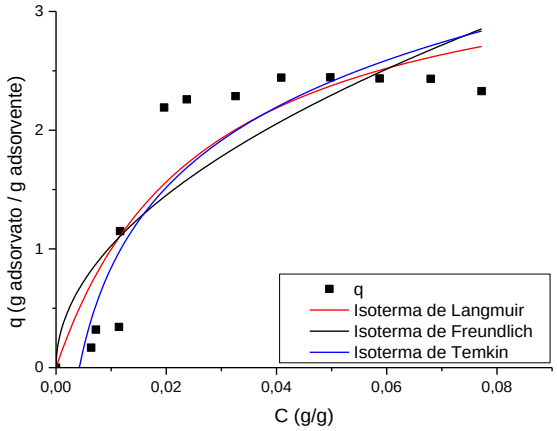


Figura 3. Isoterma de adsorção do petróleo sobre fibra de coco.

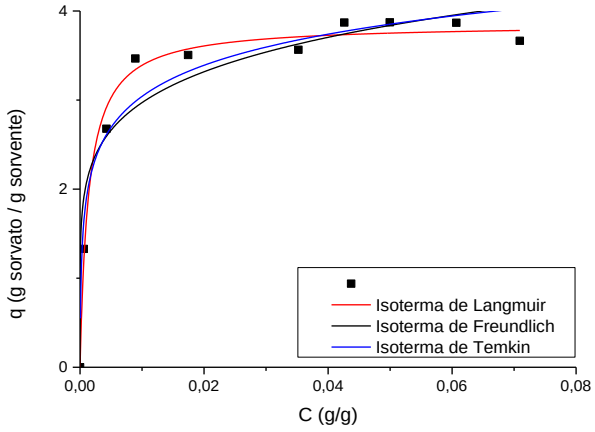


Figura 3. Isoterma de adsorção do petróleo sobre fibra de sisal.

Os parâmetros das isotermas de Langmuir, Freundlich e Temkin foram determinados por

regressão linear dos gráficos e estão listados na Tabela 3.

Tabela 3. Parâmetros dos modelos de isoterma de Langmuir e Freundlich para o petróleo sobre as fibras de coco e sisal.

Fibras	**Langmuir**		
	q_s	**b**	**R**
Coco	3,6313	37,84	0,8188
Sisal	3,8542	731,42	0,9869
	Freundlich		
Fibras	**b**	**n**	**R**
Coco	10,2796	1,9984	0,7399
Sisal	6,1809	6,2874	0,9354
	Temkin		
Fibras	**Bt**	**Kt**	**R**
Coco	2582,565	236,9825	0,8429
Sisal	5001,751	41936,4	0,96211

A comparação dos coeficientes de correlação (R) indicados na Tabela 3 foi usada na avaliação do modelo que melhor representa o processo de adsorção dos sistemas petróleo/água – sisal e petróleo/água – coco. Os dados experimentais das isotermas se ajustaram melhor ao modelo de Langmuir, tanto para as fibras de coco como para as fibras de sisal. Comparando os três modelos de isoterma de adsorção, podemos observar, pela análise dos coeficientes de correlação, que os mesmos se ajustaram melhor para a fibra de sisal quando comparados com a fibra de coco.

A capacidade máxima de adsorção (q) do petróleo, segundo o modelo de Langmuir, foi 6% maior sobre a fibra de sisal do que sobre fibra de coco, não sendo uma diferença muito significativa. Esse resultado de melhor desempenho da fibra de sisal já era esperado, devido a composição lignocelulósica das fibras, na qual, a fibra de sisal possui em sua composição 9,4% a mais de lignina e celulose quando comparada a fibra de coco, como já citado.

4. CONCLUSÕES

As fibras de coco e sisal mostraram-se eficientes como materiais adsorventes de baixo custo na remoção do petróleo em solução aquosa. Tanto para a fibra de coco quanto para a fibra de sisal, a isoterma de adsorção que melhor se ajustou foi a do modelo de Langmuir.

Os três modelos de isoterma de adsorção se ajustaram melhor para a fibra de sisal do que a fibra de coco.

A capacidade de adsorção máxima da fibra de sisal foi 6,4% maior que a fibra de coco, considerando o modelo de Langmuir, o que se deve provavelmente pela diferença de composição lignocelulósica das fibras, onde a fibra de sisal possui 9,4% a mais de lignina e celulose, em comparação com a fibra de coco, o que a torna mais oleofílica.

5. REFERÊNCIAS

Adebajo, M.O., Frost, R.L., Kloprogge, J.T., Carmody, O., Kokot, S., 2003. Porous materials for oil spill cleanup: A review of synthesis and absorbing properties. J. *Porous Mater*. 10, 159–170.

Bara, R. P. *Aplicação de materiais sorventes alternativos para a limpeza de águas contaminadas por óleos*. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2011.

Blasi, C. D.; Signorelli, G.; Russo, C. D.; Rea, G. Product Distribution from Pyrolysis of Wood and Agricultural Residues. *Ind. Eng. Chem*. Res., 38 (1999), 2216-2224.

Branca, C.; DI Blasi, C. D. Kinetics of the isothermal degradation of wood in the temperature range 528-708 K. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, New York, 67 (2003), 207-219.

Benini, K. C. C. C. *Desenvolvimento e caracterização de compósitos poliméricos reforçados com fibras lignocelulósicas: hips/fibra de casca do coco verde e bagaço de cana de açúcar*. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, 2011.

Costa, D.M.B. *A valoração econômica como ferramenta para compensação de derramamentos de petróleo*. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-graduação em Planejamento Energético, COPPE Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2012.

Deschamps, G., Caruel, H., Borredon, M.-E., Bonnin, C., Vignoles, C., 2003. Oil removal from water by sorption on hydrophobic cotton fibers. 1. Study of sorption properties and comparison with other cotton fiber-based sorbents. *Environ. Sci. Technol*. 37, 1013–1015

Giles, C. H., Smith, D.; Huitson, A., 1974. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical. *Journal of Colloid and Interface Science*. 47, 755-765.

Jesus, R. S.; Souza, T. R.; Bitencourt, T. S.; Moraes, J. S.; Vieira, M. R.; José, N. M.; Vidal, R. R. L. Utilização da quitosana e biomassas como adorventes na remoçâo do óleo emulsionado: cinética de adsorção. *2º Encontro Nordeste de Ciência e Tecnologia de Polímeros*, 2014.

Langmuir, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, *J. Am. Chem. Soc*. 40 (1918) 1361–1403.

Piccin, J. S.; Dotto, G. L.; Pinto, L. A. A. Adsorption isotherms and thermochemical data of FD&C red n^0 40 binding by chitosan. *Brazilian Journal of Chemical Engeneering*, v. 28, n^0 2, p. 295-304, 2011.

Ribeiro, T., Smith, R., Rubio, J., 2000. Sorption of oils by the nonliving biomass of a salvinia sp. *Environ. Sci. Technol*. 34, 5201– 5205.

Salman, A. K. D.; Ferreira, A. C. D.; Soares, J. P. G.; Souza, J. P. *Metodologias para avaliação de alimentos para ruminantes domésticos*. Embrapa, 1ª ed. Porto Velho, 2010.

Santos, E. G.; Alsina, O. L. S.; Silva, F. L. H. Desempenho de biomassas na adsorção de hidrocarbonetos leves em efluentes aquosos. *Química Nova*, 30, (2007), n.2, 327-331.

Santos, A. P.; Câmara, C. D.; Costa, F.; Silva, A. C. M.; Mattedi. S. Estudo da cinética de adsorção de petróleo utilizando fibras de coco e sisal. *VIII Congresso Brasileiro de Termodinâmica Aplicada*, (2015).

Silva, R., Haraguchi, S. K., Muniz, E. C., Rubira, A. F. Aplicações de fibras lignocelulósicas na química de polímeros e em compósitos. *Química Nova* 32 (2009), No. 3, p. 661-671.

Sivasangar, S., Taufiq-Yap, Y. H., Zainal, Z., Kitagawa, K. Thermal behavior of lignocellulosic materials under aerobic/anaerobic environments. *International Journal of Hydrogen Energy 38* (2013), p. 16011-16019.

Sydenstriker, T. H. D.; Mochnacz, S.; Amico, S. C. Pull -out and the evaluations in sisal -reinforced polyester biocomposites. *Polymer Testing Elsevier*, v. 22 (2003), 375-380.

Taherzadeh, M. J.; Karimi, K. Acid-based hydrolysis processes for ethanol from lignocellulosic materials: a review. *Bioresource*, 2 (2007), 472-499.

Temkin M. J., Pyzhev, V. "Recent Modifications to Langmuir Isotherms," *Acta Physical Chemistry*, Vol. 12, 1940, pp. 217-222.

Wei, Q.F., Mather, R.R., Fotheringham, A.F., Yang, R.D., 2003. Evaluation of nonwoven polypropylene oil sorbents in marine oilspill recovery. *Marine Pollut. Bul*l. 46, 780–783.

Yang, H.; Yan, R; Chen, H.; Zheng, C; Lee, D. H. Characteristics of Hemicellulose, Cellulose and Lignin. *Energy & Fuels*, 80 (2007), 1781-1788.

6. AGRADECIMENTOS

À FAPESB - Fundação de Amparo à Pesquisa no Estado da Bahia - Secretaria de Ciência, Tecnologia e Inovação (SECTI) e CNPQ – Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, pelo apoio financeiro (Projeto DTE0051/2011). À Petrobras (UO-SEAL), pelo petróleo doado ao projeto. Ao LAPEG –

Laboratório de Petróleo e Gás, pelas análises de propriedades físicas do petróleo, ao GECIM– Grupo de Energia e Ciência dos Materiais do Instituto de Química, pelas análises termogravimétricas das fibras e ao LANA – Laboratório de Nutrição Animal pela análise de composição química das fibras, todos da Universidade Federal da Bahia (UFBA). A Fibraztech e a APAEB pelo fornecimento das fibras.

ADSORÇÃO DO CORANTE REATIVO AZUL BF-5G EM CARVÃO ATIVADO UTILIZANDO COLUNAS DE LEITO FIXO

I. C. Ostroski; N. H. de Melo; E. M. Silva Neto; L. B. Moreira; P. R. Martins

Instituto de Química – Universidade Federal de Goiás,
Avenida Esperança, s/n – CEP: 74690-900 – Goiânia – GO – Brasil
Telefone: 62 3521 1000 Email: Indianara_ostroski@ufg.br

RESUMO: O objetivo deste trabalho foi estudar o equilíbrio de adsorção do corante reativo azul BF-5G usando carvão ativado de osso bovino. Testes dinâmicos foram realizados com o fluxo ascendente em coluna de leito fixo, a 30°C e diâmetro médio de partícula de 0,0765mm. Inicialmente, a vazão ótima de trabalho foi determinada, sendo de 2 mL min^{-1}. As isotermas dinâmicas foram obtidas pelo balanço de massa nas curvas de ruptura, e foram ajustadas aos modelos de Langmuir e Freundlich. O carvão se mostrou um bom adsorvente neste sistema de estudo, pois foi obtido valores satisfatórios de capacidade de remoção do corante.

PALAVRAS-CHAVE: dados de equilíbrio; carvão ativado de osso de boi; leito fixo.

ABSTRACT: The aim of this work was to study the adsorption equilibrium of blue reactive dye BF-5G using bovine bone char. Dynamic tests were performed with upstream flow fixed bed column, at 30ºC and average particle diameter of 0.0765 mm. Initially, the optimal operating flow rate was determined, which was 2 mL min^{-1}. The dynamic isotherms, obtained by mass balance in the breakthrough curves, were fitted to the Langmuir and Freundlich models. The bone char showed a good adsorbent in this study system, becouse of its satisfactory values in the dye removal capacity.

KEYWORDS: equilibrium data; activated bovine bone char; fixed bed.

1. INTRODUÇÃO

A poluição de corantes têxteis merece específica atenção devido aos seus efeitos sobre o meio ambiente e a saúde humana. Aproximadamente 12% dos corantes sintéticos são perdidos durante o processamento e pelo menos 20% dos corantes utilizados nas indústrias têxteis penetram no ambiente através dos efluentes industriais, podendo chegar até a 50% (Saquib e Muneer, 2002).

Essa poluição dos corpos d'água por corantes afeta os ciclos biológicos, inclusive os processos fotossintéticos. Além do elevado potencial de impacto ambiental, os riscos à saúde humana variam em função da forma e do tempo de exposição ao corante, podendo causar dermatites e problemas respiratórios e, em casos de intoxicação crônica, podem ter efeitos carcinogênicos e mutanogênicos (Silva Filho *et al*., 2008).

Processos físico-químicos são utilizados como via de remoção de corantes e de outros compostos químicos existentes no efluente, sendo eles a oxidação química com cloro, peróxido de hidrogênio ou ozônio, e processos de coagulação, floculação, precipitação, filtração por membranas, troca iônica e adsorção.

A adsorção com carvões ativados se destaca por sua versatilidade e alta eficiência, e encontra grande aplicação industrial, pois associa baixo custo e elevadas taxas de remoção, mesmo em efluentes muito diluídos. Além disso, em alguns casos possibilita a recuperação do corante sem perda de

sua identidade química por ser um método não destrutivo (Soares *et al*., 2001).

Muitos materiais utilizados como matéria prima de carvões ativados são obtidos de rejeitos industriais, como é o caso do carvão de osso bovino, tradicionalmente utilizado na remoção de cor na indústria do açúcar. Outra aplicação bastante conhecida envolve a remoção de flúor, além de radioisótopos (Choy e McKay, 2005).

O processo de adsorção pode ocorrer em batelada ou em sistemas como os leitos fixos e fluidizados. A maioria dos processos de adsorção são realizados em leito fixo devido ao melhor comportamento fluidodinâmico e a maior estabilidade de tempo de residência, parâmetro importante em tais processos.

Assim, a utilização de sólidos adsorventes de maneira industrial pode ser feita através da implantação, ao final da precipitação, de leitos fixos pelos quais percole o sobrenadante. O projeto de colunas deste tipo envolve o conhecimento de vários parâmetros, sem os quais a remoção pode se tornar ineficiente, mesmo que os processos de adsorção sejam favoráveis. O entendimento do mecanismo de adsorção, da influência dos efeitos difusionais dos compostos presentes em efluente natural (sobrenadante) e de dados de equilíbrio representativos pode levar a uma boa modelagem do sistema, permitindo assim, em uma próxima etapa, a melhoria do tratamento terciário industrial.

Neste contexto, o presente trabalho visa o estudo do mecanismo de adsorção do corante comercial reativo Azul 5G em carvão ativado de osso de boi, utilizando colunas de leito fixo.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Adsorvente e Adsorvato

Para a realização dos experimentos utilizou-se efluente sintético feito com o corante reativo Azul BF-5G, o qual é produzido pela Texpal Indústria Química S/A. O corante foi utilizado sem tratamento prévio e as soluções foram feitas utilizando-se água destilada. Para a determinação da concentração de corante nas amostras foi utilizado um espectrofotômetro e comprimento de onda igual a 600nm.

O adsorvente utilizado nos ensaios para a remoção do corante foi o carvão ativado de osso de boi, considerado como resíduo, uma vez que não atende às especificações para fins de clarificação de xarope de açúcar, pois seu diâmetro é menor do que o exigido. O carvão utilizado foi doado pela Bonechar Carvão do Brasil Ltda.

A determinação do diâmetro de partícula médio do adsorvente foi feita por peneiramento. Neste trabalho utilizou-se o diâmetro de partícula igual a de 0,0765mm.

2.2. Preparação e operação da coluna de leito fixo

Para os ensaios em coluna com leito fixo, utilizou-se um módulo que consiste em dois reservatórios para soluções de corante (alimentação) e um para água destilada, usada na lavagem do leito e das mangueiras, e no ajuste de vazão. Há também duas bombas peristálticas (Cole-Parmer) que alimentam os leitos cujo diâmetro interno é de 0,9 cm, além de um banho termostático (Solab) que alimenta as camisas das colunas, mantendo a temperatura constante. O esquema da unidade de adsorção é mostrada na Figura 1.

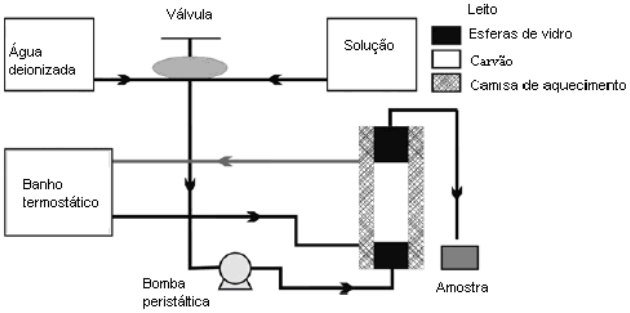


Figura 1. Unidade Experimental.

Montou-se o leito de forma que um terço da coluna fosse preenchida com esferas de vidro de diâmetro aproximado de 3,94 nm. Isto é feito para sustento do leito e para criar uma zona de normalização do fluxo em sua entrada. Logo após, colocou-se um pequeno pedaço de algodão em cima das esferas, com o objetivo de impedir que o carvão penetrasse entre elas. Adicionou-se 1 g de carvão por cima do algodão, o qual foi coberto com outro pedaço de algodão, e completou-se a coluna com esferas de vidro. A altura do carvão na coluna foi de 2,5 cm e a temperatura do banho foi ajustada em 30ºC.

2.3. Estudo da vazão ótima de operação

Para esta etapa ajustou-se a vazão em 2, 4, 6, 8, 10 e 12 mL min^{-1} em fluxo ascendente com concentração da solução de corante igual a 55 mg L^{-1}. O objetivo deste estudo foi avaliar o efeito da vazão nas curvas de ruptura do corante em solução.

Para a determinação da melhor vazão de trabalho, foram calculados os parâmetros de transferência de massa, a partir das curvas de ruptura (Geankoplis, 1993). O cálculo da ZTM necessita dos tempos útil (t_u) e de saturação (t_t) do leito. O tempo útil é obtido com o cálculo até o ponto de ruptura de coordenada (C_b, t_b) em que C_b é a concentração da solução no tempo de ruptura t_b. Geralmente, o ponto de ruptura é considerado com 5% da concentração inicial do soluto ($C_b = 0{,}05C_0$) (McCabe *et al*., 2001). O tempo de saturação é dado pela Equação 1, em que C_{out} é a concentração de saída e C_0 é a concentração de alimentação:

$$t_u = \int_0^{t_b} \left(1 - \frac{C_{out}}{C_0}\right) dt \qquad (1)$$

Neste trabalho, o tempo de saturação considera os limites de integração de zero ao tempo final do ensaio. Este é dado pela Equação 2:

$$t_t = \int_0^{\infty} \left(1 - \frac{C_{out}}{C_0}\right) dt \qquad (2)$$

Com o parâmetro τ representa a fração do comprimento útil do leito até o ponto de ruptura. Este é dado por $\tau = t_u/t_t$ e a partir dele é se obtém a quantitativamente o comprimento da ZTM. Dado pela Equação 3 (Geankoplis, 1993).

$$ZTM = (1 - \tau) H_t \qquad (3)$$

Outro parâmetro pertinente a ser analisado é o tempo de resistência médio ($\bar{t}$), :

$$\bar{t} = \int_0^{\infty} t E(t) dt \qquad (4)$$

Em que $E(t)$ é a distribuição do tempo de resistência do fluido, que é calculado pela derivação da curva de ruptura do processo de adsorção dada por $F(t)$ nas Equações 5 e 6:

$$E = \frac{dF}{dt} \qquad (5)$$

$$F = \frac{C_{out}}{C_0} \qquad (6)$$

A relação entre a condição operacional ideal e a condição real é dada pela razão operacional (R_0). Valores mais próximos de zero indicam que a condição operacional se encontra mais próxima da ideal. Esta análise fornece as condições mínimas de resistências difusionais. A razão operacional é dada pela Equação 7 como mostrada em Pereira et al. (2006):

$$R_0 = \left| \frac{\bar{t} - t_u}{t_u} \right| \qquad (7)$$

Completando esta etapa dos estudos, também analisou-se a capacidade dinâmica da coluna, que é a quantidade de corante retida no leito até o ponto de ruptura. A Equação 8 fornece este parâmetro (Gazola, 2006):

$$U_i^{tb} = \frac{C_0 \cdot \dot{Q}}{1000 \cdot m_s} \cdot t_u \qquad (8)$$

2.4. Isoterma de adsorção

Após a análise da vazão ótima de trabalho, utilizou-a para a construção da isoterma de adsorção. Para este estudo, variou-se a concentração de alimentação de 10 mg L^{-1} à 180 mg L^{-1}, e a temperatura foi fixada a 30ºC. Para descrever os dados de equilíbrio do sistema foram utilizados os modelos de Langmuir e Freundlich.

O cálculo da capacidade de adsorção em leito fixo pode ser calculado a partir da curva de ruptura, considerando a saturação do leito, com um balanço de massa e monitorando a concentração de saída em função do tempo. A Equação 9 fornece a capacidade de adsorção (q_{eq}) em que C_0 é a concentração de

alimentação, C_{out} é a concentração na saída da coluna, Q é a vazão de operação e m_s é a massa de adsorvente.

$$q_{eq} = \frac{C_0 Q}{1000 m_s} \int_0^t \left(1 - C_{out} / C_0\right) dt \qquad (9)$$

Com este dado é possível obter a isoterma dinâmica e os dados de equilíbrio são considerados como a concentração de alimentação (C_0) e a capacidade de adsorção (q_{eq}). O modelo da isoterma de Langmuir é representado pela Equação 10, em que b e q_m são as constantes relacionadas respectivamente com a energia livre de adsorção e a máxima adsorção possível. C_{eq} é a concentração no fluido:

$$q_{eq} = \frac{q_m b C_{eq}}{1 + b C_{eq}} \qquad (10)$$

A equação pode ser expressa na forma linear:

$$\frac{C_{eq}}{q_{eq}} = \frac{1}{b q_{max}} + \frac{C_{eq}}{q_{max}} \qquad (11)$$

O modelo da isoterma de Freundlich é descrito pela Equação 12, em que a e n são as constantes e se relacionam com a distribuição dos sítios ativos e a capacidade de adsorção do adsorvente.

$$q_{eq} = a (C_{eq})^{1/n} \qquad (12)$$

Ou na forma linear:

$$\log q_{eq} = \log a + (1/n) \log C_{eq} \qquad (13)$$

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Estudo do efeito da vazão volumétrica

As curvas de ruptura obtidas com a variação de vazão são apresentadas na Figura 2. A saturação para vazão de 2, 4, 6, 8, 10 e 12 mL min^{-1} ocorreu em 740, 470, 390, 210, 105 e 50 minutos, respectivamente. Desta forma, o aumento da vazão de alimentação levou a uma saturação mais rápida do adsorvente.

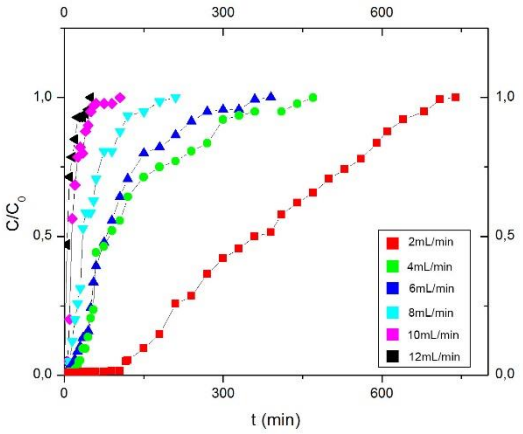


Figura 2. Curvas de ruptura para diferentes vazões

De acordo com Geankoplis (1993), quanto mais vertical a curva de ruptura, menores são as resistências difusionais e mais eficiente o processo de adsorção. Na Figura 2 observa-se que para vazões maiores, as inclinações estão mais verticais, porém para estas vazões não houve uma retenção significativa do adsorvato.

Na Tabela 1 são apresentados os valores calculados do comprimento da *ZTM*, da quantidade de corante retida até o ponto de ruptura (U_i^{tb}), a porcentagem do leito ocupado (*ZTM*/H_t), e a razão operacional, R_0.

Observa-se na Tabela 1 que a *ZTM* não ocupa a totalidade do leito de carvão em nenhuma das vazões estudadas. A maior razão *ZTM*/H_t foi obtida na vazão de 12 mL min^{-1}, 95,2%. Na vazão de 2 mL min^{-1} observa-se o menor comprimento de *ZTM*, indicando uma razão de 69,6%.

De acordo com Vijayaraghavan *et al.* (2005), o aumento da vazão resulta em redução da resistência à transferência de massa. A partir de um determinado ponto este efeito não é significativo e, portanto, existe uma vazão ótima de trabalho que pode ser determinada. Assim, o aumento da vazão propicia a diminuição do comprimento de *ZTM* até a vazão ótima e a partir daí, o comprimento da *ZTM* volta a aumentar. Acredita-se que, nestas condições,

as resistências difusionais não são inversamente proporcionais ao aumento da vazão.

Tabela 1. Parâmetros determinados a partir dos experimentos a diferentes vazões.

Vazão mL.min^{-1}	*ZTM* cm	Leito ocupado %	U_{tb} mg g^{-1}	R_0
2	1,74	69,6	12,98	2,34
4	1,97	78,8	6,24	4,06
6	1,10	84,0	5,71	5,33
8	2,00	80,0	4,70	4,30
10	1,77	70,8	3,40	2,47
12	2,38	95,2	0,31	3,44

Segundo Kumar *et al*. (2005), a capacidade de retenção até o ponto de ruptura pode diminuir com o aumento da vazão. Para vazões menores, a quantidade retida é maior, pois diminui-se a zona de transferência de massa (*ZTM*). Isto pode ser explicado pois, com o aumento da vazão, diminui-se o tempo de contato entre as moléculas de corante e os sítios de adsorção do carvão, o que diminui o tempo necessário para ocorrer a difusão.

Para a vazão de 2 mL min^{-1}, tem-se o maior valor de U_i^{tb}, o que indica uma alta taxa de retenção de corante nesta vazão. À medida que se aumenta a vazão, há decréscimo desse parâmetro. Tal fato mostra que o corante necessita de um tempo de contato relativamente grande para vencer os problemas estéricos decorrentes da difusão em adsoventes mesoporosos. Além disso, valores de R_0 para a menor vazão indicam uma condição ideal de trabalho, ou seja, de mínima resistência difusional (Netpradit *et al.*, 2004). Assim, a vazão ótima de trabalho, isto é, a que minimiza os efeitos difusionais do leito foi a vazão de 2 mL min^{-1}.

3.2. Isoterma de adsorção

Com a vazão ótima fixada em 2mL min^{-1}, e variando-se as concentrações, obteve-se curvas de ruptura em 30 ºC. Os resultados mostraram que o aumento da concentração proporciona uma diminuição no tempo de saturação do leito. Este fenômeno é comum para leitos fixos, uma vez que já foi observado para diferentes adsorventes e adsorvatos (Othman *et al*., 2000, Purkait *et al*., 2005).

Na Figura 3 são mostradas as isotermas que foram ajustadas aos modelos lineares de Langmuir e Freundlich. E na Tabela 2 são apresentados os parâmetros dos dois modelos.

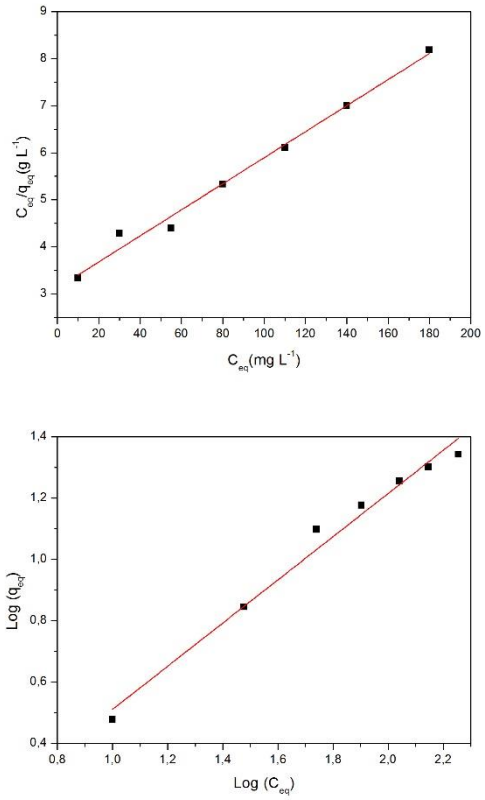


Figura 3. Isotermas de adsorção do corante Azul 5G ajustadas aos modelos: (a) Langmuir, (b) Freundlich.

Observa-se na Tabela 2 que tanto o modelo de Langmuir como de Freundlich representaram satisfatoriamente os dados de equilíbrio, pois ambos apresentaram um alto valor do coeficiente de correlação. No entanto, foi o modelo de Langmuir que apresentou um valor de R^2 um pouco maior. Este modelo assume que a adsorção é um fenômeno químico, ou seja que ocorre a formação de uma única camada de adsorvato sobre o adsorvente.

Pesquisadores (Senthilkumaar *et al.*, 2006, Kavitha e Namasivayam, 2007) apresentaram a quimissorção como o principal mecanismo da retenção de corantes em diferentes tipos de carvão ativado. Estes autores relatam que isto é devido a fortes interações existentes entre as moléculas iônicas dos corantes e os abundantes grupos superficiais presentes nos carvões.

Tabela 2. Parâmetros das isotermas de adsorção

Modelo de Langmuir		
$q_{\max}\ (mg \cdot g^{-1})$	$b\ (L \cdot mg^{-1})$	R^2
37,04	0,0087	0,9871
Modelo de Freundlich		
$a\ (mg \cdot g^{-1})$	*1/n*	R^2
0,827	0,701	0,9622

Nota-se também na Tabela 2, que a constante de Freundlich (1/n) é menor do que 1, o que indica um processo favorável (Chandra *et al*., 2010). Outro parâmetro importante, é o valor de $q_{\max}$ no modelo de Langmuir, que é a constante que representa a máxima adsorção possível do adsorvato e é muito usado para comparar a eficiência entre diferentes adsorventes. Por exemplo, para o mesmo corante, Jesus *et al.* (2011) conseguiram um valor de $q_{\max}$ de 43,38 mg g^{-1}, utilizando bagaço de laranja seco como biossorvente. Já os pesquisadores Lambrech *et al.* (2007) obtiveram um valore de 1,23 mg g^{-1} utilizando resíduo de óleo de xisto pirolisado. Observa-se assim que o valor de 37,04 mg g^{-1}, obtido neste trabalho representa uma adsorção favorável do corante. Os bons resultados obtidos com o carvão ativado de osso podem ser justificados a grande área superficial, presença de grupos básicos e tamanho dos poros.

4. CONCLUSÕES

Neste trabalho foi investigada a remoção do Corante Reativo Azul BF-5G em carvão ativado de osso de boi em sistema contínuo. As curvas de ruptura nas diferentes vazões estudadas permitiram a escolha de uma vazão ótima de operação, de 2 mL min^{-1}, sendo esta a que minimiza as resistências difusionais no leito. O corante apresentou grande afinidade com o carvão, em que obteve-se um valore de $q_{\max}$ de 37,04 mg g^{-1} de quantidade de corante adsorvido por massa de carvão.

Assim, o carvão residual de osso de boi se mostrou um bom adsorvente neste sistema de estudo, obtendo-se valores satisfatórios de capacidade de remoção, podendo assim ser usado como processo alternativo para a remoção do corante em questão.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

CHANDRA, V.; PARK, J.; CHUN,P.; LEE, J. W.; HWANG, I. C.; KIM, K. S. *ACS Nano* v.4, p. 3979–3986, 2010.

CHOY, K.K.H.; McKAY, G. *Chemosphere* v. 60, p. 1141–1150, 2005.

GAZOLA F. C.; PEREIRA, M.R.; BARROS, M.A.S.D.; SILVA, E.A.; ARROYO, P.A. *Chem. Eng. J.* v. 117, p. 253-261, 2006.

GEANKOPLIS, C. J. *Transport process and unit operations.* PTR Prentice Hall, 4 ed, USA, 2003.

JESUS, A.M.D.; ROMAO, L.P.C.; ARAUJO, B.R.; COSTA, A.S.; MARQUES, J.J. *Desalination*, v. 274, p. 13–21, 2011.

KAVITHA, D. e NAMASIVAYAM, C. *Bioresource Technol.*, v. 98, 1, p. 14-21. 2007.

KUMAR, B.G.P.; MIRANDA, L.R., VELAN, M. *J. Hazard. Mater.* v. 126, p. 63-70. 2005.

LAMBRECHT, R.; BARROS, M.A.S.D.; COSSICH, E.S.; SILVA, E.A., MATTA, G.K.L.; STACHIW, R. *Adsorpt. Sci. Technol*. v.25, p. 741–749, 2007.

McCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOT, P. *Unit Operations of Chemical Enginnering*, McGraw Hill International Ed., 6 ed., 2001.

NETPRADIT, S.; THIRA VETY AN, P.; TOWPRA YOON, S. *Water Res.* v. 38, p. 71-78. 2004.

OTHMAN, M. Z.; RODDICK, F. A.; SNOW, R. *Water Res.* v. 35, 12, p. 2943-2949. 2000.

PEREIRA, M. R.; ARROYO, P. A.; BARROS, M. A. S. D.; SANCHES, V. M.; SILVA, E. A.; FONSECA, M. I.; LOVERA, R. G. *Adsorption*, v. 12, p. 155-162, 2006.

SAQUIB, M.; MUNEER, M.; *Dyes Pigm.* v. 53, p. 237- 240, 2002.

PURKAIT, M. K., DASGUPTA, S., DE, S. *J. Enviromen. Manage.* v. 76, p. 135- 142, 2005.

SENTHILKUMAAR, S., KALAAMANI, P., PORKODI, K. et al. *Bioresource Technol.* v. 97, p. 1618-1625, 2006.

SILVA FILHO, E. B.; MOTTA SOBRINHO, M. A.; BRANDER JUNIOR, W.; OLIVEIRA, E. H. C.; ALVES, M. C. M. *Quím. Nova*, v. 31, p. 985-989, 2008.

SOARES, J. L.; MOREIRA, R. F. P. M.; JOSÉ, H. J. ; RODRIGUES, A. E. *Braz. J. Chem. Eng.*, v. 18, n.03, p. 327-336, 2001.

VIJAYARAGHAVAN, K., JEGAN, J., PALANIVELEU, K., VELAN, M. *Chemosphere*, v. 60, p.419-426, 2005.

REMOÇÃO DE Cu(II) POR ADSORÇÃO EMPREGANDO CASCA DE COCO MODIFICADA COM FORMALDEÍDO POLIMERIZADO.

J. E. Silva[1]; A. S. Ferreira[1]; F. I. L. Rodrigues[1]; S. N. Pacífico[1]; L. F. Santiago[1]; R. F. Nascimento[2]; V. O. Sousa Neto[1].

1- Departamento de Química – Centro de Educação Ciência e Tecnologia da Região dos Inhamuns CECITEC– Universidade Estadual do Ceará,
Rua Solon Medeiros, S/N - BR 020 Tauá - CE - Cep: 63.660-000 – Fax: (88) 3437 1772 –
Email: jose.eduardo@aluno.uece.br, vicente.neto@uece.br
2- Universidade Federal do Ceará, Departamento de Química Analítica e Físico Química Campus do Pici, Centro de 15 Ciências, Bloco 940-CEP: 60451-970, Fortaleza, Ceará;

RESUMO: As cascas de coco são resíduos oriundos da agricultura com grande potencial de reaproveitamento e de grande disponibilidade Este trabalho se propõe a fazer um estudo de mecanismo de transferência de massa e de coluna de adsorção em leito fixo, utilizando a casca de coco tratada com solução de formaldeído polimerizado (CCFP). O estudo de mecanismo do adsorbente C mostrou que o processo de adsorção de Cu(II) envolve uma difusão intrafilme e que os dados adequaram-se bem ao modelo de Weber- Morris e Boyd. Os modelos aplicados para o estudo de coluna foram de Thomas e Yoon-Nelson, aplicando o método não linear a partir da função erro χ^2. Em que a constante de Thomas foi $6{,}0x10^{-4}$ L.mg.min^{-1} para as concentração de 500 mg.L^{-1}, com uma valor de χ^2 igual a 0,13 para o modelo de Thomas e 0,14 para o modelo de Yoon-Nelson.

PALAVRAS CHAVE: Cobre, bioadsorbente, mecanismo

ABSTRACT: The coconut shells are residues from agriculture with high potential for reuse and high availability This paper aims to make a mass transfer mechanism of study and adsorption column in fixed bed, using coconut shell treated with polymerized formaldehyde solution (CCFP). The adsorbent mechanism C study showed that the Cu adsorption process (II) involves a intrafilme broadcast and the data-model have adapted well to the Weber-Morris and Boyd. The models applied to the column study were Thomas and Yoon-Nelson, applying the non-linear method from the function error χ^2. In the Thomas constant was $6{,}0x10^{-4}$ L.mg.h^{-1} for concentration of 500 mg.L^{-1}, χ^2 was 0.13 for the model Thomas and 0.14 for the model Yoon-Nelson.

KEYWORDS: copper, bioadsorbent, mechanism

1. INTRODUÇÃO

Os metais pesados são conhecidos por serem altamente tóxicos em baixíssimas concentrações na água. Sendo assim, numerosos estudos tem sido dedicados à sua remoção em limites aceitáveis do ponto de vista ambiental (SOUSA NETO 2012).

A adsorção é uma operação de transferência de massa do tipo sólido fluido na qual se explora a habilidade de certos sólidos em concentrar na sua superfície determinadas substâncias existentes em soluções líquidas ou gasosas, o que permite separá-las dos demais Componentes dessas soluções (SCHNEIDER, 2008). Denomina-se adsorbente a espécie que s adsorve à superfície sólida e o sólido com essa propriedade é chamado adsorbente.

Modelos de difusão são utilizados para examinar o mecanismo controlador do processo de adsorção, tais como, reação química, controle da difusão e transferência de

massa. Contudo, os modelos empregados com maior frequência são os de Weber-Morris e o Modelo de Boyd (VIEIRA, 2009).

Weber-Morris (1963) constatou que, em muitos casos de adsorção, o adsorbato varia quase proporcionalmente com o $t^{1/2}$ do que com o tempo de contato t (ALKAN *et al*, 2007.), conforme a equação 1.

$$\mathbf{q_t = k_{di} t^{1/2} + C} \qquad (01)$$

onde

qt é a quantidade do adsorbato adsorvido (mg g^{-1}), t (min) é o tempo de agitação e C (mg g^{-1}) é uma constante relacionada com a resistência à difusão.

Aplicando-se uma regressão linear o valor de k_{di} (mg. $g.^{-1}min^{-0,5}$) pode ser obtido da inclinação da reta e o valor de C pode ser adquirido a partir do coeficiente linear da equação da reta q_t versus $t^{0,5}$. O modelo de Webber-Morris sugere que se o primeiro segmento de reta (estágios iniciais de adsorção) possuir coeficiente linear igual a zero (C=0), ou seja, o segmento de reta cortar a origem, então a difusão intraporo controla o processo de adsorção. Entretanto se o coeficiente linear for diferente de zero (C≠0) então o processo que controla a adsorção pode ser uma difusão intrafilme, cuja espessura é atribuída ao coeficiente linear (C) em mg.g^{-1}(SOUSA NETO, 2012). Há estudos que mostraram que o gráfico pode apresentar uma multilinearidade, a qual caracteriza os diferentes estágios na adsorção: transferência de massa externa seguida por difusão intraporo no macro, meso e microporo (CARVALHO *et al*., 2010).

Uma vez determinado a constante de difusão k_{di} é possível determinar o coeficiente de difusão **D** ($cm^2.min^{-1}$) através da seguinte equação 2.

$$k_{di} = \left(\frac{3q_e}{d}\right)\sqrt{\frac{D}{\pi}} \qquad (02)$$

Onde:

K_{di}- taxa de Difusão

q_e- Capacidade de adsorção no equilíbrio

Para se determinar se o processo de adsorção ocorre através de difusão intrafilme ou um mecanismo intraporo (intrapartícula) os dados cinéticos foram investigados pelo modelo de Boyd (BOYD *et al*, 1947 **a** e **b**). Uma difusão intrafilme é determinada pela espessura do filme (filme formado pelo solvente que envolve o adsorbente e está relacionado ao valor de C na constante de Webber-Morris). Se a difusão no interior dos poros (ou seja se o filme que recobre o adsorbente não determina limitante do processo de adsorção então o resultado pode ser expresso pela equação 3.

$$F = 1 - \left(\frac{6}{\pi^2}\right)\sum_{n=1}^{\infty}\left(\frac{1}{n^2}\right)\exp\left(-\pi^2 Bt\right), \qquad (03)$$

Onde B é uma constante, F representa a capacidade fracionada que é obtido pela equação 4.

$$F = \frac{qt}{qe} \qquad (04)$$

O valor de Bt é determinado a partir da combinação das equações 5 e 6, desenvolvidas por (REICHENBERG, 1953):

Para F> 0,85 tem-se:

$$Bt = -0{,}4977 - \ln(1 - F) \qquad (05)$$

Para F<0,85 tem:

$$Bt = \left(\sqrt{\pi} - \sqrt{\left(\pi - \left(\frac{\pi^2 F}{3}\right)\right)}\right)^2 \qquad (06)$$

Termo Bt é calculado para cada valor de F, e, em seguida, os valores resultantes de Bt são traçados contra t. Se o gráfico gerar uma reta que atravessa a origem é possível concluir que o processo de difusão intraporo é a etapa limitante do processo de adsorção para a faixa de tempo especificada. A inclinação é igual a constante B (constante de Boyd). O coeficiente de difusão D ($cm^2.min^{-1}$) está relacionado a constante de Boyd, através da equação 7.

$$B = \frac{(\pi^2 D)}{d^2} \qquad (07)$$

Onde:

D - Diametro médio das partículas (cm)

B - constante de Boyd.

No estudo de coluna empregou-se o modelo não linear de Thomas e Yoon-Nelson. O modelo de Thomas Tradicionalmente é utilizado para determinar a capacidade máxima de adsorção de um adsorbente em sistemas contínuos. O modelo de Thomas pode ser expresso pelas equação 8 (AKSU; GÖNEN, 2004).

$$\frac{C_e}{C_o} = \frac{1}{1+e^{\left[\frac{k_{TH} q_o m}{F} - k_{TH} C_o t\right]}} \qquad (08)$$

Onde:

C_e - Concentração do adsorbato no equilíbrio

C_o - Concentração inicial

K_{Th}- Constante de Thomas

Yoon & Nelson (*apud* IPEK *et al.*, 2013) desenvolveram um modelo relativamente simples, abordando o processo de adsorção de gases no que diz respeito ao carvão ativado. Este modelo não só é mais simples do que os outros modelos como também não exige dados detalhados relativos às características do soluto, ao tipo de adsorbente e às propriedades físicas do leito. A equação 9 não linear para este modelo é expressa como:

$$\frac{C_e}{C_o} = \frac{1}{1+\exp[k(\tau - t)]} \qquad (09)$$

Onde:

τ – Tempo de 50% da saturação da coluna

A função estatística Qui-quadrado (χ2), é basicamente, a soma dos quadrados das diferenças entre os dados experimentais e os dados previstos teoricamente dos modelos. Dado pela equação 11.

$$\chi^2 = \sum \frac{(q_{exp} - q_{cal})^2}{q_{cal}} \qquad (10)$$

Onde:

q_{exp} - Capacidade de adsorção experimental

q_{cal} - Capacidade de adsorção teórica

Diante do exposto o objetivo do trabalho é estudar a capacidade de adsorção da casca de coco modificado com formaldeído polimerizado em solução sintética de Cu(II) para remover Cu (II) da água.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Adsorbente (BC)

A casca de coco verde (BC) foi adquirido na EMBRAPA- Agroindústria Tropical, (Fortaleza, Ceará). A casca do coco foi seca a luz solar por 24horas, foi cortada em pequenas frações e trituradas e depois separadas de 60-100 mesh. As frações foram secas a 60ºC em estufa e posteriormente acondicionada em dessecador.

2.2.Reagentes químicos

As soluções e reagentes que foram utilizados para determinação dos íons metálicos eram todos de grau analítico, são

eles: Etilenodiaminotetracético (EDTA), indicador murexida, tampão de amônia usando hidróxido de amônio (NH_4OH) e cloreto de amônio $(NH_4)Cl$, NaOH (hidróxido de sódio) e $CuSO_4$ (sulfato de cobre) 100-400 $mg.l^{-1,}$ tampão acetato, com PH 5,5.

2.3. Modificação com formaldeído polimerizado (CCFP)

A casca de coco não modificado foi tratado com H_2SO_4 e HCHO 37% de acordo com uma adaptação do método de modificação proposta por (NOELINE; ANIRUDHAN; MANOHAR 2005). Em um béquer a mistura foi aquecida a 60ºC por 5h sob agitador magnético Biomixer 78HW-1, com velocidade 150 rpm (rotações por minuto). O CCFP (casca de coco /formaldeído polimerizado) obtido foi filtrado, lavado entre 5 a 8 vezes, em seguida foi secada em estufa a 60ºC por uma noite.

2.4. Estudo de Cinética e Mecanismo

O estudo de mecanismo foi realizado mediante a retirada das amostras do banho de equilíbrio a 25ºC em intervalos de tempo de 2, 4, 6, 8, 10, 15, 20, 30, 40 e 50 minutos sob agitação em agitador orbtal Quimis Q-228-21 com velocidade de 150 rpm (rotações por minuto). A massa do adsorbente empregada foi de 50 mg em frascos cônicos com 25 ml de solução de Cu(II). Após cada tempo, a solução foi filtrada e o metal foi determinado por titulação.

2.5. Estudo de Coluna de leito Fixo

Os experimentos de adsorção em coluna empregou 1,0 grama do adsorbente CCFP. do a altura resultando foi 4 cm em uma coluna de vidro (1,0 cm de diâmetro interno e 50 cm de altura). Sendo utilizada uma solução sintética de 500 $mg.L^{-1}$ de Cu (II), com o auxílio de uma bomba peristáltica em um fluxo volumétrico constante de $4mL.min^{-1}$. As amostras foram coletadas em intervalos de 3 minutos. As concentrações de Cu(II) na amostra foram determinadas usando o método complexiométrico.

2.5. Potencial de carga Zero (PZC)

Um índice conveniente que revela a propensão da superfície se tornar positiva ou negativamente carregada em função do pH, é o valor de pH requerido para que a carga elétrica líquida da superfície seja zero valores de pH inferiores ao (pHPZC) indicam que a carga superficial é positiva e portanto a adsorção de ânions é favorecida. Para valores de pH superiores ao (pHPZC) a carga superficial é negativa e a adsorção de cátions é favorecida (AL-DEGS, 2000; APEEL *et al*, 2003 *apud* SOUSA NETO, 2012).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Influência da Concentração na Adsorção

A Figura 1 mostra a capacidade de adsorção t vs q até atingir o equilíbrio para diferentes concentrações de solução sintética de Cu(II). Na figura 1 é possível perceber que houve um aumento da taxa de adsorção quando a concentração aumentou.

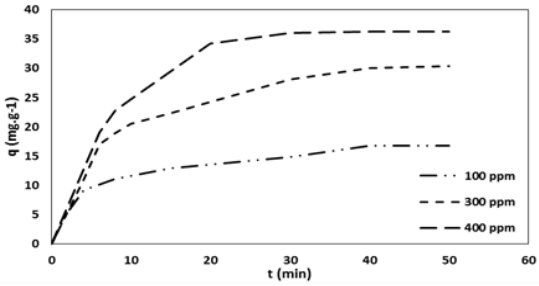


Figura 1. Cinética de adsorção do Cu(II) em soluções sintética (100 mg.L-1, 300 mg.L-1, 400 mg.L-1) sobre o bagaço modificado CCFP. Condições experimentais a pH = 5,5 mantido com

3.2. Aplicação do modelo de difusão sobre o adsorbente CCFP.

A Figura 2 mostra o modelo de difusão proposta por Webber-Morris. Mostra que existe uma boa concordância entres os dados teóricos e experimentais indicando que o modelo descreve bem o mecanismo de adsorção. O equilíbrio foi alcançado quando q(mg.g^{-1}) não sofreu mudanças com o passar do tempo e se observou uma linha horizontal.

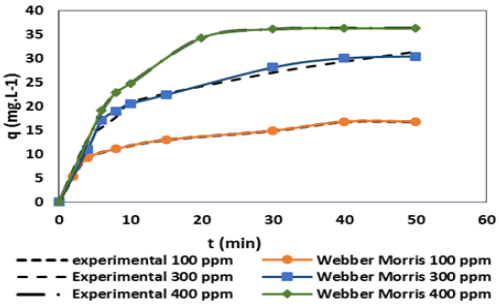


Figura 2. Dados experimentais e teóricos aplicando o modelo de difusão intrafilme de Weber-Morris obtidos no estudo de adsorção do Cu(II) em soluções sintética100 mg.L^{-1}, 300 mg.L^{-1} e 400 mg.L^{-1}) sobre a casca modificado CCFP. Condições experimentais: pH=6,5. Agitação 150 rpm

A Figura 3 mostra as etapas envolvidas na adsorção de Cu(II), sobre a superfície do adsorbente CCFP. Verifica-se que para o intervalo de tempo de 2 - 15 minutos predominou a difusão intrafilme, com coeficiente linear C igual 1,61 mg.g^{-1} diferente de zero (C≠0), com o Kdi igual a 5,71 mg.g^{-1}.t $^{-1//2}$. Porém com um valor de C pequeno o que causa dúvida relacionado a tempo menor que 2 min.

Na etapa II observa-se que houve uma redução na constante de difusão cujo valor encontrado foi de k $_{di(II)}$ = 2,72 mg.g^{-1}.t $^{1/2}$ e que a espessura do filme foi de 12,12 mg.g^{-1}. Este efeito indica a diminuição da difusão até alcançar o equilíbrio (etapa II).

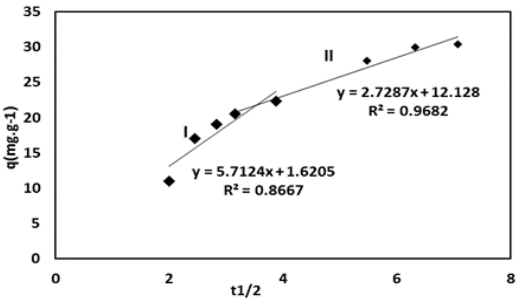


Figura 3. Mecanismo de difusão de Weber-Morris aplicado a adsorção do Cu(II) em solução sintética (300 mg.L-1) sobre o bagaço modificado CCFP. Condições experimentais: pH= 5,5; Agitação 150rpm

Os parâmetros relacionados a taxa de difusão kdi e coeficiente e de difusão D do modelo de Weber- Morris foram determinados empregando-se as equações 1 e 2 respectivamente. Esse modelo foi usado em todas as concentrações estudadas. Os dados estão resumidos nas tabelas 1, 2 e 3.

O modelo de Boyd foi aplicado às concentrações de 100 e 300 e 400 mg.L^{-1}. Os resultados mostram que a taxa de difusão (Kdi) e coeficiente de difusão (D) diminuem na etapa II em relação a etapa I para todas as concentrações estudadas. Já a constante C que representa a espessura do filme, há um aumento da etapa I para etapa II em todas as concentrações. Os dados são concordantes, pois, nos tempos iniciais há um maior número de sítios disponíveis, enquanto que na etapa II houve uma redução, pois, a maior parte dos sítios disponíveis foram preenchidos na etapa I. O que também contribuiu para queda da taxa de difusão inicial (K_{di}II) na etapa II foi o aumento de C_2 reduzindo difusão do Cu(II) com a formação do filme, como mostrado na Figura 4.

O modelo de Boyd sugere que o processo de difusão se deu por intraporo, por ser mais preciso em tempos menores.

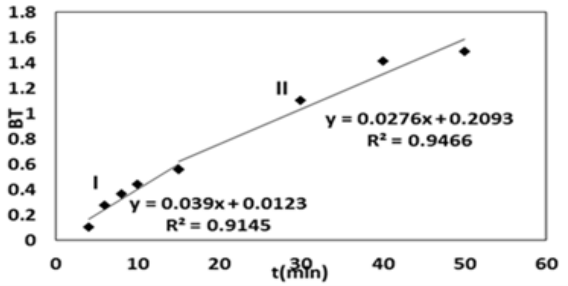


Figura 4. Mecanismo de difusão intraporo de Boyd aplicado a adsorção do Cu(II) em solução sintética (300 mg.L-1) sobre o bagaço modificado CCFP, PH=5,5, Tampão acetato.

3.3 Potencial de Carga Zero

A modificação trouxe grandes mudanças no valor do pH(PZC). Na amostra não modificada CC o pH(PZC) determino foi 4,5. Esse valor foi reduzido a 2,7 após modificação (amostra CCFP). Esse efeito sugere uma considerável alteração na superfície do material modificado.

Tabela 1. Parâmetros dos modelos de difusão de Webber-Morris e Boyd para o estudo de mecanismo de adsorção de Cu(II) no adsorbente CCFP. Condições experimentais 100 mg. L^{-1}.

Modelo de difusão de Webber Morris							
I				II			
K_{di} ($mg.g^{-1}.min^{-1}$)	C_1 ($mg.g^{-1}$)	D $cm^2.min^{-1}$	R^2	K_{di} ($mg.g^{-1}.min^{-1}$)	C_1 ($mg.g^{-1}$)	D $cm^2.min^{-1}$	R^2
2,89	2,34	$4,0x10^{-2}$	0,909	1,28	8,04	$2,7x10^{-2}$	0,946
Modelo de difusão de Boyd							
I				II			
	B	D (cm^2min^{-1})	R^2	B	D (cm^2min^{-1})	R^2	
	$6,3x10^{-2}$	$2,1x10^{-6}$	0,947	$3,7x10^{-2}$	$1,2x10^{-4}$	0,9441	

Tabela 2. Parâmetros dos modelos de difusão de Webber-Morris para o estudo de mecanismo de adsorção de Cu(II) no adsorbente CCFP. Condições experimentais 300 mg.L^{-1}.

Modelo de difusão de Webber Morris							
I				II			
K_{di} ($mg.g^{-1}.min^{-1}$)	C_1 ($mg.g^{-1}$)	D $cm^2.min^{-1}$	R^2	K_{di} ($mg.g^{-1}.min^{-1}$)	C_1 ($mg.g^{-1}$)	D $cm^2.min^{-1}$	R^2
5,71	1,61	$4,1x10^{-2}$	0,866	2,72	12,12	$2,8x10^{-4}$	0,968
Modelo de difusão de Boyd							
I				II			
	B	D (cm^2min^{-1})	R^2	B	D (cm^2min^{-1})	R^2	
	$3,9x10^{-2}$	$1,3x10^{-6}$	0,914	$2,7x10^{-2}$	$9,1x10^{-7}$	0,942	

Tabela 3. Parâmetros dos modelos de difusão de Webber-Morris para o estudo de mecanismo de adsorção de Cu (II) no adsorbente CCFP. Condições experimentais 400 mg.L^{-1}.

Modelo de difusão de Webber Morris							
I				II			
KdI (mg.g^{-1}.min^{-1})	C_1 (mg.g^{-1})	D cm^2.min^{-1}	R^2	KdI (mg.g^{-1}.min^{-1})	C_1 (mg.g^{-1})	D cm^2.min^{-1}	R^2
7,36	1,45	4,3x10^{-2}	0,995	0,74	31,36	1,3x10^{-2}	0,734
Modelo de difusão de Boyd							
I				II			
	B	D (cm^{2}min^{-1})	R^2	B	D (cm^{2}min^{-1})	R^2	
	8,1x10^{-2}	2,7x10^{-6}	0,984	6,2x10^{-3}	2,1x10^{-7}	0,733	

3.3. Coluna de Adsorção

A Figura 5 mostra o perfil da curva da coluna de adsorção de Cu(II) no adsorbente CCFP empregando regressão não linear. Verifica-se que os dados teóricos e experimentais são bastante concordantes sugerindo que, tanto o modelo de Thomas como o de Yoon-Nelson descreveram bem o processo de adsorção.

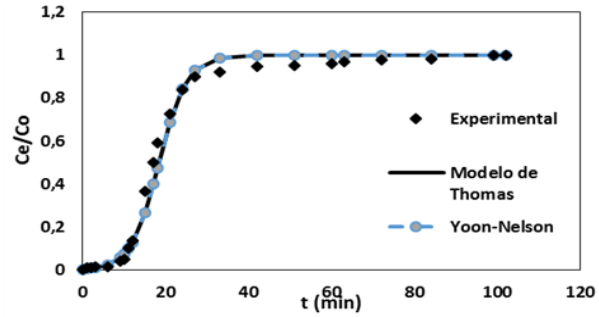


Figura 5. Perfil da curva de coluna de adsorção com os modelos de Thomas e Yoon-Nelson com adsorbente CCFP.Ph 5,5.

A capacidade de adsorção da coluna (qm) foi de 40,45 mg.g^{-1}, aplicando o modelo não linear de Thomas, o valor de qm foi de 24,50 mg.g^{-1} e a constante k_{TH} foi 6 x 10^{-4} mL.(mg.min)$^{-1}$ O valor da constante τ(min) de Yoon- Nelson que representa o tempo de ruptura a 50% foi de 17 min. O valor experimental de t foi de 18 min, χ2 foi próximo de zero demostrando pouco erro. Comparando os dados dos modelos com os dos experimentais observa-se que descreveram bem o processo de adsorção, de acordo com a tabela 4.

Tabela 4. Parâmetros dos modelos de adsorção em coluna empregando método não linear. Os dados se referem a adsorção de Cu(II) na amostra de CCFP.

Não Linear					
Parâmetros					
Modelo de Thomas	k_{TH} (g.mg^{-1}.min^{-1})	qm (mg.g^{-1})	χ2	qexp (mg.g^{-1})	R^2
	6,0x10^{-4}	24,50	0,13	40,45	0,999
Modelo de Yoon-Nelson	t (min)	k (L.min^{-1})	χ2	τ (min)	R^2
	18,14	0,36	0,14	17	0,995

4. CONCLUSÃO

O estudo de adsorção mostrou que a casca de coco verde submetida ao tratamento com formaldeído polimerizado pode ser empregada como bioadsorbente alternativo, e de baixo custo, para ser utilizada na remoção de Cu(II).

O estudo de mecanismo, aplicando os modelos de Webber-Morris e Boyd, sugere que o processo de adsorção, envolve uma difusão intraporo. Os dados teóricos dos modelos foram concordantes com os dados experimentais.

Através do estudo de coluna em leito fixo determinou-se que a capacidade experimental de remoção foi de 40,5 $mg.g^{-1}$, e que os dados teóricos de Thomas e Yoon-Nelson foram concordantes com os dados experimentais .

O adsorbente empregado nesse estudo tem potencial para ser empregado na remoção de metais pesados.

5. REFERÊNCIAS

ALKAN, M.; DEMIRBAŞ, Ö.; DOĞAN, M., 2007. *Adsorption kinetics and thermodynamics of an anionic dye onto sepiolite. Microporous and Mesoporous Materials*, 101(3): 388-396. 2007.

AKSU, Z.; GÖNEN, F. *Biosorption of phenol by immobilized activated sludge in a continuous packed bed: prediction of breakthrough curves*. Process Biochemistry, 39: 599–613, 2004.

BOYD, G. E.; SCHUBERT, J.; AND ADAMSON, A. W. *The exchange adsorption of ions from aqueous solutions by organic zeolites, I: Ion exchange equilibria*, Journal of the American Chemical Society. 69, 2818. (1947a).

BOYD, G. E.; ADAMSON, A. W.; AND MYERS J. R. L. **S.** *The exchange adsorption of ions from aqueous solutions by organic zeolites*. II: Kinetics, Journal of the American Chemical Society, 69, 2836 (1947b).

CARVALHO, T. E. M.; FUNGARO, D. A.; IZIDORO, J. C. *Adsorção do corante reativo laranja 16 de soluções aquosas por zeólita sintética*, Química Nova 33, 358 (2010).

IPEK, I. Y.; KABAY, N.; YÜKSEL, M. *Modeling of fixed bed column studies for removal of boron from geothermal water by selective chelating ion exchange resins.* Desalination, 310: 151, 2013.

NOELINE, B. F; MANOHAR, D. M.; ANIRUDHAN, T. S**.** *Kinetic and equilibrium modelling of lead(II) sorption from water and wastewater by polymerized banana stem in a batch reactor, Separation and Purification* Technology,45,131(2005).

REICHENBERG, D. *Properties of ion exchange resins in relation to their structure*. III. Kinetics of exchange, Journal of the American ChemicalSociety 75, 9 (1953).

SCHNEIDER, E.L. *Adsorção de compostos fenólicos sobre carvão ativado*. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, 2008.

SOUSA NETO, V. de O. *Modificação química da casca do coco bruto (cocos nucifera) para remoção de Cu(II) de efluente sintético e industrial: estudo de isoterma de adsorção, cinética e coluna de leito fixo. Tese : Engenharia Civil-Saneamento Ambiental.* Universidade Federal do Ceará, Fortaleza - CE, 2012.

VIEIRA, A. P.; SANTANA, S. A. A.; BEZERRA, C.W.B.; SILVA H. A. S.; CHAVES, J. A. P.; MELO, J.C.P.; SILVA, E. C.; AROLDI, A. *Kinetics and thermodynamics of textile dye adsorption from aqueous solutions using babassu coconut mesocarp*. Journal of azardous Materials, Vol.166, 009.

WEBER J. R.; W.J, MORRIS, J. C. *Kinetics of adsorption on carbon from solution* J. Sanit. Eng. *Div., Proc. Am. Soc. Civil Eng.,* 89, 31-42 (1963).

6. AGRADECIMENTOS

A FUNCAP, CNPq e UECE\IC pelo apoio financeiro para o desenvolvimento desta pesquisa.

PARÂMETROS DA TRANSFERÊNCIA DE MASSA NA REMOÇÃO DE Cr(VI) FROM AQUOSAS SOLUTIONS USANDO PÓ DE QUIABO COMO BISSORVENTE

L. F. Lima Junior[1]; D. O. Libório[1]; V. H. S. Ramos[1]; A. S. Silva[2]; R. L. Pagano[1]; E. de Jesus[1]

1-Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Sergipe
Av. Marechal Rondon, s/n – CEP: 49100-000 – São Cristóvão - SE – Brasil
Telefone: (79) 2105-6676 – (79) 2105-6890 – Email: edilsonjs@ufs.br
2-Departamento de Matemática, Universidade Federal de Sergipe
Av. Marechal Rondon, s/n – CEP: 49100-000 – São Cristóvão- SE – Brasil

RESUMO: Neste trabalho, foi desenvolvido um modelo composto por cinco equações envolvendo parâmetros de equilíbrio, cinéticos e transferência de massa da biossorção de Cr(VI) de soluções aquosas usando pó de quiabo. O sistema de EDO's resultantes foi integrado pela sub-rotina DASSL, os parâmetros foram estimados aplicando o ESTIMA, que é um ambiente de programação em linguagem Fortran por meio do compilador Intel Fortran 11 que é integrante do Microsoft Visual Studio 2008. O coeficiente de transferência de massa no filme ao redor da superfície do biossorvente e o coeficiente de difusão superficial apresentaram, respectivamente, os valores de 0,3608 10^{-6} ms^{-1} e 0,6614x 10^{2} m^2s^{-1} adotando a isoterma de Freundlich e para a isoterma de Langmuir obteve-se 0,3635 10^{-6} ms^{-1} e 0,2361 10^{3} m^2s^{-1}. O baixo valor de indica que a difusão externa controla o processo de adsorção.

PALAVRAS-CHAVE: Biossorção de Cr(VI); pó de quiabo; transferência de massa; modelagem.

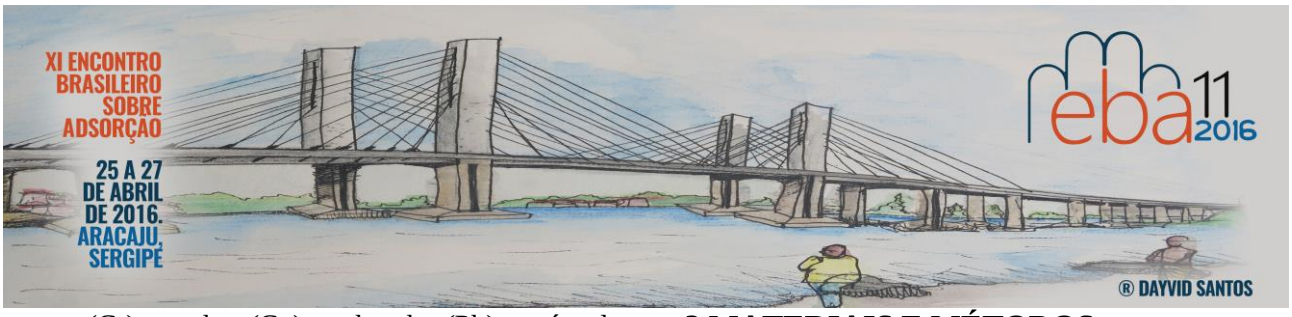
ABSTRACT: In this work, a model was developed composed of five equations involving balance parameters, kinetic and mass transfer biosorption of Cr(VI) from aqueous solutions using okra powder. The resulting ODE system was integrated by DASSL subroutine, the parameters were estimated by applying the ESTIMA, which is a programming environment in Fortran using the Intel Fortran compiler 11 that is part of the Microsoft Visual Studio 2008. The values of mass transfer coefficient of the film around the biosorbent surface and surface diffusion coefficient, respectively, were 0,3608 10^{-6} ms^{-1} and 0,6614x 10^{2} m^2s^{-1} adopting the Freundlich isotherm and the Langmuir isotherm was obtained 0,3635 10^{-6} ms^{-1} and 0,2361 10^{3} m^2s^{-1}. The low value indicates that the external diffusion controls the adsorption process.

Keywords: Biosorption; okra powder; mass transfer; modelling.

1. INTRODUÇÃO

A atividade industrial é um dos principais fatores da degradação dos recursos hídricos, comprometendo a qualidade das águas, tornando-as muitas vezes inadequadas para o consumo e aumentando os custos de tratamento.

Vários metais pesados presentes em efluentes possuem o potencial da bioacumulação na cadeia alimentar. São diversas as fontes de poluição que levam a contaminação destes efluentes, entre estas fontes estão a queima de combustíveis fósseis, a produção de minérios, de fertilizantes e galvanoplastia. Entre os contaminantes mais comuns estão o cádmio (Cd), o



cromo (Cr), o cobre (Cu), o chumbo (Pb), o níquel (Ni) e o zinco (Zn).

O comportamento químico do cromo em solução aquosa é função de diversos fatores, como a concentração, a temperatura, a força iônica e o pH da solução. O pH é um dos parâmetros que mais afeta a especiação do cromo em solução (Pina, 2011). O cromo pode ocorrer na natureza, de acordo com seu estado de oxidação, em 2+, 3+ e 6+, sendo que existem mais informações disponíveis a respeito do Cr^{3+} e do Cr^{6+}. Na hidrólise do Cr(VI) só existe a formação de espécies aniônicas e neutras e na do Cr^{3+}, além dessas, formam-se espécies catiônicas. As espécies provenientes da hidrólise do Cr(VI) variam de acordo com o pH da solução, sendo que a forma iônica que predomina abaixo de pH 6,5 é o $HCrO_4^-$ (íon hidrogeno-cromato) e acima de pH 6,5 o CrO_4^{2-} (cromato).

Os processos convencionais utilizados para remover metais de efluentes provenientes das indústrias abrangem, por exemplo: coagulação, redução, precipitação, troca iônica e adsorção. Apresentam algumas desvantagens, a exemplo do alto investimento. Entre os vários processos de tratamento disponíveis para a remoção de metais dissolvidos em efluentes líquidos industriais, o processo de biossorção se destaca em virtude de empregar materiais de origem biológica como biossorvente. Segundo Liu *et al.* (2007), diversos métodos de tratamento de efluentes líquidos contaminados por compostos de Cr(VI) foram estudados, sendo que a adsorção mostrou-se mais eficiente, sendo a eficiência dependente principalmente da concentração do biossorvente, do pH e da temperatura.

Diante do contexto apresentado, o objetivo deste trabalho foi de estimar os parâmetros coeficiente de transferência de massa externa e o coeficiente de difusão superficial, aplicando o ESTIMA (Noronha *et al.*, 1993). O modelo matemático que descreve o comportamento do processo de adsorção de Cr(VI) utilizando o pó de quiabo como biossorvente é composto de cinco equações, e foi resolvido aplicando o método das linhas resultando em um sistema de equações diferenciais Ordinárias (EDO's) que foi integrado pela sub-rotina DASSL (Petzold *et al.*, 1989).

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Modelo Proposto para o Estudo de Transferência de Massa

O modelo matemático adotado neste trabalho para estimar os coeficientes de transferência de massa externa (k_f) e coeficiente de difusão superficial no biossorvente (D_s) foi composto por equações de balanços de massa e equações fenomenológicas, a exemplo da isoterma de equilíbrio. A variação da concentração do adsorbato com o tempo, na fase líquida, seguindo em direção a interface líquido-sólido foi dada por:

$$\frac{dC_L}{dt} = -\frac{1}{z}\frac{V_s}{V_L} k_f \left(C_L - C_s\right) \qquad (1)$$

A Equação 1 descreve o comportamento da variação da concentração de Cr(VI) na fase líquida, em que C_L é a concentração de Cr(VI) na fase líquida (mol m^{-3}), z é a metade da espessura do biossorvente (m), V é o volume do biossorvente (m^3), V_L é o volume do líquido (m^3), C_s é a concentração da fase líquida na interface sólido-líquido que se forma em torno do sólido (mol m^{-3}), t é o tempo de remoção do Cr(VI) (s) e k_f é o coeficiente de transferência de massa externa (m s^{-1}).

A biossorção de Cr(VI) na fase sólida foi representada pela seguinte equação:

$$\frac{\partial q}{\partial t} = D_s \frac{\partial^2 q}{\partial z^2} \qquad (2)$$

A Equação (2), segunda lei de Fick, descreve a difusão Cr(VI) no sólido, sendo *q* a concentração de Cr(VI) na fase sólida (mol kg^{-1}), *z* a distância no deslocamento através do biossorvente (m) e D_s coeficiente de difusão superficial (m^2 s^{-1}).

No modelo considerou a seguinte condição inicial dada pela Equação (3),

$$t = 0,\ 0 \le z \le L \Rightarrow q(z,0) = 0 \qquad (3)$$

A condição inicial. Equação (3), mostra que em qualquer posição do biossorvente, no tempo igual a zero, a concentração de adsorbato é nula.

A condição de contorno representada pela equação

$$\frac{\partial q}{\partial z}\Big|_{z=0} = 0 \qquad (4)$$

impõe que no centro do biossorvente não há variação da concentração de adsorbato. Para a outra condição de contorno, na superfície do biossorvente, tem-se

$$\rho_s D_s \frac{\partial q}{\partial z}\Big|_{z=L} = k_f\left(C_L - C_s\right) \qquad (5)$$

A Equação (5), impõe que a biossorção do Cr(VI) na superfície do biossorvente depende da massa especifica do sólido, do coeficiente de difusão superficial, do coeficiente de transferência de massa externa e da concentração do adsorbato. Em que ρ_s é a massa específica do sólido (kg m^3).

Após a discretização do domínio do biossorvente (Figura 1), utilizando 9 pontos internos, foi realizada a otimização do modelo. Este processo é mostrado e descrito de acordo com ao ESTIMA (Noronha *et al.*, 1993).

A fase líquida tem seu comportamento analisado pela Equação (1) que descreve a variação de Cr(VI) ao longo da fase líquida. O processo de biossorção da fase sólida é explicado observando-se a Figura 1, em que discretizando as equações diferenciais parciais presentes nas Equações (2) e (5) permitiu obter-se equações algébricas.

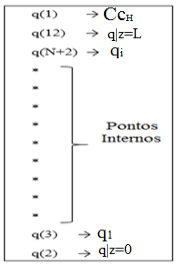


Figura 1. Análise da adsorção na fase sólida.

A representação matemática vetorial foi descrita de acordo com a sequência física aplicada a cada região do biossorvente.

a) $q_{(1)}$: Avalia o comportamento na adsorção da concentração de Cr(VI) pelo biossorvente pó de quiabo na interface sólido-líquido através da isoterma de equilíbrio.

b) $q_{(12)}$: Avalia o comportamento na adsorção da concentração de Cr(VI) na superfície do biossorvente pó de quiabo quando z = L, utilizando discretização regressiva.

c) $q_{(N+2)}$ a $q_{(3)}$: Avalia o comportamento na adsorção da concentração de Cr(VI) pelo biossorvent na parte interna, através dos pontos discretos.

d) $q_{(2)}$: Avalia o comportamento na adsorção da concentração de Cr(VI) pelo biossorvente no meio da partícula do biossorvente z = 0, utilizando discretização progressiva.

No ponto $q_{(1)}$: As equações representadas pelas isortemas de Langmuir e Freundlich foram utilizadas para representar o equilíbrio na interface sólido-líquido, ou seja, o equilíbrio da concentração de Cr(VI) na fase líquida e a concentração de Cr(VI) na superfície do biossorvente.

No ponto $q_{(12)}$: A adsorção é verificada na superfície do biossorvente quando z = L, necessita-se obter aproximação por diferença finita regressiva no termo da Equação (6).

$$\frac{\partial q}{\partial z}\Big|_{z=L} = \frac{3f(z_{i-2}) - 4f(z_{i-1}) + f(z_i)}{2\Delta z} \qquad (6)$$

Substituindo a Equação (6) na Equação (5) e reorganizando, tem-se:

$$\frac{q_{12}}{dt} = \frac{3f(z_{i-2}) - 4f(z_{i-1}) + f(z_i)}{\rho_s D_s 2\Delta z\ k_f\left(C_L - C_s\right)} \qquad (7)$$

No ponto $q_{(i+2)}$ a $q_{(3)}$: A análise da adsorção do Cr(VI), inicia-se em $q_{(i+2)}$ passando pelos pontos internos e chegando ao ponto $q_{(3)}$, assim a equação utilizada percorre cada ponto obtendo resultado representativo da concentração adsorvida de Cr(VI) no interior do biossorvente. A equação utilizada é mostrada abaixo:

$$\frac{\partial q_i}{\partial t} = D_s \frac{\partial^2 q_i}{\partial z^2} \qquad (8)$$

A Equação (8) é uma Equação Diferencial Parcial (EDP), sendo necessário transforma-la em um sistema de Equações Diferenciais Ordinárias (EDO's) objetivando simplificar o cálculo na obtenção da solução do problema. Esta abordagem é denominada de método das Linhas. Então a derivada segunda da Equação (8) pode ser aproximada por diferença central a três pontos:

$$\frac{\partial^2 q_i}{\partial z^2} = \frac{q_{i+1} - 2q_i + q_{i-1}}{(\Delta z)^2} \qquad (9)$$

Substituindo a Equação (9) na Equação (8) é obtida a seguinte equação:

$$\frac{\partial q_i}{\partial t} = \frac{D_s}{(\Delta z)^2}\left(q_{i+1} - 2q_i + q_{i-1}\right) \qquad (10)$$

No ponto q(2): Foi necessário utilizar aproximação por diferenças finitas progressiva, pois neste ponto avalia-se a adsorção de Cr(VI) a partir do meio do biossorvente quando z = 0. A aproximação é mostrada abaixo:

$$q(2) = -3f(z_i) + 4f(z_{i+1}) - f(z_{i+2}) \qquad (11)$$

O valor de Δz é calculado de acordo com o comprimento do biossorvente e número de pontos internos.

O modelo utilizado composto por cinco equações foi resolvido aplicando o método das linhas. O sistema de EDO's resultantes foi integrado pela sub-rotina DASSL (Petzold *et al.*, 1989), os parâmetros k_f e D_s foram estimados, a partir dos dados experimentais, aplicando o ESTIMA (Noronha *et al.*, 1993), utilizando linguagem de programação Fortran por meio do compilador Intel Fortran 11 integrado ao Microsoft Visual Studio 2008.

A função objetivo utilizada para estimar os parâmetros foi,

$$F_{Obj} = \sum_{i=1}^{n}\left(C_i^{exp} - C_i^{mod}\right)^2 \qquad (12)$$

em que F_{Obj} é a função objetivo, C_i^{exp} é a concentração experimental e C_i^{mod} é a concentração

2.2. Determinação da Massa Específica do Bissorveente

Foram pesadas 4,86 10^{-3} kg de pó de quiabo utilizando balança analítica marca GEHAKA modelo 86 400 PV. Pelo método de compactação usando densímetro marca Logen Scientific modelo Tap Density Tester, determinou o volume do material da proveta, sendo a massa específica calculada por:

$$\rho_s = \frac{m_S}{V_S} \qquad (13)$$

em que m_s é a massa do biossorvente (kg).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A massa específica (ρ_s) obtida para o adsorvente pó de quiabo foi de 85,26 kgm^{-3}. Na literatura são encontrados diferentes valores da massa especifica do adsorvente para remoção de íons em solução tais como, fibra de coco verde para adsorção de metais pesados com massa especifica de 22,22 kgm^{-3} (Silva *et al.*, 2012), pinha de pinus taeda para adsorção de íons Cr e Zn(II) com massa especifica de 6 kgm^{-3} (Andolfatto, 2012), casca de tangerina para adsorção de metais pesados com massa especifica de 23,07 kgm^{-3} (Batista, 2014). A partir da massa especifica é possível obter a porosidade do adsorvente conhecendo-se o volume do poro e a massa do adsorvente.

A Figura 2 mostra a curva dos dados experimentais, na fase líquida e adsorvidos no tempo, em que a porcentagem de adsorção no tempo de 10800 segundos foi de 70,34%.

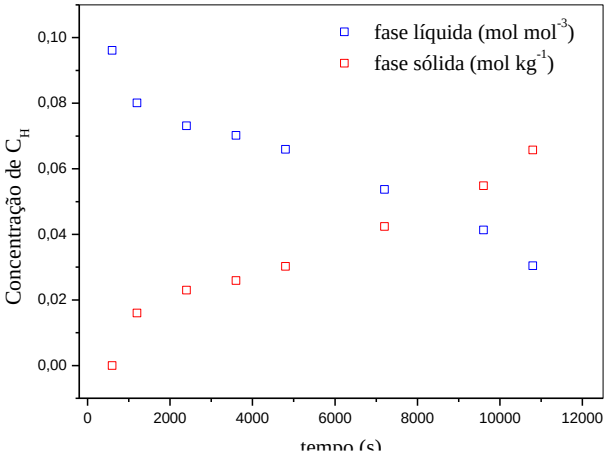


Figura 2. Concentração experimental de Cr na fase líquida e sólida no tempo.

Os valores dos parâmetros, coeficiente de transferência de massa externa e o coeficiente de difusão superficial são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Valores dos parâmetros estimados e da função objetivo.

	Langmuir	**Freundlich**
k_f (ms^{-1})	$0{,}363510^{-6}$	$0{,}3608\ 10^{-6}$
D_s (m^2s^{-1})	$0{,}2361\ 10^{3}$	$0{,}661410^{2}$
F_{obj}	$0{,}2117\ 10^{-3}$	$0{,}2143\ 10^{-3}$

Segundo a teoria de transferência de massa, há três diferentes resistências a transferência de massa quando um sólido poroso entra em contato com uma fase fluida: resistência no filme externo à partícula, resistência à difusão nos macroporos e resistência à difusão nos microporos.

Dependendo das características de cada sistema particular, uma destas resistências pode ser dominante, sendo as demais desprezíveis, ou combinar os tais mecanismos difusionais. Nota-se pela Tabela 1 que o valor do coeficiente de transferência de massa externo, k_f, foi baixo, o que indica uma resistência alta na camada do líquido sobre o sólido. A resistência à transferência de massa no fluido externo relaciona-se com as características hidrodinâmicas do sistema e com a natureza dos poros superficiais, que determinam a camada laminar que envolve a partícula sólida.

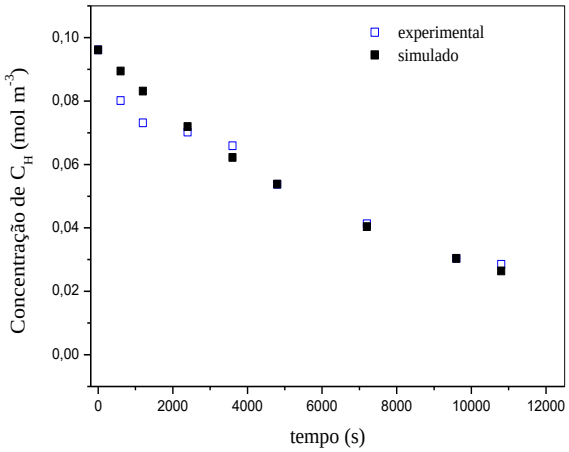


Figura 3. Concentração de C_H na fase líquida no tempo.

Utilizando a isoterma de Langmuir, a Figura 3 mostra o comportamento da redução de Cr(VI) na fase líquida para as curvas obtidas dos dados experimentais e dos valores do modelo de isoterma de Langmuir. Nota-se que a adsorção de Cr(VI) que no tempo igual 10800 segundos a concentração de Cr(VI) na fase líquida é de 0,0264 $molm^{-3}$, fornecendo uma remoção de 72,52%. Nota-se que modelo foi preditivo para o final do processo de adsorção, ou seja, no equilíbrio cinético.

O processo de biossorção de Cr(VI) também é analisado na fase sólida, pois há migração da fase líquida em direção a superfície do adsorvente.

As curvas dos dados experimentais e dos valores do modelo de Langmuir são apresentadas na Figura 4. As curvas mostradas na Figura 4 apresenta o aumento da concentração de Cr(VI) na fase sólida em função do tempo.

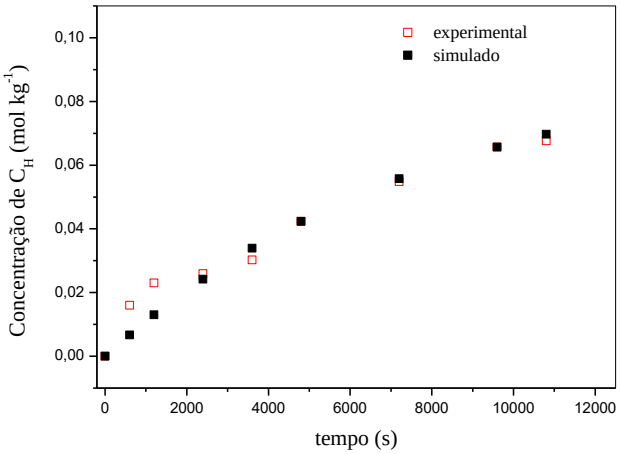


Figura 4. Concentração de C_H na fase sólida no tempo.

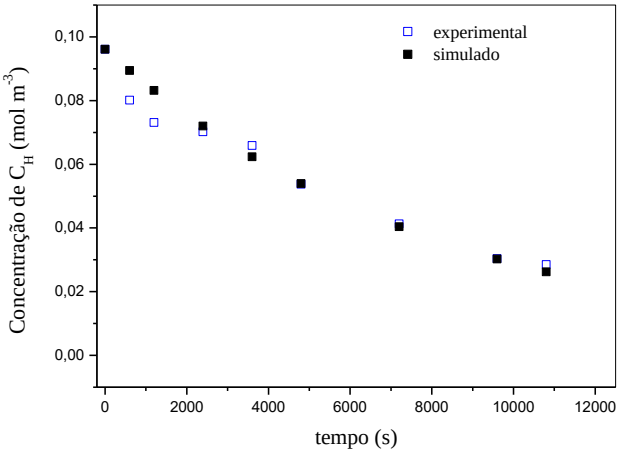


Figura 5. Concentração de C_H na fase líquida no tempo.

Para a isoterma de Freundlich, a Figura 5 mostra o comportamento da redução do Cr(VI) na fase líquida para as curvas obtidas dos dados experimentais e dos valores do modelo de isoterma de Freundlich. Observa-se que a adsorção de Cr(VI) que no tempo igual 10800 segundos a concentração de C_H na fase líquida é de 0,0262mol·m^{-3}, fornecendo uma remoção de 72,73%.

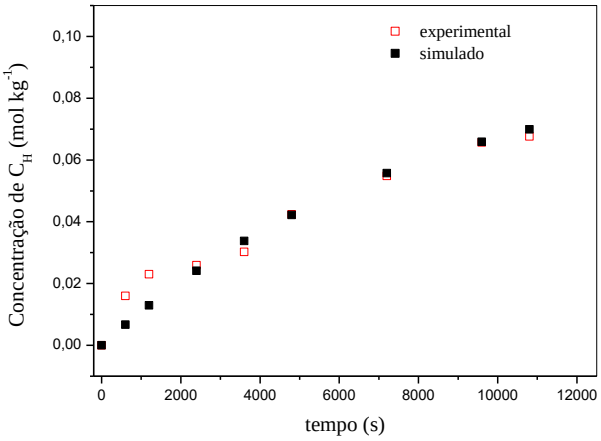


Figura 6. Concentração de C_H na fase sólida no tempo.

A migração da fase líquida em direção a superfície do adsorvente no processo de biossorção de Cr(VI) também é analisado na fase sólida para isoterma de Freundlich. As curvas dos dados experimentais e dos valores do modelo de Freundlich são apresentadas na Figura 6.

A Tabela 2 mostra a porcentagem de remoção de C_H na fase líquida, calculado de acordo com análise das curvas para os dados experimentais e as isotermas de Langmuir e Freundlich.

Tabela 2. Porcentagem da remoção de Cr na fase líquida.

	% Remoção Cr na Fase Líquida
Experimentais	70,34
Isoterma Langmuir	72,52
Isoterma Freundlich	72,73

De acordo com os resultados, percebe-se que a porcentagem de remoção para observada na Tabela 2 não houve variação significativa entre os valores, indicando que ambas isotermas de Langmuir e Freundlich representam bem o processo de adsorção.

Na literatura, encontrou-se o trabalho com o seguinte tema: "Utilização de Resina de Troca Iônica para o Tratamento de Licor de Lixiviação contendo Níquel e Cobalto (Adsorção)" (Siqueira, 2010), apresentando os valores dos os coeficientes de difusão superficial e transferência de massa externa, respectivamente, de 0,4500 10^{-11} m^2s^{-1} e 0,520010^{-5} ms^{-1}.

Fazendo-se a comparando dos resultados observados na literatura com os resultados obtidos no presente trabalho, tem-se a Tabela 4 a seguir:

Tabela 3. Comparação dos parâmetros de transferência de massa.

	Langmuir	Freundlich	Observados na Literatura
k_f (m s^{-1})	0,3635 10^{-6}	0,3608 10^{-6}	0,5200 10^{-5}
D_s (m^2 s^{-1})	0,2361 10^{3}	0,6614 10^{2}	0,4500 10^{-11}

De acordo com resultados da Tabela 3, percebe-se que os valores apresentados para o coeficiente massa externa mostram-se relativamente próximos, indicando baixa velocidade com que o adsorbato ultrapassa a camada externa ao adsorvente.

Para os valores do coeficiente de difusão na superfície do adsorvente notou-se o quanto foi baixo o valor deste coeficiente observado na literatura em relação ao obtido quando utilizou-se as isotermas de Langmuir e Freundlich.

Este resultado demonstra que há uma resistência para o adsorbato atravessar a camada externa e chegar ao adsorvente e quando o alcança, a difusão se dá lentamente chegando a adentrar em seus poros.

Conclui-se, desta forma, que na adsorção de Cr(VI) na camada externa ao adsorvente é o mecanismo controlador do processo de adsorção pelo adsorvente pó de quiabo por apresentar baixo valor do coeficiente de transferência de massa externa, uma vez que o coeficiente de difusão na superfície do adsorvente apresentou valor bastante elevado, sendo a difusão do adsorbato no adsorvente instantânea.

4. CONCLUSÃO

Conclui-se, desta forma, que na adsorção de C_H a camada externa ao adsorvente é o mecanismo controlador do processo de adsorção pelo adsorvente pó de quiabo por apresentar baixo valor do coeficiente de transferência de massa externa, uma vez que o coeficiente de difusão na superfície do adsorvente apresentou valor bastante elevado, sendo a difusão do adsorbato no adsorvente instantânea.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a Universidade Federal de Sergipe, FAPITEC/SE e ao CNPq pelo apoio financeiro; Ao programa de Iniciação Científica da UFS/COPES (PIBIC) e ao Programa Institucional de Bolsas de Iniciação em Desenvolvimento Tecnológico e Inovação (PIBITI).

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANDOLFATTO, S. Adsorção de íons de cromo (VI) e zinco (II) utilizando pinha de pinus taeda. In: SEMINÁRIO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA E TECNOLÓGICA, 2012, Pato Branco. Universidade Federal do Paraná, 2012.

BATISTA, T. S. **Estudo de adsorção de metais pesados de efluentes utilizando a casca da tangerina como biomassa adsorvente**. Campina Grande: Universidade Estadual da Paraíba, 2014.

NORONHA, F.B., PINTO, J.C., MONTEIRO, J.L., LOBÃO, M.W. and Santos, T.J. "ESTIMA: Um pacote computacional para estimação de parâmetros e projeto de experimentos." TechnicalReport, PEQ/COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, Brazil (in Portuguese), 1993.

PETZOLD, L. Methods and software for deferential-algebraic systems. IN: REAL-TIME INTEGRATION METHODS FOR MECHANICAL SYSTEM SIMULATION, 69., 1989, Snowbird. **Proceedings of the NATO Advanced Research Workshop on Real-Time**

Integration Methods for Mechanical System Simulation, held in Snowbird, Utah, USA, August 7-11, 1989. Snowbird, p. 127-140.

PINA, F. D. S. **Tratamento de águas contaminadas com crómio(VI) por bioadsorção em algas marinhas.** Porto: Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, 2011.

S.X LIU, X. CHEN, X. Y. CHEN, Z. F. LIU AND H. L. WANG. Activated carbon with excellent chromium(VI) adsorption performance prepared by acid–base surface modification. *J. Hazard. Mater*., v. 141, n. 1, p. 315–319. 2007

SILVA, R. C. O., OLIVEIRA, R., da ROCHA, R. D. C. Utilização de casca de jabuticaba (Plinia sp.) como adsorventes na remoção de cromo (VI): planejamento fatorial, cinética e estudo de equilíbrio. **Tecno-Lógica**, Santa Cruz do Sul, v.16, n.1, p. 19-24, 2012.

SIQUEIRA, P. D. F. **Utilização de resina de troca iônica para o tratamento de licor de lixiviação contendo níquel e cobalto (adsorção)**. Ouro Preto: Universidade Federal de Outro Preto, 2010

UTILIZAÇÃO DE CARVÃO ORIUNDO DO PSEUDOFRUTO DA UVA-JAPÃO (*Hovenia dulcis Thunberg*) PARA ADSORÇÃO DE AZUL DE METILENO

T. J. Lopes[1]; J. Sávio [2]; A. Cancelier[3]; A. Silva[1]; M. C. Costelli[2]

1- Universidade Federal do Rio Grande - FURG, Campus Santo Antônio da Patrulha.
Rua Barão do Caí, 125 Cidade Alta CEP: 95500-000 - Santo Antônio da Patrulha – RS.
Telefone: (51) 3662-7815 – Email: tjlopes@furg.br; adrianosilva@furg.br.
2-Universidade Comunitária da Região de Chapecó - UNOCHAPECO, ACEA, Engenharia Química,
Av. Senador Attílio Fontana, 591-E, Bairro Efapi, CEP: 89809-000 - Caixa Postal 1141. Chapecó – SC.
Telefone: (49) 33218220 – Email: julianasavio@unochapeco.edu.br; mccostelli@unochapeco.edu.br.
3-Universidade Federal de Santa Maria - UFSM, Departamento de Engenharia Química,
Av. Roraima, 1000 - Bairro Camobi CEP: 97.105-900 - Santa Maria – RS.
Telefone: (55)3220-9591 - Email: adriano.cancelier@ufsm.br.

RESUMO: No presente trabalho, estudou-se a obtenção de carvão a partir do pseudofruto da *Hovenia dulcis Thunberg* (uva-japão), e avaliou-se a influência de diferentes parâmetros no processo de adsorção do corante azul de metileno em solução aquosa. Fez-se a caracterização do carvão obtido da uva-Japão e foram utilizadas técnicas de planejamento experimental para avaliar as variáveis significativas no processo estudado. Dentre as variáveis estudadas destacam-se com maior grau de significância: a concentração inicial de corante, apresentando uma região ótima de operação delimitada por uma concentração de 40,0 a 48,0 mg L^{-1}; a massa de adsorvente, com um região ótima de 0,17 a 0,20 g, considerando 50 mL de solução e a concentração de NaCl, com um região ótima de 4,4 a 8,0 g L^{-1}. Os resultados obtidos no presente estudo evidenciam que o carvão produzido é capaz de adsorver o azul de metileno, mostrando-se uma alternativa promissora no tratamento de efluente têxtil.

PALAVRAS-CHAVE: Resíduo agroindustrial; tratamento de efluentes; indústria têxtil.

ABSTRACT: In this paper, it was studied the obtainment of charcoal from the *Hovenia dulcis Thunberg* (grape-Japan) pseudo fruit, and evaluated the influence of different parameters on the adsorption process of methylene blue colorant in aqueous solution. The charcoal obtained from grape-Japan was characterized and the significant variables were evaluated through experimental design techniques. Among the variables studied with a greater significance level include: the initial dye concentration, showing an optimal operating region bounded by a concentration of 40.0 to 48.0 mg L^{-1}; the mass of adsorbent, with an optimal region of the 0.17 to 0.20 g, considering 50 mL of solution and the NaCl concentration, with an optimal region of 4.4 to 8.0 g L^{-1}. The results obtained in this study show that the charcoal produced is able to adsorb the methylene blue, showing a promising alternative for the treatment of textile effluent.

KEYWORDS: Agro-industrial waste; wastewater treatment; textile industry.

1. INTRODUÇÃO

Muitas indústrias produzem efluentes contendo corantes originados em seus processos de manufatura. As indústrias têxteis, em particular, são grandes consumidores de água e liberaram uma quantidade significativa de cor em seus efluentes (Mohanty *et al.*, 2006). A presença de corantes em

efluentes é uma grande preocupação devido aos seus efeitos adversos para muitas formas de vida. O descarte de corantes no meio ambiente, mesmo em baixas concentrações, é uma questão de preocupação tanto toxicológica como pelo fato desses compostos serem facilmente visíveis no corpo receptor (Ravikumar *et al.*, 2005).

Mais de 100.000 corantes estão disponíveis comercialmente e mais de 7×10^5 toneladas são produzidas anualmente, com uma fração considerável sendo despejada diretamente em efluentes aquosos (Crini, 2006; Mohanty *et al.*, 2006; Fungaro e Bruno, 2009). A composição do efluente têxtil oscila, principalmente em função de variações na linha de produção, dependendo muito da natureza do substrato a ser processado e dos corantes e tipo de equipamentos utilizados (Moore e Ausley, 2004).

O azul de metileno é um corante tiazínico, com propriedades provenientes de azoto carregado positivamente ou centros de enxofre. Por ser um dos corantes com ampla utilização em diferentes processos, são encontrados diversos estudos para a sua remoção de soluções aquosas a partir de diferentes adsorventes (Almeida *et al.*, 2009).

A adsorção é considerada superior a outras técnicas de tratamento em termos de custo inicial, flexibilidade e simplicidade do sistema, além da facilidade de operação (Rafatullah *et al.*, 2010). Para que a remoção do corante seja alcançada eficientemente, deve-se utilizar adsorventes com uma elevada capacidade de adsorção e de seletividade (Ghasemi *et al.*, 2007).

Segundo Rafatullah *et al.* (2010), o carvão ativado tem sido o adsorvente comumente utilizado, porém apresenta um elevado custo de obtenção. A pesquisa para a produção de adsorventes alternativos ao carvão ativado tem se intensificado e a atenção tem-se centrado em vários resíduos de biomassa, que são capazes de remover corantes a partir do efluente contaminado, com baixo custo. Estes resíduos têm pouco ou nenhum valor econômico, porém, uma grande variedade de carvão pode ser preparada a partir deles. Alguns exemplos são bambus, casca de coco, amendoim, casca e palha de arroz, farelo de trigo e outros.

A árvore *Hovenia dulcis Thunberg*, conhecida popularmente por uva-do-japão (PR), banana-do-japão (SC), caju-do-japão (RJ), mata-fome (SP), pau-doce (MG) e chico-magro (SP), pertence à família Rhamnaceae. A espécie é largamente cultivada no Sul do Brasil, de forma isolada ou em pequenos talhões (Rigatto *et al.*, 2001).

O presente trabalho teve como objetivo a obtenção de um material adsorvente alternativo, produzido a partir do pseudofruto da *Hovenia dulcis Thunberg* (uva-japão), avaliando a influência de diferentes parâmetros no processo e a viabilidade de seu uso como adsorvente de baixo custo para a remoção do corante azul de metileno.

2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

2.1. Preparo do carvão

Para o preparo do adsorvente utilizaram-se cascas do pseudofruto da uva-Japão (*Hovenia dulcis Thunberg*). As cascas foram obtidas do pseudofruto pela extração do caldo por prensagem, seguida de limpeza com água destilada, Posteriormente, realizou-se a secagem das cascas em estufa por 24h a 100°C, sendo utilizados apenas os gomos do cacho de uva para a carbonização (Figura 1).

Figura 1- Cascas do pseudofruto da uva-Japão após limpeza e secagem.

Lopes et al. (2013) confirmaram a característica adsorvente das cascas, onde determinaram as condições ótimas para a carbonização, sendo a temperatura de 560 °C, tempo de 25 minutos e massa de casca de uva-Japão de 30,0 g. Estas condições foram adotadas para a carbonização feita neste trabalho, sendo esta

realizada em Forno Mufla, marca Quimis - modelo Q318M.

2.2. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As medidas foram feitas em um Microscópio eletrônico de varredura (SEM), modelo XL-30, marca Phillips, operando a 20kV com filamento de tungstênio.

2.3. Ensaios de caracterização textural

Foi utilizado o equipamento Autosorb-1 (Quantachrome) para analisar duas amostras de carvão obtidos da uva-Japão a 560ºC e tempo de 25 minutos. Nos ensaios de adsorção de nitrogênio, na temperatura do nitrogênio líquido, conforme descrito no método de BET (Brunauer-Emmet-Teller), além de estimar a área superficial de um adsorvente, utilizou-se três métodos sugeridos na literatura para o cálculo de largura de poros, volume de microporos e área de microporos: Método BJH (Barret- Joyner-Halenda), que obtém a distribuição de largura de poros na região de mesoporos baseados na equação de Kelvin; o método DR (Dubinin-Radushkevich), que fornece os valores de área e volume de microporos baseados no potencial de Polanyi; e o método HK (Horvath-Kawazoe), que permite obter a distribuição de largura de poros na região de microporos, baseado no potencial de adsorção derivado do potencial de Lennard-Jones (Quantachrome, 2000).

2.4. Planejamento experimental

Para os ensaios de adsorção muitas variáveis podem exercer influência nos resultados, assim, realizou-se um planejamento fatorial fracionário, 2_{IV}^{6-2} para determinar os fatores que são realmente significativos ao processo, dentro dos níveis pré-estabelecidos. A Tabela 1 mostra as variáveis e seus respectivos níveis de variação.

Tabela 1 – Fatores e níveis estudados no Planejamento Experimental.

Fatores	Níveis codificados e níveis de variação dos fatores	
	-1	1
A - Temperatura (°C)	40	70
B - pH	3,0	6,0
C - Massa de Carvão (g)	0,1	0,2
D - Conc. de Azul de Metileno (mg L^{-1})	40,0	120,0
E - Concentração de NaCl (g L^{-1})	2,0	8,0
F - Tempo (min)	10	30

A variável resposta para esse planejamento foi a concentração final de corante no sobrenadante.

A temperatura foi escolhida para o estudo via planejamento experimental, por influenciar diretamente em fenômenos de adsorção, sejam físicos ou químicos.

O pH pode atuar na mudança estrutural dos componentes presentes no processo de adsorção, favorecendo ou não a atração entre sorbato e adsorvente. Também, quanto maior a concentração de azul de metileno, maior a quantidade adsorvida, desde que haja sítios adsortivos disponíveis para tal.

A adição de compostos salinos em misturas coloidais modifica a força iônica do meio, neutralizando cargas superficiais negativas e facilitando a formação de precipitados (Lazarides *et al.*, 2003; Ontiveros-Ortega et al., 1998). Deste modo, a adição de NaCl promove a precipitação das partículas de carvão-corante, tornando-se fácil a tomada de amostras do sobrenadante para medida da concentração de azul de metileno.

A escolha dos limites do tempo de agitação teve como objetivo avaliar o comportamento do sistema quando este se encontra antes e após o equilíbrio.

Posteriormente à realização do planejamento, foi obtido o modelo estatístico

empírico para ser utilizado na previsão dos valores da variável resposta concentração de azul de metileno no sobrenadante, sendo considerada uma variável aleatória y, que se distribui em torno de uma média populacional $\eta(x_1,x_2)$, com uma variância populacional $\sigma^2(x_1,x_2)$ (Equação 1), ou seja:

$$y(x_1, x_2) = \eta(x_1, x_2) + \varepsilon(x_1, x_2) \qquad (1)$$

onde ε é o desvio aleatório (resíduos) com que as observações flutuam em torno da média.

Para este teste estatístico utilizou-se a metodologia descrita por Box et al. (2005), supondo que os desvios variam segundo uma distribuição normal, sendo que, para o planejamento fatorial utilizado, a média populacional $\eta(x_1, x_2)$ pode ser representada por uma combinação linear das variáveis x_1 e x_2 (Equação 2).

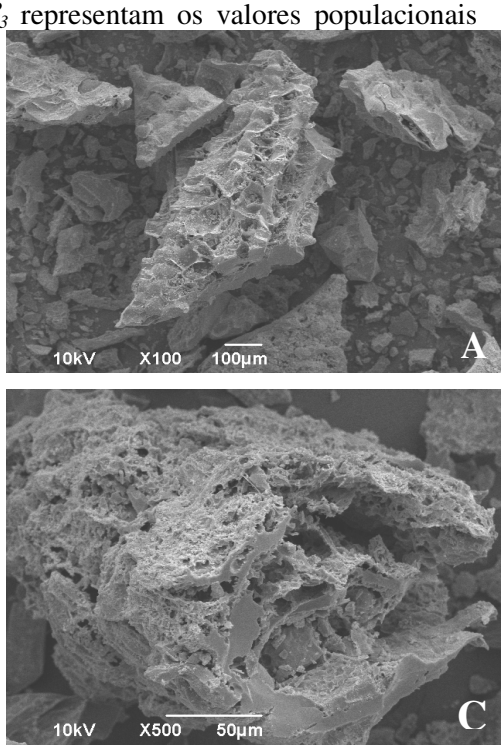
$$\eta(x_1, x_2) = \beta_o + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 \qquad (2)$$

onde β_0 é o valor da média global das respostas e β_1, β_2 e β_3 representam os valores populacionais dos efeitos lineares principais, por unidade de x_1, x_2 e x_3.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A análise por MEV do carvão obtido mostrou um material que apresenta uma formação parcial de poros em forma de crateras (Figuras 2A e 2B) e uma estrutura porosa fibrosa (Figura 2C). Na determinação das melhores condições de obtenção do carvão, optou-se por condições que propiciaram uma massa de carvão em torno de 3,7g de carvão/30g de casca de uva-Japão e com um poder de adsorção do azul de metileno superior a 80% da concentração inicial utilizada (Lopes *et al.*, 2013). Desta forma, tem-se que as condições de Temperatura (560ºC) e Tempo de carbonização da uva-Japão (25 min), ocasionaram, além de uma parcial formação de poros na estrutura do carvão, também uma grande quantidade de partículas depositadas nos poros formados (Figura 2B).



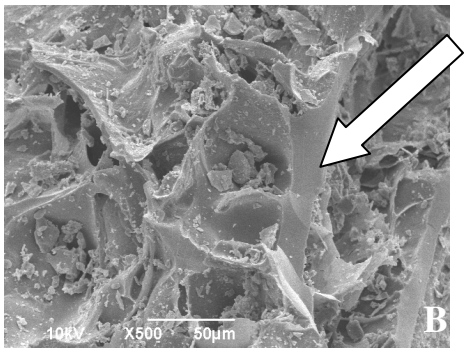


Figura 2 - Análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV) do carvão: poros em forma de crateras (A e B); estrutura porosa (C).

3.2. Ensaios de caracterização textural

Na Figura 3A observa-se uma histerese considerável na etapa de dessorção, a qual é usada para identificar o formato das aberturas de poros, sendo que a forma encontrada é típica de poros no formato de cunhas, cones e/ou placas paralelas (tipo H3), conforme Figura (Gregg e Sing, 1982).

Através da classificação proposta por Brunauer, Deming, Deming e Teller (BDDT), ilustrada na Figura 3B, que associa a forma das isotermas de adsorção às dimensões e características dos poros presentes no sólido (Gregg e Sing, 1982). A isoterma de adsorção apresentada na Figura 3C é identificada como do tipo II, o ponto de inflexão ou "joelho" da isoterma corresponde à ocorrência da formação da primeira camada adsorvida que recobre toda a superfície do material.

Na Tabela 2, apresentam-se os valores encontrados para a adsorção de N_2, obtidos através dos ajustes dos modelos HK, BJH, DR.

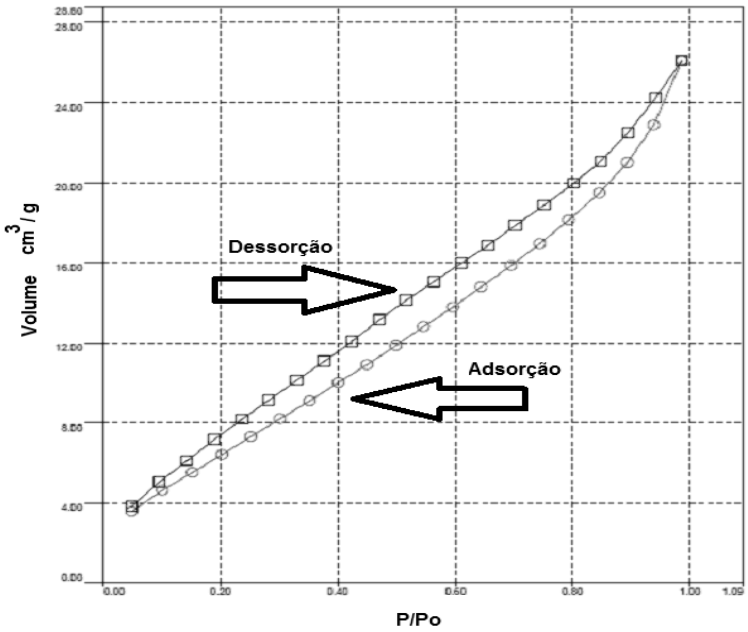


Figura 3A: Isoterma de adsorção/dessorção de N_2 da amostra de carvão de uva-Japão.

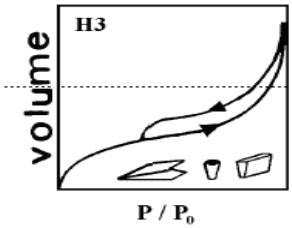


Figura 3B: Tipos mais frequentes de histereses em isotermas de adsorção e a relação com formato dos poros: Po é a pressão de saturação e P é a pressão de equilíbrio (GREGG e SING, 1982).

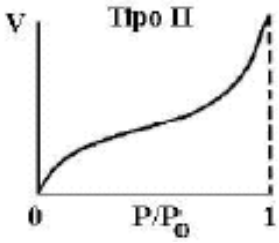


Figura 3C: Tipos de isotermas de adsorção na classificação BDDT: V é o volume de gás adsorvido e P/Po é a pressão relativa (GREGG e SING, 1982).

Tabela 2 - Propriedades físicas do carvão obtido do pseudofruto da uva-Japão.

Características do meio adsorvente	Carvão da uva-Japão
Área superficial específica BET ($m^2\ g^{-1}$)	26,64
Área superficial de dessorção método BJH ($m^2\ g^{-1}$)	19,63
Área de microporos método DR ($m^2\ g^{-1}$)	35,34
Volume de microporos método DR ($cm^3\ g^{-1}$)	0,01256
Largura dos poros método HK (A)	1,838

3.3. Planejamento experimental

Na Tabela 3, apresenta-se a matriz experimental utilizada para avaliar a influência dos seguintes fatores: A) temperatura; B) pH; C) massa de carvão; D) concentração de corante inicial; E) concentração de NaCl; F) tempo de agitação em relação as variáveis resposta G) conc. final de corante no sobrenadante (mg L^{-1}) e H) rendimento de remoção de corante pela Equação 3 (%).

$$\text{Rendimento(H)} = \frac{D - G}{D} x100 \qquad (3)$$

Tabela 3– Matriz experimental da etapa de triagem com suas respectivas respostas.

Ensaio	A	B	C	D	E	F	G	H
1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	10,4	74,00
2	1	-1	-1	-1	1	-1	7,8	80,50
3	-1	1	-1	-1	1	1	6,0	85,00
4	1	1	-1	-1	-1	1	7,8	80,50
5	-1	-1	1	-1	1	1	4,5	88,75
6	1	-1	1	-1	-1	1	3,5	91,25
7	-1	1	1	-1	-1	-1	7,8	80,50
8	1	1	1	-1	1	-1	4,2	89,50
9	-1	-1	-1	1	-1	1	15,7	86,92
10	1	-1	-1	1	1	1	11,8	90,17
11	-1	1	-1	1	1	-1	13,1	89,08
12	1	1	-1	1	-1	-1	14,6	87,83
13	-1	-1	1	1	1	-1	13,4	88,83
14	1	-1	1	1	-1	-1	12,7	89,42
15	-1	1	1	1	-1	1	12,2	89,83
16	1	1	1	1	1	1	11,9	90,08

Analisando a concentração de corante restante após a adsorção (Tabela 3), observou-se que a quantidade mínima obtida foi de 3,5 ppm (Ensaio 6), o que representa um valor absoluto ainda elevado, porém com um alto rendimento de remoção do corante, valor superior a 90%. Segundo Rafatullaha et al. (2010), a cor é o primeiro contaminante a ser reconhecido em águas residuais, onde a presença de quantidades mesmo muito pequenas de corantes, menor que de 1 ppm para alguns corantes, é altamente visível e indesejável.

A partir dos resultados apresentados na Tabela 3 fez-se a análise estatística com o auxílio do *software* Statistica 8.0. Os resultados estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 4– Análise estatística dos efeitos para o processo de adsorção de azul de metileno.

Fator	Efeito	Desvio Padrão	p	Limite de Confiança -95%	Limite de Confiança +95%
Média/Interações	9,8375	0,2975	0,0000	9,1644	10,5106
Temperatura (°C)	-1,1000	0,5951	0,0976	-2,4461	0,2461
pH	-0,2750	0,5951	0,6550	-1,6211	1,0711
Massa carvão (g)	-2,1250	0,5951	0,0060	-3,4711	-0,7789
Conc. inicial corante (mg L^{-1})	6,6750	0,5951	0,0000	5,3289	8,0211
Conc. de NaCl (g L^{-1})	-1,5000	0,5951	0,0327	-2,8461	-0,1539
Tempo (min)	-1,3250	0,5951	0,0530	-2,6711	0,0211

Na Tabela 4 observa-se, a partir dos valores de p, que os fatores: massa de carvão, concentração inicial de corante e concentração de NaCl são significativos frente aos demais fatores. Analisando o sinal dos efeitos pode-se notar que uma variação do nível -1 para +1 na massa de carvão e na concentração de NaCl resulta em uma diminuição na variável resposta.

O modelo empírico obtido é apresentado na Equação 4 (R^2 = 0,9446), cujas curvas de nível de resposta dos efeitos codificados mais significativos são mostradas na Figura 4.

$$G = 9{,}83 - 0{,}55A - 0{,}13B - 1{,}06C + 3{,}33D - 0{,}75E - 0{,}66F \quad (4)$$

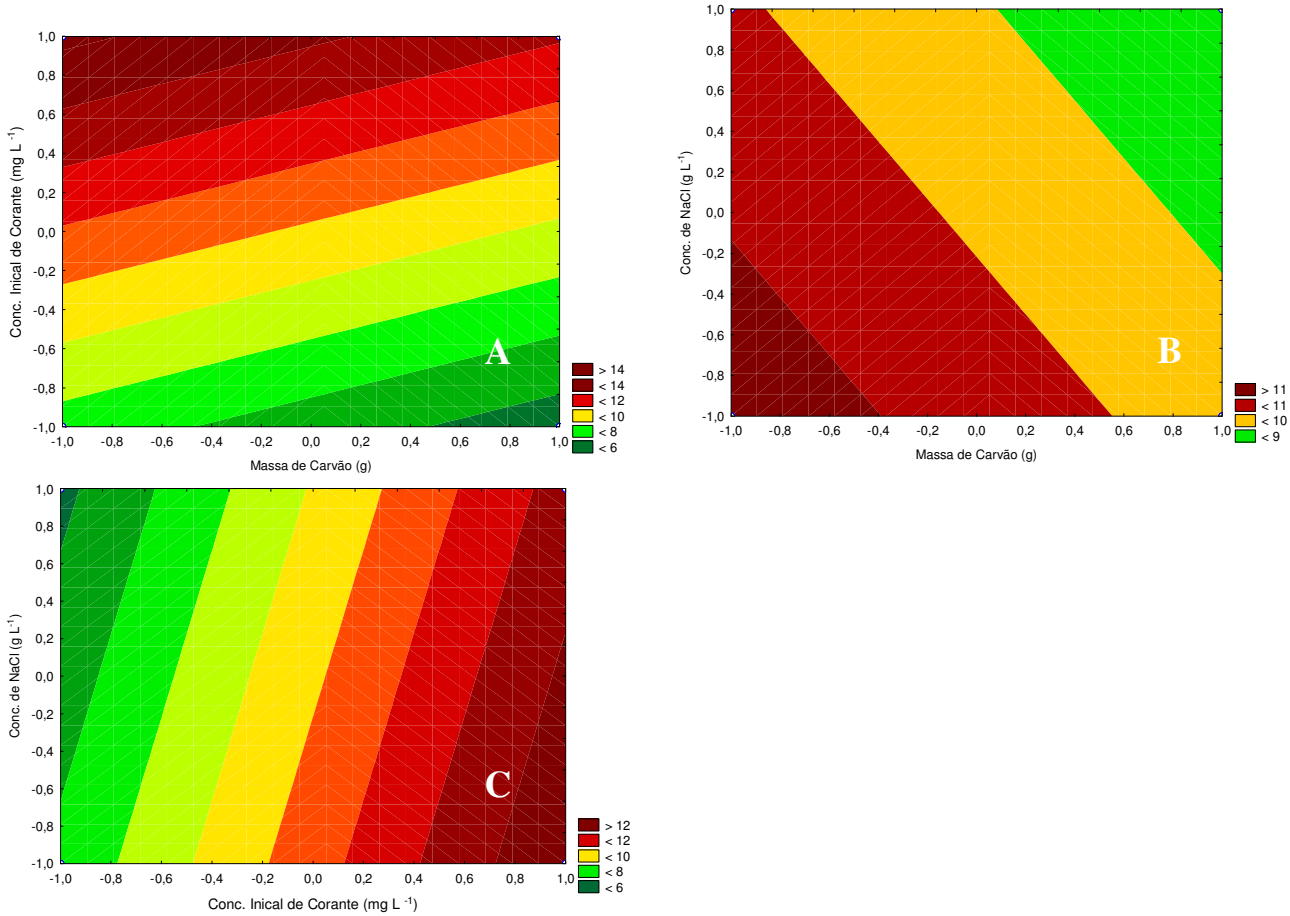


Figura 4: Gráficos de curvas de nível de resposta para: A) Conc. inicial de corante vs. Massa de carvão; B) Conc. de NaCl vs. Massa de carvão e C) Conc. de NaCl vs. Conc. inicial de corante.

A análise das curvas de nível geradas pelo modelo deste planejamento mostra que a região delimitada por uma concentração de azul de metileno de 40,0 a 48,0 mg L^{-1}, massa de adsorvente na faixa de 0,17 a 0,20 g e concentração de NaCl de 4,4 a 8,0 g L^{-1} fornecem uma resposta mínima para a concentração de corante no sobrenadante após adsorção.

4. CONCLUSÕES

Dentre os parâmetros estudados na produção do adsorvente a partir do pseudofruto da uva-japão, obteve-se as maiores quantidades adsorvidas com a redução da concentração inicial de corante e a adição de NaCl até um certo limite.

A região ótima, ou seja, a condição de processo que resulta em uma menor concentração final de corante no sobrenadante encontra-se em concentração inicial de azul de metileno de 40,0 a 48,0 mg L^{-1}. Já a quantidade de sal adicionada deve estar entre 4,4 e 8,0 g L^{-1}. Em relação à massa de adsorvente, uma faixa de 0,17 a 0,20 g fornece resultados satisfatórios.

A partir destes resultados, conclui-se que o carvão obtido da fibra do pseudofruto da uva-Japão pode ser utilizado como adsorvente de baixo custo e fácil obtenção no tratamento de efluentes de indústria têxtil.

5. REFERÊNCIAS

ALMEIDA, C. A. P.; DEBACHER, N.A.; DOWNS, A.J.; COTTET, L.; MELLO, C.A.D. J. *Colloid Interf. Sci.*, v. 332, p. 46–53, 2009.

BOX, G. E. P., HUNTER, J. S., HUNTER, W. G. Statistics for Experimenters: Design, Innovation, and Discovery. Wiley-Interscience; 2nd edition, 633 p. , 2005.

CRINI, G. Bioresource Technol., v. 97, p. 1061-1085, 2006.

FUNGARO, D. A.; BRUNO, M. *Química Nova*, v.32, p. 955-959, 2009.

GHASEMI, J.; ASADPOUR, S. J. Chem. Thermodyn., v. 39, p. 967–971, 2007.

GREGG, S.J.; SING, K.S.W. Adsorption, Surface and Porosity. Academic Press, 2ª ed., p. 40-48, London, 1982.

LAZARIDES, N. K..; KARAPANTSIOS, T. D.; GEORGANTAS, D. *Water Research*, v. 37, p. 3023–3033, 2003.

LOPES, T. J.; VIEIRA, M. A.; OLIVEIRA, M. DE; PEREIRA, B. A., SILVA, L. L.; FERNANDES, S. C.; SAVIO, J.; COSTELLI, M. C.. Acta Ambiental Catarinense, v.10. (n.1/2), p. 29-44, 2013.

MOHANTY, K.; NAIDU, J.T.; MEIKAP, B.C.; BISWAS, M.N. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 45, p. 5165–5171, 2006.

MOORE, S. B.; AUSLEY, L. W J. *Cleaner Prod.*, v. 12, p. 585-601, 2004.

ONTIVEROS-ORTEGA, A.; ESPINOSA-JIMÉNEZ, M.; CHIBOWSKI, E.; GONZÁLEZ-CABALLERO, F. *J. Colloid Interf. Sci.*, v. 202, p. 189-194, 1998.

QUANTACHROME. Quantachrome Corporation Catálogue. An Introduction to BET Theory, p. 4-6, 2000.

RAFATULLAH, M.; SULAIMAN, O.; HASHIM, R.; AHMAD, A. *J. Hazard. Mater.*, v. 177, p. 70–80, 2010.

RAVIKUMAR, K.; DEEBIKA, B.; BALU, K. *J. Hazard. Mater.*, v. 122, p. 75–83, 2005.

RIGATTO, P.A.; PEREIRA, J.C.D.; MATTOS, P.P.; SCHAITZA, E.G. Características Físicas, Químicas e Anatômicas da Madeira de *Hovenia dulcis.* Comunicado Técnico – Ministério da Agricultura e do Abastecimento. ISSN 1517-5030, Colombo – PR, 2001.

ESTUDO DA ADSORÇÃO DOS FÁRMACOS ÁCIDO ACETILSALICÍLICO E PARACETAMOL NAS ZEÓLITAS H-MORDENITA, H-ZSM-5 E H-BETA.

L. Domingues[1]; L. D. Cayres[1]; I. T. L. Bresolin[1]; Fernández-Felisbino, R.[1] ; E. L. Gomes[1]*

1- Departamento de Engenharia Química - Universidade Federal de São Paulo
Rua Artur Riedel, 275, Jd. Eldorado – CEP: 09972-270 – Diadema – SP – Brasil
Telefone: (11) 3385-4137 (R.3542) – Email: eliezer.ladeia@unifesp.br

RESUMO: Neste trabalho foram comparadas as propriedades de adsorção do ácido acetilsalicílico (AAS) e do paracetamol (PAR) sobre zeólitas. As zeólitas ácidas comerciais, com teor de alumínio similar, mordenita, ZSM-5 e beta foram estudadas e caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), fisissorção de nitrogênio, tamanho de partículas por difração de laser (CILAS) e análise termogravimétrica (ATG). As zeólitas foram carregadas com os fármacos obtendo-se uma adsorção do ativo em média de 9% m/m. A cinética de adsorção mostrou que o modelo de adsorção de 1ª ordem se adequa bem ao processo. A zeólita ZSM-5 apresentou o melhor desempenho adsorção/dessorção para ambos os fármacos.

PALAVRAS-CHAVE: H-ZSM-5, H-mordenita, H-beta, paracetamol, ácido acetilsalicílico, cinética de adsorção.

ABSTRACT: In this paper we have compared the properties of adsorption of acetylsalicylic acid (ASA) and paracetamol (PAR) by zeolites. Commercial acidic zeolites with similar aluminum content, mordenite, ZSM-5 and beta were studied and characterized by scanning electron microscopy (SEM), nitrogen physisorption, particle size by laser diffraction (CILAS)and thermal gravimetric analysis (TGA). Zeolites were loaded with these drugs and it was obtained the adsorption of the active around 9% w/w. The adsorption kinetics experiments have shown that the model of 1st order fits well to the adsorption process. The ZSM-5 zeolite has presented the best performance adsorption/desorption for both drugs.

KEYWORDS: zeolites, H-ZSM-5, H-mordenite, H-beta, paracetamol, acetylsalicylic acid, adsorption kinetics.

1. INTRODUÇÃO

Devido ao aumento considerável no consumo de fármacos nos últimos anos, um dos constantes desafios da indústria farmacêutica é desenvolver produtos que confiram segurança e eficácia em sua aplicação, minimizando seus efeitos adversos (Andrade, 2014). A liberação controlada de fármacos tem sido um importante campo de estudo, pois essa técnica permite manter (em níveis terapêuticos) a concentração do fármaco por maiores períodos de tempo no organismo, aumentando os intervalos de administração aos pacientes e diminuindo os efeitos colaterais (Beninati, 2009; Charnay, 2004; Figueiredo).

As zeólitas são aluminossilicatos cristalinos microporosos e suas características, propriedades e aplicações vem sendo esclarecidas e estudadas ao longo dos anos devido, principalmente, à sua versatilidade (Giannetto, 1990). Pode-se citar algumas zeólitas importantes comercialmente, como a ZSM-5, a Mordenita e a Beta, empregadas como catalisadores industriais na química e petroquímica e como adsorventes em processos de separação e purificação (Nagi et al., 1998, Giannetto, 1990). Atualmente têm sido pesquisadas como adsorventes para carrear a

liberação controlada de fármacos (Charnay, 2004). Na Figura 1 são apresentadas as estruturas destas zeólitas (Baerlocher et al., 2007).

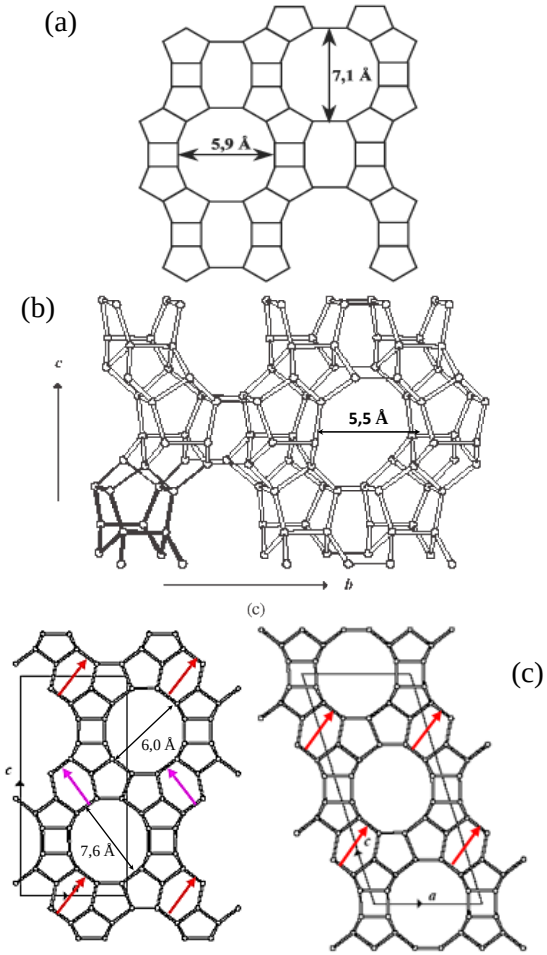


Figura 1. Zeólitas (a) Mordenita, (b) ZSM-5 e (c) Beta (Polimorfos A e B).

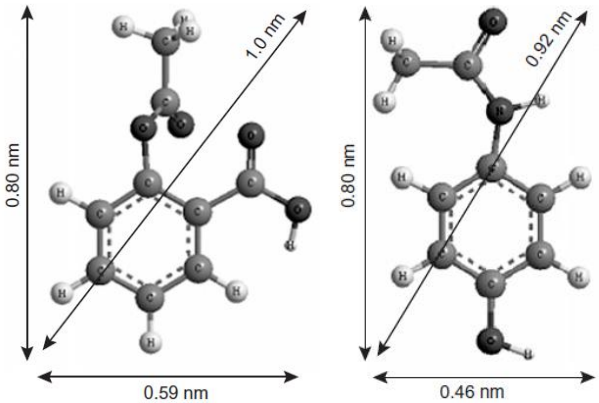


Figura 2. (a) Moléculas de ácido acetilsalicílico e (b) paracetamol e suas dimensões calculadas pelo método MM2 (Beninati e col., 2008).

O ácido acetilsalicílico (AAS), também chamado de ácido 2-acetiloxi-benzóico, foi preparado pela primeira vez em 1853 por Gerhardt. No entanto, apenas em 1898 foi estudado por Dresser e lançado pela Bayer sob o nome patenteado de Aspirina, que hoje é um dos compostos sintéticos de maior êxito em todo o campo da química farmacêutica (Gonçalves, 2012). O paracetamol (PAR), também chamado de N-(4-hidroxifenil) acetamida, foi preparado pela primeira vez em 1893 por Joseph von Mering. Apenas em 1953, voltou a ser estudado por Lester e Greenberg, seguido de Brodie, Axelrod e Finn e lançado pela Cia. Sterling-Winthrop (Domingos, 2010). A Figura 2 apresenta as moléculas de AAS e PAR com seus diâmetros cinéticos calculados por software computacional.

Assim, este trabalho teve como objetivo estudar os fenômenos de adsorção do ácido acetilsalicílico (AAS) e do paracetamol (PAR) nestas diferentes zeólitas. A cinética e a difusão dos fármacos no sólido microporoso também são abordados.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Peneiras moleculares

As zeólitas de partida NH_4-ZSM-5, NH_4-Mordenita e H-Beta utilizadas neste trabalho foram fornecidas pela empresa ZEOLYST International, cujas características e composições são resumidas na Tabela 2.1.

Tabela 1. Dados das peneiras moleculares empregadas neste trabalho.

Zeólita	SAR	Na_2O (%m)	C%	S_{BET} (m^2/g)	D_P (µm)
H-Beta	25,30	0,00	93	732	-
NH_4-ZSM-5	24,30	0,03	87	450	4,9
NH_4-Mordenita	19,00	0,00	100	598	2,0

C% = cristalinidade (%); SAR = SiO_2/Al_2O_3; S_{BET} = área superficial específica; D_P = Diâmetro médio de partícula. Fonte: Zeolyst.

As estruturas das zeólitas foram comprovadas por difratogramas de difração de raios X (não apresentados aqui) com excelente cristalinidade. Os materiais foram calcinados a

550 °C durante 8 h sob fluxo de ar seco, com a finalidade de oxidar todo o resíduo orgânico da fabricação industrial. Para garantir a obtenção de zeólitas ácidas em condição controlada, foi realizada a troca iônica por 3 vezes em solução 1 mol/L de NH_4Cl a 70°C por 6 h, com 50 mL sol./ 4 g zeólita. O sólido é então calcinado novamente a 550°C durante 8 h com fluxo de ar seco, para transformar a zeólita amoniacal em sua forma ácida. A parttir deste ponto as zeólitas serão nomeadas HMFI (H-ZSM-5), HMOR (H-Mordenita) e HBEA (H-Beta).

2.2. Reagentes

O ácido acetilsalicílico (AAS) (ou ácido 2-(acetiloxi) benzóico) foi fornecido pela empresa BELGA (CAS 50-78-2, 99,9% m/m). O comprimido comercial utilizado para a liberação controlada do fármaco foi a Aspirina 500 mg da Bayer. O paracetamol (PAR) (ou N-(4-hidroxifenil) acetamida) foi fornecido pela empresa AUDAZ BRASIL (CAS 103-90-2, 99,9% m/m). O comprimido comercial utilizado para a liberação controlada do fármaco foi o Tylenol 700 mg da Janssen. Os reagentes e comprimidos comerciais foram utilizados como fornecidos.

2.3. Caracterização

a. Fisissorção de N_2. Foi utilizado um equipamento da Quantachrome Corporation (Nova-1200e). Antes de cada análise, cerca de 0,05 g de amostra eram tratadas a vácuo, a uma temperatura de 150º C por 2 horas.

b. Análise termogravimétrica (TG/DTG). Foi utilizada uma termobalança DTG-60 da Shimadzu, utilizando-se 10 mg de material, sob fluxo de ar sintético entre 25 e 600 ºC, a uma taxa de aquecimento de 10 ºC/min.

c. Microscopia Eletrônica de Varredura. As análises foram realizadas em um microscópio eletrônico de varredura FEI, modelo INSPEC–S50, operando a 40 kV. Foram obtidas micrografias com magnificações de 40.000X.

d. Distribuição de tamanho de partículas (DTP). As análises de tamanho de partícula por difração a laser foram realizadas no equipamento CILAS - Particle Size Analyzer – 1190. Este equipamento possui o aparato "Dry Jet Dispersion" que garante a facilidade e a qualidade das medidas precisas das partículas.

e. Espectroscopia UV-Vis. As análises das soluções de fármacos foram realizadas em um espectrofotômetro UV-vis da marca Shimadzu, modelo MultiSpec-1501, utilizando-se aproximadamente 5 mL de amostra, em uma cubeta de quartzo a temperatura ambiente. As curvas de calibração dos fármacos em etanol foram realizadas na faixa de concentração de $1x10^{-5}$ a $2x10^{-4}$ mol/L. Os valores das absorbâncias utilizadas para as análises foram determinados experimentalmente, sendo 250 nm para o paracetamol e 230 nm para o ácido acetilsalicílico.

2.4. Capacidade de adsorção de fármacos (24h)

Procedeu-se à ativação das zeólitas ácidas por 24 h a 120 °C. 500 mg de zeólita foram adicionados à 150 mL de solução etanólica 0,02 mol/L de fármaco, sob agitação constante e a temperatura de 30 ºC. Após 24 h, separou-se a fase líquida do sólido obtido por centrifugação. O sólido foi seco por 24 h a 60°C, seguindo para a análise termogravimétrica e a fase líquida, diluída em uma proporção de 1:100, foi encaminhada para análise de UV-Vis.

2.5. Cinética de adsorção (4h)

Procedeu-se à ativação das zeólitas ácidas por 24 horas a uma temperatura de 120 °C. 150 mg de sólido foram adicionados à 150 mL de uma solução etanólica $1x10^{-4}$ mol/L de fármaco, sob agitação a 30 ºC durante 4 h. Foram retiradas alíquotas de 5 ml da solução entre 1 e 240 min. O sólido foi separado do líquido por meio de um filtro seringa descartável, com tamanho de poro de 0,20 ou 0,45 µm, conforme o tamanho de partícula determinado pelo analisador CILAS. O líquido foi encaminhado para análise de UV-Vis.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Microscopia de Varredura e DTP

A Figura 3 apresenta as micrografias (MEV) juntamente com o histograma da distribuição do tamanho de partículas (DTP). Na Figura 3a é (micrografia HMFI) pode-se observar aglomerados de partículas entre 3 e 8 µm, constituídas por cristalitos de tamanho entre 0,1 e 1,5 µm.

Os cristalitos individuais apresentam morfologia homogênea, com hábito aproximadamente prismático, típico da zeólita ZSM-5 com baixo teor de alumínio (Nagy et al., 1998). Os aglomerados, grosseiramente esféricos, mostram o intercrescimento das partículas, resultado da alta supersaturação do meio reacional que originou o sólido.

Na Figura 3b tem-se a DTP para esta amostra, um histograma com uma distribuição estreita e tamanho médio de partícula de 5,44 µm. Verifica-se que a análise DTP somente pôde determinar o tamanho dos aglomerados e não dos cristalitos. Na Figura 3c é apresentada a micrografia para a zeólita HMOR. Pode-se observar a presença de aglomerados de formato irregular e partículas individualizadas.

Os aglomerados, com tamanhos entre 3 a 12 µm, são constituídos por cristalitos de tamanho entre 0,2 e 1 µm. Estes aglomerados mostram também o intercrescimento das partículas. No entanto, os cristalitos que formam os aglomerados, apresentam-se menos integrados aos aglomerados. Os cristalitos individuais, com dimensões de aproximadamente 0,3 x 1,2 µm, apresentam morfologia homogênea (pinacóides), hábito típico da zeólita mordenita com baixo teor de alumínio (NAGY et al., 1998). Na Figura 3d tem-se a DTP que apresenta uma distribuição mais larga e aproximadamente normal do que aquela observada para a HMFI, devido à maior dispersão dos cristalitos na matriz, com tamanho médio de partícula de 3,15 µm.

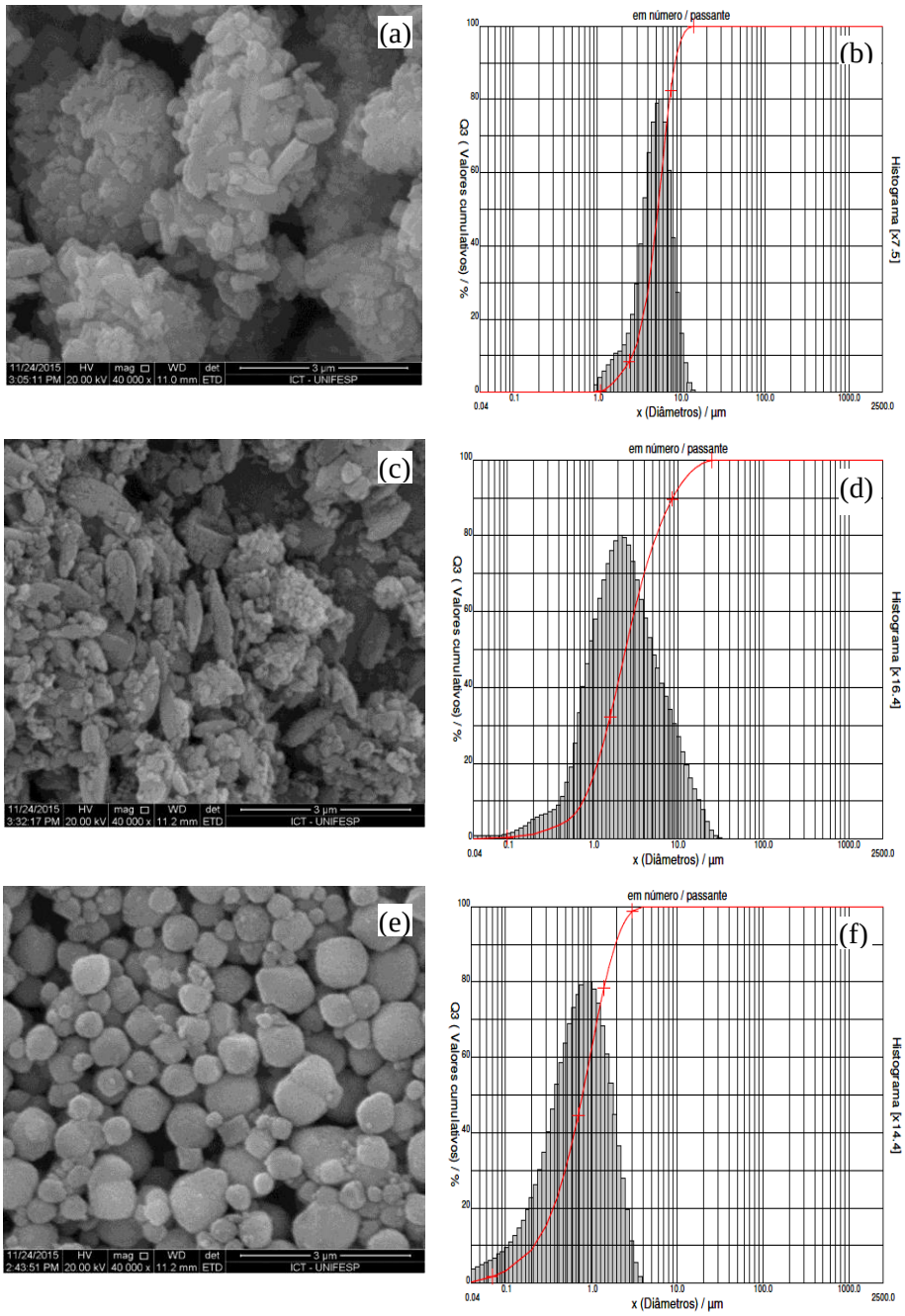


Figura 3. Micrografias (MEV) e histogramas da DTP das zeólitas HMFI (**a** e **b**), HMOR (**c** e **d**) e HBEA (**e** e **f**).

Assim, pode-se concluir que a análise DTP detectou os cristalitos individuais nos diversos tamanhos observados e também os aglomerados observados por MEV. Na Figura 3e é apresentada a micrografia para a zeólita HBEA que neste caso

demonstra partículas individualizadas de formato aproximadamente esférico, sem a formação de aglomerados.

Os cristalitos observados, com dimensões entre 0,1 e 1 µm apresentam morfologia homogênea e é típico da zeólita Beta com baixo teor de alumínio (Jahn, 1998). Na Figura 3f tem-se a DTP para esta amostra, um histograma com uma distribuição aproximadamente normal e mais larga que aquela observada para a HMFI, com tamanho médio de partícula de 0,98 µm. A DTP mostrou que existem partículas muito pequenas no sólido que puderam ser detectadas apenas nesta caracterização, ou seja, esta análise mostrou os cristalitos individuais nos diversos tamanhos observados, inclusive aqueles dificilmente observáveis por MEV.

A Tabela 2 resume os resultados obtidos e os percentis obtidos através da análise DTP (CILAS).

Tabela 2. Diâmetro médio sas zeólitas e seus percentis.

Amostra (original)	$D_{10\%}$ (µm)	$D_{50\%}$ (µm)	$D_{90\%}$ (µm)	$D_{médio}$ (µm)
HMFI	2,60	5,25	8,44	5,44
HMOR	0,74	2,30	7,67	3,41
HBEA	0,29	0,84	1,86	0,98

Nas Figuras 4 (a, b e c) são apresentadas as isotermas de fisissorção das zeólitas ácidas originais e daquelas submetidas ao carregamento de AAS e do PAR por um período de 24 horas. As isotermas de fisissorção de nitrogênio obtidas são do tipo I, típicas de materiais microporosos. Em todos os casos pode-se observar uma histerese do tipo H4 da classificação de Sing (Gregg e Sing, 1967) atribuído à presença de poros em fenda. Este tipo poros é claramente relacionado aos aglomerados observados por MEV, nos quais os cristalitos intercrescidos geram espaços em fenda entre eles.

Na Figura 4a tem-se as isotermas de fisissorção dos fármacos para a HMFI onde é possível observar que as isotermas das amostras carregadas apresentam menor volume adsorvido que a amostra original. Isto se deve ao fato de que o fármaco adsorvido ocupa o espaço dos poros diminuindo o volume disponível para a adsorção de N_2. A adsorção volumétrica de paracetamol ($\Delta V \cong 55$ cm^3/g) foi maior que a adsorção de AAS ($\Delta V \cong 43$ cm^3/g), pois o paracetamol apresenta menor dimensão no eixo b da molécula que o AAS e o impedimento estérico na zeólita não foi considerável.

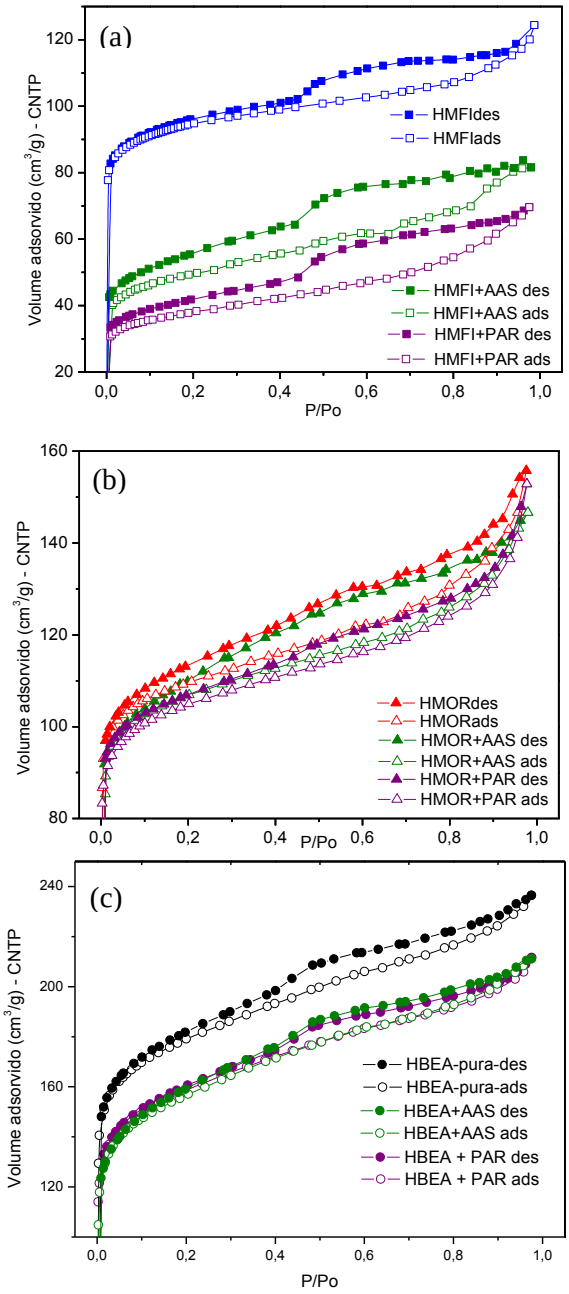


Figura 4. Fisissorção de N_2 zeólitas ácidas originais e com adsorção de fármacos em 24h. (a) HMFI, (b) HMOR e (c) HBEA.

Na Figura 4b tem-se as isotermas de adsorção dos fármacos para a HMOR ocorrendo o mesmo fenômeno observado para a adsorção na HMFI. A adsorção de paracetamol ($\Delta V \cong 3$ cm^3/g) foi levemente menor que a adsorção de AAS ($\Delta V \cong 9$ cm^3/g). A pequena diferença observada em favor do AAS pode ser devido à maior polaridade (δ^-) desta molécula com relação ao PAR, favorecendo a adsorção nos poros.

Na Figura 4c tem-se as isotermas de adsorção dos fármacos para a HBEA, ocorrendo o mesmo fenômeno observado para as outras zeólitas. A adsorção de paracetamol ($\Delta V \cong 25$ cm^3/g) foi aproximadamente igual à adsorção de AAS. A HBEA apresenta dois canais significativamente maiores que as zeólitas HMFI e HMOR, o que permite uma difusão equivalente para os dois fármacos. Apesar desta vantagem, a presença dos polimorfos na estrutura da zeólita pode levar à obstrução parcial dos canais pela mudança de direção do polimorfo. Este resultado questiona o que afirma Jahn (1998) com relação à influência estrutral dos polimorfos. Assim, a capacidade de adsorção dos fármacos é diminuída com relação à HMFI, porém é muito maior que a observada para a HMOR.

Os tamanhos de partícula influenciam diretamente na capacidade de difusão do fármaco para o interior das zeólitas, portanto para as partículas grandes deve-se observar uma adsorção somente nas primeiras camadas do sólido, enquanto que as partículas menores poderão ser melhor aproveitadas, pois quanto menor o diâmetro mais efetiva tende a ser a difusão.

Os resultados das análises termogravimétricas são resumidos na Tabela 3.

Tabela 3. Porcentagem de fármaco e solvente adsorvido, a partir dos ATGs das amostras carregadas (24 h) (mz= massa de zeólita).

Amostra	Fármaco %m/mz	Solvente %m/mz	Total adsorvido %m/mz
HMFI-AAS	4,38	4,12	8,50
HMOR-AAS	3,83	6,83	10,66
HBEA-AAS	2,54	6,11	8,65
HMFI-PAR	4,94	4,60	9,54
HMOR-PAR	2,77	6,56	9,33
HBEA-PAR	2,34	5,51	7,86

O solvente utilizado nos experimentos é adsorvido em grande quantidade, interferindo no processo de adsorção dos fármacos, que é o composto de interesse para ocluir nas zeólitas, representando até 70% da massa adsorvida.

As curvas cinéticas para a adsorç ão de AAS e PAR são apresentadas nas Figuras 5 (a e b), respectivamente, onde os pontos experimentais foram ajustados por meio de um modelo exponencial. Os dois gráficos obtidos apresentam comportamento padrão coerente para a adsorção de moléculas em sistemas porosos, pois levam a uma adsorção de equilíbrio, comprovando a boa qualidade do método de análise (Valencia, 2012). As isotermas côncavas são chamadas favoráveis, por adsorver quantidades relativamente altas de adsorbato, mesmo em baixos níveis de concentração no fluido (Gregg e Sing, 1967).

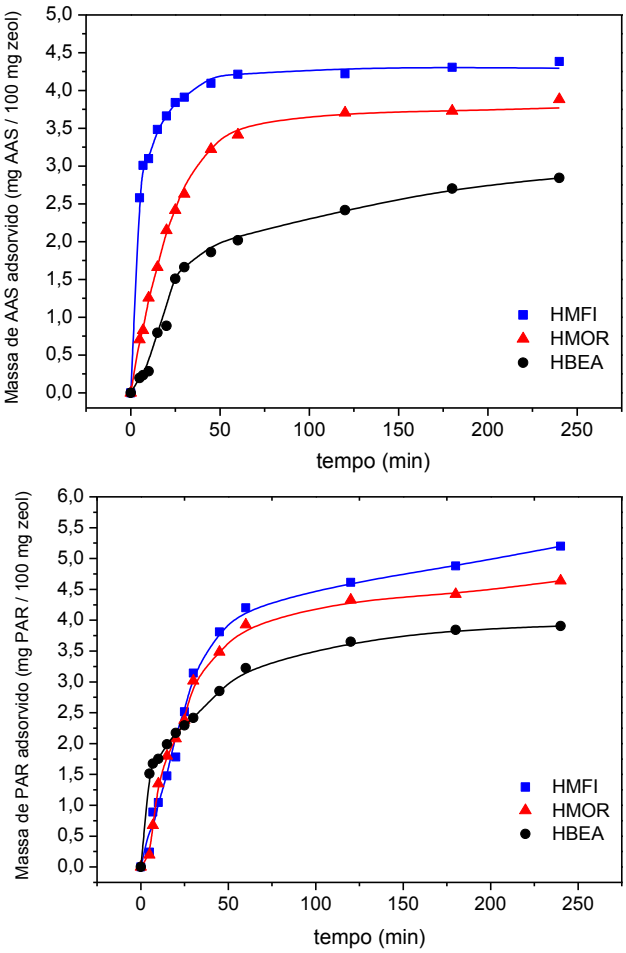


Figura 5. Curvas cinéticas para zeólitas HMFI, HMOR e HBEA para (a) AAS e (b) PAR.

Na Figura 5a são apresentadas as curvas de adsorção para o AAS nas diversas zeólitas, tomando como base a massa de AAS adsorvido por 100 mg de zeólita. Com relação à capacidade e à velocidade de adsorção, tem-se que o comportamento destes parâmetros segue a ordem crescente HBEA < HMOR < HMFI. A HMFI apresenta maior capacidade e maior velocidade de adsorção, enquanto a zeólita HBEA os menores valores, o que está de acordo com os resultados obtidos na análise termogravimétrica.

Isto reforça a ideia de que os poros tridimensionais da HMFI são mais efetiva para a adsorção, enquanto que a HMOR, com seus grandes poros unidimensionais, pode apresentar certo bloqueio devido à presença das moléculas adsorvidas nas primeiras camadas próximas à superfície do sólido. A HBEA, por sua vez, apesar da vantagem dos canais tridimensionais, também pode apresentar bloqueios parciais (sistema cristalino com polimorfos), adsorvendo menos AAS e levando a uma menor velocidade de adsorção. As curvas de adsorção para o PAR (Figura 5b) nas diversas zeólitas são similares às do AAS. Com relação à capacidade de adsorção, tem-se que o comportamento segue a ordem crescente HBEA<HMOR< HMFI e a justificativa é a mesma que para o AAS. No entanto, as velocidades de adsorção não estão bem definidas, talvez pela precisão dos dados, seguindo a ordem HMFI ≅ HMOR< HBEA. A velocidade de adsorção para o PAR é muito menos dependente do tipo de zeólita que o AAS. A Tabela 4 resume os dados cinéticos.

A partir desta Tabela pode-se dizer que, de uma forma geral, o modelo cinético de 1ª ordem apresenta melhores ajustes para a cinética de adsorção dos fármacos que o modelo de 2ª ordem, ao se analisar o coeficiente de correlação R^2. Ambos os modelos têm clara tendência linear, com uma leve diferença entre os ajustes que podem justificar o uso do modelo cinético de adsorção de 2ª ordem sem grandes perdas de precisão.

A adsorção do AAS pela HMFI pode ser mais bem representada pelo modelo de 2ª ordem, que sugere que a fase limitante da velocidade deve ser a adsorção na superfície do adsorvente, relacionada com a dimensão do fármaco e o poro da zeólita.

Tabela 4. Dados obtidos para os modelos cinéticos de adsorção de 1ª e 2ª ordem.

Modelo 1ª Ordem				
Fárm.	**Zeólita**	$\log(q_e - q_t) = -k_1 t + log q_e$		
		q_e (mg far/100mg z)	**k_1(min^{-1})**	**R^2**
AAS	**HMFI**	4,384	4,11x10^{-2}	0,984
	HMOR	3,882	1,67x10^{-2}	0,998
	HBEA	2,844	8,72x10^{-2}	0,938
PAR	**HMFI**	5,200	8,25x10^{-3}	0,986
	HMOR	4,641	1,10x10^{-2}	0,990
	HBEA	3,904	2,29x10^{-2}	0,996

Modelo 2ª Ordem				
Fárm.	**Zeólita**	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{{q_e}^2.k_2} + \frac{t}{q_e}$		
		qe (mg far/100mg z)	**k_2 (mg far/ 100 mg z)**	**R^2**
AAS	**HMFI**	4,384	6,56x10^{-2}	0,999
	HMOR	3,882	2,16x10^{-2}	0,993
	HBEA	2,844	1,33x10^{-2}	0,785
PAR	**HMFI**	5,200	9,17x10^{-3}	0,976
	HMOR	4,641	1,38x10^{-2}	0,981
	HBEA	3,904	2,70x10^{-2}	0,989

Os modelos cinéticos para a adsorção de AAS pela zeólita HBEA não apresentou bons ajustes seja ele de primeira ou segunda ordem, o que pode significar que um modelo de ordem diferente de 1 ou 2 deveria ser testado. No entanto, a adsorção de PAR pela zeólita HBEA demonstrou que um modelo de cinética de primeira ordem é bem adequado.

Com relação às constantes de velocidade para o modelo de primeira e segunda ordem pode-se constatar que as constantes explicam o comportamento dos gráficos da Figura 5, ou seja, as constantes estão em ordem crescente HBEA<HMOR<HMFI para o AAS e HMFI≅HMOR<HBEA para o PAR. As constantes cinéticas de adsorção crescentes estão relacionadas com a taxa na qual o adsorbato do fluido: quanto maior, mais rapidamente o sistema atinge o equilíbrio de adsorção.

4. CONCLUSÕES

Para a adsorção dos fármacos deste trabalho a zeólita HMFI demonstra ser a mais efetiva tanto

para o AAS como o PAR, pois apresentou a maior capacidade de adsorção e também a maior velocidade e coeficiente de adsorção.

A zeólita HBEA apesar de possuir o maior diâmetro de poro não demonstrou eficiência para a adsorção dos fármacos, possivelmente porque o processo de difusão para a adsorção do fármaco é difícil pela própria estrutura da zeólita e seus polimorfos. A zeólita HMOR apresentou um comportamento intermediário para a adsorção, que está relacionado aos seus poros unidirecionais que podem ser rapidamente bloqueados no processo de adsorção.

Por meio da análise da cinética de adsorção foi possível concluir que o modelo de primeira ordem é o que melhor representa o processo. Porém, analisando as zeólitas como veículos para adsorção de fármacos no tratamento de efluentes é indicado a utilização de zeólitas com tamanhos de poros maiores para aumentar a capacidade de adsorção.

5. AGRADECIMENTOS

Agradecemos aos professores da UNIFESP – Diadema pelo auxílio laboratorial e pelos insumos.

6. REFERÊNCIAS

ANDRADE, V. *O Caminho do mercado farmacêutico no Brasil*. Saúde Business. 29 abril 2014. Disponível em: <http://saudebusiness.com/noticias/caminho-mercado-farmaceutico-brasil-onde-vem-vai/>. Acessado em 27 set. 2015 as 15:48.

BAERLOCHER , C. , MCCUSKER , L. , AND OLSON , D.H., *Atlas of Zeolite Framework Types*. 5ª Ed. Amsterdam: Ed. Elsevier, 2007.

BENINATI, S.; SEMERARO, D.; MASTRAGOSTINO, D. *Adsorption Science and Tecnology*, v. 3, n. 9, p. 721-734, 2008.

CHARNAY, C. ; BEGU, S. ;TOURNÉ-PÉTEILH, C. ; NICOLE, L. ; LERNER, D.A. ; DEVOISSELE, J.M. Inclusion of ibuprofen in mesoporous templated silica: drug loading and release property. *Eur. J. of Pharm. and Biopharm.*, v. 57, p. 533–540, 2004.

DOMINGOS, H., *Paracetamol*, 2010, disponível em: <http://qnint.sbq.org.br/qni/>, acessado em 26/11/2015 as 21:13.

FIGUEIREDO, E. C. *Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas*, v. 44, n. 3, 2008.

GIANNETTO G. *Zeolitas: Caracteristicas, propiedades y aplicaciones industriales*. 1ª ed. Caracas: Ediciones Innovación Tecnológica, 1990.

GONÇALVES, A. A. S.; *Craqueamento de Cicloexano em zeólitas ácidas*. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, 2012.

GREGG, S.J.; SING, K.S.W. *Adsorption, surface area and porosity*. 1a ed. Academic Press Inc., 1967.

JAHN, S.L.; NASCENTE, P. A. P.; CARDOSO, D. *Zeolites*, v. 19, p. 416–421, 1997.

NAGY, J.B.; BODART, P.; HANNUS, I.; KIRICSI, I. *Synthesis, characterization and use of zeolitic microporous materials.* 1. ed., Ed. DecaGen Ltd., 1998.

SBA-15 FUNCIONALIZADA COM APTES PARA CAPTURA DE CO_2 EM CENÁRIOS DE PÓS-COMBUSTÃO

R. G. Santiago[1]; C. A. Alves[1]; K. O. Moura[1]; E. Vilarrasa-Garcia[1]; D. C. S. Azevedo[1]

1- Departamento de Engenharia Química, GPSA Grupo de Pesquisa em Separações por Adsorção- Universidade Federal do Ceará- Campus do Pici, Bloco 731– CEP: 60455760 – Fortaleza- CE – Brasil
Telefone: (55) 85 3366-9240– Email: diana@gpsa.ufc.br

RESUMO: Diante da promissora aplicabilidade da adsorção para a captura do CO_2 proveniente de gases de pós-combustão, foi estudada a capacidade adsortiva da sílica nanoestruturada SBA-15 pura e após funcionalização com 3-aminopropiltrietoxisilano (APTES). As amostras foram caracterizadas através de isotermas de adsorção/dessorção de N_2 a 77K e difração de Raios-X. As isotermas de adsorção monocomponentes de CO_2 e N_2 e multicomponentes (15%CO_2/85%N_2 v/v) foram obtidas em balança de suspensão magnética (*Rubotherm*, Alemanha). Os dados de equilíbrio monocomponentes foram ajustados pelo modelo de Langmuir Duplo-Sítio, enquanto que para as isotermas de misturas foi adotado o modelo de Langmuir Multi-Região estendido. Após a funcionalização com APTES tanto a área superficial quanto o volume de poros foram reduzidos em cerca de 55%. Todavia, devido à interação química que ocorre entre as aminas e as moléculas do CO_2, foi observado um aumento significativo da seletividade e capacidade de adsorção de CO_2 nas amostras funcionalizadas.

PALAVRAS-CHAVE: SBA-15, APTES, CO2, Adsorção.

ABSTRACT: Given the promising applicability of adsorption for carbon dioxide capture from post-combustion gases, we have studied the adsorption capacity of mesoporous silica SBA-15 before and after functionalization with 3-aminopropyltriethoxysilane (APTES). The samples were characterized by N2 adsorption-desorption isotherms at 77K and X-ray diffraction. Monocomponent adsorption isotherms of CO2 and N2 and multicomponent adsorption equilibrium for 15% CO2/85% N2 were measured gravimetrically with a magnetic suspension balance (Rubotherm, Germany). The monocomponent equilibrium data were fit by the Dual-Site Langmuir model whereas for the prediction of the isotherms of mixtures, Multiregion Extended Langmuir model was chosen. After functionalization with APTES both the surface area and the pore volume were reduced about 55%. However, due to the chemical interaction which occurs between the amine and carbon dioxide molecules, a significant rise in CO2 selectivity and adsorption capacity was observed on the functionalized samples.

KEYWORDS: SBA-15, APTES, CO2, Adsorption.

1. INTRODUÇÃO

De uns anos para cá, as mudanças climáticas, bem como suas causas e consequências, têm recebido maior atenção por parte da sociedade. O fenômeno do aquecimento global, como sugerem diversos estudos, está relacionado ao aumento da concentração de gases de efeito estufa, principalmente do dióxido de carbono (CO_2).

A emissão de CO_2 é proveniente, principalmente, da queima de combustíveis fósseis e cerca de 85 % da demanda energética mundial é suprida por esses combustíveis (Yang *et al.*, 2008). Tendo em vista que a matriz energética mundial será

predominantemente fóssil ainda por muitos anos, são necessários estudos para o aprimoramento dos processos de Carbon Capture and Storage (CCS) como tentativa de diminuir os efeitos causados pela emissão de CO_2.

Existem diferentes cenários de emissão de CO_2 associados à geração de energia: pós-combustão, pré-combustão e oxicombustão, de modo que a seleção do sistema de captura mais adequado depende da concentração de CO_2 na corrente gasosa, da pressão da corrente gasosa e do tipo de combustível (sólido ou gás) (IPCC, 2011). A captura de CO_2 em sistemas de pós-combustão envolve a separação do CO_2 de gases produzidos pela combustão, e se configura como um desafio de projeto devido à pressão relativamente baixa do CO_2 e a temperatura relativamente elevada dos gases de combustão (Olajire, 2010).

A composição exata de um gás de pós-combustão obtido a partir de uma usina termelétrica depende do projeto da mesma e do combustível, sendo em torno de 8-13 % molar de CO_2, 3-6 % molar de O_2, 10-16 % molar de H_2O e 71-76 % molar de N_2, liberado à pressão ambiente e temperatura na faixa de 40 a 80 ºC (Mason *et al*., 2015; Kargari e Ravanchi, 2012). O sistema binário CO_2-N_2 é, portanto, bem representativo para os gases de pós-combustão.

Durante as últimas décadas, muito esforço tem sido dedicado ao desenvolvimento de novas tecnologias de captura e separação de CO_2, incluindo absorção física e química, separação por membranas e adsorção (Chou, 2013). Esta última está sendo bastante considerada em aplicações de captura de CO_2 devido ao potencial de redução do custo desse processo em gases de queima (Ho *et al*., 2008).

Um bom adsorvente para capturar CO_2 deve ter os seguintes atributos: alta capacidade de adsorção, cinética rápida, alta seletividade para o CO_2, condições brandas de regeneração, estabilidade durante os ciclos adsorção-dessorção, tolerância à presença de impurezas e baixo custo (Sayari *et al*., 2011). Entre os diversos materiais estudados para a função de adsorventes na remoção do CO_2, aminas suportadas em sólidos porosos foram identificadas como sendo um dos materiais mais promissores devido a maior capacidade de carga, semelhante às aminas líquidas, cinética aceitável, elevada seletividade, síntese simples e, principalmente, pela capacidade de adsorção melhorada na presença de água em comparação aos adsorventes físicos convencionais (Rezaei, 2015).

Os materiais mesoporosos à base de sílica vêm ganhando espaço no contexto da adsorção devido à necessidade de um suporte poroso robusto com alta estabilidade mecânica e térmica nas condições dos gases de pós-combustão. Esse suporte serve para acomodar moléculas de amina para proporcionar um ambiente que combine a alta afinidade de amina com CO_2 e as propriedades de um adsorvente poroso. São reportados na literatura vários estudos com sílicas mesoporosas para captura de CO_2, dentre elas MCM-41, SBA-15, HMS (Le *et al*., 2014; Wang *et al*., 2015; Stuckert e Yang, 2011; Sanz *et al*., 2012; Vilarrasa-García *et al*., 2014; Chen *et al*., 2010).

A SBA-15 é uma sílica mesoporosa que se destaca dentre outras pela simplicidade da sua síntese, alta estabilidade e ainda pela presença de interligações microporosas entre seus mesocanais, as quais facilitam a difusão, contribuindo positivamente no processo de fisissorção. A funcionalização da SBA-15 com amina é realizada para melhorar a capacidade de adsorção e a seletividade, podendo ser feita por impregnação ou ancoramento das moléculas (Vilarrasa-Garcia *et al*, 2014a).

O objetivo deste estudo é avaliar o comportamento da sílica SBA-15 funcionalizada com 3-aminopropiltrietoxisilano (APTES) como adsorvente para a captura de CO_2 na presença de N_2. Essa avaliação será feita através de isotermas multicomponentes em condições que simulem as dos gases de pós-combustão.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Síntese da sílica mesoporosa SBA-15

A síntese de SBA-15 foi realizada por via hidrotérmica, como descrita por Vilarrasa-Garcia *et al.* (2014a) com algumas modificações. Foi adicionado 4,56 g de plurônico 123 (P123) a 160 mL de solução 1,3 M de HCl, agitando a mistura e, logo em seguida, acrescentou-se 0,052 g de NH4F, permanecendo em agitação até a completa dissolução do P123. Após 1 h, foi adicionado 9,76 g de TEOS gota a gota, deixando a solução por

agitação durante 24 h. Passado esse tempo, a mistura foi colocada em autoclave de teflon e colocada para secar em estufa a 100 ºC por 48 h. Em seguida, foi lavada com 200 mL de água destilada e levada à estufa para secar por 24 h. Por fim a mistura foi calcinada sem fluxo de ar a 550 ºC, durante 5 h.

2.2. Funcionalização com APTES

A funcionalização com APTES no suporte foi realizada de acordo com a metodologia descrita por Hiyoshi *et al*. (2005). 4,4 g do suporte, previamente aquecido na mufla a 120 °C por 12 h, foi adicionado à uma solução de APTES em tolueno (20 % v/v), permanecendo sob agitação e refluxo por 24 h a 90 °C. Após esse tempo, o sólido foi lavado com tolueno, filtrado e secado a 120 °C.

2.3. Caracterização

As amostras de SBA-15 pura e SBA-15 funcionalizada com APTES foram caracterizadas através de isotermas de adsorção-dessorção de N_2 a 77 K no equipamento Autosorb-1 MP (Quantachrome, EUA). A partir das isotermas de N_2 foi possível determinar as características texturais das amostras como área superficial (S_{BET}), volume total de poros (V_P) e volume de microporos (V_{MP}). A área superficial foi determinada pelo ajuste da equação de Brunauer-Emmett-Teller (BET) aplicada no intervalo de 0,05 a 0,35 P/P_0, que é sua faixa de confiabilidade (Rouquerol *et al*., 2014). O volume total de poros foi obtido a partir do volume adsorvido em P/P0 ~ 1, considerando que o adsorbato líquido preenche todos os poros, e o volume de microporos foi determinado a partir da equação de Dubinin-Astakhov (DA).

Outra técnica utilizada foi a de Difração de Raios-X (DRX), realizada para determinar o arranjo estrutural e para identificar as possíveis fases cristalinas dos sólidos sintetizados.

2.4. Isotermas

Foram obtidas isotermas monocomponentes (CO_2 e N_2) para a amostra pura (SBA-15) e funcionalizada (SBA-15-A) na temperatura de 75 °C. Para a amostra funcionalizada foram realizados experimentos semelhantes, também para as temperaturas de 25 e 50 °C, bem como isotermas de mistura com composição 15%CO_2/85%N_2 nas temperaturas 25, 50 e 75 °C. As isotermas foram determinadas por técnica gravimétrica em uma balança de suspensão magnética (*Rubotherm*, Alemanha) para o intervalo de pressão 0 – 12 bar. Antes das amostras serem submetidas aos testes de equilíbrio, foram regeneradas a temperatura constante de 120 °C durante 3 horas sob vácuo. Depois a amostra foi submetida a incrementos sucessivos de pressão, em cada um dos quais, foram quantificadas alterações da massa da amostra, com relação à pressão, até o equilíbrio ser atingido.

A quantidade de massa adsorvida em excesso foi determinada a partir da Equação 01.

$$m_{exc} = \Delta m + \rho.(V_b + V_s) \qquad (01)$$

Onde m_{exc} é a massa adsorvida em excesso, Δm é a variação da massa em cada incremento de pressão com relação à massa sob vácuo, ρ é a densidade do gás em contato com o adsorvente, V_b é o volume dos componentes suspensos da balança e V_s o volume do sólido adsorvente. Não foram realizadas correções dos valores de massa para valores absolutos porque na faixa de pressão em que foram feitos os testes os desvios de quantidades absolutas e quantidades em excesso são negligenciáveis (Dreisbach *et al*., 1999).

O modelo de Langmuir, descrito matematicamente pela Equação 02, foi utilizado para ajustar os dados de equilíbrio do N_2.

$$q = \frac{q_m.bP}{1 + bP} \qquad (02)$$

Considerando que o CO_2 foi adsorvido por dois diferentes tipos de sítio, para ajustar os dados do CO_2 utilizou-se o modelo de Langmuir Duplo-Sítio, evidenciado na Equação 03.

$$q = \frac{q_{m,1}.b_1P_1}{1 + b_1P_1} + \frac{q_{m,2}.b_2P_2}{1 + b_2P_2} \qquad (03)$$

Para as isotermas de mistura, o modelo de ajuste adotado foi o de Langmuir Multi-Região estendido. Este modelo pressupõe dois diferentes tipos de sítios de adsorção, sendo um ocupado por ambos componentes (CO_2 e N_2) (sítio 2) e o outro ocupado por apenas um componente (CO_2) (sítio 1). Sendo assim, a quantidade total de CO_2 adsorvida é a soma das quantidades adsorvidas nos dois tipos de

sítio, enquanto o total adsorvido de N_2 é a quantidade adsorvida em apenas um dos tipos de sítio. Por uma questão de consistência termodinâmica, a capacidade máxima de adsorção para ambos os gases é assumida como sendo a mesma para o sítio 2. Então, o modelo de Langmuir estendido, descrito pela Equação 04, pode ser usado para predizer a adsorção da mistura. Mais detalhes desse modelo se encontram no artigo de Vilarrasa-García *et al.* (2015).

$$q = \frac{q_{m,i}.\, b_i P_i}{1 + \sum_{j=1}^{N} b_j P_j} \qquad (04)$$

Com os parâmetros obtidos do modelo de Langmuir Multi-Região, foi possível conhecer as contribuições dos fenômenos físicos e químicos para a adsorção de CO_2.

Os calores isostéricos de adsorção foram obtidos a partir da Equação de Clausius-Clapeyron.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Caracterização

Na Figura 1, são mostradas as isotermas de adsorção-dessorção de N_2 a 77 K dos materiais analisados.

As isotermas de ambas amostras apresentaram formatos semelhantes e, de acordo com a classificação da IUPAC (Thommes *et al.*, 2015) são do tipo IVa, típicas de materiais mesoporosos em que a condensação/evaporação capilar é acompanhada por histerese. O tipo de histerese, por sua vez, é semelhante a do tipo H2(b) que ocorrem em estruturas de poros mais complexas, sendo observado em sílicas mesocelulares e em algumas sílicas mesoporosas (Thommes *et al.*, 2015).

Ao comparar as isotermas para as duas amostras é possível observar que o volume adsorvido total foi maior para a amostra pura. Isso pode indicar que, após a funcionalização com APTES, o volume de poros disponíveis para adsorver N_2 diminuiu.

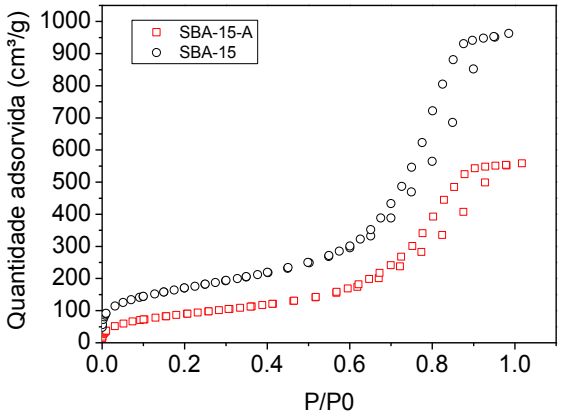


Figura 1 – Isotermas de adsorção-dessorção de N_2 a 77 K para a SBA-15 pura e SBA-15 funcionalizada com APTES (SBA-15-A).

A Tabela 1 mostra as propriedades texturais dos sólidos analisados, obtidas a partir das isotermas da Figura 1.

Tabela 1 – Propriedades texturais das amostras SBA-15 e SBA-15-A

Propriedades	**SBA-15**	**SBA-15-A**
S_{BET} (m²/g)	632	340
V_P (g/cm³)	1,49	0,86
V_{MP} (g/cm³)	0,25	0,12

A área superficial específica da SBA-15 pura está de acordo com os valores geralmente encontrados para os materiais mesoporosos. No entanto, após a funcionalização com APTES, a área superficial do material diminuiu, indicando que, provavelmente, as moléculas de amina foram ancoradas na matriz porosa. Uma discussão semelhante é atribuída também aos parâmetros de volume de poros e de microporos.

Os difratogramas baixo ângulo para as amostras de SBA-15 pura e funcionalizada com APTES são mostrados na Figura 2.

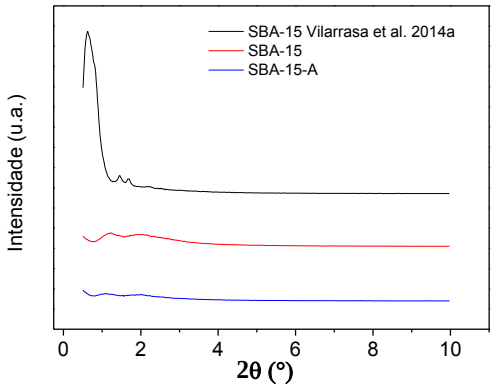


Figura 2 – Difratogramas para SBA-15 e SBA-15 com APTES

Um típico DRX de SBA-15 convencional possui três picos bem definidos identificados em (100), (110) e (200), caracterizando uma simetria hexagonal (Parfenov *et al*., 2014). No caso deste trabalho, é possível observar apenas dois pequenos ombros de baixa intensidade, o que pode significar que o material não possui a forma hexagonal comumente encontrada. Vilarrasa-García *et al*. (2014b) estabeleceram que, de fato, ao adicionar NH4F, o comprimento dos mesocanais diminui, provocando uma diminuição drástica na intensidade de reflexão (100) em relação à SBA-15 tradicional.

Ao realizar o ancoramento de APTES à matriz SBA-15, observa-se que o padrão difratograma permanece praticamente constante.

3.2. Isotermas de Adsorção

A Figura 3 mostra as isotermas de CO_2 e N_2 na temperatura de 75 °C para a SBA-15 pura e funcionalizada com APTES.

A isoterma de adsorção de CO_2 da SBA-15 na sua forma pura apresenta um comportamento aproximadamente linear, ao passo que com a funcionalização a isoterma adquire um joelho mais pronunciado a pressões baixas, característico de isotermas favoráveis. Ao comparar as isotermas de CO_2 para as duas amostras, observa-se que o processo de funcionalização do material com os grupos amina ocasionou o aumento da capacidade de adsorção de CO_2 nas pressões mais baixas. Uma vez que esse aumento ocorreu mesmo com a diminuição do volume disponível de poros para a adsorção, tal fato pode ser atribuído à existência de um fenômeno de natureza química.

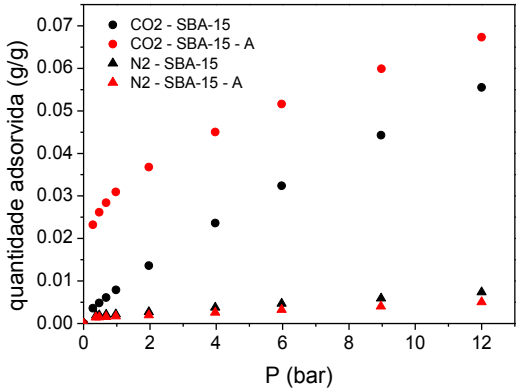


Figura 3 – Isotermas de CO_2 e N_2 para as amostras SBA-15 pura e funcionalizada na temperatura de 75 °C

Alguns estudos, como os de Sayari *et al*. (2011) e Vilarrasa-Garcia *et al*. (2014b), mostram que, de fato, ocorre uma ligação química entre o CO_2 e as aminas e que tal reação envolve dois átomos de nitrogênio para cada molécula de CO_2, em condições anidras.

Nas Figuras 4, 5 e 6 estão contidas as isotermas monocomponentes de CO_2 e N_2, a isoterma de mistura na composição 15%CO_2/85%N_2, bem como os modelos de ajuste dos dados, nas respectivas temperaturas de 75, 50 e 25 ºC para a SBA-15 funcionalizada.

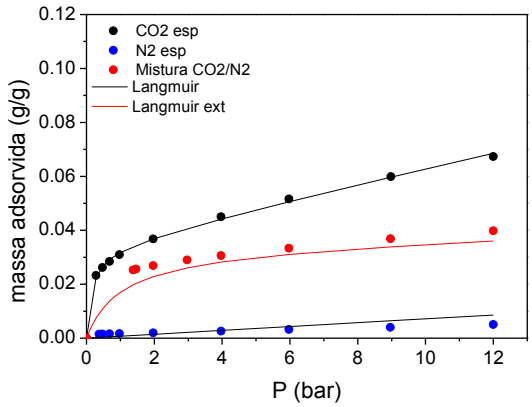


Figura 4 – Isotermas monocomponentes (CO_2 e N_2) e de mistura com composição de 15%CO_2 e 85% N_2 na temperatura de 75 °C para a SBA-15 funcionalizada com APTES

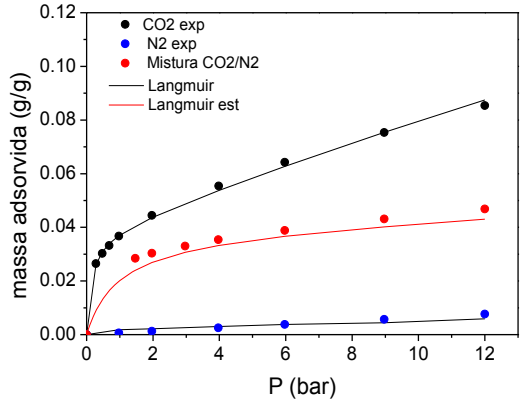


Figura 5 – Isotermas monocomponentes (CO_2 e N_2) e de mistura com composição de 15%CO_2 e 85% N_2 na temperatura de 50 ºC para a SBA-15 funcionalizada com APTES

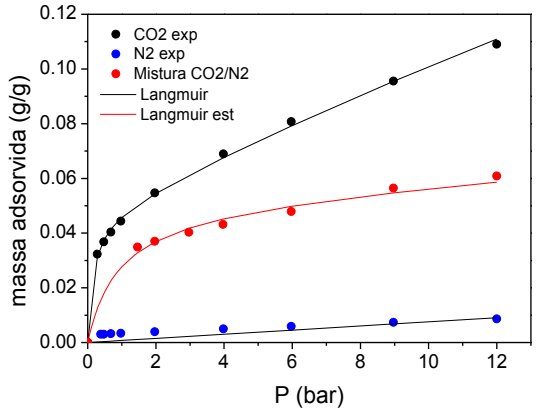


Figura 6 - Isotermas monocomponentes (CO_2 e N_2) e de mistura com composição de 15%CO_2 e 85% N_2 para a temperatura de 25 °C da SBA-15 funcionalizada com APTES.

Comparando as Figuras 4, 5 e 6 é possível afirmar que em todas as temperaturas, o material é mais seletivo ao CO_2 e que o aumento da temperatura causa uma diminuição na capacidade de adsorção dos gases.

A Tabela 2 mostra resultados de capacidades de adsorção encontrados na literatura utilizando SBA-15 como suporte de moléculas de APTES ancoradas. As capacidades de adsorção determinadas neste trabalho apresentaram valores superiores aos encontrados na literatura em condições semelhantes.

Tabela 2 – Capacidades de Adsorção da SBA-15 funcionalizada com APTES encontrados na literatura.

T/P (°C/bar)	**Cap. Ads. (mmolCO_2/g)**	**Referência**
25/1	0,95	Ko et al., 2011
45/1	0,72	Sanz et al., 2013
30/1	0,45	Chang et al., 2009
60/1	0,43	Chang et al., 2009
60/1	0,15-0,66	Hiyoshi et al., 2005
25, 50, 75/1	1,00/0,84/0,70	Este trabalho

As Tabelas 3 e 4 evidenciam os parâmetros dos modelos utilizados para o ajuste dos dados de equilíbrio.

Tabela 3 – Parâmetros do modelo de Langmuir para o N_2

T (°C)	**q_m (g/g)**	**b (bar^{-1})**	**R^2**
25	0,651	0,0017	0,94312
50	0,580	0,0011	0,96121
75	0,481	0,0011	0,96842

O parâmetro *b* evidencia a baixa afinidade do N_2 com o adsorvente, enquanto o parâmetro q_m reflete a capacidade máxima teórica de adsorção do gás. Pelos valores de R^2, pode-se comprovar que o modelo descreve bem os dados experimentais.

Os parâmetros do modelo de ajuste para o CO_2 estão relacionados a dois tipos de sítios diferentes. Os valores dos parâmetros de *b* mostram que a afinidade do CO2 com as aminas supera a atração deste gás pelos poros existentes disponíveis para a adsorção.

Tabela 4 – Parâmetros do modelo de Langmuir Duplo-Sítio para o CO_2

T (°C)	$q_{m,1}$ (g/g)	b_1 (bar^{-1})	$q_{m,2}$ (g/g)	b_2 (bar^{-1})	R^2
25	0,050	7,4400	0,660	0,0100	0,98122
50	0,037	7,1605	0,579	0,0080	0,99433
75	0,032	7,0338	0,492	0,0066	0,99988

O modelo mostra também que a afinidade do CO_2 com o adsorvente no sítio 2 é muito alta quando comparada à do N_2. Tal explicação pode estar ligada ao fato de que o momento quadripolar do N_2 é cerca de quatro vezes menor que o do CO_2. Ou seja, se apenas o momento quadripolar interferisse no parâmetro de afinidade, este deveria ser quatro vezes maior para o CO_2. No entanto, o valor supera em muito essa relação, provavelmente por causa das interações do CO_2 com outras moléculas existentes na estrutura do material.

A Figura 7 mostra as contribuições da adsorção física e química através dos parâmetros de Langmuir Duplo-Sítio obtidos para a temperatura de 50 °C.

É possível observar na Figura 7 que as quantidades adsorvidas obtidas experimentalmente coincidem com as pressupostas pelo modelo de Langmuir Duplo-Sítio. Fica claro que em pressões mais baixas a contribuição do fenômeno químico é bem maior que a da adsorção física e a altas pressões o aumento da capacidade de adsorção se dá pelo fenômeno físico.

As seletividades respectivas determinadas para as temperaturas de 25, 50 e 75 ºC e pressão de 0,1 bar para o material adsorvente estudado foram de, aproximadamente, 251, 267 e 276 mol CO_2/mol N_2.

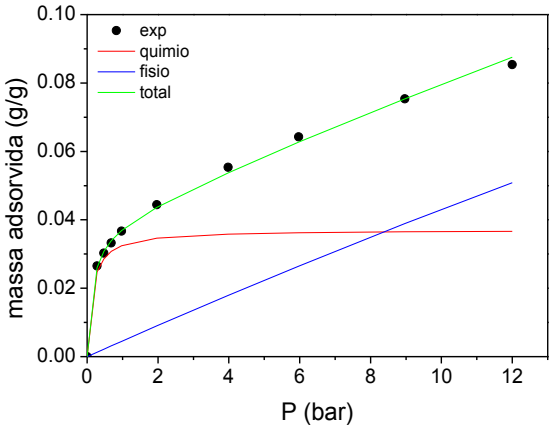


Figura 7 – Contribuições dos fenômenos físico e químico da quantidade adsorvida de CO_2 a 50°C

O calor de adsorção obtido para a SBA-15-A foi de 66,7 KJ/mol para o CO_2. Esse valor está compreendido na faixa de 40 a 80 KJ/mol que indica a ocorrência de adsorção química (Iglezakis e Poupoulos, 2006). Na literatura são reportados valores semelhantes de calores para outras sílicas funcionalizadas com aminas (Zhao et al., 2012; Quang et al., 2013).

4. CONCLUSÃO

A incorporação de aminas na matriz porosa SBA-15 possibilitou um aumento da capacidade de adsorção para o CO_2 e uma diminuição da capacidade de adsorção para o N_2, o que indica que o material tem uma boa seletividade para o CO_2. Em condições de pós-combustão, temperatura de 75 °C e baixas pressões, o material apresentou uma seletividade de 276 molCO_2/molN_2, maior que em temperaturas mais baixas. Além disso, a capacidade de trabalho (1 a 10 bar) foi de 0,7 mmolCO_2/g, atribuída ao fato de que, após ocorrer a saturação das aminas para a adsorção, o material continua a adsorver fisicamente. Diante do exposto, a SBA-15 funcionalizada com APTES pode se apresentar como uma possibilidade promissora em testes dinâmicos.

5. REFERÊNCIAS

CHANG, F.Y.; CHAO, K. J.; CHENG, H. H.; TAN, C. S. *Sep. Purif. Technol*. v. 70, p. 87-95, 2009.

CHEN, C.; SON, W.J.; YOU, K.S.; AHN, J.W.; AHN, W.S. *J. Chem. Eng.* v. 161, n. 1-2, p.46-52, 2010.

CHOU, C.T. *J. Adv. Eng. Tec.*, p.1-4, 2013.

DREISBACH, F.; STAUDT, R.; KELLER, J. U. *Adsorption*, v. 5, p. 215-227, 1999.

HIYOSHI, N; YOGO, K; YASHIMA, T. *Micropor. Mesopor. Mater.*, v. 84, p.357-365, 2005.

HO, M.T.; ALLINSON, G.W.; WILEY, D.E. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 47, n. 14, p.4883-4890, 2008.

INGLEZAKIS, V. I.; POUPOULOS, S. G. *Adsorption, Ion Exchange and Catalysis*, 2006.

IPCC Special Report on Carbon Capture and Storage, University Press, UK, 2011.

KARGARI A.; RAVANCHI M.T. *Greenhouse Gases - Capturing, Utilization and Reduction*, pp. 3-30, 2012.

KO, Y. G.; SHIN, S. S.; CHOI, U.S. *J. Colloid Interf. Sci.* v. 361, p. 594-602, 2011.

LE, M. U. T.; LEE, S.; PARK, S. *J. Int. Hydr. Energy*, v. 39, n. 23, p.12340-12346, 2014.

MASON, J. THOMAS, M. M. BAE, T. H.; BACHMAN, J. E.; SUMIDA, K.; DUTTON, J. J.; KAYE, S. S.; LONG, J. R. *J. Am. Chem. Soc*., v. 137, n. 14, p.4787-4803, 2015.

OLAJIRE, A.A. *Energy*, v. 35, n. 6, p.2610-2628, 2010.

PARFENOV, V. A.; PONOMARENKO, I. V.; ZHARVOV, S. M.; KIRIK, S. D. *Glass Phys. Chem.* v. 40, p.69-78, 2014.

QUANG, D. V.; EL HADRI, N.; ABU-ZAHRA, M. R. M. *ESJ*. v. 9, p. 82-102, 2013.

REZAEI, F.; SAKWA-NOVAK, M. A.; BALI, S.; DUNCANSON, D. M.; JONES, C. W. *Micropor. Mesopor. Mater.*, v. 204, p.34-42, 2015.

SANZ, R.; CALLEJA, G.; ARENCIBIA, A.; SANZ-PÉREZ, E. S. *Energy Fuels.*, v. 27, p.7637-7644, 2013.

SANZ, R.; CALLEJA, G.; ARENCIBIA, A.; SANZ-PÉREZ, E. S. *Micropor. Mesopor. Mater.*, v. 158, p.309-317, 2012.

SAYARI, A.; BELMABKHOUT, Y; SERNA-GUERRERO, R. *J. Chem. Eng.*, v. 171, n. 3, p.760-774, 2011.

STUCKERT, N. R.; YANG, R. T.. *Env. Scien. Tech.*, v. 45, n. 23, p.10257-10264, 2011.

THOMMES, M.; KANEKO, K.; NEIMARK, A. V.; OLIVIER, J. P.; RODRIGUEZ-REINOSO, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. S. W. *Pure Appl. Chem.*, v. 87, p. 1051 – 1069, 2015.

VILARRASA-GARCÍA, E.; CECILIA, J. A.; BASTOS-NETO,M.; CAVALCANTE JR, C.L.; AZEVEDO, D.C.S.; RODRÍGUEZ-CASTELLÓN, E. *Adsorption.* v. 21, p. 565-575, 2015.

VILARRASA-GARCÍA, E.; CECILIA, J. A.; SANTOS, S. M. L.; CAVALCANTE JR, C.L.; JIMÉNEZ, J.J.; AZEVEDO, D.C.S.; RODRÍGUEZ-CASTELLÓN, E. *Micropor. Mesopor. Mater*., v. 187, p.125-134, 2014a.

VILARRASA-GARCÍA, E.; MOYA, E. M. O.; CECILIA, J. A.; CAVALCANTE JR, C. L.; JIMÉNEZ-JIMÉNEZ, J.; AZEVEDO, D. C. S.; RODRÍGUEZ-CASTELLÓN, E. *Micropor. Mesopor. Mater*., v. 209, p.172-183, 2014b.

WANG, W.; LI, J.; WEI, X.; DING, J.; FENG, H.; YAN, J.; YANG, J. *J. Appl. Energy*, v. 142, p.221-228, 2015.

YANG, H.; XU, Z.; FAN, M.; GUPTA, R.; SLIMANE, R. B.; BLAND, A. E.; WRIGHT, I. *J. Env. Scienc.*, n. 20, p.14-27, 2008.

ZHAO, Y.; SHEN, Y; BAI, L. *J. Colloid Interf. Sci*.v. 379, p. 94-100, 2012.

6. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo apoio financeiro.

POLYETHYLENIMINE-ORGANOSILANE-MAGADIITE: PERFORMANCE IN CO_2 ADSORPTION/DESORPTION

R. B. Vieira[1*]; P. A. S, Moura[2]; E. Vilarrasa-Garcia[2]; D. C. S. de Azevedo[2]; H. O. Pastore[1]

1 – Micro and Mesoporous Molecular Sieves Group (GPM[3]), Inorganic Chemistry Dept. – University of Campinas. 270 Monteiro Lobato Street, 13083-861 – Campinas – SP – Brazil.
Phone: +55 19 3521-3017 – *Email: gpmmm@iqm.unicamp.br
2 – Research Group in Separation by Adsorption (GPSA), Chemical Engineering Dept. – Federal University of Ceará. Mister Hull Avenue, 731 Building, 60455-760 – Fortaleza – CE – Brazil.
Phone: +55 85 3366-9240 – Email: diana.azevedo.ufc@gmail.com

ABSTRACT: This paper describes the synthesis, characterization and performance in CO_2 capture of organomodified-magadiite, which was synthesized in order to covalently bind PEI polymeric amine. The set of characterizations (XRD, ^{13}C and ^{29}Si NMR, CHN and TG experiments) confirms the success of each modification step. The CO_2-TPD experiments showed that 75 °C is the optimal temperature for the CO_2 adsorption and at higher temperatures competition between adsorption and desorption is established. The CO_2 adsorption/desorption isotherms indicated the presence of hysteresis, suggesting that chemisorption is the main type of adsorption and that a heat treatment step is necessary to completely desorb CO_2.

KEYWORDS: organo-magadiite, polyethylenimine, adsorption, carbon dioxide, hysteresis.

1. INTRODUCTION

The technological advancements caused by the industrial revolution (18-19th century) intensified emissions of several harmful gases to the atmosphere, specifically carbon dioxide (CO_2) emitted in large concentrations, starting with 280 ppm (Choi *et al.*, 2009) in preindustrial age and reaching up to 401 ppm in 2015 (ESRL, 2015). The forecast is that by 2100 these emissions will achieve 570 ppm (Mondal *et al.*, 2012)

In order to change this global situation, the capture process, utilization and sequestration of CO_2 (CCUS) has been largely used in CO_2 capture emitted to atmosphere from fossil fuel powerplants. The current technology is based on liquid amines that absorb CO_2 from gas streams. Despite its large use, it has disadvantages as high energy demand in the regeneration step, degradation of amines and equipment corrosion. (Choi *et al.*, 2009) To propose a new alternative technology, the study of solid sorbents based on amines has attracted the scientific community over the last 15 years. These adsorbents are prepared by impregnation (Xu *et al.* 2002) and or grafting (Liu *et al.*, 2014) procedures using many amine types. The polyethylenimine (PEI) has received major attention due the large concentration of primary and secondary amine groups that react with CO_2 in anhydrous conditions (Choi *et al.*, 2009). PEI and other amines were impregnated and grafted in several mesoporous silica materials, but there are few papers describing the preparation of solid sorbents from layered silicates for this goal. In this way, there is still much to explore on the field of layered silicates modified with amines to capture CO_2. In this context, the goal this work is synthesize an organo-magadiite (CTA^+-magadiite) followed by grafting with alkoxysilanes that

will be the anchoring points to covalently bind PEI molecules. The CO_2 capture will be evaluated by CO_2-TPD and magnetic suspension balance (0-20 bar) techniques.

2. MATERIALS AND METHODS

2.1. One-Step Synthesis CTA^+-Magadiite

CTA^+-magadiite was prepared according to Pastore *et al.* (2000). Briefly, 33 wt. % of CTAB (cetyltrimethylammonium bromide) was suspended in deionized water and stirred for 15 h. Sodium metasilicate pentahydrate (0.0555 mol SiO_2) was dissolved in distilled water (32 mL) to prepare a 1.5 mol L^{-1} silica solution and maintained under Argon. The CTAB solution was added to the silica solution to prepare a suspension with CTA/Na = 0.25. After that, a certain amount of distilled water was added to obtain a ratio H_2O/SiO_2 = 100. After 30 min stirring at room temperature, the pH of the suspension was reduced from 13.3 to 10.4-10.6 with HNO_3. This gel was aged for 4 h at 74-76 °C and then transferred to Teflon® lined stainless steel autoclave to hydrothermal treatment during 66 h at 150 °C. Then, the solid was filtered, washed (pH 7.0) and dried. The material was named 25CTA-M, where 25 represents the molar ratio CTA/Na used during the synthesis and reflects on the degree of ion exchange between CTA^+ and Na^+.

2.2. Grafting of Organosilanes in Magadiite

The grafting of silane groups was carried out according to literature (Kumar *et al.*, 2008) (Adam *et al.*, 2009). Approximately 1.0 g of 25CTA-M was dehydrated under vacuum using Schlenk techniques during 3 h at 100 °C. Then, 50 mL of dry toluene was added and the suspension was stirred for 30 min under Argon. After that, a certain volume of CPTS and/or GLYMO (Si_{SILANE}/Si_{Q3} = 0.10, 0.25, 0.50 and 1.0) was added in the mixture and the reaction was processed during 72 h at 110 °C under Argon. The solid obtained was washed with toluene, methanol and acetone to eliminate the unreacted silane and the excess of CTA^+ ions followed by drying in air overnight. The final solids were named xCP-M and xGM-M for chloropropyl and glycidyloxypropyl groups, respectively.

2.3. Polyethylenimine-Grafted Magadiite

The polyethylenimine was tethered in silane-magadiite according to the procedure reported in the literature with modifications (Kumar *et al.*, 2008). Chloropropyl-magadiite, was dehydrated under vacuum during 3 h at 150 °C. A chloropropyl/PEI = 10 was used. The required amount of PEI was dispersed in 50 mL of methanol/THF (5:3 vol. %) and stirred for 1 h under Argon. Then, this solution was added into a suspension of xCP-M in DIPEA, PEI/DIPEA = 2. The reaction was processed during 48 h at 60 °C under argon. After that, the solid was washed with methanol and dried in air overnight. The unreacted PEI was extracted using methanol in Soxhlet for 24 h at 80 °C. The solid was then dried in air overnight. The solids were named as PEI-xCP-M. PEI was tethered in glycidyloxypropyl-magadiite by the same procedure as above using methanol as solvent. The solid sorbents were named as PEI-xGM-M.

2.4. Characterization

X-ray diffraction (XRD) was performed in a Shimadzu XRD7000 with Cu Kα = 1.5406 Å (40 kV, 30 mA) source. Slits of 5 mm were used for dispersion and convergence and 3° for exit. The measurements were obtained between 1.4 and 55° 2θ at room temperature at a scan rate of 2° 2θ min^{-1}. The ^{13}C Cross-Polarization Magic Angle Spinning Nuclear Magnetic Resonance (^{13}C CP-MAS NMR) was measured in a Bruker 400 MHz Avance 400+ II spectrometer. The frequency utilized was 100.6 MHz with delay time of 1 s and contact time of 4000 μs; adamantane (38.2

ppm) was used as reference. The ^{29}Si High-Power Decoupling Magic Angle Spinning Nuclear Magnetic Resonance (^{29}Si HPDEC-MAS NMR) was measured in a Bruker 400 MHz Avance 400+ II spectrometer. The frequency was 79.49 MHz with delay time of 60s; kaolinite (-92 ppm) was used as reference. The elemental analyses of carbon, hydrogen and nitrogen (CHN) were performed in a Perkin Elmer 2400 Series II CHNS/O Elemental Analyzer. Thermogravimetry (TGA) was performed in a Setaram Instrumentation SETSYS 16/18 Evolution TGA with alumina pan under oxidant atmosphere (16 mL min^{-1}) in the temperature range from 20 to 1000 °C at a heating rate of 10 °C min^{-1} (not shown here).

2.5. CO_2-TPD: Temperature of Adsorption

CO_2-TPD was performed on a Quantachrome CHEMBET-3000 TPD/TPR instrument equipped with a thermal conductivity detector (TCD). Approximately 0.1 g of sorbent was placed in a U-shaped quartz reactor, heated to 110 °C at a rate of 10 °C min^{-1} and held at this temperature for 3 h under He flow (30 mL min^{-1}) to remove water and adsorbed CO_2. Then, the temperature was reduced to 25, 50, 75, 85 and 95 °C (at different stages) and CO_2 (5 vol. % in He) flow (20 mL min^{-1}) was contacted the sorbent for 3 h (better adsorption time obtained previously by CO_2-TPD). After that, the sample was submitted to He flow (20 mL min^{-1}) for 1 h and temperature decreased to 20 °C (for adsorption at 25 °C) and 25 °C (for adsorption at 50, 75, 85 and 95 ºC). The CO_2 desorption was carried out between 30-120 °C a rate 10 °C min^{-1} and the CO_2 amount desorbed was calculated by external calibration method.

2.5. CO_2 Adsorption/Desorption

Adsorption/desorption isotherms for pure CO_2 were measured using a magnetic suspension balance by Rubotherm (Bochum, Germany). Approximately 0.3 g of the adsorbent was degassed in situ at 0.03 bar for 3 h at 110 °C. After that, the measuring chamber was cooled down to the best adsorption temperature (previously determined by CO_2-TPD) and the gas pressure was increased stepwise from 0.03 bar to 20 bar. Thereafter, desorption step was performed by decreasing de pressure from 20 bar to 0.5 bar. The weight changes were recorded for each pressure step and a previous experiment with helium (inert gas) was carried out in order to determinate the specific volume of the adsorbent solid phase (V_S) and the complete balance set volume (V_B, suspended parts inside the chamber). The excess adsorbed gas phase is calculated, for a given gas pressure P, according Dreisbach *et al.*, 2002 (Equation 1).

$$m_{ex} = \Delta m + (V_B + V_s) \cdot \rho \qquad (1)$$

where: m_{ex} is the excess adsorption (g g^{-1} adsorbent); Δm is the weight difference detected (g g^{-1} adsorbent); V_B is the specific volume of the balance suspended components (cm^3 g^{-1} adsorbent); V_S is the specific volume of the sample solid phase (cm^3 g^{-1} adsorbent); ρ is the gas density (g cm^{-3}).

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. CTA^+-Magadiite and Organosilane-Magadiite.

The X-ray profile of organo-magadiite synthesized from one-step procedure is shown in Figure 1 and 2. For molar ratio CTA^+/Na^+ there is an appearance of a new diffraction peak in 2.80° 2θ (3.15 nm) assigned to the presence of CTA^+ surfactant into the interlayer space and this variation may be due different slant angles that surfactant chains are confined. The second diffraction peak in the range of 5.60° 2θ (1.58 nm) may be attributed to the (002) plane from first peak diffraction or

the (001) plane from Na-magadiite from residual Na^+ cations that which have not been exchanged by CTA^+ cations. The other diffraction peaks from 10° 2θ (11.24, 12.00, 12.84, 16.86, 19.62, 24.47, 25.43, 26.26, 27.61, 28.29, 49.54 and 49.70° 2θ) are similar to the literature (Superti *et al.*, 2007) and JCPSD database (00-42-1350) magadiite pattern (bottom in Figure 1 and 2).

25CTA-M was grafted with chloropropyl and glycidyloxypropyl groups at different molar ratios. Figures 1 and 2 shows the X-ray diffraction for the xCP-M and xGM-M, respectively. For chloropropyl-magadiite, after the grafting reaction, the diffraction peaks at 2.80° 2θ (3.15 nm) and 5.60° 2θ (1.58 nm), Figure 1, disappeared, suggesting that the reaction occurred in the interlamelar spaces.

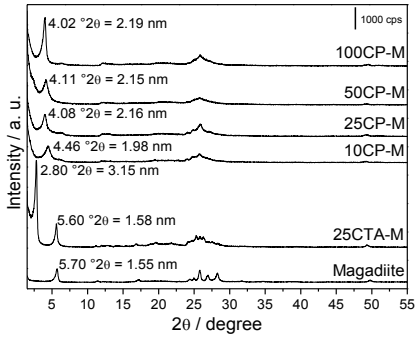


Figure 1. XRD for 25CTA-M and xCP-M.

The interlayer space decreased because CTA^+ was eliminated during the grafting reaction, whereas the concentration of chloropropyl groups increases. Isoda *et al.* (2000) proposed a mechanism describing these effects. The same behavior concerning the elimination of CTA^+ ions was observed for glycidyloxypropyl-magadiite (Figure 2), however, the interlayer space is larger (range of 1.95-2.79 nm) than chloropropyl-magadiites. Two combined possibilities may be occurring: (i) the glycidyloxypropyl chain length ($Si-CH_2-CH_2-CH_2-O-CH_2-(CH_2-O-CH_2)$ is ~1.0 nm (Chem3D Pro 12.0 Software) causing a larger interlamelar space; (ii) the elimination of CTA^+ ions is not extensive (CHN results in Table 1) therefore, this ion still contributes for the larger interlamelar space for de glycidyloxypropyl-modified magadiite. Similarly, there was presence of a shoulder near both materials (chloropropyl- and glycidyloxy- propyl-magadiite) seem homogeneous from the point of view of long-distance organization.

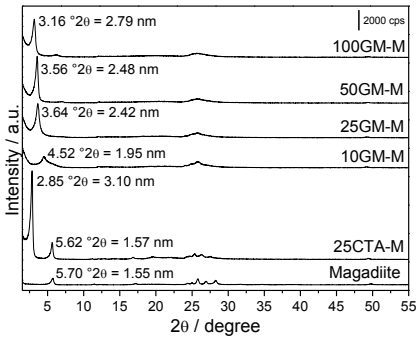


Figure 2. XRD for 25CTA-M and xGM-M.

^{13}C NMR technique is a powerful tool to probe the configuration of CTA^+ alkyl chains into the interlayer space as well as the integrity of the grafted organosilanes. Figures 3-6 shows the CTAB salt as reference, CTA^+-magadiite and organosilane-magadiite spectra. The CTAB salt displays the resonance peaks from alkyl chains in 16.6 (C16), 24.4 (C2), 23.7 (C15), 29.5 (C3), 31.7 (C4 and C13), 32.5 (C5-12), 34.6 ppm (C14), three methyl groups bonded to nitrogen atom appear at 55.0 ppm (C17-19) and 63.2 ppm (C1) that are characteristics of CTAB crystalline phase that has rigid molecules in the all-trans conformation.

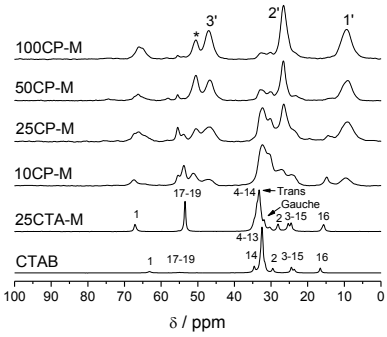


Figure 3. ^{13}C NMR for xCP-M.

These bands are displaced when compared to 25CTA-M organo-magadiite because their positions depend on the shielding degree of a carbon atom contained in an alkyl chains and the conformation type (all-trans and/or *gauche*) along the chains and, after all, they are now into the interlamellar space of a solid. In both organosilanes, it was put into the bottom of graphics the CTAB spectrum that was discussed above. It can be observed in Figure 3 that there is an increase of intensity of resonance peaks at 9.4 ppm (C1'), 26.6 ppm (C2'), 47.0 ppm (C3') from propyl chains and in 50.5 (*) from methoxy groups that where not fully hydrolyzed during the reaction (Kumar *et al.*, 2008).

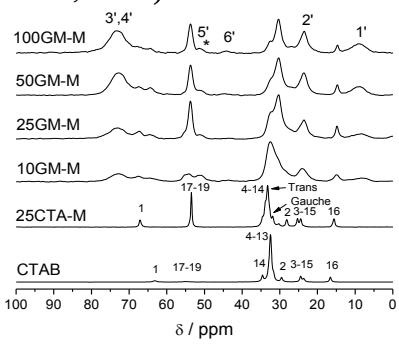


Figure 4. ^{13}C NMR for xGM-M.

Figure 4 shows the spectra for GM-M and they present an increase of resonance peaks at 9.2 (C1'), 23.5 (C2'), 73.4 (C3'-4'), 51.4 (C5') and 44.2 (C6') from glycidyloxypropyl chains (Kassab *et al.*, 2012). It was not possible to identify the presence of methoxy groups because this peak is overlapped with C5' carbon. It may be noted that in both materials, the relative intensity of carbon from CTA^+ chains decrease while carbon from chloropropyl and glycidyloxypropyl chains increases, confirming again the mechanism of CTA^+ ions elimination proposed by Isoda *et al.* (2000). However, it seems more difficult to eliminate CTA^+ from the xGM-M materials when compared with xCP-M materials, probably due to a reduced diffusion of CTA^+ in the presence of lengthier glycidyloxypropyl chains.

The ^{29}Si NMR technique was used to evaluate the silicon environment before and after the grafting step. The results of CTA^+-magadiite and organosilanes-magadiites with different concentrations are shown in Figure 5 and 6. When CTA^+-magadiites were synthesized, there was a change of Q sites intensity when compared with Na-magadiite (not shown here). To 25CTA-M, the chemical shift in Q^3 sites is localized at -99.9 ppm and Q^4 sites at -111.4 with a shoulder at -112.7 ppm. (Isoda *et al.*, 2000) This fact suggests that one-step synthesis of CTA^+-magadiite provided a higher (51 % of Q^3 sites) population of Q^3 sites than Na-magadiite, favoring the grafting reaction.

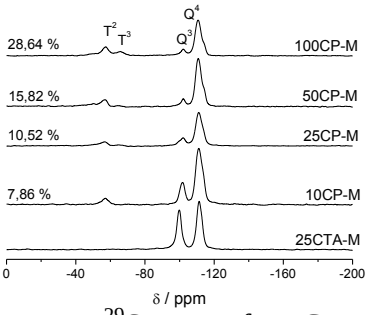


Figure 5. ^{29}Si NMR for xCP-M.

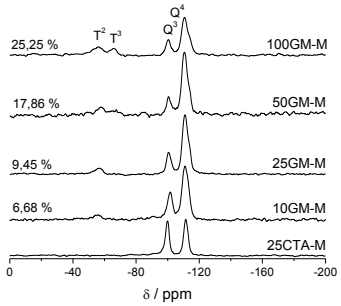


Figure 6. ^{29}Si NMR for xGM-M.

After the grafting with chloropropyl and glycidyloxypropyl silanes, there are two important modifications: (i) decrease of Q^3 sites, *i. e.* the silanol reactive groups were reacted; (ii) there is an appearance of T^2 and T^3 sites from silane groups. From integration of peak areas, it is possible to quantify the

degree of grafting: from 7.86 to 28.64 % and from 6.68 to 25.25 % form chloropropyl and glycidyloxypropyl-magadiite, respectively.

Table 1 presents the elemental analysis for the synthesized materials. The 25CTA-M is precursor to prepare xCP-M and x-GM-M. It is possible to notice that nitrogen concentration (from CTA^+ chains) decreases, suggesting that grafting step occurs concomitantly with the elimination of CTA^+ from the solid. This event is more clearly seen in xCP-M, because chloropropyl chains are small and present less problems of mass diffusion. The elimination of CTA^+ also occurs in xGM-M, but not as extensive due the volume of glycidyloxypropyl, chains.

Table 1. CHN analysis for all materials.

Material	C / mmol g^{-1}	N / mmol g^{-1}
25CTA-M	26.46	1.38
10CP-M	9.19	0.30
PEI-10CP-M	9.18	2.17*
25CP-M	8.27	0.10
PEI-25CP-M	11.61	2.31*
50CP-M	8.26	0.09
PEI-50CP-M	10.04	2.52*
100CP-M	8.96	0.05
PEI-100CP-M	10.82	2.67*
10GM-M	9.35	0.26
PEI-10GM-M	9.11	1.45*
25GM-M	14.37	0.51
PEI-25GM-M	9.56	1.67*
50GM-M	15.53	0.40
PEI-50GM-M	11.50	1.82*
100GM-M	17.77	0.44
PEI-100GM-M	13.65	1.15*

*Nitrogen from PEI·78 % (primary and secondary amines from PEI).

The thermogravimetric analysis (not shown here) also confirms the CTA^+ elimination, because the weight loss in the range of 239-244 ºC and 363-391 °C attributed to the degradation of chains in different steps. There is also a weight loss up to 390 °C attributed to degradation of organosilanes chains (Isoda *et al.*, 2000). These set of characterizations confirms that different organosilanes with different loading were grafted in CTA^+-magadiite.

3.2. Polyethylenimine-Magadiite Adsorbent

The X-ray profiles of PEI-xCP-M and PEI-xGM-M adsorbents (not shown here) suggest that the presence of PEI molecules did not expand the interlayer space. The reason for this may be that PEI molecules are attached on the outside of the lamellae, while the organosilanes grafted on 25CTA-M may be inside and outside the interlayer space. The ^{13}C NMR of PEI-xCP-M and PEI-xGM-M are shown in Figure 7 and 8. In both cases, broad peaks were observed in the range of 39-60 ppm attributed to the methylene groups of PEI chains in different chemical environments. The peaks 1-3, 4-6 and 7-8 are assigned to the carbon bonded to tertiary, secondary and primary amines (Von Harpe *et al.*, 2000) (Yu *et al.*, 2014).

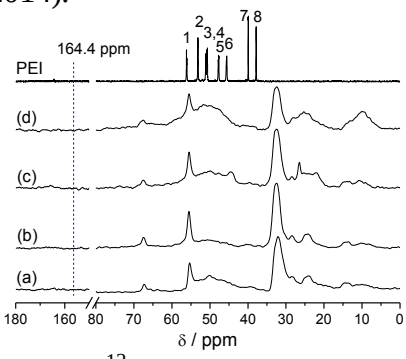


Figure 7. ^{13}C NMR for PEI-xCP-M.

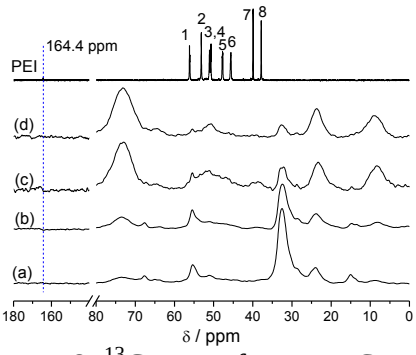


Figure 8. ^{13}C NMR for PEI-xGM-M.

The reactions with PEI occurs preferably in primary amines, which, after reaction,

became secondary amines. The peaks 7-8 in all spectra are either not visible or are of low intensity, suggesting that the primary amines were converted in secondary groups because of the covalent bond between organosilanes and PEI. These characterizations confirm that PEI is covalently bound to the solid in the materials prepared and will be evaluated in CO_2 adsorption experiments.

3.3. CO_2-TPD Experiments

Firstly, it was studied the influence of adsorption temperature in order to determine which temperature equilibrium CO_2 experiments would be performed. The PEI-100CP-M was chosen because it has the highest nitrogen concentration (2.67 mmol N g^{-1}) and thus, CO_2 adsorption capacity should be larger. Figure 9 shows the adsorption capacity in different temperatures (from 25 to 95 °C). It can be observed that adsorption capacity increases from 0.44 mmol g^{-1} (25 °C) to 1.17 mmol g^{-1} (75 °C) followed by a decrease to 0.69 mmol g^{-1} (85 °C) and to 0.50 mmol g^{-1} (95 °C). In other words, 75 °C is the best temperature for CO_2 adsorption and thus that was the temperature chosen for the CO_2 experiments. Several papers in literature confirm that this temperature is the best for adsorbents that have PEI in their composition (Wang *et al.*, 2009; Wang *et al.*, 2012).

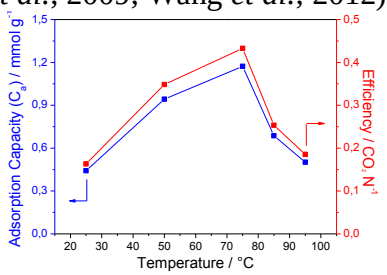


Figure 9. Temperature adsorption effect on PEI-100CP-M Adsorbent.

It seems that in this temperature, PEI polymeric chains are more flexible, improving the diffusion of CO_2 molecules to PEI amino groups. The best efficiency of CO_2 adsorption in the materials prepared in this work, CO_2/N_{PEI}, was 0.43, 86 % of the maximum possible efficiency for the adsorption in dry conditions, and a better result than some reports in the literature (Kim *et al.*, 2005).

3.4. CO_2 Adsorption/Desorption

Adsorption/desorption experiments in high pressures were performed in order to understand the behavior of these adsorbents. Figures 9 and 10 show the adsorption/ desorption isotherms to PEI-xCP-M and PEI-xGM-M adsorbents, respectively. The black square and open square represent the adsorption and desorption isotherms, respectively. The adsorption capacity and efficiency of PEI-xCP-M adsorbents are in the range of 0.31-0.48 mmol g^{-1} and 0.12-0.18 for 1 bar and in the range of 0.71-0.99 mmol g^{-1} and 0.28-0.37 at 20 bar. Moreover, hysteresis was observed in the desorption step (García-Martinez *et al.*, 2000) suggesting that desorption process is not only reversible by CO_2 pressure decrease and needed a regeneration step to fully desorb the CO_2 that was adsorbed.

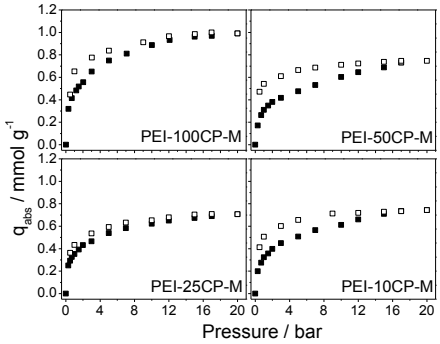


Figure 9. CO_2 adsorption/desorption isotherms for PEI-xCP-M adsorbents.

These comments reinforce that effective binding between CO_2 and amine groups occurs by chemisorption. The best adsorption for this class of materials was obtained for PEI-100CP-M. The adsorption capacity and efficiency obtained for PEI-xGM-M adsorbents are in the range of 0.23-0.47 mmol

g^{-1} and 0.19-0.30 for 1 bar and in the range of 0.53-0.95 mmol g^{-1} and 0.37-0.72 at 20 bar; hysteresis was also observed in these materials. In this class of adsorbents, the best one was PEI-50GM-M with an efficiency of 0.72, higher than 0.5 indicating that the OH group from silanol and that was produced in the organic chain by the reaction between glycidyloxypropyl and amine groups aided in the CO_2 adsorption. (Vieira and Pastore, 2014) (Moura and Pastore, 2013)

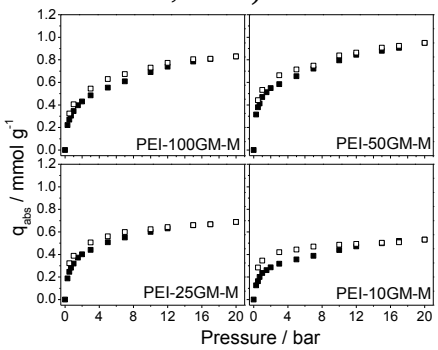


Figure 10. CO_2 adsorption/desorption isotherms for PEI-xGM-M adsorbents.

4. CONCLUSION

Adsorbents synthesized from grafting of chloropropyl and glycidyloxypropyl groups in CTA^+-magadiite and followed by covalent reaction with PEI presented a good performance in CO_2 capture in the pressure range studied. It was possible determine the best temperature of adsorption. There was a difference of adsorption capacity using CO_2-TPD and gravimetric experiments, caused by difference of CO_2 concentration and how CO_2 interacts with the adsorbent (CO_2-TPD–continuous flow and gravimetric balance–static). Adsorption/desorption CO_2 isotherms caused no structural change and the hysteresis indicates a chemisorption phenomenon, which requires a regeneration step to fully desorb CO_2. Glycidyloxypropyl groups present an OH group available for adsorption and therefore, the efficiency observed for these materials is larger than 0.5 pointing to the OH-assisted CO_2 adsorption on amine groups, already observed in previous works in the group.

5. ACKNOWLEDGMENTS

The authors are indebted to PETROBRAS for financial support, to CAPES for fellowships.

6. REFERENCES

ADAM, F.; OSMAN, H.; HELLO, K. M. *J. Colloid Interface Sci.*, v. 331, p. 143–147, 2009.

CHOI, S.; DRESE, J. H.; JONES, C. W. *ChemSusChem*., v. 2, p. 796–854, 2009.

DREISBACH, F.; LÖSCH, H. W.; HARTING, P. *Adsorption*, v. 8, p. 95-109, 2002.

ESRL. In: Annual CO_2, 2016. Available in: <http://www.esrl.noaa.gov>. Access in 8 January2016.

ISODA, K.; KURODA, K.; OGAWA, M. *Chem. Mater.*, v. 12, p. 1702–1707, 2000.

KASSAB, H.; MAKSOUD, M.; AGUADO, S.; BONNEVIOT, L. *RSC Adv.*, v. 2, p. 2508-2516, 2012.

KUMAR, P.; KIM, S.; IDA, J.; GULIANTS, V. V. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 47, p. 201–208, 2008.

LIU, F.; WANG, L.; HUANG, Z.-G.; LI, C.-Q.; LI, W.-H.; LI, R.-X. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, v. 6, p. 4371–4381, 2014.

MONDAL, M. K.; BALSORA, H. K.; VARSHNEY, P. *Energy*, v. 46, p. 431–441, 2012.

PASTORE, H. O; MUNSIGNATTI, M.; MASCARECHAS, A. J. S. *Clays and Clay Minerals*, v. 48, p. 224-229, 2000.

SUPERTI, G. B.; OLIVEIRA, E. C.; PASTORE, H. O.; BORDO, A.; BISIO, C.; MARCHESE, L. *Chem. Mater.*, v. 19, p. 4300–4315, 2007.

SILVA, J. M. S.; PAUL, G.; BENDALL, J.; BISIO, C.; MARCHESE, L.; PASTORE, H. O. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, v. 15, p. 13434–13445, 2013.

MOURA, K. O., PASTORE, H. O. *Environ. Sci. Technol*., v. 47, p. 12201-12210, 2013.

VIEIRA, R. B.; PASTORE, H. O. *Environ. Sci. Technol*., v. 48, p. 2472-2480, 2014.

VON HARPE, A.; PETERSEN, H.; LI, Y.; KISSEL, T. *J. Control. Release*, v. 69, p. 309–322, 2000.

WANG, X.; SCHWARTZ, V.; XU, X.; SONG, C. *J. Phys. Chem. C*, v. 113, p. 7260–7268, 2009.

WANG, X.; SONG, C. *Catal. Today*, v. 194, p. 44–52, 2012.

XU, X.; SONG, C.; ANDRESEN, J. M.; MILLER, B. G.; SCARONI, A. W. *Energy Fuels*, v. 16, p. 1463–1469, 2002.

YU, M., NIU, Y.; YANG, Y.; HARTONO, S. B. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, v. 6, p. 15626–15631, 2014.

EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE SAL SOB O PROCESSO DE ADSORÇÃO DE LISOZIMA EM SBA-15

K. A. N. Barros[1], B. T. C. Bezerra[1], J. A. Cecilia[2], E. R. Castellón[2], D. C. S. Azevedo[1]; I. J. Silva Jr[1].

1-Departamento de Engenharia Química – Universidade Federal do Ceará
Grupo de Pesquisa em Separações por Adsorção – GPSA.
Campus do Pici, Bloco 709, CEP. 60455-760, Fortaleza, Brasil.
Telefone: (85) 3366-9611 – Fax: (85) 3366-9601 – Email: ivanildo@gpsa.ufc.br
2-Depatamento de Química Inorgânica e Cristalografia – Universidade Málaga
Faculdade de Ciências – Campus de Teatinos 29071, Málaga, Espanha.

RESUMO: Neste trabalho, foi avaliado o efeito da concentração de sal na adsorção de Lisozima (LYZ) em um material mesoporoso (SBA-15), o qual foi sintetizado empregando a molécula orgânica 1,3,5-trimetilbenzeno como agente expansor de poro. O SBA-15 produzido foi caracterizado a partir da difração de raio-X (DRX), espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e da adsorção/dessorção de N_2 a 77K. De forma a avaliar a capacidade de adsorção desse material foram realizados experimentos em batelada variando o pH, tempo de contato, concentração de proteína e de NaCl. As curvas cinéticas e as isotermas de adsorção foram obtidas em um pH próximo ao ponto isoelétrico da proteína. Verificou-se a partir dos resultados uma forte influência do pH da solução e da concentração de sal na quantidade adsorvida de biomolécula. Uma investigação detalhada das isotermas em função da concentração de proteína e da força iônica sugeriu que as interações eletrostáticas foram responsáveis pelo processo de adsorção. Vale ressaltar ainda que quando esse processo foi conduzido a alta força iônica, observou-se a formação de precipitado nas soluções de LYS, uma vez que nessa condição ocorreu uma diminuição da interação repulsiva entre as moléculas dessa proteína.

PALAVRAS-CHAVE: Lisozima; adsorção; SBA 15.

1. INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, materiais mesoporosos ordenados vêm sendo aplicados com diversas finalidades: terapia de várias doenças (por exemplo, doenças ósseas), biocerâmica para a regeneração do tecido ósseo (Wang, 2009; Nieto et al., 2010), adsorção de biomoléculas (Dos Santos et al., 2013), catalisadores (Marcoux et al., 2015), dentre outras. De acordo com a sua aplicabilidade, é requerida uma fraca ou forte interação entre a superfície desses materias mesoporosos e a proteína que se deseja trabalhar. Vale ressaltar que o processo adsortivo nesses materiais é fortemente influenciado por fatores externos como: carga da proteína, pH do meio, carga da superfície e força iônica.

Os silicatos mesoporosos são preparados a partir de uma fonte de sílica, um surfactante e um solvente misturados em quantidades apropriadas. Outros reagentes podem ser usados como ácidos, bases, sais, agentes dilatadores e co-solventes (Ciesla e Schüth, 1999).

A síntese desses materiais pode ser descrita nas seguintes etapas: diluição do surfactante, geralmente em concentrações baixas, ocasionando a formação da micela; adição da fonte de sílica à solução, sendo usado um ácido ou uma base para desencadear a polimerização da sílica; reação de precipitação, cujo produto obtido é uma mesoestrutura que se comporta como um sistema

binário água-tensoativo; remoção do tensoativo por calcinação, extração com solvente adequado ou tratamento com ozônio-UV. Tal método é usado na formação dos materiais da família do M41S e do SBA.

O SBA-15 é um material bastante promissor, uma vez que possui uma maior estabilidade hidrotérmica, térmica e mecânica em relação aos outros materiais mesoporosos (Zhao et al., 1998a; (Zhao et al., 1998b).

No presente trabalho, investigou-se o efeito da concentração de sal sobre a adsorção da Lisozima da clara de ovo de galinha (LYZ) em SBA-15. Foram realizados estudos de pH, cinética e isoterma de adsorção em batelada.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Materiais

A Lisozima (LYS) foi obtida da Sigma-Aldrich (EUA). Foi empregada água ultrapura MiliQ (Milipore, EUA) para preparo de todas as soluções.

2.2. Síntese do SBA 15

O SBA-15 utilizado para a adsorção da biomolécula LYZ foi sintetizado a partir de uma modificação da rota de síntese hidrotérmica descrita por Fulvio et al. (2005). Inicialmente, o agente direcionador, o copolímero tribloco P123 e o NH_4F foram dissolvidos em 1,7 M HCl (aquoso) a 313 K sob agitação magnética, e, em seguida, adicionou-se TMB como agente expansor de poro à solução. Após 30 min, foi adicionado TEOS gota a gota. A razão molar final no gel de síntese foi P123/SiO2/TMB/HCl/NH_4F/H2O=1/55/48/350/1,8/11100. A suspensão resultante foi agitada a 313 K durante 24 h e, em seguida, colocada em uma autoclave, onde foi tratada hidrotermicamente a 393 K durante 72 h. O sólido resultante foi então filtrado, lavado com água deionizada e seco a 333 K durante toda a noite. O material final foi calcinado a 823K por 5h para remoção de resíduos.

2.3. Caracterização da Sílica Mesoporosa

2.3.1. Difração de raios-X: Foi empregada para identificar as fases cristalinas presentes no sólido sintetizado. Tal experimento foi realizado em um difratômetro X'Pert Pro MPD equipado com um monocromador primário Ge (111) e um detector X'Celerator. As medições foram obtidas durante 2 horas no intervalo de 1-10º.

2.3.2. Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier: A partir dessa técnica é possível identificar os grupos funcionais presentes no adsorvente. Os espectros de infravermelho abrangem uma faixa de 400 a 4000 cm^{-1} e foram obtidos em espectrofotômetro Varian 3100 FTIR.

2.3.3. Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 a 77K: Os parâmetros texturais do material avaliado foram obtidos por meio da adsorção/dessorção de N_2 a 77K no Autosorb 1 Quantachrome Instrument. Antes das medições, as amostras foram desgaseificada a 200 ºC e 10^{-4} mbar. A área superficial foi determinada usando a equação de Brunauer-Emmett-Teller (BET); a distribuição de tamanho dos poros foi calculada pelo método de Barrett-Joyner-Halenda (BJH) e o volume total dos poros foi obtido por meio da quantidade de N_2 adsorvido a P/P_0 = 0,996.

2.4. Ensaios de Adsorção

Os ensaios de adsorção foram realizados em um sistema batelada a fim de avaliar o efeito do pH, tempo de contato, da concentração de NaCl e de Lisozima no processo de adsorção dessa proteína pelo adsorvente SBA-15 modificado com o expansor de poros TMB e NH_4F.

Tais experimentos foram realizados em duplicata em um agitador orbital (Tecnal TE-165, Brasil) à temperatura ambiente de 22 °C. Para avaliação da influência do pH na quantidade adsorvida de LYS, foram preparadas diferentes soluções de tampão a 50mM em diferentes pH's; pH de 4,0-4,8 tampão acetato, pH 6,0-7,0 tampão MES, pH 8,0-10,0 tampão TRIS e pH 10,7 tampão bicarbonato.

De forma a obter as curvas cinéticas, o tempo de contato entre a solução de proteína (3,0 mg/mL) e o adsorvente (15 mg) variou de 0 a 360 min e a concentração do sal NaCl no meio de 0 a 0,7 M.

Após um determinado tempo de contato, foi retirada uma alíquota de cada sobrenadante para centrifugação a 10000 rpm durante 10 min e em seguida, foi determinada sua concentração em um espectrofotômetro UV.

A isoterma de adsorção foi determinada variando a concentração de LYZ de 1,0 a 6,0 mg/mL. Para a avaliação do efeito da força iônica, foi adicionado a solução tampão Tris HCl pH 10, na qual já se encontrava dissolvido a proteína, uma quantidade definida de NaCl com concentração variando entre 0,1 e 1,0 M.

A quantidade de proteína adsorvida foi calculada por meio de um balanço de massa de acordo com a Equação 1:

$$q = \frac{V_{sol}(C_0 - C_{eq})}{m_{ads}} \qquad (01)$$

em que V_{sol} representa o volume da solução (mL); C_0 a concentração inicial de Lisozima (mg/mL); C_{eq} a concentração no equilíbrio (mg/mL) e m_{ads} representa a massa do adsorvente (g).

O modelo de Langmuir (Equação 2) foi usado para ajuste dos resultados obtidos.

$$q = \frac{q_{max} C_{eq}}{k_d + C_{eq}} \qquad (02)$$

sendo q_{max} a capacidade máxima de adsorção (mg/g); k_d a constante de dissociação (mL/mg) e C_{eq} a concentração de proteína na solução de equilíbrio (mg/mL) (Bellezza, Alberani et al. 2012).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Caracterização da Sílica Mesoporosa

O difratograma de baixo ângulo de SBA-F-TMB, apresentado na Figura 1, exibe uma banda larga com um máximo de cerca de 2θ (º) = 1,3, o que é atribuído à reflexão D100 o que sugere uma ordenação de longo alcance atribuído ao mesoporosidade do adsorvente.

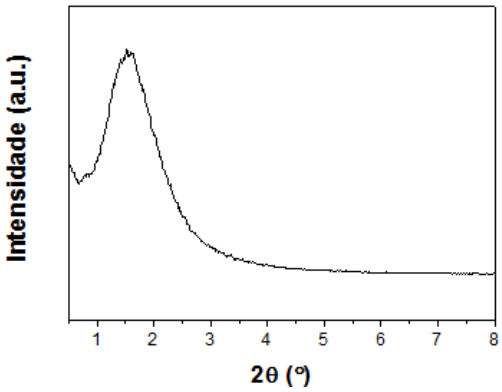


Figura 1. Difratograma de raio-x em baixo ângulo para SBA-15-F-TMB.

As frequências de vibração e seus respectivos papéis no quadro de sílica porosa foram investigadas por FTIR espectros na faixa de 4000-400 cm^{-1}. Os espectros FTIR para a amostra é tipicamente dominada pelo Si-O-Si assimétrica alongamento em 1054 cm^{-1} com um ombro a 1160 cm^{-1}, revelando a existência de uma rede de sílica densa, onde os átomos de oxigênio desempenham o papel das pontes entre dois locais de silíca. As vibrações que ocorrem estiramento simétrico em 805 cm^{-1} foram designados para o modo de flexão Si-O-Si. A banda a 960 cm^{-1} pode ser atribuída ao Si-O no plano vibrações de alongamento de grupos silanol (Si-OH) gerado pela presença de locais de defeito (Collila et al., 2010). As bandas de largura no intervalo de 3740-3415 cm^{-1} foram atribuídos à sobreposição do O-H no alongamento das bandas de moléculas de água ligadas por hidrogênio (H-O-H) e SiO-H o modo de hidrogênio de silanol da superfície de alongamento ligado a água molecular (SiO-O ⋯ H2O) (Gallas et al., 1990). A banda acentuada localizado em acima 3700 cm^{-1} pode ser atribuída ao estiramento simétrico do modo de vibração O-H a partir de grupos silanol isolados terminais (Vilarrasa-Garcia et al., 2014).

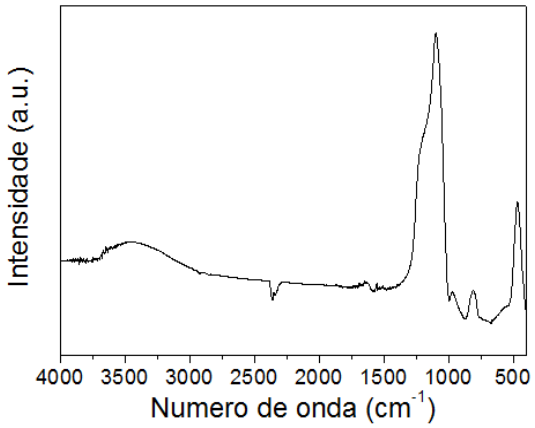


Figura 2. Espectroscopia de Infravermelho para SBA-15-F-TMB.

Finalmente, as isotermas da sílica sintetizada com NH_4 e fluoreto assume a forma do tipo II, em vez do típico tipo IV do SBA-15, o que confirma a perda da estrutura hexagonal evoluindo para uma estrutura de MCF. Além disso, a incorporação de um agente de expansão de poros tal como TMB leva ao laço de histerese no lugar de mais elevada pressão relativa (P / Po) que confirma um aumento do volume de poros em comparação com o SBA-15, gerando área superficial de 373,17m²/g e volume de poro de 2,52 cm³/g.

3.2. Ensaios de Adsorção

Um importante parâmetro que afeta tanto a adsorção quanto a liberação de proteínas em um suporte é o pH da solução. Para investigar esse parâmetro na adsorção de LYZ em SBA-15 modificado foram feitos experimentos variando o pH. É possível observar nos resultados apresentados na Figura 3 que a adsorção da proteína ocorre de forma significativa no pI (pH em que a carga liquida da proteína é zero) da mesma, ou seja, no pH 10,7 em tampão bicarbonato de sódio 50mM.

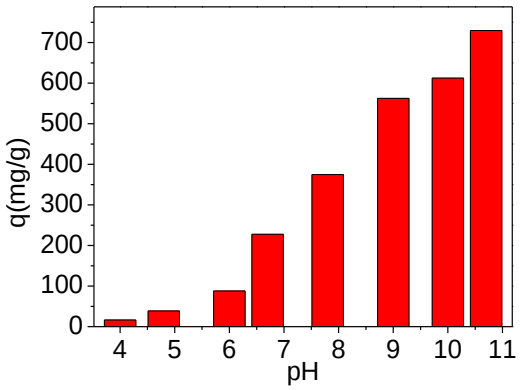


Figura 3. Influência de diferentes sistemas tamponantes sobre a adsorção de LYZ em SBA-15.

Entretanto, Bhattacharyya et al. (2010) reportam em seu estudo que a adsorção da Lisozima em sílica mesoporosa do tipo SBA-15 em um pH próximo ao ponto isoelétrico dessa proteína é desfavorável, pois a sílica se torna solúvel em pH's elevados.

Existindo a possibilidade de solubilização da sílica a pH 10,7, os demais experimentos (cinéticas e isotermas) foram realizados no pH 10 em tampão Tris HCl 50mM.

As curvas cinéticas obtidas são apresentadas na Figura 4. Nesse gráfico é possível notar um rápido alcance do equilíbrio de adsorção, em torno de 120 min. Entretanto, são observados comportamentos diferenciais nos resultados quando há adição de NaCl ao meio.

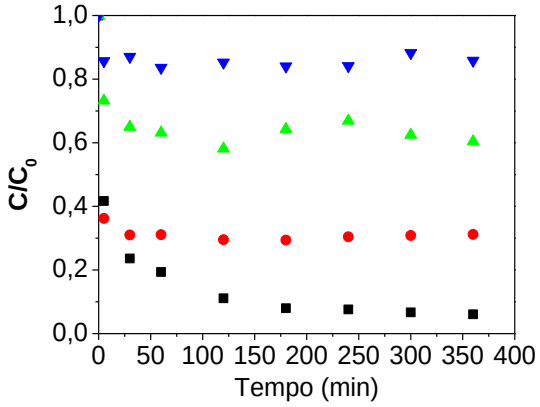


Figura 4. Cinética de adsorção de LYZ em SBA-15 em tampão Tris HCl pH 10 com 0 M NaCl (■),0,2 M NaCl (●), 0,4 M NaCl (▲) e 0,7 M NaCl (▼). Condições experimentais: concentração inicial de proteína 3 mg/mL e massa de adsorvente 15 mg.

As isotermas de adsorção para LYZ são apresentadas na Figura 5. O modelo de Langmuir foi utilizado para ajuste dos dados experimentais e a Tabela 1 traz os resultados para cada parâmetro obtido a partir desse ajuste.

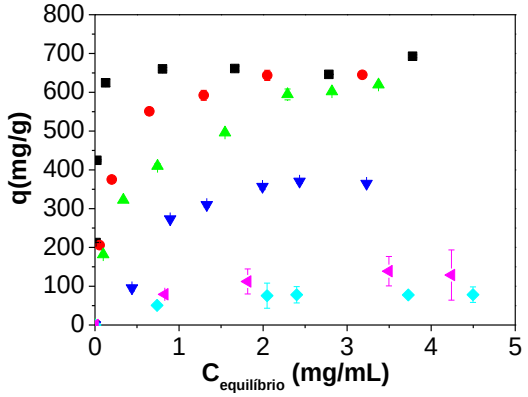


Figura 5. Isotermas de adsorção de LYZ em tampão Tris HCl pH 10 com 0 M NaCl (■), 0,1 M NaCl (●), 0,2 M NaCl (▲), 0,4 M NaCl (▼), 0,7 M NACl (♦) e 1,0 M NaCl (◄).

Tabela 1. Parâmetros do modelo de Langmuir para a LYZ.

Parâmetros de ajuste modelo de Langmuir			
NaCl (M)	q_{max} (mg/g)	k_d (L/mg)	R^2
0	677,93	0,01	0,98
0,1	672,46	0,14	0,99
0,2	669,13	0,38	0,98
0,4	524,87	1,07	0,95
0,7	90,38	0,52	0,99
1,0	162,97	0,84	0,99

Como podemos notar na Figura 5, a quantidade adsorvida de LYZ diminui com a adição de sal ao meio e em altas concentrações dessa proteína e de sal é observado o fenômeno de "salting-out", ou seja, a precipitação ocasionada pela diminuição da solubilidade da proteína ocasionada pela dissolução do sal (Scopes, 1994).

Os resultados das isotermas confirmam o que já havia sido observado anteriormente nas cinéticas, a solubilidade da biomolécula LYZ sofre interferência das características do solvente.

Desta forma, pode-se inferir que quando ocorre a adsorção de Lisozima em altas concentrações e elevada concentração salina, os íons salinos competem com os grupos polares da proteína pelas moléculas de água. Após essa camada de hidratação ser parcialmente removida, as interações proteína-proteína se tornam relevantes à formação de agregados insolúveis (Scopes, 1994), ocorrendo uma redução brusca na quantidade adsorvida na sílica mesoporosa.

4. CONCLUSÃO

A partir dos ensaios realizados, pôde-se verificar que a presença de sal no meio afeta o processo de adsorção da Lisozima em um material mesoporoso, uma vez que ocorre uma modificação das cargas presentes na superfície dessa proteína, gerando o fenômeno "salting-out" responsável pela precipitação da mesma em solução.

5. REFERÊNCIAS

BHATTACHARYYA, M.S.; HIWALE, P.; PIRAS, M.; MEDDA, L.; STERI, D.; PILUDU, M.; SALIS, A.; MONDUZZI., M. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 114, p. 19928-19934, 2010.

CIESLA, U.; SCHÜTH, F. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 27, p. 131-149, 1999.

DOS SANTOS, S.M.L.; NOGUEIRA, K.A.B.; GAMA , M.S.; LIMA, J.D.F.; SILVA JR., I.J. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 180, p. 284-292, 2013.

FULVIO, P.F.; PIKUS. S.; JARONIEC, M. *Journal of Materials Chemistry*, v.15, p. 5049-5053, 2005.

GALLAS, J.P.; LAVELLEY, J.C. *Langmuir*, v. 6, p. 1364-1372, 1990.

GARCIA, E.V.; CECILIA, J.A.; SANTOS, S.M.L.; CAVALCANTE JR., C.L.; JIMÉNEZ, J.J.; AZEVEDO, D.C.S.; CASTELLÓN, E.R. *Micropor. Mesopor. Mater*, v. 187, p. 125-134, 2014.

MARCOUX, L.; FLOREK, J.; KLEITZ, F. *Applied Catalysis A: General*, v. 504, p. 493-503, 2015.

NIETO, A.; COLILLA, M.; BALAS, F.; VALLET-REGÍ, M. *Langmuir*, v. 26, p. 5038-5049, 2010.

SCOPES, R.K. *Protein Purification*, Springer-Verlag New York, 1994.

WANG, S. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 117, p. 1-9, 2009.

ZHAO, D.; FENG, J.; HUO, Q.; MELOSH, N.; FREDRICKSON, G.H.; CHMELKA, B.F.; STUCKY, G.D. *Science*, v. 279, p. 548-552, 1998.

ZHAO, D.; HUO, Q.; FENG, J.; CHMELKA, B.F.; STUCKY, G.D. *Journal of the American Chemical Society*, v. 120, p. 6024-6036, 1998.

PURIFICAÇÃO DE PEROXIDASE DE FARELO DE ARROZ POR DIFERENTES ESTRATÉGIAS E SUA APLICAÇÃO NA REDUÇÃO NOS NÍVEIS DE DEOXINIVALENOL

Gautério, G.V[1]; Malta, D.S. [1]; Reginatto, L. [1]; Feltrin, A.C.P[1]; Buffon, J.G. [1]; Kalil, S.J[1*]

1-Escola de Química e Alimentos – Universidade Federal do Rio Grande
Avenida Itália km 8 – CEP: 96201-900 – Rio Grande – RS – Brasil
Telefone: (53) 3233-6960 – Fax: (53) 3233-8644 – *Email: dqmsjk@furg.br

RESUMO: As peroxidases são enzimas amplamente distribuídas na natureza que catalisam reações de óxido-redução de substratos orgânicos. Diversas aplicações são atribuídas às peroxidases na área de biorremediação, sendo recente a sua aplicação na degradação de micotoxinas. A purificação das peroxidases se faz necessária conforme o seu uso final, e pode ser alcançada através de técnicas como cromatografia de troca iônica (CTI) em leito expandido e ultrafiltração (UF). Além da possibilidade de ampliação de escala, estas técnicas podem ser integradas a fim de promover a concomitante purificação e concentração da enzima de interesse. Este trabalho teve como objetivo purificar a enzima peroxidase de farelo de arroz por diferentes estratégias e aplicá-la na redução dos níveis de deoxinivalenol (DON). A integração da CTI em leito expandido à UF resultou no fator de purificação global de 75,1 vezes, recuperação enzimática de 22,8% e redução dos níveis de DON em 81,7%.

PALAVRAS-CHAVE: biorremediação, oxidorredutases, troca iônica, ultrafiltração.

ABSTRACT: Peroxidases are enzymes widely found in nature that catalyze oxidation-reduction reactions of organic substrates. These enzymes have several applications in bioremediation, and more recently they are used in mycotoxins degradation. Peroxidase purification is required according to its final application, and it can be achieved through techniques such as ion exchange chromatography (IEC) in expanded bed mode and ultrafiltration (UF). Besides the possibility for scale-up, IEC in expanded bed mode can be integrated to ultrafiltration (UF), which promotes both purification and concentration of target enzyme. The goal of this work was the purification of peroxidase from rice bran by different strategies and its application in the reduction of deoxynivalenol (DON) levels. The integration of IEC in expanded bed mode to UF resulted in an overall purification of 75.1 times, enzymatic recovery of 22.8% and reduction of DON levels of 81.7%.

KEYWORDS: bioremediation, oxidoreductases, ion exchange, ultrafiltration.

1. INTRODUÇÃO

Peroxidases (CE 1.11.1.X) são enzimas que catalisam a oxidação de diversos substratos orgânicos graças a vários peróxidos que atuam como receptores de elétrons (Fawal *et al*., 2013). Estas podem ser obtidas a partir de vegetais (Somtürk *et al*. 2014), secreções de mamíferos (Atasever *et al.*, 2013) e alguns fungos (Zeng *et al*., 2013). Devido ao elevado custo das peroxidases comerciais, estudos envolvendo a obtenção destas a partir de resíduos e subprodutos agroindustriais, tais como folhas (Jongmevasna *et al*. 2013) e cascas (Vetal e Rathod, 2014) de alimentos, têm se tornado cada vez mais frequentes. O farelo de arroz, um coproduto do

beneficiamento do arroz, contém inúmeras enzimas, dentre as quais se destacam as peroxidases, o que o torna uma fonte potencial para a obtenção destas.

Diversas aplicações são atribuídas às peroxidases nas áreas biomédica, clínica, biotecnológica e industrial (Sontürk *et al*., 2014). A natureza oxidativa das peroxidases permitem que estas sejam aplicadas na degradação de micotoxinas (Garda-Buffon *et al*., 2011), as quais correspondem a diversos grupos de compostos produzidos por fungos em condição de estresse (Mello e Macdonald, 1997). O deoxinivalenol (DON) é uma micotoxina pertencente ao grupo dos tricotecenos predominantemente relacionada aos cereais como trigo, cevada e milho (Türker e Gümüs, 2009).

A necessidade de purificação prévia das peroxidases está relacionada com o seu uso final. Dentre as técnicas aplicáveis à purificação de enzimas se destaca a cromatografia de troca iônica (CTI), a qual se baseia na interação entre os íons presentes na fase móvel (molécula alvo, contaminantes e solução tampão) e os grupos carregados de um trocador iônico (Cutler, 2004). A CTI pode ser operada em modo expandido, que consiste no uso de adsorventes particulados de diferentes seletividades. A operação em modo expandido permite a integração da separação sólido-líquido, o aumento da produtividade do processo, maior interação adsorvente-molécula alvo e a obtenção do produto purificado em grandes volumes (Anspach *et al.*, 1999; Toledo *et al.*, 2007; Tong *et al*. 2002).

Outra técnica utilizada tanto para concentrar como purificar peroxidases é a ultrafiltração (UF), a qual se baseia no princípio da permeação seletiva de solutos em membranas semipermeáveis, poliméricas ou inorgânicas, utilizando a pressão mecânica como força motriz para a transferência de massa através da membrana (Habert *et al*., 2006). No caso das peroxidases, a UF é frequentemente aplicada na concentração dessas antes ou após o uso de técnicas cromatográficas (Chen *et al.*, 2012).

Apesar das técnicas cromatográficas serem utilizadas com frequência na obtenção de peroxidases puras, não há relatos na literatura que reportem a purificação destas enzimas por processos que integrem a CTI em leito expandido à UF, tampouco à aplicação de peroxidase em diferentes graus de purificação na redução dos níveis de micotoxinas. Desta forma, o presente trabalho teve como objetivo purificar a enzima peroxidase de farelo de arroz por diferentes estratégias e aplicá-la na redução dos níveis de DON.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1. Obtenção do extrato clarificado de peroxidase

A extração de peroxidase foi realizada a partir de farelo de arroz integral (granulometria inferior a 0,425 mm) e solução tampão fosfato de sódio 0,040 mol/L em pH 5,0, na proporção 1:10, respectivamente. O extrato permaneceu sob agitação orbital a 100 rpm e 25ºC, durante 60 min. Após, o extrato foi centrifugado (3300*x*g) a 4°C por 10 min, e filtrado em sistema a vácuo, tendo-se assim o extrato clarificado de peroxidase (FELTRIN, 2013).

2.2. Purificação de peroxidase por cromatografia de troca iônica em leito expandido

A purificação da peroxidase por CTI em leito expandido foi realizada conforme Gautério et al. (2015). A coluna Streamline™ 25 (2,5 cm de diâmetro interno x 100 cm de altura) foi preenchida com 10 mL de resina Streamline™ SP, ambas da marca GE Healthcare Life Science (Uppsala, Suécia), resultando na altura total de leito de 10 cm (50 mL de resina). A resina foi equilibrada com tampão acetato de sódio 0,025 mol/L em pH 4,5 a uma velocidade de 270 cm/h em fluxo ascendente, proporcionando grau de expansão de 2,5 vezes (25 cm de leito). Em seguida, a alimentação do extrato clarificado de peroxidase diluído 1:1 e ajustado em pH 4,5 foi realizada em fluxo ascendente, mantendo-se o GE de 2,5.

A etapa de lavagem em modo expandido consistiu na passagem de tampão acetato de sódio 0,025 mol/L em pH 5,5 pelo sistema até que a absorvância a 280 nm fosse menor que 0,05 e permanecesse constante. Após a lavagem, o adaptador foi movido até a posição de 10 cm,

proporcionando a obtenção do leito fixo. A eluição foi realiza em fluxo descendente a 100 cm/h e em modo degrau 0,15 mol/L e gradiente linear salino de 0,15 a 1 mol/L. O uso de NaCl ou $CaCl_2$ como sal eluente, bem como o acréscimo de $CaCl_2$ em baixa concentração (0,001 mol/L) no tampão de eluição contendo NaCl 1 mol/L, foi avaliado. Tanto a eluição em modo degrau quanto linear foi realizada com quatro volumes de leito (200 mL).

Ao longo da purificação, frações foram coletadas na saída da coluna e submetidas à medição do volume (mL), atividade enzimática (U/mL), concentração de proteínas solúveis (mg/mL), leitura da absorvância à 280 nm e pH. A eficiência do processo foi determinada pelo cálculo do fator de purificação e recuperação enzimática, conforme o item 2.5.

2.3. Concentração e purificação de peroxidase por ultrafiltração

Para a concentração e purificação da peroxidase por UF, o módulo de membrana com configuração do tipo convencional (*dead-end)* foi utilizado, o qual possui volume útil de 160 mL. O gás utilizado para a operação foi o nitrogênio.

O processo UF consistiu na adição de 40 mL de extrato enzimático clarificado de peroxidase ao módulo de membrana, sendo este realizado a temperatura de 25ºC, pressão de 1,5 kgf/cm, agitação constante e utilizando membrana de massa molar limite igual a 10 kDa (Millipore™, celulose regenerada). A atividade enzimática (U/mL) e a concentração de proteínas solúveis (mg/mL) foram determinados na fração de entrada, no retido sob a membrana e no permeado.

A eficiência do processo de purificação e concentração da UF foi determinada pelo cálculo do fator de purificação e recuperação enzimática (item 2.5).

2.4. Integração da cromatografia de troca iônica em leito expandido à ultrafiltração na purificação de peroxidase

Para a purificação e concentração da peroxidase por UF, o módulo de membrana citado no item 2.3 foi utilizado. O processo de UF foi operado em modo descontínuo de diafiltração (DF) utilizando membrana de massa molar limite igual a 10 kDa (Millipore™, celulose regenerada), pressão de 1,5 kgf/cm² e temperatura de 10ºC.

Ao módulo da membrana foram adicionados 20 mL extrato purificado de peroxidase (fração oriunda da CTI em leito expandido) e 40 mL tampão acetato de sódio 0,025 mol/L em pH 5,5 acrescido de $CaCl_2$ 0,004 mol/L, representando dois diavolumes.

A cada ciclo foram permeados aproximadamente 40 mL, o processo foi interrompido e alimentado com tampão em volume igual ao volume permeado, e assim sucessivamente, até completar seis ciclos. Ao término dos ciclos de DF, a concentração da enzima purificada foi realizada. A atividade enzimática (U/mL) e a concentração de proteínas solúveis (mg/mL) foram determinadas nas frações de entrada, permeado de cada ciclo e retido. A eficiência do processo integrando as duas técnicas de purificação foi determinada pelo cálculo do fator de purificação e recuperação enzimática, conforme o item 2.5.

A Figura 1 apresenta a esquematização das diferentes estratégias aplicadas na purificação de peroxidase.

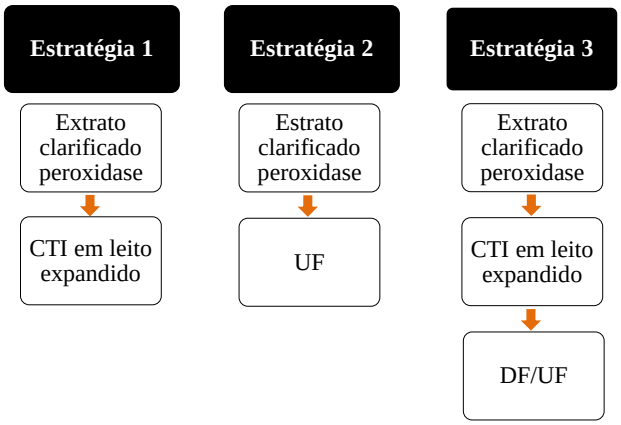


Figura 1. Estratégias aplicadas na purificação de peroxidase.

2.5. Eficiência do processo de purificação

A eficiência do processo de purificação foi avaliada através do fator de purificação (FP) e da recuperação enzimática (REC), conforme mostra as Equações 1 e 2, respectivamente.

$$FP = \frac{A_{ep}}{A_{ei}} \qquad (01)$$

Onde A_{ep} é a atividade específica (U/mg) do extrato enzimático purificado e A_{ei} é a atividade específica do extrato enzimático clarificado inicial.

$$REC\ (\%) = \frac{A_{tp}}{A_{ti}} \cdot 100 \qquad (02)$$

Onde A_{tp} é a atividade total (U) do extrato enzimático purificado e A_{ti} é a atividade total do extrato enzimático clarificado inicial.

O processo de UF também foi avaliado pela retenção da atividade enzimática, retenção de proteína e percentual de rejeição da membrana, conforme mostram as Equações 3 e 4.

$$Retenção = \left(1 - \frac{C_p}{C_a}\right) \qquad (03)$$

Onde C_p é a concentração de proteínas solúveis (mg/mL) ou atividade enzimática (U/mL) no permeado e C_a é a concentração de proteínas sólúveis (mg/mL) ou atividade enzimática (mg/mL) na alimentação.

$$Rejeição\ (\%) = \left(1 - \frac{A_p}{A_r}\right) . 100 \qquad (04)$$

Onde A_p e A_r correspondem à atividade enzimática (U/mL) na fração permeada e retida, respectivamente.

2.6 Aplicação de peroxidase na redução dos níveis de deoxinivalenol

2.6.1 Condições cromatográficas: As condições cromatográficas utilizadas para a separação e quantificação de DON foram conforme as determinadas no trabalho de Feltrin (2013) com modificações para HPLC-UV com detecção em 219 nm, utilizando a coluna cromatográfica Gemini C18 (250 nm x 4,6 nm de diâmetro interno). Para tal, foi utilizado o cromatógrafo líquido de alta eficiência Shimadzu (Quioto, Japão) e o software LC Solution para aquisição de dados.

2.6.2 Redução dos níveis de DON: O sistema reacional foi constituído pelo padrão da micotoxina, tampão fosfato de sódio 0,005 mol/L em pH 5,5, peróxido de hidrogênio 0,08% e a peroxidase na sua forma bruta e purificada por diferentes estratégias. As unidades de enzima (bruta ou purificada) e a concentração micotoxina no sistema reacional foram de 0,01 U/mL e 1 µg/mL, respectivamente. Os extratos enzimáticos utilizados nos ensaios foram previamente liofilizados, e o padrão de DON foi adquirido pela empresa Sigma-Aldrich (Missouri, Estados Unidos).

O ensaio de redução dos níveis de DON foi realizado conforme Feltrin (2013) com modificações, e consistiu na adição de 75 µL de DON (equivalente a 1 µg) em frascos de vidro e posterior evaporação do solvente (benzeno). Em seguida, 750 µL tampão foram adicionados aos frascos e os mesmos foram submetidos à agitação em vórtex por 30 s e banho ultrassônico de 25 kHz por 3 min. Ao término da solubilização, 25 µL de peróxido de hidrogênio e 1 mL de extrato enzimático foram adicionados aos frascos, os quais permaneceram sob agitação orbital a 100 rpm e 25ºC por 90 min.

A extração de DON do sistema reacional foi realizada pela técnica de extração por partição líquido-líquido. A quantificação do DON foi feita por HPLC-UV, enquanto que o percentual de redução foi calculado conforme a Equação 5.

$$Redução\ de\ DON\ (\%) = 100 - \left(\frac{DON_f}{DON_i} . 100\right) \qquad (05)$$

Onde DON_f e DON_i representam a concentração final e inicial (µg/mL) de DON, respectivamente, calculadas de acordo com a curva analítica da micotoxina.

2.7 Determinações analíticas

2.7.1. *Atividade enzimática:* A atividade enzimática foi determinada conforme Devaiah e Shetty (2009) com modificações. A 1 mL de extrato enzimático diluído, foram adicionados 1,5 mL de tampão fosfato de sódio 0,005 mol/L em pH 5,5, 2 mL de água destilada, 0,5 mL de solução de guaiacol 1% e 1 mL de peróxido de hidrogênio 0,08%. Logo após, a mistura reacional foi levada a um banho termostático, onde permaneceu por 20 min a 25°C. Ao término da reação, a transmitância foi lida em espectrofotômetro a 470 nm. Uma unidade da atividade da peroxidase (U) representa a quantidade de enzima que catalisa a oxidação de 1 µmol de guaiacol (ε = 26600 L/mol.cm) em 1

minuto. A atividade específica (U/mg) foi calculada pela razão da atividade da enzima (U/mL) e a concentração de proteína solúvel (mg/mL).

2.7.2. *Determinação de proteínas:* As proteínas foram determinadas segundo Lowry et al. (1951), método clássico para determinação de proteínas solúveis, utilizando albumina de soro bovino (BSA) como padrão.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Influência do $CaCl_2$ na purificação de peroxidase por cromatografia de troca iônica em leito expandido

Diversos trabalhos na literatura científica (Alija e Rao, 2009; Devaiah e Shetty, 2011; Manu e Rao, 2009) reportam que o cálcio desempenha efeito protetor às peroxidases de vegetais. Deste modo, ensaios utilizando $CaCl_2$ como sal eluente, bem como seu acréscimo em baixa concentração à solução de eluição, foram realizados. As Figuras 2 e 3 apresentam os cromatogramas referentes a estes ensaios.

A adição de íons cálcio em baixa concentração colaborou para a eficiência do processo de purificação, principalmente pelo aumento de 8% no valor da recuperação enzimática e 0,9 vezes no fator de purificação em relação ao ensaio utilizando NaCl 1 mol/L como sal eluente, porém na ausência de cálcio. No entanto, o uso do $CaCl_2$ em altas concentrações não surtiu o mesmo efeito protetor, provocando a eluição da peroxidase juntamente às demais proteínas contaminantes durante o modo degrau, afetando assim a purificação da enzima. Segundo Devaiah e Shetty (2009), os níveis de cálcio em torno da peroxidase são importantes tanto para atividade da enzima quanto para manutenção da conformação do seu sítio ativo.

Caso a concentração de íons cálcio seja baixa, a estrutura da peroxidase se desconfigura de modo que a porção heme pode ser perdida. Em termos de purificação, Manu e Rao (2009) relataram que presença de íons cálcio em soluções tamponantes é capaz de aumentar a atividade específica e a recuperação enzimática, devido ao efeito estabilizante que estes íons desempenham sobre a estrutura da peroxidase. O trabalho destes autores foi tomado como base para a realização do ensaio apresentado na Figura 3, já que os mesmos utilizaram $CaCl_2$ em baixas concentrações na solução de eluição.

O ensaio correspondente ao cromatograma da Figura 3 apresentou valores médios FP e REC de 14,1 (desvio padrão de ± 1,3) vezes e 49,8 % (desvio padrão de ± 2,5), respectivamente. Em estudo prévio realizado por Gautério *et al*. (2015), peroxidases de farelo de arroz foram purificadas através de CTI em leito expandido, alcançando FP de 2,4 vezes e REC de 41%. No presente trabalho, o efeito protetor do $CaCl_2$ aliado à modificação de outros parâmetros de eluição (dados não mostrados), proporcionaram o aumento da eficiência da purificação.

3.2 Integração da cromatografia de troca iônica em leito expandido à ultrafiltração

Com o intuito de aumentar a eficiência do processo de purificação de peroxidase, a integração da CTI em leito expandido à UF foi realizada. O uso da UF em modo DF consistiu em operar o módulo de membrana com alimentação contínua de solvente em vazão igual a vazão de permeado. O objetivo dessa operação foi remover tanto o sal oriundo da eluição, quanto os contaminantes associados à enzima de interesse, substituindo-os por outras espécies de baixa massa molecular. Ao final dos ciclos de DF, a enzima foi concentrada. A Tabela 1 apresenta os resultados referentes à eficiência do processo de purificação da peroxidase por CTI em leito expandido integrado à UF.

O uso da UF após a CTI em leito expandido proporcionou o aumento do FP (etapa) em 4,5 vezes, em comparação ao uso da UF como única técnica de purificação (1,7 vezes). Além da remoção do sal de eluição, a UF atua na remoção de contaminantes que não foram removidos durante a CTI em leito expandido.

A UF do extrato purificado de peroxidase por CTI em leito expandido resultou numa REC próxima a 50%, valor este inferior ao obtido quando o extrato clarificado de peroxidase foi submetido à UF (98,3%). Testes prelinimares adicionando $CaCl_2$ ao tampão de UF permitiram concluir que a queda no percentual de REC pode estar associada à permeação de cálcio pela membrana, ocasionando a desestabilização da

enzima (dados não mostrados). O processo de UF após a CTI em leito expandido também apresentou fator de retenção da atividade enzimática próxima a 1,0, fator de retenção de proteína menor que 0,01, e percentual médio de rejeição da membrana de 94,4% (desvio médio de ± 0,8), indicando que não houve perda da enzima para a fração permeada. Esses resultados reforçam ainda mais a hipótese de que o baixo percentual de REC na UF está relacionado com a diminuição da concentração de íons cálcio ao redor da enzima.

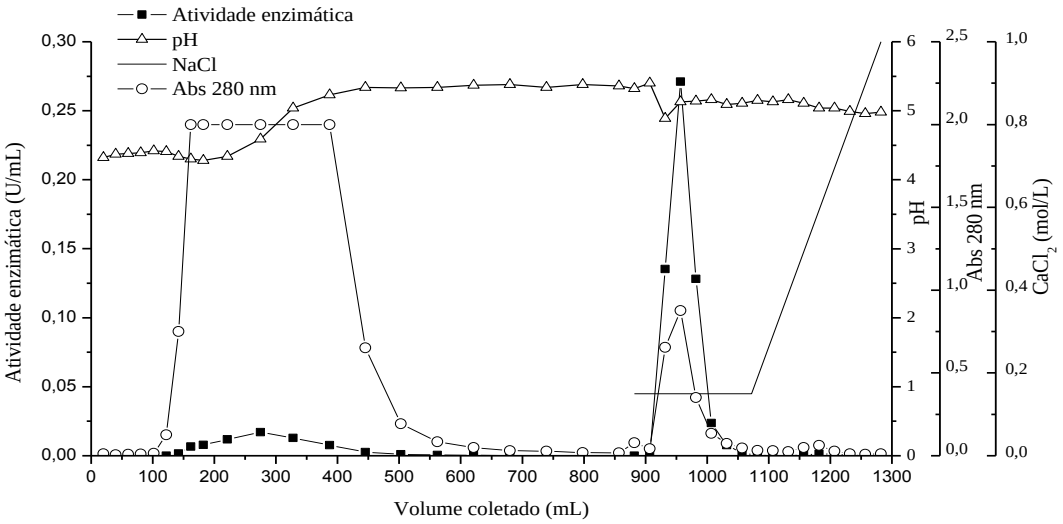


Figura 2. Cromatograma da purificação de peroxidase: eluição do tipo degrau em 0,15 mol/L de $CaCl_2$ e gradiente linear salino 0,15-1mol/L de $CaCl_2$ em tampão acetato de sódio 0,025 mol/L pH 5,5.

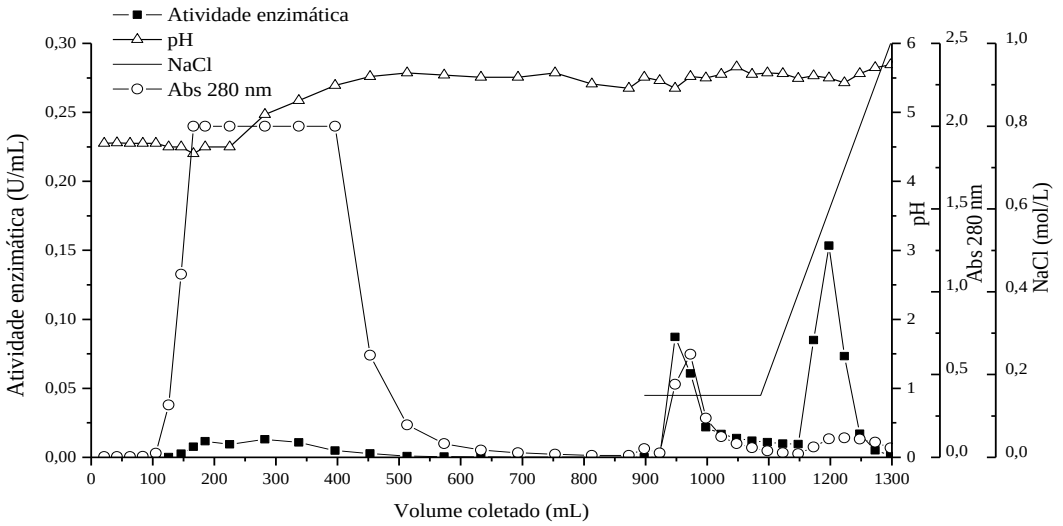


Figura 3. Cromatograma da purificação de peroxidase: eluição do tipo degrau em 0,15 mol/L de NaCl e gradiente linear salino 0,15-1mol/L de NaCl acrescido de 0,001 mol/L de $CaCl_2$ em tampão acetato de sódio 0,025 mol/L pH 5,5.

Tabela 1. Eficiência do processo de purificação de peroxiadase por CTI em leito expandido integrado à UF (Estratégia 3).

Fração	Atividade específica (U/mg)	FP (vezes)		REC (%)	
		Etapa	Global	Etapa	Global
Extrato bruto	0,1	1	-	100	-
CTI em leito expandido	0,6	10,4	-	44,2	-
UF/DF	4,1* ± 0,1	7,6* ± 0,1	75,1* ± 0,7	52,4* ± 1,3	22,8* ± 0,6

*Média de dois valores ± desvio médio.

Apesar do baixo percentual de REC global, o uso da CTI em leito expandido associado à UF se mostrou um processo viável na obtenção de peroxidases mais puras, resultando num FP global de 75,1 vezes (desvio médio de ± 0,7). Cabe salientar que não foram encontrados relatos na literatura que associem à CTI em leito expandido à UF na purificação de peroxidase.

3.3 Aplicação de peroxidase bruta e purificada na redução dos níveis de deoxinivalenol

A Tabela 2 apresenta os percentuais de redução de DON após a aplicação da peroxidase na sua forma bruta e purificada por diferentes estratégias.

O uso da peroxidase purificada proporcionou maior redução dos níveis de DON em relação à peroxidase na sua forma bruta, o que mostra a importância dos processos de purificação para posterior aplicação da enzima. A fração mais purificada de peroxidase (Estratégia 3) apresentou diferença significativa em relação às demais frações, e resultou na redução em mais de 80% nos níveis de DON, ainda que usando baixas unidades de enzima no sistema reacional (0,01 U/mL).

A aplicação do extrato bruto e ultrafiltrado não apresentou diferença significativa na redução dos níveis de DON, fato este que pode ser explicado pelo baixo fator de purificação (1,7) da fração ultrafiltrada, uma vez que o processo em si não foi suficiente para retirar boa parte das proteínas contaminantes. Além disso, o alto desvio padrão apresentado pela aplicação da peroxidase purificada por UF pode estar relacionado com o fato de se trabalhar com quantidades traços de enzima e substrato, levando à variabilidade dos resultados. O uso da peroxidase purificada por CTI em leito expandido também não se diferiu estatisticamente dos extratos bruto e ultrafiltrado.

Tabela 2. Percentuais de redução de DON pela ação de peroxidase bruta e purificada por diferentes estratégias.

Extrato	% Redução
Bruto	$43{,}1^{bc}$ ± 0,1
Estratégia 1	$53{,}6^{b}$ ± 2,9
Estratégia 2	$40{,}5^{c}$ ± 7,6
Estratégia 3	$81{,}7^{a}$ ± 3,4

*Média de três valores ± desvio padrão. Letras iguais na coluna indicam que não há diferença significativa entre as médias pelo teste de Tukey ($p<0{,}05$).

Garda-Buffon *et al.* (2011) e Feltrin (2013) mencionaram a relação existente entre a redução dos níveis de DON e a atividade da peroxidase, sugerindo que esta última possa ser usada na redução dos níveis da micotoxina. Porém, não foram encontrados até o momento trabalhos que reportem o uso de peroxidase com diferentes graus de purificação na redução dos níveis de micotoxinas. Os resultados apresentados neste trabalho demostram a possibilidade de aplicar a peroxidase na redução dos níveis de DON, bem

como importância dos processos de purificação frente ao posterior uso de enzima para este fim.

4. CONCLUSÃO

No presente trabalho, a peroxidase de farelo de arroz foi purificada por diferentes estratégias e aplicada na redução dos níveis de DON. A integração da CTI em leito expandido à UF resultou num fator de purificação global de 75,1 vezes e recuperação enzimática de 22,8%. O uso da peroxidase purificada proporcionou maior redução dos níveis de DON em relação à peroxidase na sua forma bruta, o que mostra a importância dos processos de purificação para posterior aplicação da enzima. A aplicação da peroxidase purificada por CTI em leito expandido integrado à UF resultou na redução em 81,7% nos níveis de DON.

5. AGRADECIMENTOS

À Capes, CNPq, PDE/EPEM – FURG.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALIJA, C. M.; RAO, U. J. S.P. *J Molec Cat B-Enzym*, v. 60, p. 36-44, 2009.

ANSPACH, F. B.; CURBELO, D.; HARTMANN, R.; GARKE, G.; DECKWER, W. *J Chromatogr A*, v. 865, p. 129-144, 1999.

ATASEVER, A.; OZDEMIR, H.; GULCIN, I.; KUFREVIOGLU, I. *Food Chem*, v. 136, 864-870, 2013.

CHEN, L.; CHUNG, Y.; CHANG, C. *Food Chem*, v. 135, p. 2529-2535,2012.

CUTLER, P. *Protein Purification Protocols*. New Jersey: Humana Press, 2004.

DEVAIAH, S.P.; SHETTY, H.S. *Pestic Biochem Phys*, v. 94, p. 119-126, 2009.

FAWAL, N.; LI, Q.; SAVELLI, B.; BRETTE, M.; PASSAIA, G.; FABRE, M.; MATHE, C.; DUNAND, C. *Nucleic Acids Res*, v. 41, p. 441-444, 2013.

FELTRIN, A.C.P. *Aplicação da peroxidase para a degradação de deoxinivalenol*. 2013. 120 f. Dissertação (Mestrado em Química Tecnológica e Ambiental) – Universidade Federal do Rio Grande, Rio Grande, 2013.

GARDA-BUFFON, J.; KUPSKI, L.; BADIALE-FURLONG, E. *Ciênc Tecnol Alim*, v. 31, p. 198-203, 2011.

GAUTÉRIO, G.V.; FERNANDES, S.S.; MOLON, F.O.; SILVEIRA, F.S.; BUFFON, J.G.; KALIL, S.J. *Adsorpt Sci Technol*, v. 33, n. 2, p. 153-164, 2015.

HABERT A. C., BORGES C. P., NOBREGA, R. *Processo de separação por membranas*. Rio de Janeiro: E-papers, 2006

JONGMEVASNA,W.; YAIYEN, S.; PRONOUSOONTORN, M.H. *Process Biochem*, v. 48, p. 1516-1523, 2013.

LOWRY, O. H.; ROSEBROUGH, N. J.; FARR, A. L.; RANDALL, R. J. *J Biol Chem*, v. 193, p. 265-275, 1951.

MANU, B. T.; RAO, U. J. S.P. *Food Chem*, v. 114, p. 66-71, 2009.

MELLO, J. P. F.; MACDONALD, A. M. C. Mycotoxins. *Anim Feed Sci Tech*, v. 69, p. 155-166, 1997.

SOMTÜRK, B.; KALIL, R.; ÖZDEMIR, N. *Appl Biochem Biotech*, v. 173, p. 1815-1828, 2014.

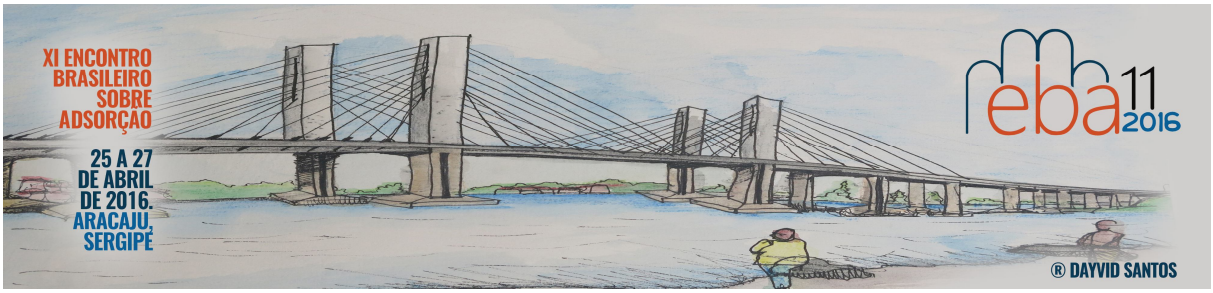
TÜRKER, L.; GÜMÜS, S. *J Hazard Mater*, v. 163, p. 285-294, 2009.

TOLEDO, A. L.; SEVERO-JR, J. B.; SOUZA, R. R.; CAMPOS, E. S.; SANTANA, J. C. C.; TAMBOURGI, E. B. *J Chromatogr B*, v. 846, p. 51-56, 2007.

TONG, X.; DONG, X.; SUN, Y. *Biochem Eng J*, v. 12, p. 117-124, 2002.

VETAL, M. D.; RATHOD, V. K. *Food Bioprod Process*, v. 94, p. 284-289, 2014.

ZENG, G.; ZHAO, M.; HUANG, D.; LAI, C.; HUANG, C.; WEI, Z.; XU, P.; LI, N.; ZHANG, C.; LI, F.; CHENG, M. *Int Biodeter Biodegr*, v. 85, p. 166-172, 2013.



BIOSSORÇÃO DE Ni(II) EM RESÍDUOS DE FRUTAS: CINÉTICA EQUILÍBRIO E TERMODINÂMICA.

G. L. Dotto[1]; E. L. Foletto[1]; D. A. Bertuol[1]; E. H. Tanabe[1]

1-Departamento de Engenharia Química – Universidade Federal de Santa Maria
Av. Roraima, 1000 – CEP: 97105-900 – Santa Maria- RS – Brasil
Telefone: (55) 3220-8448 – Fax: (55) 3220-8448 – Email: guilherme_dotto@yahoo.com.br

RESUMO: Neste trabalho, resíduos de laranja e maracujá foram utilizados para a biossorção de Ni(II) de soluções aquosas. Foram verificados o efeito do pH, a cinética, o equilíbrio e a termodinâmica da operação. Para ambos os resíduos, o pH 6,0 foi o mais adequado para a biossorção. Os modelos de pseudo-primeira ordem (resíduos de maracujá) e pseudo-segunda ordem (resíduos de laranja) foram adequados para representar os dados cinéticos. O modelo de Sips foi o mais apropriado para representar as isotermas de equilíbrio. A operação foi favorecida pela diminuição da temperatura, sendo as capacidades máximas de biossorção de 57,7 mg g^{-1} para os resíduos de laranja e 49,8 mg g^{-1} para os resíduos de maracujá, obtidas a 298 K. Para ambos os resíduos, a biossorção foi espontânea, favorável, exotérmica e controlada pela entalpia. Os resultados mostraram que os resíduos de laranja e maracujá são potencias biossorventes para a remoção de Ni(II) de soluções aquosas.

PALAVRAS-CHAVE: biossorção; resíduos de laranja; resíduos de maracujá.

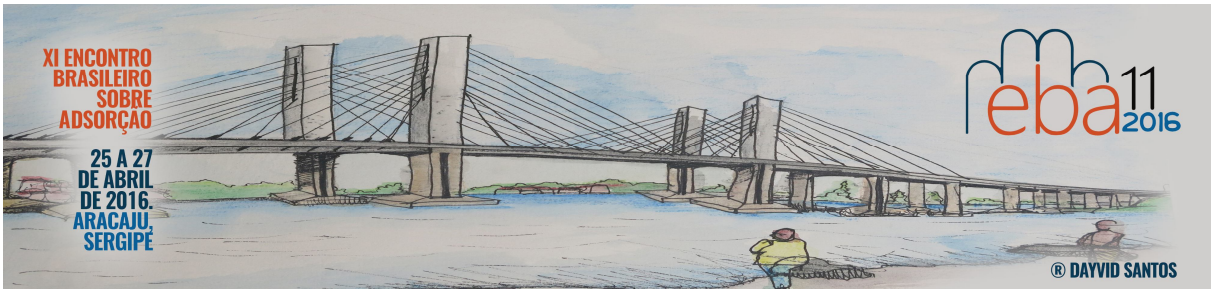
ABSTRACT: In this work, orange and passion fruit wastes were used as biosorbents to remove Ni(II) from aqueous media. The pH effect, kinetic, equilibrium and thermodynamics were studied. The kinetic data were well represented by the pseudo-first order model (passion fruit wastes) and pseudo-second order (orange wastes) model. The Sips model successfully fitted with the equilibrium data. The biosorption was favored by the temperature decrease, being the maximum capacities of 57.7 mg g^{-1} for orange wastes and 49.8 mg g^{-1} for passion fruit wastes, obtained at 298 K. For both wastes, the biosorption was spontaneous, favorable, exothermic and an enthalpy controlled process. In brief, the results showed that the orange and passion fruit wastes are promising biosorbents to remove Ni(II) from aqueous solutions.

KEYWORDS: biosorption; orange wastes; passion fruit wastes.

1. INTRODUÇÃO

O níquel é utilizado em diversos setores industriais, como por exemplo, polimento de metais, processamento de minerais, produção de tintas e baterias. Durante o processamento, quantidades de níquel são perdidas, tendo como destino os efluentes industriais (Malamis e Katsou, 2013). Estima-se que a concentração de níquel nestes efluentes varie de 0,5 a 1000 mg L^{-1}, sendo que, o limite para a descarga é de 3 mg L^{-1} (Najafi *et al.* 2015). Este cenário mostra a necessidade do desenvolvimento de tecnologias para a remoção de níquel de efluentes.

Diversas operações são utilizadas para a remoção de níquel de efluentes e, cada uma tem suas vantagens e desvantagens (Coman *et al.* 2013). A adsorção destaca-se devido a vantagens como, relativo baixo custo, baixos requisitos energéticos, fácil implementação e aplicação e alta eficiência. Em contrapartida, o alto custo e dificuldade de regeneração dos adsorventes



sintéticos limita sua aplicação (Çelekli e Bozkurt 2011). Neste contexto, insere-se a biossorção, a qual faz o uso de biomassas em substituição aos adsorventes convencionais (Dotto *et al.* 2015).

Resíduos agro industriais tem sido utilizados para a remoção de Ni(II) de soluções aquosas (Bhatnagar e Minocha, 2010; Alomá *et al.* 2012). No entanto, para esta prática estar associada a um bom custo benefício, os resíduos devem apresentar as características intrínsecas dos adsorventes, aliadas a disponibilidade local (Dotto *et al.* 2015). No Brasil, resíduos de frutas como a laranja e o maracujá podem ser obtidos facilmente, e em grandes quantidades, em indústrias de sucos e geleias (MAPA, 2015). Estes resíduos contem celulose, lignina e pectina, os quais podem ser potenciais sítios de interação com o níquel.

Neste contexto, o objetivo deste trabalho foi verificar o potencial de resíduos de laranja e resíduos de maracujá, como biossorventes para a remoção de Ni(II) de soluções aquosas. Os resíduos foram caracterizados em relação a sua área superficial, ponto de carga zero e grupamentos funcionais. Foram verificados o efeito do pH, a cinética, as isotermas e a termodinâmica de biossorção.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Preparação e Caracterização dos Biossorventes

Os resíduos de laranja (casca e bagaço) e de maracujá (casca e albedo) foram obtidos de indústrias locais e lavados com água deionizada até pH neutro. As amostras foram secas em estufa a 40 °C por 48 h, moídas e peneiradas. Para a caracterização e os ensaios de biossorção foram utilizados os biossorventes em pó, com tamanho de partícula variando de 250 a 500 μm.

Os biossorventes foram caracterizados em relação ao ponto de carga zero (pH_{zpc}) (experimento dos 11 pontos) (Dotto *et al.* 2012), área superficial específica (método BET) (Micromeritcs, ASAP 2020, EUA) (Brunauer *et al.* 1938) e grupamentos funcionais (análise de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)) (Shimadzu, Prestige 21, Japão) (Silverstein *et al.* 2007).

2.2. Experimentos de Biossorção

As soluções de níquel foram obtidas a partir da diluição de uma solução estoque (1,0 g L^{-1}) de sulfato de níquel ($NiSO_4 \cdot 6H_2O$, pureza 99%, Sigma-Aldrich) com água deionizada. Os experimentos de biossorção foram realizados em um agitador com controle de temperatura (Marconi, MA 093, Brazil) a 100 rpm, utilizando 2,0 g L^{-1} dos biossorventes. O efeito do pH foi verificado na faixa de 1,0 a 6,0, com temperatura de 298 K, concentração inicial de Ni(II) de 100 mg L^{-1} e tempo de contato de 6 h. As curvas cinéticas foram obtidas nas mesmas condições, porém no melhor pH e variando o tempo de 0 a 360 min. As isotermas foram obtidas nas temperaturas de 298, 308, 318 e 328 K, com concentrações iniciais de Ni(II) de 50 a 300 mg L^{-1}. Após os experimentos a concentração de Ni(II) na fase líquida foi determinada por absorção atômica em chama (Agilent, 240 FS AA, EUA). O percentual de remoção de Ni(II) (R, %), a capacidade de biossorção no tempo (q_t, mg g^{-1}) e a capacidade de biossorção no equilíbrio (q_e, mg g^{-1}) foram calculadas pelas Equações 1, 2 e 3, respectivamente:

$$R = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} 100 \quad (1)$$

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)}{m} V \quad (2)$$

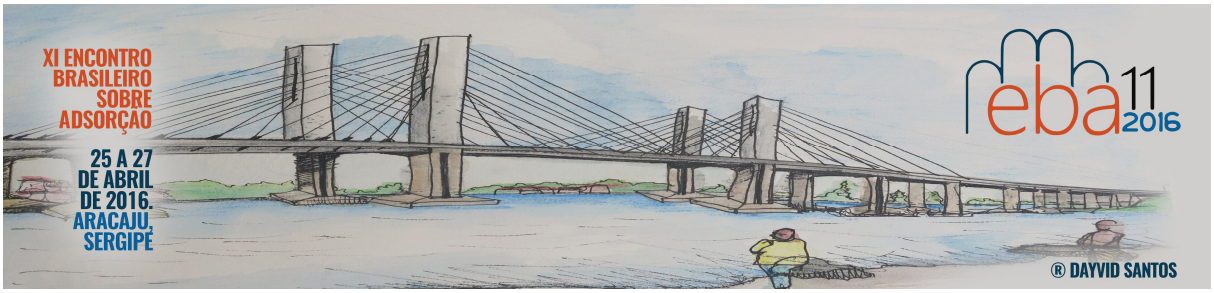
$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{m} V \quad (3)$$

onde, C_0, C_e, e C_t (mg L^{-1}) são, respectivamente, as concentrações de Ni(II) na fase líquida no início, no equilíbrio e no tempo, m (g) é a massa de biossorvente e V (L) é o volume de solução.

2.3. Modelos Cinéticos

Os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem (Lagergren, 1898) e pseudo-segunda ordem (Ho e Mckay, 1998) foram utilizados para ajustar os dados experimentais, como mostram as Equações 4 e 5, respectivamente:

$$q_t = q_1 (1 - \exp(-k_1 t)) \quad (4)$$



$$q_t = \frac{t}{\left(1/k_2 q_2^2\right) + \left(t/q_2\right)} \quad (5)$$

sendo, q_1 e q_2 (mg g^{-1}), são as capacidades de biossorção estimadas pelos modelos, k_1 (min^{-1}) e k_2 (g mg^{-1} min^{-1}) são as constantes da taxa de biossorção e t (min) é o tempo.

2.4. Modelos de Equilíbrio

Os modelos de isotermas de Freundlich (Freundlich, 1906), Langmuir (Langmuir, 1918) e Sips (Sips, 1948) foram ajustados aos dados experimentais de equilíbrio, como mostram as Equações 6, 7 e 8, respectivamente:

$$q_e = k_F C_e^{1/n_F} \quad (6)$$

$$q_e = \frac{q_m k_L C_e}{1 + \left(k_L C_e\right)} \quad (7)$$

$$q_e = \frac{q_S \left(k_S C_e\right)^m}{1 + \left(k_S C_e\right)^m} \quad (8)$$

sendo, k_F ((mg g^{-1})(mg L^{-1})$^{-1/nF}$) a constante de Freundlich, $1/n_F$ o fator de heterogeneidade, q_m e q_S (mg g^{-1}) as capacidades máximas de biossorção de cada modelo, k_L (L mg^{-1}) a constante de Langmuir, k_S (L mg^{-1}) a constante de Sips e m o expoente do modelo de Sips.

2.5. Estimação dos Parâmetros Termodinâmicos

Considerando um sistema em equilíbrio, os parâmetros termodinâmicos de biossorção foram estimados igualando-se os potenciais químicos da fase líquida (μ_l) (Equação 9) e da interface sólido-líquido (μ_{s-l}) (Equação 10) (Smith *et al.* 2000):

$$\mu_l = \mu_l^* + RT \ln\left(x_l f_l\right) \quad (9)$$

$$\mu_{s-l} = \mu_{s-l}^* + RT \ln\left(x_{s-l} f_{s-l}\right) \quad (10)$$

sendo, μ_* os potenciais químicos padrões, T (K) a temperatura, R a constante dos gases (kJ mol^{-1} K^{-1}), x_l e x_{l-s} as frações molares de Ni(II) na fase líquida e na interface, respectivamente.

Quando a biossorção atinge o equilíbrio, a variação da energia livre de Gibbs (ΔG) tende a um valor mínimo, então:

$$\Delta G = \mu_{s-l} - \mu_l = \Delta G^0 + RT \ln\left(\frac{x_{s-l} f_{s-l}}{x_l f_l}\right) = 0 \quad (11)$$

Como a solução é muito diluída, $f_l = f_{s-l}$, as quais são próximas à unidade, e, x_l e x_{s-l} podem ser substituídos pelos respectivos coeficientes de atividade, levando a Equação 12:

$$\Delta G^0 = -RT \ln\left(\frac{\alpha^{s-l}}{\alpha^l}\right) \quad (12)$$

sendo (ΔG^0) (kJ mol^{-1}) a variação da energia livre de Gibbs padrão. Uma vez que a constante de equilíbrio é dada por $K=\alpha^{s-l}\,\alpha^l$, pode-se escrever:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K \quad (13)$$

Em paralelo tem-se a relação termodinâmica que segue:

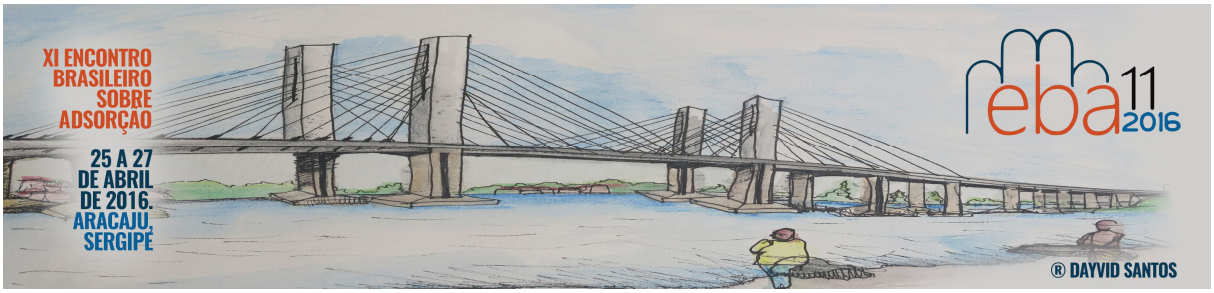
$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (14)$$

sendo (ΔH^0) (kJ mol^{-1}) a variação da entalpia padrão e (ΔS^0) (kJ mol^{-1} K^{-1}) a variação da entropia padrão.

Assim, os parâmetros termodinâmicos ΔG^0, ΔH^0 e ΔS^0 foram estimados pela combinação das Equações 13 e 14, sendo o valor de K obtido a partir da isoterma de melhor ajuste (Dotto *et al.* 2012).

2.6. Avaliação dos Ajustes

Os parâmetros dos modelos cinéticos (item 2.3) de equilíbrio (item 2.4) e também os parâmetros termodinâmicos (item 2.5) foram determinados por regressão não linear, através da minimização da função mínimos quadrados, com auxílio do software Statistic 9.1 (Statsoft, EUA). A qualidade dos ajustes foi avaliada mediante ao coeficiente de determinação (R^2), erro médio relativo (*EMR*) e critério de informação AIC (*AIC*) (Dotto *et al.* 2013).



3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Características dos Biossorventes

A Tabela 1 apresenta os valores do ponto de carga zero (pH_{zpc}) e da área superficial específica (S) dos biossorventes. A Figura 1 apresenta os espectros vibracionais FT-IR dos biossorventes.

Tabela 1. Características dos biossorventes.

Característica	Resíduos de laranja	Resíduos de maracujá
pH_{zpc}*	4,8 ± 0,2	4,6 ± 0,2
S (m^2 g^{-1})*	1,73 ± 0,02	0,87 ± 0,03

*média ± erro padrão (n=3).

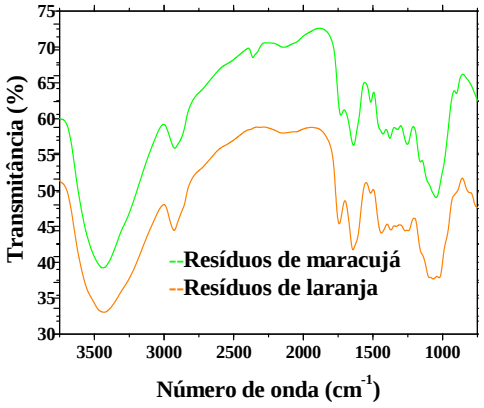


Figura 1. Espectros vibracionais FT-IR dos biossorventes.

Pode ser verificado na Tabela 1 que os valores do pH_{zpc} foram similares. De maneira geral pode se dizer que os biossorventes estão carregados negativamente em valores de pH > 4,6 e, carregados positivamente em valores de pH < 4,6. Verificou-se que, apesar de os valores de S serem baixos (como é comum para biossorventes), os resíduos de laranja apresentaram o dobro da área superficial específica em relação aos resíduos de maracujá. Estas informações são fundamentais para explicar a operação de biossorção de Ni(II).

A Figura 1 mostra que os espectros vibracionais FT-IR de ambos os biossorventes foram similares. As bandas em 3350 e 2920 cm^{-1} correspondem, respectivamente, aos estiramentos de –OH e C–H alifáticos presentes na lignina, celulose e hemicelulose; As bandas em 1740 e 1640 cm^{-1} podem ser atribuídas aos grupos C=O de ésteres e íons COO^- da pectina; As bandas em 1510 e 1450 cm^{-1} estão associadas aos anéis aromáticos da lignina; As vibrações em 1370 e 1244 cm^{-1} são relativas a deformações ou estiramentos de O–H ou C–H; O estiramento de ácido carboxílico pode ser verificado na banda 1050 cm^{-1}. Estes grupamentos são comuns para resíduos de frutas e podem ser potenciais sítios de biossorção para interagir com o Ni(II).

3.2. Efeito do pH

A Figura 2 apresenta o efeito do pH na biossorção de Ni(II) pelos resíduos de frutas.

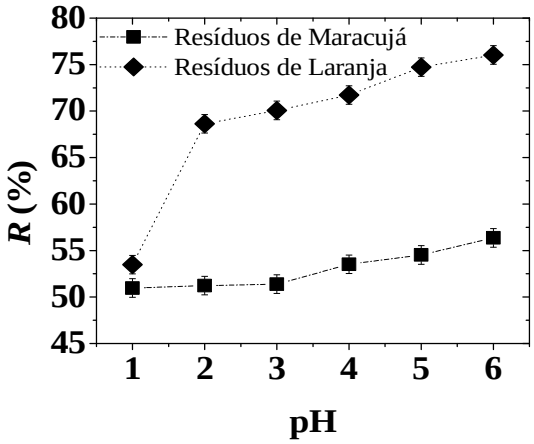
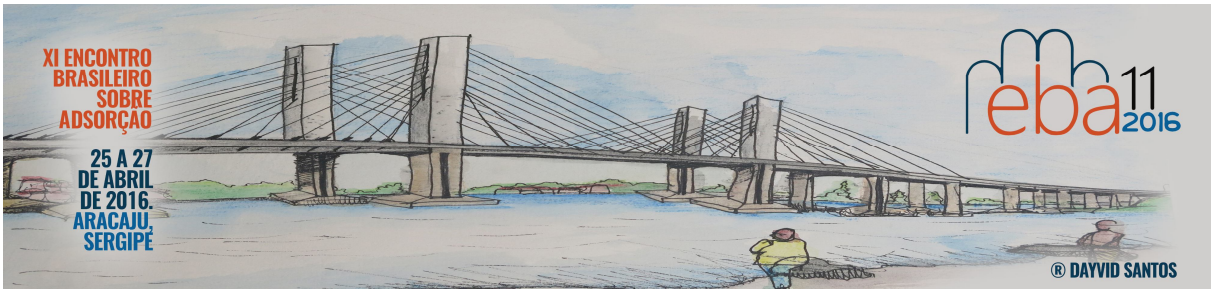


Figura 2. Efeito do pH na biossorção de Ni(II) nos resíduos de frutas.

Duas informações relevantes podem ser obtidas a partir da Figura 2: i) para os dois biossorventes, a biossorção de Ni(II) foi favorecida pelo aumento do pH, atingindo valores máximos em pH 6,0; ii) Os resíduos de laranja apresentaram um potencial biossorvente maior que os resíduos de maracujá.

O primeiro comportamento está associado com a especiação do Ni(II) em solução e com o pH_{zpc} dos biossorventes: Em baixos valores de pH, existe a competição de H^+ com os íons Ni^{2+} na solução, e em paralelo, os biossorventes estão carregados positivamente, causando a repulsão do



metal na forma catiônica. Ao passo que o pH aumenta a competição de H^+ com os íons Ni^{2+} na solução diminuí e os biossorventes, acima de pH 4,6 tornam-se negativamente carregados, atraindo o íon metálico. Comportamento similar frente ao pH foi obtido por Alomá et al. (2012) na biossorção de Ni(II) em bagaço de cana.

O segundo comportamento está associado com a área superficial (S) dos biossorventes. Mesmo os valores de S sendo baixos para os dois materiais, os resíduos de laranja apresentaram o dobro de área superficial em relação aos resíduos de maracujá (Tabela 1). Como consequência, os resíduos de laranja dispõe de mais sítios ativos disponíveis para interagir com o Ni(II).

Para o prosseguimento do estudo, foi escolhido o pH 6,0. Valores de pH acima de 6,0 não foram investigados uma vez que o níquel pode precipitar.

3.3. Curvas Cinéticas

As curvas cinéticas de biossorção estão apresentadas na Figura 3.

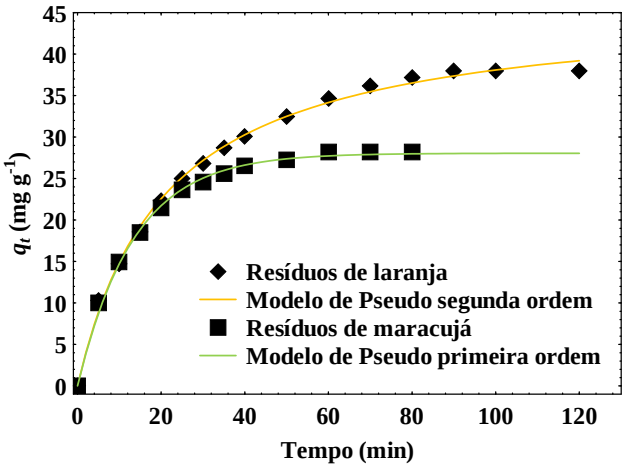


Figura 3. Curvas cinéticas da biossorção de Ni(II) nos resíduos de frutas.

Na Figura 3, pode ser observado que até os 30 minutos, as curvas cinéticas se sobrepõe. Após este período, a taxa de biossorção decresce consideravelmente para os resíduos de maracujá, sendo o equilíbrio atingido em cerca de 50 min. Já para os resíduos de laranja, a capacidade de biossorção continua a aumentar, sendo o equilíbrio atingido em 120 min. Este comportamento também é reflexo da maior área superficial dos resíduos de laranja.

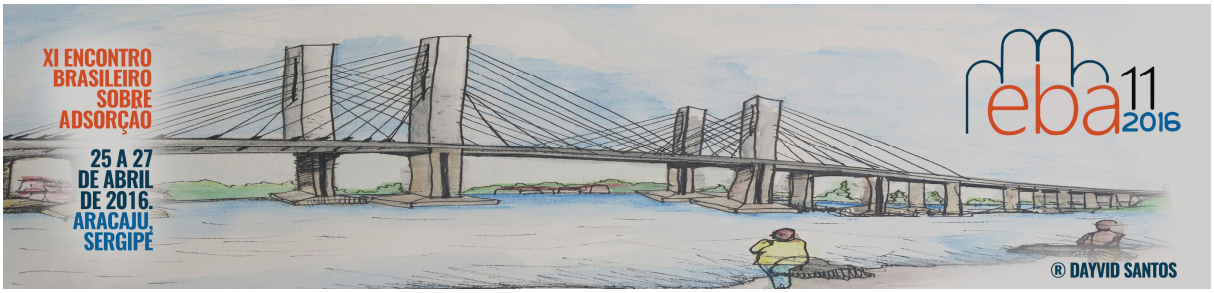
A Tabela 2 apresenta os parâmetros cinéticos da biossorção de Ni(II) nos resíduos de frutas.

Tabela 2. Parâmetros cinéticos de biossorção de níquel.

Modelo	Resíduos de laranja	Resíduos de maracujá
Pseudo-primeira ordem*		
q_1 (mg g^{-1})	37,9	28,0
k_1 (min^{-1})	0,0434	0,0745
R^2	0,9914	0,9971
EMR (%)	3,92	1,92
AIC	5,25	-16,53
Pseudo-segunda ordem*		
q_2 (mg g^{-1})	46,0	33,3
k_2x10^3 (g mg^{-1} min^{-1})	1,047	2,670
R^2	0,9969	0,9964
EMR (%)	2,08	1,93
AIC	-11,40	-13,41

*R2=coeficiente de determinação; EMR=erro médio relativo; AIC=critério de informação Akkaike.

Baseado nos valores da Tabela 2 verifica-se que o modelo de pseudo-primeira ordem foi o mais adequado para representar a biossorção de Ni(II) em resíduos de maracujá e, o modelo de pseudo-segunda ordem foi o mais adequado para representar a biossorção de Ni(II) em resíduos de laranja.



3.4. Isotermas de Equilíbrio

As curvas de equilíbrio de biossorção de Ni(II) estão apresentadas nas Figuras 4 e 5, para os resíduos de laranja e resíduos de maracujá, respectivamente.

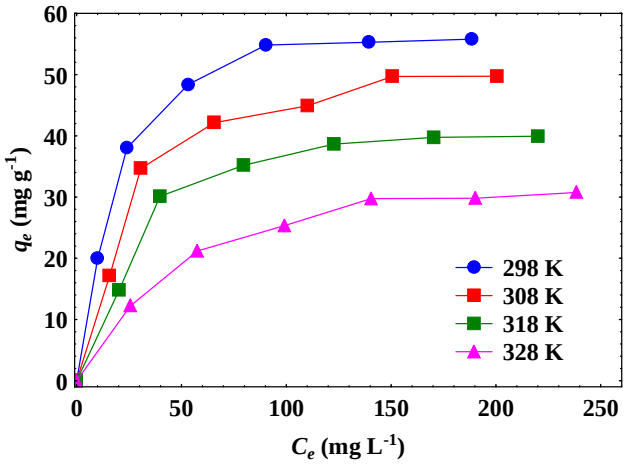


Figura 4. Curvas de equilíbrio da biossorção de Ni(II) em casca de laranja.

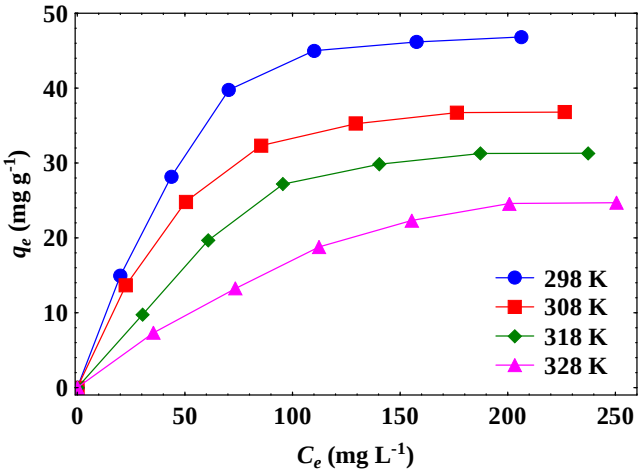


Figura 5. Curvas de equilíbrio da biossorção de Ni(II) em casca de maracujá.

Nas Figuras 4 e 5 pode se observar que as isotermas de biossorção apresentaram uma etapa de declividade indicando a afinidade do Ni(II) com os biossorventes e, um platô, indicando a máxima capacidade de biossorção. Este comportamento é típico de uma isoterma L2 (Giles *et al.* 1960). Além disso, pode ser verificado que a biossorção foi favorecida pela diminuição da temperatura.

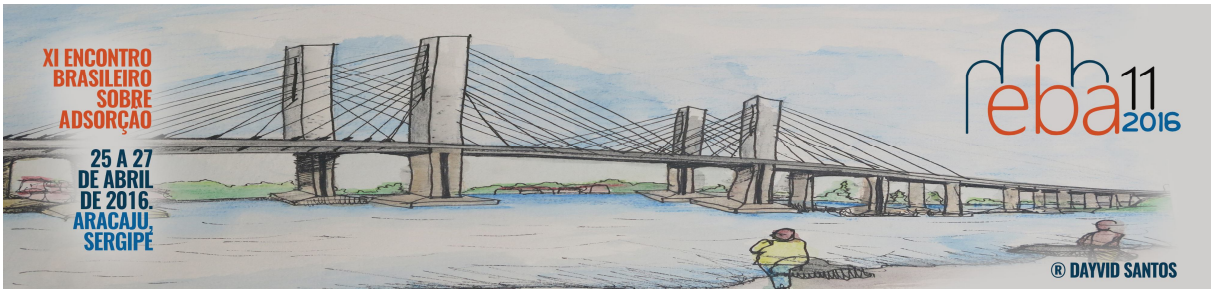
Entre os modelos de equilíbrio testados, verificou-se que o modelo de Sips (Equação 8) foi o mais adequado para representar as curvas de equilíbrio, apresentando baixos valores de *EMR* e *AIC* e R^2>0,999. A Tabela 3 apresenta os parâmetros de Sips para a biossorção de Ni(II).

Tabela 3. Parâmetros de Sips para a biossorção de níquel.

T (K)	q_S (mg g^{-1})	k_S (L mg^{-1})	*m*	R^2	*EMR* (%)	*AIC*
Resíduos de laranja*						
298	57,7	0,0645	1,45	0,9992	0,95	8,16
308	49,4	0,0472	1,83	0,9997	3,71	20,01
318	39,8	0,0396	2,20	0,9993	1,89	10,91
328	33,7	0,0255	1,34	0,9991	1,38	6,09
Resíduos de maracujá*						
298	49,8	0,0293	1,72	0,9994	2,79	14,23
308	39,1	0,0291	1,59	0,9995	1,26	1,39
318	33,0	0,0209	2,02	0,9995	1,82	3,24
328	30,1	0,0124	1,48	0,9995	2,91	5,14

*R2=coeficiente de determinação; EMR=erro médio relativo; AIC=critério de informação Akkaike.

Os valores de q_s na Tabela 3 confirmam que a biossorção foi favorecida pela diminuição da temperatura. As capacidades máximas de biossorção foram de 49,8 e 57,7 mg g^{-1}, para os resíduos de maracujá e resíduos de laranja, respectivamente, obtidas as 298 K. Para ambos os resíduos, os valores de k_s aumentaram com a diminuição da temperatura, mostrando que a afinidade dos biossorventes com o Ni(II) é maior a 298 K. Ainda, é possível observar na Tabela 3 que, em todas as temperaturas, os valores de k_s foram maiores para os resíduos de laranja em relação aos



resíduos de maracujá. Isto mostra que o níquel tem mais afinidade pelos resíduos de laranja.

Comparando os valores de q_s (49,8 e 57,7 mg g^{-1}) obtidos neste trabalho, com os obtidos utilizando outros materiais, como por exemplo, cascas de romã (52,2 mg g^{-1}) (Bhatnagar e Minocha, 2010), cascas de uva (46,13 mg g^{-1}) (Torab *et al.* 2013) e algas marrons (27,03 mg g^{-1}) (Pahlavanzadeh *et al.* 2010), pode se verificar que os resíduos utilizados neste trabalho tem boa capacidade de biossorção.

3.5. Análise termodinâmica

A Tabela 4 apresenta os parâmetros termodinâmicos para a biossorção de Ni(II).

Tabela 4. Parâmetros termodinâmicos para a biossorção de níquel.

T (K)	ΔG^0 (kJ mol^{-1})	ΔH^0 (kJ mol^{-1})	ΔS^0 (kJ mol^{-1} K^{-1})
Resíduos de laranja			
298	-20,3		
308	-19,8	-39,1	-0,06
318	-19,4		
328	-18,4		
Resíduos de maracujá			
298	-18,1		
308	-18,0	-37,2	-0,06
318	-17,2		
328	-16,2		

Os valores negativos de ΔG^0 da Tabela 4 mostram que, para ambos os biossorventes, a biossorção foi uma operação espontânea e favorável. A diminuição da temperatura levou à valores mais negativos de ΔG^0, confirmando que a biossorção é favorecida a 298 K. Os valores negativos de ΔH^0 e ΔS^0 mostram que a biossorção foi exotérmica e a desordem do sistema diminuiu após a operação. Comparando os valores de ΔH^0 e ΔS^0, verifica-se que ΔH^0 contribuiu mais para a obtenção de valores negativos de ΔG^0. Isso mostra que a biossorção foi uma operação controlada pela entalpia.

4. CONCLUSÃO

Neste trabalho foi verificado o potencial de resíduos de laranja e resíduos de maracujá, como biossorventes para a remoção de Ni(II) de soluções aquosas. Os resultados mostraram que o pH 6,0 foi o mais adequado para a biossorção. Para os resíduos de laranja, o modelo de pseudo-segunda ordem foi adequado para representar os dados cinéticos, ao passo que para os resíduos de maracujá, o modelo de pseudo-primeira ordem se ajustou melhor. O modelo de Sips representou satisfatoriamente as isotermas de equilíbrio. As capacidades máximas de biossorção foram de 49,8 e 57,7 mg g^{-1}, para os resíduos de maracujá e resíduos de laranja, respectivamente, obtidas as 298 K. A biossorção de Ni(II) foi uma operação espontânea, favorável e exotérmica.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALOMÁ, I.; MARTÍN-LARA, M. A.; RODRÍGUEZ, I. L.; BLÁZQUEZ, G.; CALERO, M. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, v. 43, p. 275-281, 2012.

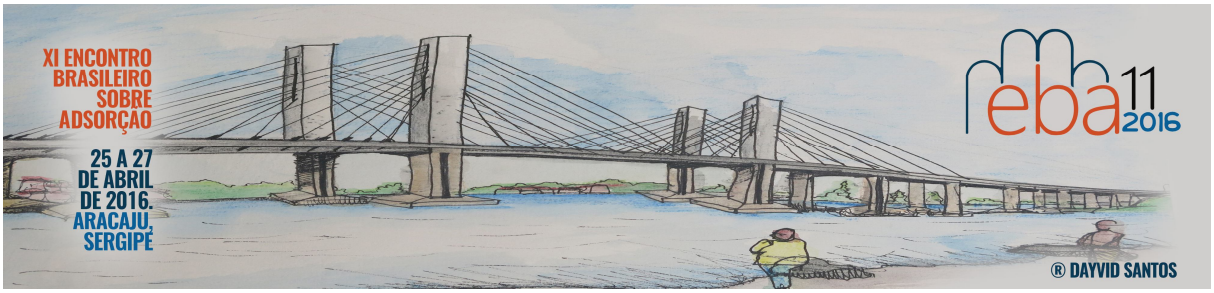
BHATNAGAR, A.; MINOCHA, A. K. *Colloids Surf. B: Biointerfaces*, v. 76, p. 544-548, 2010.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. *J. Amer. Chem. Soc.*, v. 60, p. 309-318, 1938.

ÇELEKLI, A.; BOZKURT, H. *Desalination*, v. 275, p. 141-147, 2011.

COMAN, V.; ROBOTIN, B.; ILEA, P. *Res. Cons. Rec.*, v. 73, p. 229-238, 2013.

DOTTO, G. L.; COSTA, J. A. V.; PINTO, L. A. A. *J. Environ. Chem. Eng.*, v. 1, p. 1137-1143, 2013.



DOTTO, G. L.; LIMA, E. C.; PINTO, L. A. A. *Bioresour. Technol.*, v. 103, p. 123-130, 2012.

DOTTO, G. L.; SHARMA, S. K.; PINTO, L. A. A. *Biosorption of organic dyes: Research opportunities and challenges*, In: SHARMA, S. K. (Ed.), *Green Chemistry for Dyes Removal from Waste Water: Research Trends and Applications*. Beverly: John Wiley & Sons, 2015.

GILES, C. H.; MACEWAN, T. H.; NAKHWA, S. N.; SMITH, D. *J. Chem. Soc.*, v. 1, p. 3973-3993, 1960.

HO, Y. S.; MCKAY, G. *Proc. Safety Environ. Protect.*, v. 76, p. 183-191, 1998

LAGERGREN, S. *Kung. Svenska Vetenskap.*, v. 24, 1-39, 1898.

LANGMUIR, I. *J. Amer. Chem. Soc.*, v. 40, p. 1361-1403, 1918.

MALAMIS, F.; KATSOU, E. *J. Hazard. Mater.*, v. 252-253, p. 428-461, 2013.

MAPA: Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Disponível em: http://www.agricultura.gov.br/vegetal. Acessado em outubro de 2015.

NAJAFI, F.; MORADI, O.; RAJABI, M.; ASIF, M.; TYAGI, I.; AGARWAL, S.; GUPTA, V. K. *J. Mol. Liquid.*, v. 208, p. 106-113, 2015.

PAHLAVANZADEH, H.; KESHTKAR, A. R.; SAFDARI, J.; ABADI, Z. *J. Hazard. Mater.* v. 175, p. 304-310, 2010.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER F. X.; KIEMLE D. J. *Spectrometric Identification of Organic Compounds*. New York: John Wiley & Sons, 2007.

SIPS, R. *J. Chem. Phys.*, v. 16, p. 490- 495, 1948.

SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C.; ABBOTT, M. M. *Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química*. Rio de Janeiro: Editora LTC, 2000.

TORAB M.; ASADOLLAHZADEH, M.; HEMMATI, A.; KHOSRAVI, A. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng*. v. 44, p. 295-302, 2013.

EFEITO DO MODIFICADOR ORGÂNICO NA SEPARAÇÃO DE CAROTENÓIDES E COENZIMA Q10 POR CROMATOGRAFIA COM FLUIDO SUPERCRÍTICO

L. S. Guedes[1]; C. C. Santana[1]; M. M. Beppu[1]; M. C. Breitkreitz[2]; I. C. S. F. Jardim[2]; L. V. Melo[2]

1 – Faculdade de Engenharia Química – Departamento de Engenharia de Materiais e Bioprocessos – Universidade Estadual de Campinas
Avenida Albert Einstein, 500 – CEP: 13083-852 – Campinas – SP – Brasil
Telefone: (19) 3521-0317 – Email: santana@feq.unicamp.br
2 – Instituto de Química – Departamento de Química Analítica – Universidade Estadual de Campinas
Caixa Postal 6154 – CEP: 13083-970 – Campinas – SP – Brasil

RESUMO: A influência do modificador orgânico na separação de carotenóides e coenzima Q10 foi estudada por cromatografia com fluido supercrítico. Na faixa de concentração de 5-30% de etanol, os fatores de retenção do licopeno, coenzima Q10, beta-caroteno e luteína diminuíram com aumento da porcentagem do modificador orgânico. Os fatores de retenção foram inferiores a 2 para uma composição da fase móvel CO_2/etanol (70/30 v/v). A adição de menos de 10% de modificador orgânico resultou em longos tempos de retenção para a luteína.

PALAVRAS-CHAVE: modificador orgânico; carotenóides; coenzima Q10; cromatografia com fluido supercrítico.

ABSTRACT: The influence of organic modifier on the separation of carotenoids and coenzyme Q10 was investigated by supercritical fluid chromatography. In the concentration range of 5-30% of ethanol, the retention factors of lycopene, coenzyme Q10, beta-carotene and lutein decreased as the percentage of organic modifier increased. The retention factors were less than 2 for a mobile phase composition of CO_2/ethanol (70/30 v/v). The addition of less than 10% of organic modifier caused a large increase in lutein retention time.

KEYWORDS: organic modifier; carotenoids; coenzyme Q10; supercritical fluid chromatography.

1. INTRODUÇÃO

Carotenóides são pigmentos naturais lipossolúveis encontrados em uma grande variedade de plantas, animais e microorganismos. Além de apresentarem capacidade antioxidante, alguns carotenóides são precursores da vitamina A que é essencial para o sistema imunológico e para o funcionamento do ciclo visual. Estudos demonstram que a capacidade antioxidante desses compostos auxilia no processo de prevenção de doenças cardiovasculares, cancerígenas e outras doenças crônicas. Na indústria, carotenóides são usados como suplemento alimentar, aditivo de produtos farmacêuticos e em produtos para alimentação animal. Como conseqüência da ampla utilização dos carotenóides, esses compostos têm sido extensivamente estudados levando ao aumento da demanda por metodologias analíticas que minimizam riscos de degradação e forneçam resultados rápidos e confiáveis, visto que muitos carotenóides são foto e termo sensíveis (Amorim-Carrilho *et al.*, 2014) e (Rivera *et al.*, 2014).

Coenzima Q10 ou ibiquinona é uma vitamina-símile lipossolúvel essencial para a respiração celular, o transporte de elétrons e no auxílio dos processos de produção de energia nas células. Coenzima Q10 é um antioxidante potente presente em alimentos como carnes, ovos e peixes (Xia *et al.*, 2006).

A cromatografia com fluido supercrítico (SFC) é um método de separação muito atrativo porque os fluidos usados como fase móvel são sustentáveis, têm baixo custo e não são inflamáveis. O dióxido de carbono (CO_2) tem sido bastante empregado como fase móvel na SFC, pois suas propriedades críticas (P_c = 73,773 bar, T_c = 304,13 K) são próximas às condições ambiente (Tarafder e Guiochon, 2011) e (Saito, 2013).

O emprego de fluidos supercríticos apresenta vantagens como maior poder de solvatação de substâncias apolares quando comparada à solubilidade em condições normais de temperatura e pressão em solventes orgânicos, sua baixa viscosidade em relação aos gases provoca menor queda de pressão na coluna favorecendo a percolação e permitindo que partículas de tamanhos menores possam ser usadas no leito empacotado, o que gera maior eficiência para a coluna (Santana *et al.*, 2013).

A SFC utilizava inicialmente CO_2 puro como fase móvel. Atualmente são empregadas condições subcríticas onde a fase móvel é modificada pela adição de solvente orgânico de forma a aumentar a solubilidade de compostos polares (Bernal *et al.*, 2013). Além disso, a adição de modificador orgânico resulta na desativação de sítios ativos presentes na superfície do material de recheio da coluna e alteração na densidade da fase móvel. Essas alterações permitem o ajuste da seletividade devido a interações específicas, como por exemplo, ligação de hidrogênio e interação dipolo-dipolo. Dependendo da escolha do modificador orgânico, diversas características, incluindo constante dielétrica, capacidade de formação de ligação de hidrogênio, características de transferência de massa e viscosidade do solvente podem ser alteradas (Nováková *et al.*, 2014).

O presente trabalho teve como objetivo avaliar o efeito do modificador orgânico nos fatores de retenção (k) do licopeno, coenzima Q10, beta-caroteno e luteína, bem como identificar a faixa de variação do modificador orgânico que será usada no planejamento experimental. A porcentagem do modificador orgânico em conjunto com a pressão e temperatura são os fatores selecionados para avaliar a qualidade do método e identificar a melhor condição cromatográfica para a separação desses compostos. Esses resultados preliminares fazem parte do estudo da separação de carotenóides e coenzima Q10 presentes em uma matriz complexa. Posteriormente, este método será empregado na recuperação de frações enriquecidas desses compostos presentes no óleo de dendê.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Os padrões de licopeno, beta-caroteno, coenzima Q10 e luteína foram adquiridos da Sigma-Aldrich (USA). Etanol e éter metil-terc-butílico (MTBE) grau HPLC foram fornecidos pela Panreac.

A mistura dos padrões foi preparada em MTBE na concentração de 0,2 mg/mL. A fase móvel foi constituída por CO_2 e etanol como modificador orgânico. Os experimentos foram realizados empregando 30; 25; 22,5; 20; 17,5; 15; 12,5; 10; 7,5 e 5% de etanol. O modificador orgânico foi previamente filtrado em sistema de filtração (membrana 0,45 µm) e desgaseificado em banho ultrassônico Alpax.

Os experimentos foram realizados no equipamento Waters Acquity UPC^2 com coluna HSS C18 SB (3,0 x 100 mm, 1,8 µm) nas seguintes condições: temperatura da coluna 40 °C, temperatura da amostra 5°C, pressão 2190 psi, volume de injeção 1 µL, vazão 1,5 mL/min e tempo de análise 10 minutos. Em todos os experimentos cromatográficos o comprimento de onda foi mantido a 476 nm para o licopeno, 275 nm para a coenzima Q10, 450 nm para o beta-caroteno e 454 nm para a luteína.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O estudo avaliou a influência do modificador orgânico nos fatores de retenção do licopeno, beta-caroteno, coenzima Q10 e luteína.

Os resultados mostraram redução na variação dos valores do fator de retenção com o

aumento da porcentagem do modificador orgânico. Lesellier e colaboradores (1993) observaram este comportamento em estudo sobre o efeito de modificadores orgânicos na separação de alfa e beta-caroteno. Os pesquisadores verificaram que o comportamento de retenção está relacionado aos parâmetros de solubilidade e constante dielétrica dos solventes.

No experimento com fase móvel contendo 30% de etanol foi obtida a separação dos picos dos quatro compostos com um tempo de retenção inferior a 2 minutos, sendo que nessa condição os fatores de retenção foram menores que 2. A Figura 1 apresenta o cromatograma para o licopeno, coenzima Q10, beta-caroteno e luteína com composição de fase móvel CO_2/etanol (70/30 v/v).

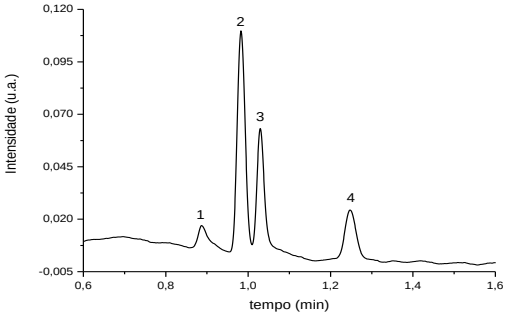


Figura 1. Cromatograma da mistura contendo: (1) licopeno, (2) coenzima Q10, (3) beta-caroteno e (4) luteína com composição de fase móvel CO_2/etanol (70/30 v/v).

A mesma sequência de eluição foi observada nos experimentos com 30 e 25% de etanol. No entanto, houve sobreposição parcial dos picos da coenzima Q10 e beta-caroteno (Figura 2). No experimento com composição de fase móvel CO_2/etanol (75/25 v/v), os valores de k também foram menores que 2. Os tempos de retenção para este experimento foram inferiores a 2 minutos.

No experimento com 22,5% de etanol foi observada sobreposição completa dos picos da coenzima Q10 e beta-caroteno com tempos de retenção entre 1 e 2 minutos. Os valores obtidos para os fatores de retenção ficaram entre 1 e 4. Separação parcial dos picos da coenzima Q10 e beta-caroteno foi observada empregando 20% de modificador orgânico. Os valores de k variaram entre 1 e 5.

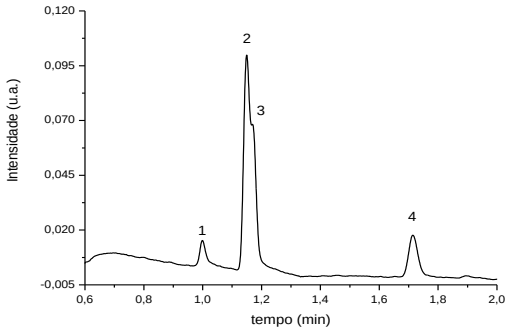


Figura 2. Cromatograma da mistura contendo: (1) licopeno, (2) coenzima Q10, (3) beta-caroteno e (4) luteína com composição de fase móvel CO_2/etanol (75/25 v/v).

Empregando 17,5% de etanol, houve inversão da posição dos picos da coenzima Q10 e beta-caroteno. Os compostos eluíram na sequência: licopeno, beta-caroteno, coenzima Q10 e luteína. A faixa de variação dos fatores de retenção ficou entre 1 e 7. A Figura 3 mostra o cromatograma dos quatro compostos com composição de fase móvel CO_2/etanol (82,5/17,5 v/v).

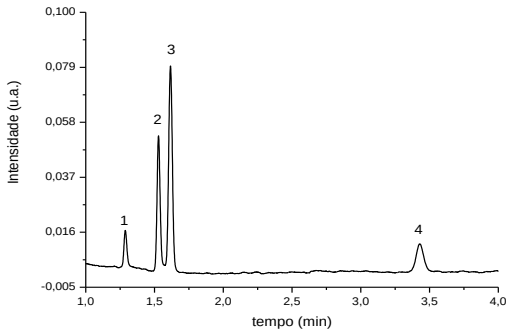


Figura 3. Cromatograma da mistura contendo: (1) licopeno, (2) beta-caroteno, (3) coenzima Q10 e (4) luteína com composição de fase móvel CO_2/etanol (82,5/17,5 v/v).

No experimento com 15% de modificador orgânico foi observada a separação dos quatro picos cromatográficos, sendo que os valores de k ficaram entre 1 e 10. O tempo de retenção foi de 5 minutos para o composto mais retido. A redução

da porcentagem de etanol para 12,5% também resultou na separação dos picos dos 4 compostos. No entanto, foram maiores os tempos de retenção e a faixa de variação dos fatores de retenção.

Nos experimentos empregando 10; 7,5 e 5% de etanol, os tempos de retenção variaram de 2 a 10 minutos, sendo que o fator de retenção da luteína ficou acima de 10 nos estudos com 10 e 7,5% de etanol. A adição de 5% do modificador orgânico elevou o tempo de análise para 35 minutos, sendo que nessas condições eluíram apenas o licopeno, beta-caroteno e coenzima Q10.

A Figura 4 apresenta os fatores de retenção de cada composto em função da porcentagem do modificador orgânico. As Tabelas 1 e 2 relacionam os valores de k em função da porcentagem de etanol.

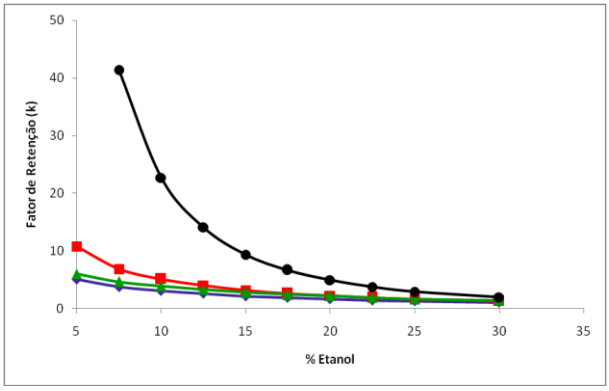


Figura 4. Variação do fatore de retenção do (◆ licopeno, ▲) beta-caroteno, (■) coenzima Q10 e ●) luteína em função da porcentagem de etanol.

Tabela 1. Fatores de retenção (k) do licopeno, beta-caroteno, coenzima Q10 e luteína na faixa de variação do modificador orgânico de 15 a 30%.

Composto	**15%**	**17,5%**	**20%**
Licopeno	2,17	1,88	1,65
Beta-caroteno	2,77	2,42	2,21
Coenzima Q10	3,16	2,61	2,21
Luteína	9,35	6,65	4,94

Tabela 2. Fatores de retenção (k) do licopeno, beta-caroteno, coenzima Q10 e luteína na faixa de variação do modificador orgânico de 15 a 30%.

Composto	**22,5%**	**25%**	**30%**
Licopeno	1,45	1,29	1,09
Beta-caroteno	1,89	1,63	1,43
Coenzima Q10	1,89	1,63	1,32
Luteína	3,75	2,92	1,94

4. CONCLUSÃO

Os resultados do estudo indicaram variação nos fatores de retenção do licopeno, coenzima Q10, beta-caroteno e luteína devido à alteração da porcentagem do modificador orgânico na fase móvel. O emprego de 30% de etanol resultou em fatores de retenção inferiores a 2. A redução da porcentagem do modificador orgânico para 25; 22,5 e 20 resultaram em sobreposição parcial ou total dos picos da coenzima Q10 e beta-caroteno. A faixa de variação dos fatores de retenção do licopeno, coenzima Q10, beta-caroteno e luteína aumentou com a redução da porcentagem do modificador orgânico a valores inferiores a 12,5%.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AMORIM-CARRILHO, K. T.; CEPEDA, A.; FENTE, C.; REGAL, P. *Trend. Anal. Chem.*, v. 56, p. 49-73, 2014.

BERNAL, J. L.; MARTÍN, M. T.; TORIBIO, L. *J. Chromatogr. A*, v. 1313, p. 24-36, 2013.

LESELLIER, E.; KRSTULOVIC, A. M.; TCHAPLA, A. *Chromatographia*, v. 36, p. 275-282, 1993.

NOVÁKOVÁ, L.; GRAND-GUILLAUME PERRENOUD, A. ; FRANCOIS, I. ; WEST, C. ; LESELLIER, E. ; GUILLARME, D. *Anal. Chim. Acta*, v. 824, p. 18-35, 2014.

RIVERA, S. M.; CHRISTOU, P. CANELA-GARAYOA, R. *Mass Spectrom. Rev.*, v. 33, p. 353-372, 2014.

SAITO, M. *J. Biosci. Bioeng.*, v. 115, p. 590-599, 2013.

SANTANA, C. C. ; SILVA Jr. I. J.; AZEVEDO, D. C. S.; BARRETO Jr., A. G. Adsorption in Simulated Moving Beds (SMB). In: FLICKINGER, M. C. (Ed.). Downstream industrial biotechnology: recovery and purification. New Jersey: John Wiley & Sons, 2013. cap. 10, p.872.

TARAFDER, A.; GUIOCHON, G. *J. Chromatogr. A*, v. 1218, p. 4569-4575, 2011.

XIA, S.; XU, S.; ZHANG, X. *J. Agric. Food Chem.*, v. 54, p. 6358-6366, 2006.

6. AGRADECIMENTOS

Faculdade de Engenharia Química, Instituto de Química e CNPq.

USO DE MEMBRANAS COMPÓSITAS DE PS/PANI PARA ADSORÇÃO DE CADEIAS DE DNA DISSOLVIDAS EM MEIOS AQUOSOS

W. Q. Brandão[1]; J. C. M. Llamas[1]; A. E. C. Guajardo[1]; J. J. A. Espinoza[1]; C. P. de Melo[1]

1- Departamento de Física – Universidade Federal de Pernambuco
CEP: 50670-901– Cidade Universitária, Recife - PE - Brasil
Telefone: (81) 2126 - 2272 – E-mail: winnievine@gmail.com

RESUMO: No presente trabalho, será apresentado o desenvolvimento de uma membrana compósita de poliestireno-polianilina (PS/PANI) que pode ser utilizada para a purificação de DNA obtido a partir de amostras biológicas. Para isso, inicialmente foram produzidas membranas de PS através da técnica de eletrofiação, cuja superfície foi subsequentemente modificada com PANI obtida segundo um processo de polimerização química *in situ*. Posteriormente, foi examinada a capacidade das membranas de adsorver o DNA de esperma de salmão em função do tempo de interação e da concentração de DNA dissolvido no meio. Os resultados indicam que a membrana satura em curto período de tempo (≤ 9 min) para todas as concentrações utilizadas (6-168 mg/L). A capacidade de adsorção de nosso sistema foi de 224,7 mg de DNA adsorvido por grama de adsorvente, onde esse resultado foi comparado com outros adsorventes encontrados na literatura. Finalmente, foram realizados experimentos de adsorção DNA adaptando a membrana compósita a uma coluna de purificação. Os resultados indicam que o sistema de centrifugação desenvolvido poderá formar parte de um kit comercial para a purificação de ácidos nucleicos, cujas principais vantagens seriam um baixo custo e grande simplicidade de operação, mas com grande rendimento e pureza da fração de DNA obtido.

PALAVRAS-CHAVE: Polímeros; membranas compósitas; purificação de DNA.

ABSTRACT: In the present work, the development of a polystyrene-polyaniline (PANI/PS) composite membrane that can be used for purification of DNA from biological samples will be presented. Initially, it were prepared PS membranes by the electrospinning technique, whose surface was subsequently modified with PANI obtained according to an *in situ* chemical polymerization process. Subsequently, it was examined the ability of the membranes in adsorbing DNA Salmon Sperm as a function of time interaction and DNA concentration dissolved in the medium. The results indicate that the saturated membrane in a short period of time (≤ 9 min) to all concentrations (6-168 mg/L). The adsorption capacity of our system was 224.7 mg of DNA adsorbed per gram of adsorbent, where the result was compared to other adsorbents in the literature. Finally, we performed DNA adsorption experiments adapting the composite membrane to a purification column by centrifugation. The results indicate that the centrifugation system developed may form part of a commercial kit for purifying nucleic acids, whose main advantages would be its low cost and high simplicity, leading to high yield and purity of the DNA fraction recovered.

KEYWORDS: Polymers; composite membranes; DNA purification.

1. INTRODUÇÃO

A purificação de ácidos nucleicos é um dos procedimentos mais amplamente utilizados em laboratórios de biotecnologia, sendo uma etapa inicial em diversas práticas clínicas, como no diagnóstico de doenças, em provas forenses, e na identificação de transgênicos. Atualmente, existem no mercado diversos kits de extração que possibilitam a purificação de ácidos nucleicos, no entanto, na maioria das vezes esses métodos envolvem a utilização de solventes orgânicos fenólicos, que são prejudiciais à saúde humana e ao meio ambiente (TILZER et al, 1989). Dessa forma, tem crescido em anos recentes a busca por novos materiais e métodos que proporcionem uma purificação mais simples e amigável (MEDINA – LLAMAS, et al, 2014).

Por outro lado, membranas produzidas através da técnica de eletrofiação têm recebido bastante atenção devido à formação de materiais com características de interesse, como elevada área superficial e alta porosidade. Essas propriedades fizeram com que essas membranas encontrassem rápida aplicação em diferentes áreas, como na indústria têxtil (LEE e OBENDORF, 2007), e farmacêutica, para a liberação de drogas (YU et al, 2009), em células solares (NAGATA et al, 2013), e em sistemas de filtração (SUNDARRAJAN et al, 2014) e de purificação, entre outros.

Neste trabalho foi desenvolvido um sistema de purificação de amostras de DNA de esperma de salmão disperso em meio aquoso pela utilização de membranas compósitas de PS/PANI. As membranas de PS foram preparadas utilizando a técnica de eletrofiação, sendo posteriormente revestidas com um polímero condutor (PANI), por meio do processo de polimerização *in situ* (ALCARAZ - ESPINOZA. J. J et al, 2015). Por conta desse revestimento, quando a membrana entrar em contato com o DNA haverá uma atração eletrostática entre as cargas negativas presentes na estrutura do DNA e as cargas positivas da PANI. As características morfológicas das membranas foram estudadas através da microscopia eletrônica de varredura (MEV). Após a preparação e caracterização do material, foram iniciados os estudos sobre a adsorção das cadeias de DNA. Primeiramente, foi analisada a capacidade máxima da membrana para adsorver o DNA, como uma função do tempo de interação e concentração inicial de DNA no meio. Os dados experimentais foram ajustados a modelos de isotermas de Langmuir e Freundlich (CHÁVEZ - GUAJARDO, A. E et al, 2015). Finalmente, as membranas compósitas foram acopladas a um sistema experimental de purificação por centrifugação.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Preparação e Síntese das Membranas

Inicialmente, as membranas de PS foram preparadas através da técnica de eletrofiação, como indicado na Figura 1a. Posteriormente, as membranas passaram por um tratamento mecânico–térmico (Figura 1b) e um tratamento à plasma (Figura 1c). Em seguida, as membranas foram transportadas para um béquer, onde teve início o processo de polimerização *in situ*. Nesse procedimento a PANI foi acoplada à estrutura das membranas, com a alteração de sua cor de branca para verde, como mostrado na Figura 1d.

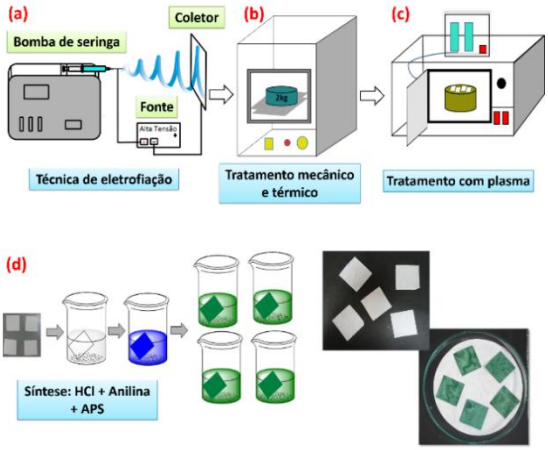


Figura 1. Representação da metodologia empregada na preparação e síntese das membranas compósitas PS/PANI.

2.2. Experimentos de Adsorção do DNA

A capacidade máxima de adsorção do DNA foi avaliada como uma função do tempo de interação e da concentração inicial de DNA (6, 13, 27, 53, 81, 111, 168 mg/L) dissolvida no meio aquoso. Como mostrado na Figura 2, inicialmente a membrana e a solução de DNA foram adicionadas em um eppendorf, sendo em seguida colocada a

interagir em uma placa agitadora. Posteriormente, foi retirada uma alíquota da solução para a medida da absorbância (em 260 nm) em um espectrofotômetro Nanodrop. As medidas foram realizadas a cada 1 min.

A porcentagem de adsorção ($\%Ads$) foi calculada por meio da seguinte equação:

$$\%Ads = \frac{(C_0 - C_f)}{C_0} x100 \quad , \quad (01)$$

onde C_0 representa a concentração inicial de DNA na solução (mg/L) e C_f a concentração de DNA final na solução (mg/L).

Os dados obtidos no experimento foram também analisados e ajustados através dos modelos de isoterma de Langmuir e Freundlich.

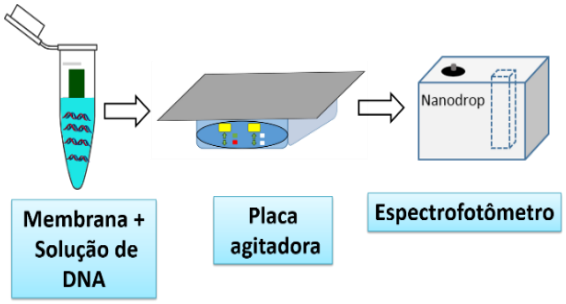


Figura 2. Esquema do processo experimental utilizado para a adsorção de DNA pela membrana de PS/PANI.

2.3. Coluna de Purificação

A membrana de PS/PANI foi acoplada a uma coluna de centrifugação, como mostrado na Figura 3. O processo de purificação foi realizado em três etapas: ligação, lavagem e eluição. Primeiramente, 4 membranas de PS/PANI foram empilhadas na coluna de centrifugação. Posteriormente, uma solução ácida foi utilizada para protonar a PANI, subsequentemente o tubo foi centrifugado e o sobrenadante retirado. Em seguida foi adicionada uma solução de DNA e novamente o tubo foi centrifugado. Depois disso, foi realizada uma etapa de lavagem e o sobrenadante retirado. Finalmente, foi adicionada uma solução para eluir o DNA ligado na superfície da membrana.

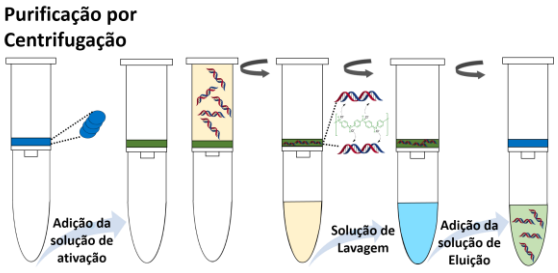


Figura 3. Processo de purificação do DNA.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Preparação do Adsorvente

As membranas de PS produzidas através do processo de eletrofiação apresentaram um aspecto homogêneo (ou seja, sem a presença de grânulos), e com uma consistência semelhante ao algodão. Uma mudança significativa na resistência da membrana foi observada após a mesma ter sido submetida ao tratamento térmico - mecânico. A superfície do material foi modificada através do tratamento à plasma, quando foram adicionados grupos funcionais hidrofílicos à superfície, que teve então sua natureza alterada de hidrofóbica para hidrofílica. A Figura 4a representa a morfologia do material após o tratamento à plasma, onde pode ser visto uma superfície lisa, livre de rugosidade. Após esse procedimento, a membrana foi revestida por PANI, cuja presença na estrutura da membrana pode ser observada através da análise da morfologia da superfície (Figura 4b).

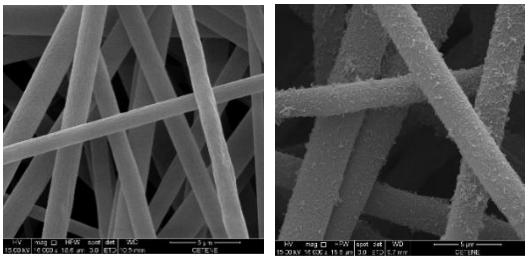


Figura 4. Micrografia MEV das membranas de (a) PS e (b) PS/PANI.

3.2 Experimento de Adsorção do DNA

Para investigar a capacidade máxima de adsorção do DNA na membrana, foi realizado um teste em função do tempo de interação e da concentração inicial do DNA. Os resultados são mostrados na Figura 5, onde pode ser visto um

aumento na porcentagem de adsorção com o incremento do tempo, até ser atingido o equilíbrio. Em todos os casos, o processo de adsorção foi mais rápido nos primeiros minutos, tornando-se mais lento ao longo do tempo. Esse comportamento pode ser atribuído à grande quantidade de sítios vazios presentes na superfície da membrana nos primeiros minutos da interação. Pode ser visto também que a quantidade de DNA removido depende do valor da concentração inicial, pois quanto mais concentrada era a solução, maior quantidade de DNA é removida pela membrana. Por exemplo, para uma concentração inicial de 13 mg/L, a membrana removeu 77,1 % de DNA, o que equivale a 10 mg de DNA, enquanto que para uma a concentração de 168 mg/L, o percentual de adsorção foi 13,2 %, correspondente a 22,1 mg de DNA.

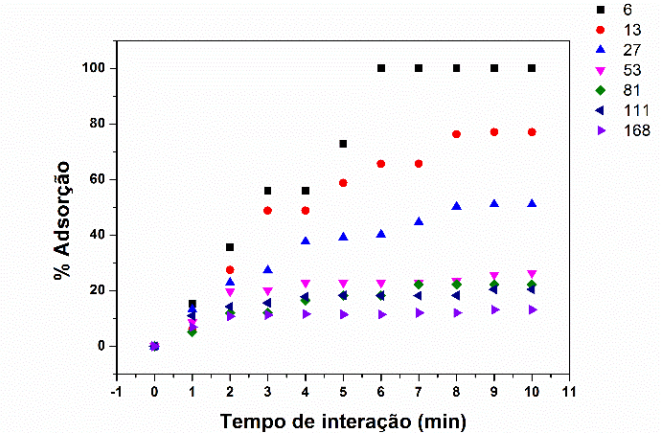


Figura 5. Capacidade de adsorção do DNA em função do tempo e da concentração.

3.3. Isotermas de Adsorção

Para complementar o estudo sobre a interação entre o adsorvato e o adsorvente, os dados experimentais obtidos foram analisados e ajustados a modelos de isotermas de adsorção de Langmuir e Freundlich. O modelo de Langmuir é adequado para o caso de adsorção em superfícies homogêneas contendo um número finito de sítios ativos idênticos (DO NASCIMENTO et al, 2014).

A equação linear que representa este modelo é descrita pela equação

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{bq_m} + \frac{C_e}{q_m} \quad , \qquad (02)$$

onde

$$q_e = \frac{V(C_0 - C_e)}{m} \qquad (03)$$

C_e = concentração de DNA no equilíbrio (mg/L);

q_e = quantidade (em mg) de DNA adsorvido por unidade de massa (g) de membrana utilizada (Eq. 3), q_m é um coeficiente relacionado com a capacidade máxima de adsorção (mg/g); b = constante de Langmuir (L/mg); V = volume total da solução e m é a massa do adsorvente (g).

As constantes q_m e b foram obtidas através da regressão linear do gráfico de C_e / q_e versus C_e.

Por outro lado, a isoterma de Freundlich está relacionada a superfícies heterogêneas com distintos sítios de adsorção (DO NASCIMENTO et al, 2014). A equação

$$\log q_e = \log K_F + \left(\frac{1}{n}\right) \log C_e \qquad (04)$$

onde K_F é a constante de Freundlich, n é um parâmetro relacionado com a heterogeneidade da superfície. As constantes K_F e $1/n$ podem ser determinadas ao se fazer a regressão linear do gráfico de $\log q_e$ em função do $\log C_e$. Os valores das constantes para ambos os modelos são mostrados na Tabela 1. Segundo a análise dos coeficientes de correlação R^2, o modelo de Freundlich é o mais adequado para representar o sistema utilizado.

Tabela 1. Parâmetros obtidos a partir do ajuste dos dados experimentais a modelos de isotermas de Langmuir e Freundlich.

Parâmetro	Langmuir	Freundlich
q_m (mg/g)	228,31	224,7
b (L/mg)	0,065	-
K_F (mg/g)	-	34,80
$1/n$	-	0,38
R^2	0,96	0,97

Na Figura 6 pode ser visto os ajustes dos dados experimentais a modelos de isotermas de Langmuir e Freundlich.

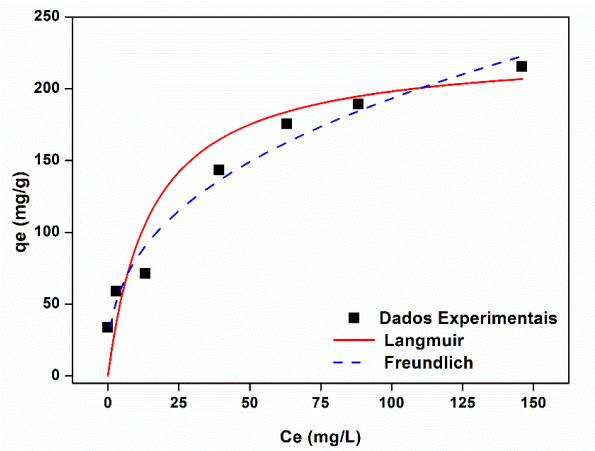


Figura 6: Isotermas de adsorção de Langmuir e Freundlich.

A capacidade máxima estimada a modelo de Freundlich (224,7 mg/g) foi comparada com outros adsorventes encontrados na literatura, como mostrado na Tabela 2.

Tabela 2. Comparação da capacidade máxima da membrana de PS/PANI com outros adsorventes.

Adsorvente	q_e (mg/g)	Tempo (min)	Ref.
Partículas de sílica/Fe_3O_4	10	60	SUN, N. et al, 2015
Esferas de sílica mesoporosa	46	20	TENG, Z. et al, 2009
M-MSNs	110,7	1440	ZHANG, J. et al, 2012
M-MSNs/ Decano-TMB	375	1200	ZHANG, J. et al, 2011
Membrana PS-PANI	224,7	9	Presente Trabalho

M-MSNs: Nanoesferas de sílica mesoporosa, TMB: 1,3,5-trimetil-benzeno

3.4. Sistema de Purificação de DNA por Centrifugação

Sabendo agora o efeito da adsorção do DNA sobre o material, foi iniciado o estudo da purificação do DNA pelo método de centrifugação realizado nas três etapas de ligação, lavagem e eluição. Para este experimento foi utilizado um sistema de centrifugação com um período de 20 s. Os resultados destes experimentos são mostrados na Figura 7. O primeiro espectro representa a solução controle do DNA, ou seja, antes da interação, onde a concentração inicial é de 53,9 mg/L. Depois da interação, a concentração diminuiu para 20,9 mg/L, ou seja, a membrana conseguiu adsorver 33 mg/L de DNA. Por fim, pode ser visto no espectro da dessorção, que 32,3 mg/L foram liberadas da membrana, com um rendimento de 95,3%. Esses resultados mostram o quão eficiente é o processo de purificação do DNA pelo método de centrifugação.

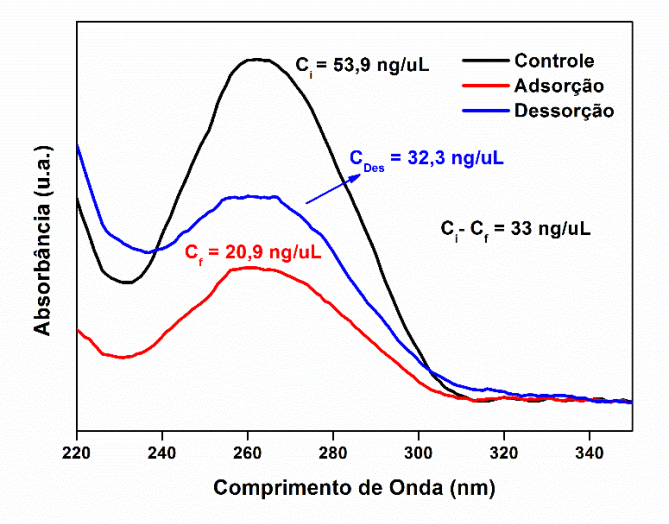


Figura 7: Espectro de adsorção e dessorção do experimento de purificação do DNA por centrifugação.

4. CONCLUSÃO

Os resultados obtidos mostraram que as membranas PS/PANI têm a capacidade de capturar e liberar DNA pelo ajuste das condições físico-químicas do meio. A metodologia de separação é simples, rápida e de baixo custo, podendo ser

implementada em colunas de purificação por centrifugação, o que deverá permitir o desenvolvimento de novos protocolos de purificação de ácidos nucleicos a partir de diferentes amostras biológicas de interesse.

6. REFERÊNCIAS

ALCARAZ - ESPINOZA. J. J.; CHÁVEZ-GUAJARDO, A. E.; MEDINA-LLAMAS, J. C.; ANDRADE, *C. A. S.;* DE MELO, C. P. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, v.**7** (13), p. 7231-7240, 2015.

CHÁVEZ - GUAJARDO, A. E.; MEDINA-LLAMAS, J. C.; MAQUEIRA, L.; ANDRADE, *C. A. S.; ALVES, K. G.B.;* DE MELO, C. P. *Chem. Eng. J.*, v. 281, p. 826-836, 2015.

DO NASCIMENTO, R. F.; DE LIMA, A. C. A., VIDAL, C. B.; DE QUADROS MELO, D.; RAULINO, G. S. C. *Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais.* Fortaleza: Biblioteca de Ciências e Tecnologia, 2014.

GHAEMI, M.; ABSALAN, G. *Microchimica Acta*, v. 181(1-2): p. 45-53, 2014.

LEE, S.; OBENDORF, S.K. *Tex. Res. Journal*, v. **77**(9), p. 696-702, 2007.

MEDINA - LLAMAS, J. C.; CHÁVEZ-GUAJARDO, A. E.; ANDRADE, *C. A. S.; ALVES, K. G.B.;* DE MELO, C. P. *J. Colloid Interface Sci.*, v. 434, p. 167-174, 2014.

NAGATA, S.; ATKINSON, G. M.; PESTOV, D.; TEPPER, G. C.; MCLESKEV Jr, J. T. Electrospun Polymer-Fiber Solar Cell. *Adv. Mater. Sci. Eng.*, v. 2013, 2013.

SUN, N.; DENG, C.; LIU, Y.; ZHAO, X.; TANG, Y.; LIU, R.; XIA, Q.; YAN, W.; GE, G. *J. Chromatogr. A*, v.1325, p. 31-39, 2014.

SUNDARRAJAN, S.; TAN, K. L.; LIM, S. H.; RAMAKRISHNA, S. *Procedia Eng.*, v. 75, p. 159-163, 2014.

TENG, Z.; LI, J.; YAN, F.; ZHAO, R.; YANG, W. *J. Mater. Chem.*, v. 19 (13), p. 1811-1815, 2009.

TILZER, L.; THOMAS, S; MORENO, R. F, *Anal. Biochem.*, v.183 (1), p. 13-15, 1989.

YU, D.-G.; ZHU, L.; WHITE, K.; BRANFORD-WHITE, C. *Health*, v. 1 (02), p. 67, 2009.

ZHANG, J.; SUN, W.; BERGMAN, L.; ROSENHOLM, M.J.; LINDÉN, M.; WU, G.; XU, H.; GU, C-H. *Mater, Lett.*, v. 67 (1), p. 379-382, 2012.

ZHANG, J.; LI, X.; ROSENHOLM, M. J.; GU, C-H. *J. Colloid Interface Sci.*, v. 361 (1), p. 16-24, 2011.

ESTUDO DA ADSORÇÃO DA MISTURA $CO_2/N_2/O_2/NO_2$ NAS MOFS Cu-BTC E UiO-66 ATRAVÉS DE SIMULAÇÃO MOLECULAR

A. E. O. Lima[1]; E. S. Firmino[2]; P. G. Mileo[3]; S. M. P. Lucena[1]

1- Departamento de Engenharia Química - Universidade Federal do Ceará, campus do Pici, Av. Humberto Monte, s/n - CEP: 60451-970 - Fortaleza - CE - Brasil, Telefone: (85) 3366-9611
2- Departamento de Química - Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará – campus Iguatu, km 05 – CEP: 63500-000 – Iguatu – CE – Brasil, Telefone: (88) 3581-1000
3- Serviço Geológico do Brasil – CPRM, Av. Dr. Freitas, 3645 – CEP: 66095-110, Belém - PA, Brasil
e-mail: adrianoerique@gmail.com

RESUMO: Muitos esforços têm sido feitos no desenvolvimento de adsorventes microporosos para aplicação na captura de gases por adsorção. As estruturas metalorgânicas tem tido grande destaque nesse cenário. Paralelo a isso, a utilização de simulação molecular vem sendo utilizada, haja vista as facilidades na especulação de materiais e processos antes mesmo de sua reprodução em escala de bancada. Dessa forma, esse trabalho investiga a remoção de CO_2 presente em uma corrente de gases contendo N_2, O_2 e NO_2. Para isso, utilizou-se o ensemble grande canônico acoplado ao método de Monte Carlo (GCMC) para levantar isotermas monocomponentes e multicomponentes a 25 e 100°C. Os resultados mostram que nas duas temperaturas investigadas a MOF Cu-BTC adsorve mais CO_2 que a MOF UiO-66. Por outro lado, o estudo da seletividade aponta a UiO-66 como mais seletiva ao CO_2. Observou-se também a existência de adsorção competitiva entre o CO_2 e NO_2 nas duas MOFs.

PALAVRAS-CHAVE: Adsorção de CO_2; MOFs; Simulação Molecular.

ABSTRACT: Many efforts have been made to development microporous adsorbents for gas removal by adsorption. The metal-organic adsorbents had been remarkable in this scenario. Thus, the use of molecular simulation has been used, given the facilities in speculation of materials and processes before its reproduction in bench scale. So, this work investigates the CO_2 removal present in a gas stream containing N_2, O_2 and NO_2. Therefore, Monte Carlo simulation were performed in the grand canonical ensemble (GCMC) for obtain mono- and multi-component isotherms at 25 and 100°C. The results showed that in both temperatures investigated, the CO_2 was more adsorbed in Cu-BTC than UiO-66. In contrast, the study of the CO_2 selectivity indicates of the UiO-66 is more selective than MOF Cu-BTC. It was also observed that there is competitive adsorption between CO_2 and NO_2 in the both MOFs.

KEYWORDS: CO_2 Adsorption; MOFs; Molecular Simulation.

1. INTRODUÇÃO.

A adsorção seletiva de dióxido de carbono frente a uma mistura gases de queima é um grande desafio atualmente. No cenário pós-combustão, a problemática consiste na captura de CO_2 em baixa pressão do gás de combustão (<1atm) e corrente de exaustão rica em N_2 (~80%) além da presença de diferentes gases, como: O_2, NO_2, SO_2 e vapor d'água (Olajire, 2010). Diferentes adsorventes vem sendo investigados com o intuito de encontrar-se um material com alta capacidade de adsorção, alta seletividade ao CO_2, de baixo custo e estável.

Tradicionalmente as zeolitas e carbonos ativados têm sido amplamente utilizados para

separação de gases (Sayari *et al*., 2011). No entanto, aplicações industriais em condições severas de temperatura, e/ou com presença de contaminantes, esses materiais são limitados e apresentam deficiências.

Outra classe importante de materiais microporosos são as MOFs. As recentes estruturas metalorgânicas surgem como materiais promissores nesse cenário, uma vez que apresentam alta estabilidade térmica, funcionalidade química ajustável, elevada porosidade e presença de sítios metálicos não coordenados em suas estruturas (Kuppler *et al*., 2009; Liu *et al*., 2011). Embora essas estruturas não tenham ainda aplicações industriais consolidadas, inúmeros estudos se dedicam ao entendimento das mesmas, principalmente em aplicação de adsorção de gases.

Dessa forma, nesse trabalho será utilizado o método de Monte Carlo acoplado ao ensemble grande canônico (GCMC) para investigar o desempenho das MOFs Cu-BTC e UiO-66 na adsorção de CO_2. Para dar mais realismo ao cenário de captura pós-combustão, será estudado a performance desses materiais em uma mistura hipotética de gases contendo N_2, O_2 e NO_2 elevada temperatura e baixa pressão parcial do dióxido de carbono.

2. MODELOS E MÉTODOS

2.1. Interações Intermoleculares

A energia total do sistema MOF-gás (E) é expressa pela soma das energias de interação entre o adsorvente-adsorbato (E_{SF}) e adsorbato-adsorbato (E_{FF}) como mostra a equação 1:

$$E = E_{SF} + E_{FF} \tag{1}$$

As interações entre as moléculas do adsorbato e do adsorvente (sólido-fluido) e entre as moléculas de adsorbato (fluido-fluido) foram modeladas pelo potencial 12-6 de Lennard-Jones (LJ12-6) que leva em conta parâmetros geométricos (σ_{ij}) e energéticos (ε_{ij}). As contribuições de interações eletrostáticas são também contabilizadas para o cálculo de energia total do sistema (Uij), como mostra a Equação (2). Os parâmetros de interação cruzada são calculados pela regra de mistura de Lorentz – Berthelot.

$$U_{ij} = 4\varepsilon_{ij}\left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}}\right)^{6}\right] + \left(\frac{q_i q_j}{ri_j}\right) \tag{2}$$

As MOFs Cu-BTC (Cu) e UiO-66 (Zr) foram construídas seguindo os dados cristalográficos publicados por Chui *et al*., 1999 e Cavka *et al*., 2008, respectivamente. A Cu-BTC (ou HKUST-1) foi uma das primeiras MOFs estáveis relatadas com elevada área superficial (Grajciar *et al*., 2011). É formada por grandes canais quadrados interligados rodeados por pequenos bolsos tetraédricos apresentando como metal de coordenação o cobre com ligante orgânico o 1,3,5-benzenotricarboxilato (BTC) (ver Figura 1a). A UiO-66 faz parte da família das MOFs-Zr recém-sintetizadas (Granato *et al*., 2014). Possui como ligante orgânico o 1,4-benzenodicarboxilato (BDC) com o zircônio formando o sítio metálico (ver Figura 1b). Para a Cu-BTC, utilizou-se o campo de força Dreiding (Mayo *et al*., 1990) para os átomos de H, C, O e o campo de força Universal (Rappé *et al*., 1992) para o metal Cu. Na UiO-66 utilizou-se o campo de força Dreiding modificado e publicado por Zhang *et al* 2012. A Tabela 1 mostra todos os parâmetros utilizados nas estruturas metalorgânicas.

Tabela 1 – Campo de Força utilizado.

Sítio	σ (Å)	ε (K)	q(e)	Ref.
		Cu-BTC		
Cu	3,114	2,518	+1,248	Castillo *et al*., 2008
Ca	3,470	47,86	+0,494	
Cb	3,470	47,86	+0,130	
Cc	3,470	47,86	-0,156	
O	3,030	48,19	-0,624	
H	2,850	7,650	+0,156	

		UiO-66		
Zr	2,700	33,68	+1,980	Yang *et al.*, 2011
Ca	3,370	46,42	+0,593	
Cb	3,370	46,42	-0,081	
Cc	3,370	46,42	-0,066	
Oa	2,940	46,72	-0,580	
Ob	2,940	46,72	-0,785	
Oc	2,940	46,72	-1,008	
Ha	2,760	7,420	+0,134	
Hb	----	----	+0,359	
		CO_2		
C	2,757	28,13	+0,6512	Harris e Yung (1995)
O	3.033	80.51	-0,3256	
		N_2		
N	3,320	36,40	-0,4048	Murty *et al.*, 1980
Dummy	----	----	+0,8096	
		O_2		
O	3,050	54,40	-0,1120	Yu *et al.*, 2012
Dummy	----	----	+2,240	
		NO_2		
N	3,240	50,36	+0,146	Bourasseau *et al.*, 2008
O	2,930	62,51	-0,073	

*Cu-BTC e UiO-66: Ca – próximo a dois átomos de oxigênio; Cb - entre três átomos de carbono; Cc – ligado a hidrogênio.
*UiO-66: Oa – oxigênio ligado a um átomo de carbono; Ob – oxigênio ligado a hidrogênio; Oc – oxigênio ligado a zircônio; Ha – ligado a carbono; Hb – ligado a oxigênio.

Os gases CO_2, N_2, O_2 e NO_2 foram construídos com bases em modelos já consolidados na literatura e capazes de representar com boa concordância propriedades físicas dos mesmos. Na Tabela 1 é possível observar todos os parâmetros LJ12-6 assim como os valores de cargas com suas respectivas referências.

2.3. Detalhes da simulação

As simulações avaliaram o número médio de moléculas por adsorção cujo potencial químico das fases se equivalem no equilíbrio a uma temperatura e pressão conhecida. Para isso, recorreu-se ao ensemble grande canônico (GCMC) utilizando-se o método de Monte Carlo para o cálculo da adsorção, utilizando-se movimentos típicos de criação, extinção, rotação e translação. Utilizou-se 2 milhões e iterações nas simulações de adsorção como passos de produção e equilíbrio. O método de Ewald foi utilizado para cálculo das contribuições eletrostáticas com distância de corte de 18.5 Å para interações de curto alcance e precisão de 0.001 kcal mol^{-1}. Os ensaios foram realizados utilizando apenas uma célula unitária considerando-se a caixa de simulação rígida e com condições periódicas em todas as direções (xyz).

Inicialmente foram avaliadas adsorção monocomponentes dos gases CO_2, N_2, O_2 e NO_2 a 25° e 100°C mas duas MOFs construídas. Com isso, foi possível perceber a eficiência dos modelos e campos de força adotado. Em seguida, procedeu-se o estudo de misturas binárias CO_2/N_2 (15%/85%), CO_2/O_2 (80%/20%) e CO_2/NO_2 (80%/20%) com o intuito de avaliar o impacto na adsorção de CO_2 através da competição existente nas duas MOFs. Finalmente, verificou-se a performance da Cu-BTC e UiO-66 frente a uma corrente de gases rica em nitrogênio (79%N_2/15%CO_2/5%O_2/1%NO_2) a baixa e alta temperatura.

Informações sobre a seletividade do CO_2 foram extraídas seguindo a equação (3):

$$S_i = \frac{q_i / \sum_{j \neq i} q_j}{p_i / \sum_{j \neq i} p_j} \qquad (3)$$

Onde q_i refere-se a fração molar i na fase adsorvida e p_i refere-se a fração molar i na corrente de gases.

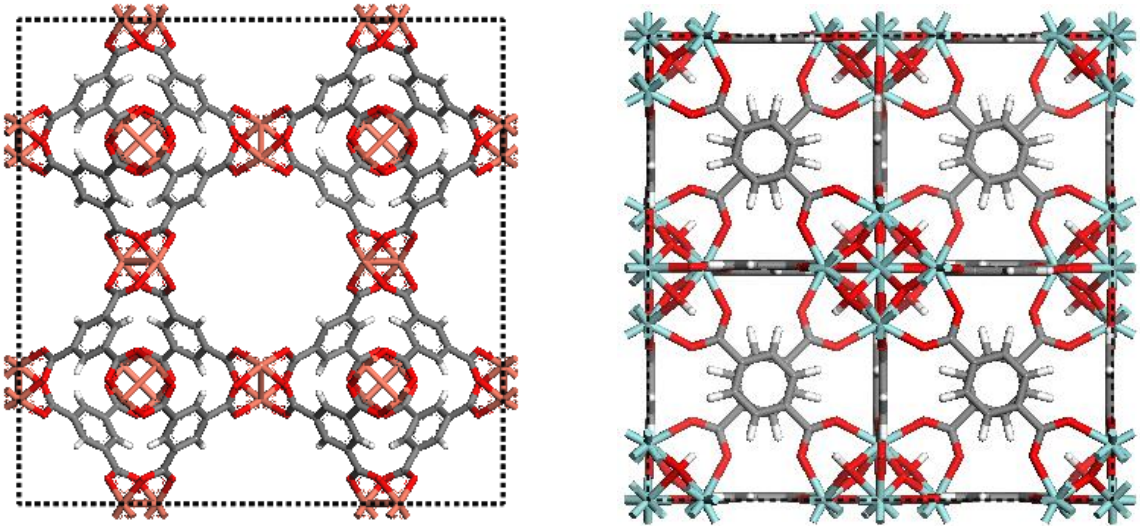


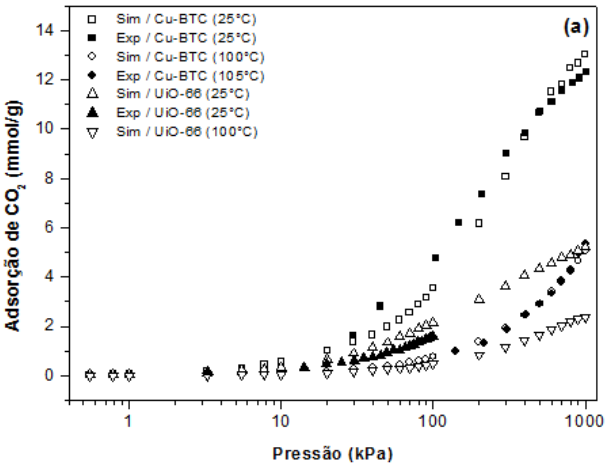
Figura 1. Caixa de simulação das MOFs desenvolvidas: (a) Cu-BTC e (b) UiO-66.

3. RESULADOS

As Figuras 2.1(a-d) mostram o comparativo entre as isotermas monocomponentes de CO_2, N_2, O_2 e NO_2 nas MOFs Cu-BTC e UiO-66 a 25°C e 100°C. Preliminarmente, nota-se um bom ajuste dos modelos das MOFs desenvolvidas com todos os gases investigados. Infelizmente há poucos dados experimentais de ambas as MOFs a elevadas temperaturas. Além disso, não se encontrou resultados experimentais de adsorção de O_2 e NO_2 na MOF UiO-66, apenas um estudo teórico de NO_2 em Cu-BTC (Sun *et al.*, 2014) o que dificulta o entendimento e a interpretação do ajuste dos modelos para esses gases. Assumindo a capacidade de transferibilidade do campo força adotado, considera-se satisfatório o comportamento dos modelos uma vez que os resultados simulados se assemelham aos dados experimentais encontrados.

Para todos os gases investigados, a MOF Cu-BTC apresenta melhor desempenho na capacidade de adsorção do que a UiO-66. Numa avaliação a 100kPa e nas temperaturas de 25 e 100°C, nota-se que para o dióxido de carbono, a MOF de cobre adsorve, aproximadamente, 39 e 35% a mais que a MOF de zircônio. Para o nitrogênio, observa-se valores superiores na faixa de 37 e 39%. Comportamento similar também ocorreu com o oxigênio, encontrando-se 34 e 39%. Para o dióxido de nitrogênio, observa-se valores iguais a 17 e 36% a 25 e 100°C, respectivamente.

Observando individualmente cada MOF, nota-se que na Cu-BTC a adsorção é maior seguindo a sequência decrescente CO_2>NO_2>N_2>O_2 em toda faixa de pressão e temperatura investigada. Na UiO-66, há uma modificação nessa ordem, pois em pequenas quantidades o O_2 é mais adsorvido que o N_2. A explicação para esse comportamento pode ser atribuído ao elevado momento quadrupolar momento dipolar presentes no CO_2 e NO_2 em relação aos gases N_2 e O_2.



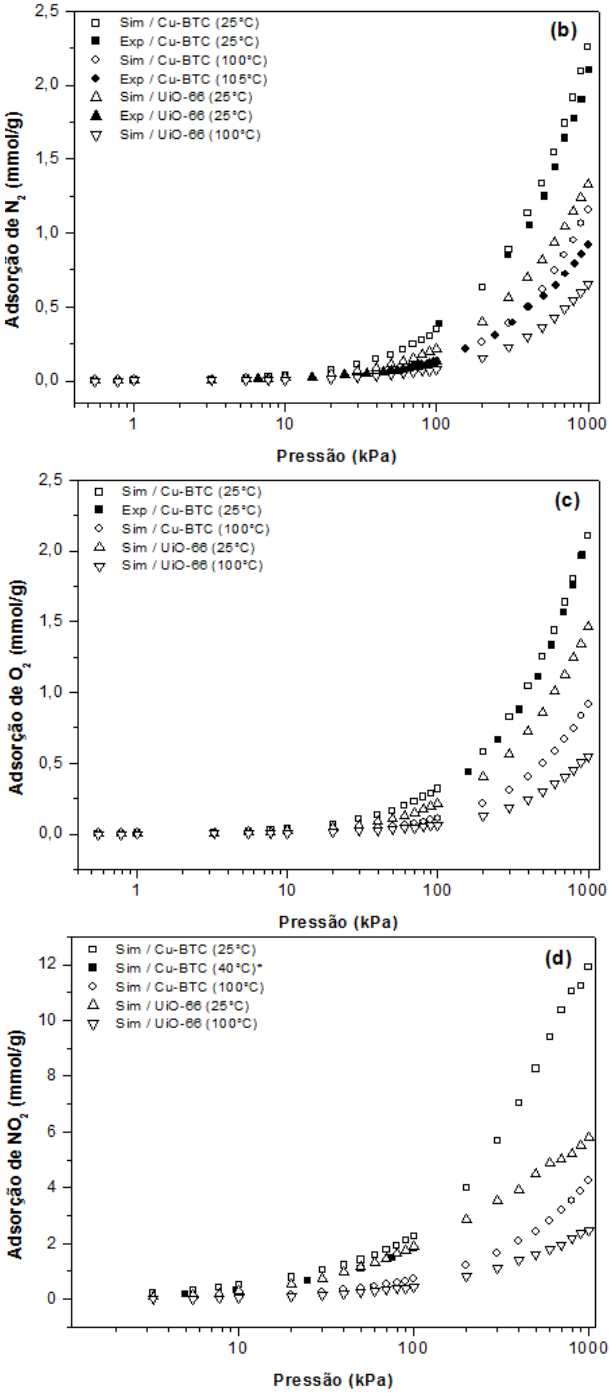


Figura 2 – Validação dos dados simulados: (a) CO_2, (b) N_2, (c) O_2 e (d) NO_2.

As Figuras 3(a-b) comprovam a forte interação existente entre o CO_2 e NO_2 com as MOFs. Observando o gráfico de probabilidade de densidade, nota-se que a interação Cu-BTC-CO_2 e Cu-BTC-NO_2 estão, aproximadamente 2 vezes maior que em relação a interação com o oxigênio e nitrogênio. Comportamento similar também foi observado com o MOF UiO-66. Outra evidencia que demonstra a competitividade desses gases pelos sítios das MOFs é mostrada nas Figuras 4(a-d), onde observa-se claramente que os sítios preferenciais do CO_2 e NO_2 são os mesmos no interior da Cu-.BTC e UiO-66.

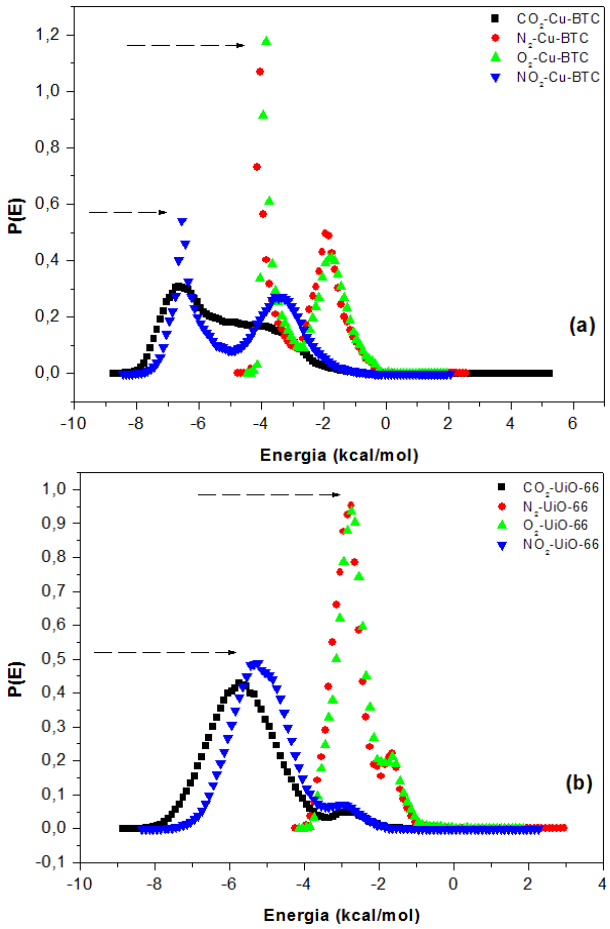
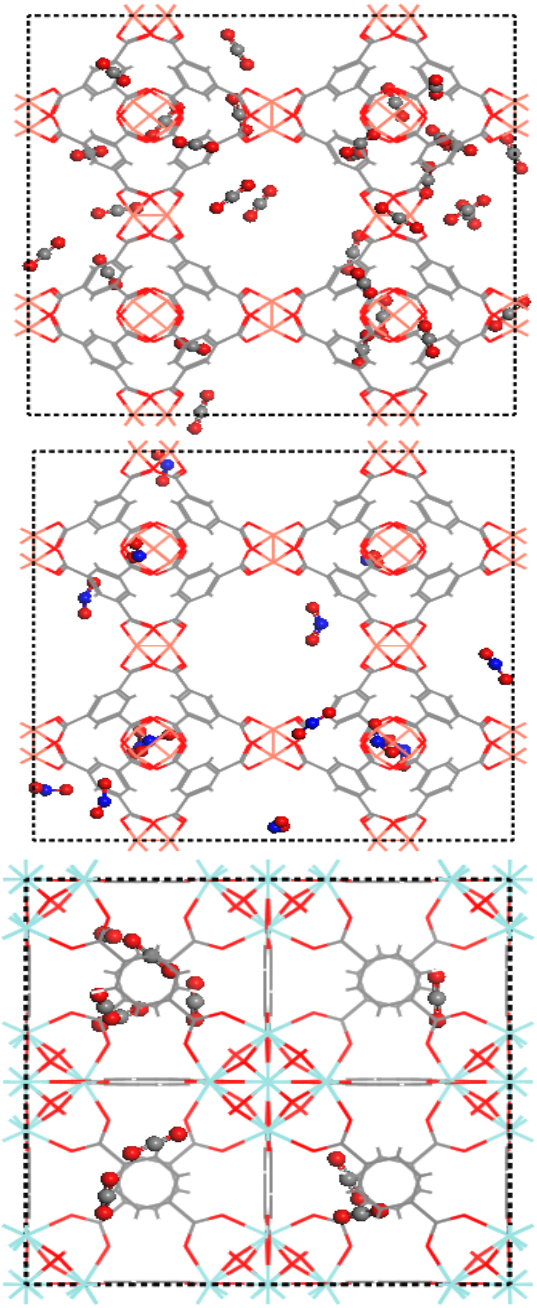


Figura 3 – Histograma de energia: (a) Cu-BTC e (b) UiO-66.

Além de conhecer a capacidade de adsorção dos gases puros nas MOFs em estudo, é indispensável avaliar o comportamento dessas estruturas em um cenário mais realístico, ou seja, investigar o desempenho das mesmas na remoção de dióxido de carbono de uma corrente de gases. Assim, as Figuras 5(a-c) mostram o estudo de adsorção binária CO_2/N_2, CO_2/O_2 e CO_2/NO_2 nas duas MOFs. Observa-se que o dióxido de carbono é sempre preferencialmente adsorvido mesmo

estando em composição molar inferior na corrente, como no caso do ensaio com nitrogênio. Outra observação importante é evidência de competição entre o CO_2 e NO_2 a baixa pressão, pois mesmo com o dióxido de carbono com composição molar na corrente 4 vezes maior, o NO_2 ainda consegue adsorver e concorrer na ocupação próximo aos sítio metálicos.



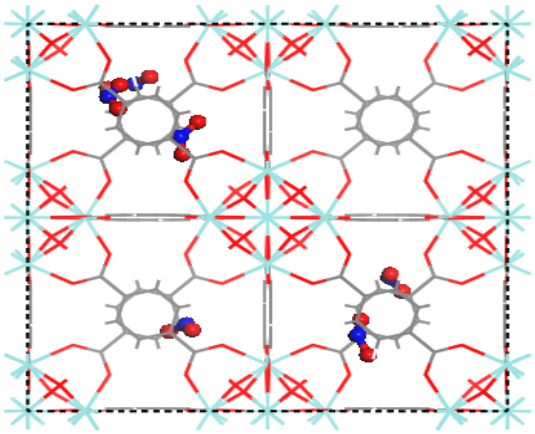
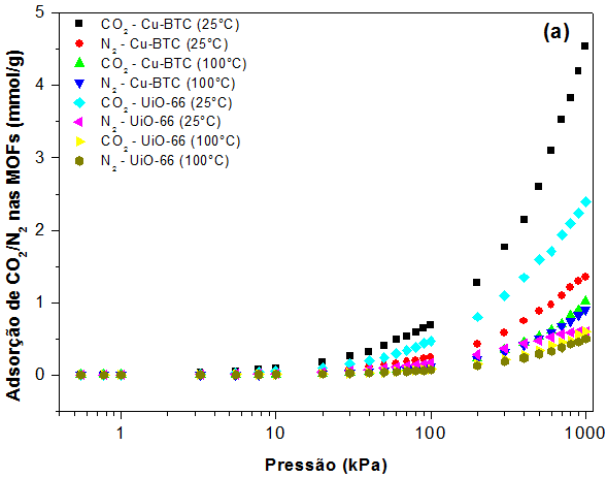
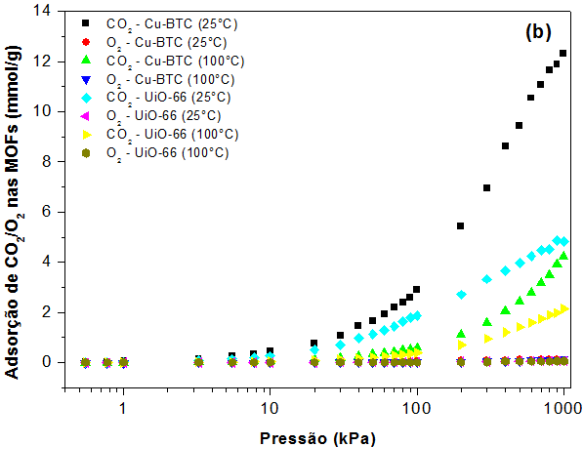


Figura 4 – Sítio de adsorção de CO_2 e NO_2 nas MOFs Cu-BTC (a,b) e UiO (c,d). Dados: Temperatura – 25°C, Pressão – 100kPa.





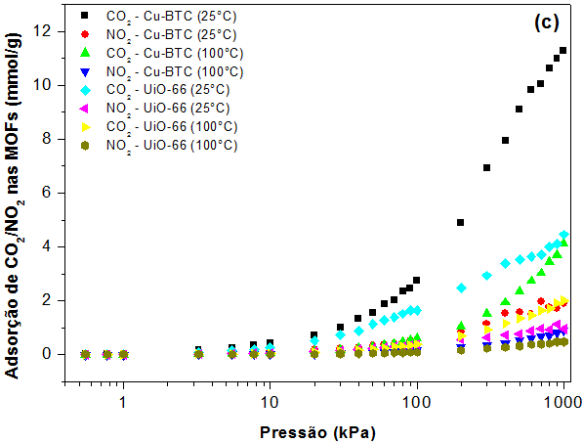


Figura 5 – Isotermas de adsorção binária: (a) CO_2/N_2 (15% /85%), (b) CO_2/O_2 (80%/20%) e (c) CO_2/NO_2 (80%/20%).

A Tabela 2 detalha os valores da seletividade calculada para cada combinação binária através da equação (3). Nota-se que a MOF Cu-BTC tem a capacidade de adsorver mais CO_2. Observa-se que em ambas as temperaturas investigadas a $S_{CO2/NO2}$ não ultrapassa 1,2. Outra informação importante evidenciada é que a MOF Cu-BTC apresenta menor seletividade ao CO_2 que a UiO-66 em ambas temperaturas estudadas.

Tabela 2 – Cálculo de seletividade nas MOF Cu-BTC e UiO-66.

MOF	Seletividade a 25°C e 100kPa		
	CO_2/N_2	CO_2/O_2	CO_2/NO_2
Cu-BTC	15,7	16,1	1,1
UiO-66	16,2	17,3	1,1
	Seletividade a 100°C e 100kPa		
	CO_2/N_2	CO_2/O_2	CO_2/NO_2
Cu-BTC	6,4	7,6	1,0
UiO-66	6,7	8,2	1,0

As Figuras 6(a-b) mostram os resultados de adsorção multicomponente considerando uma corrente hipotética de gases na tentativa de representar o cenário pós-combustão. Nas Figuras (a e b) a tendência encontrada no estudo binário é novamente evidenciada, ou seja, tanto a Cu-BTC quanto a UiO-66 adsorvem preferencialmente o dióxido de carbono. Observa-se que a Cu-BTC consegue remover 0,74 e 0,12 mmol/g a 25 e 100°C, respectivamente. Já a UiO-66 remove 0,48 e 0,08 mmol/g a 25 e 100°C. No estudo a alta temperatura nota-se um grande impacto na adsorção de CO_2, promovido pelo nitrogênio. Com o aumento da temperatura a interação MOF-gás diminui favorecendo assim a ocupação dos sítios pelo gás em excesso na corrente de exaustão, no caso o nitrogênio.

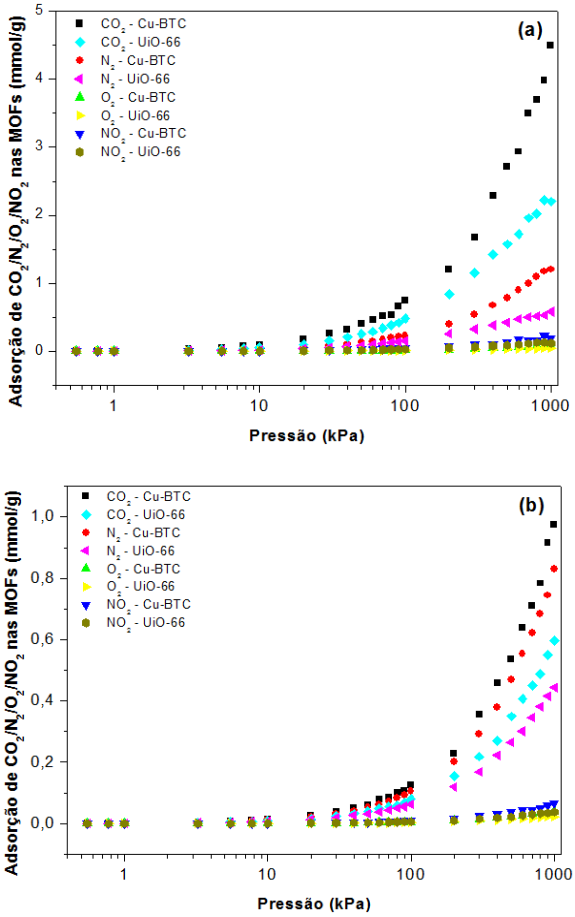


Figura 6 – Isotermas de adsorção multicomponente $CO_2/N_2/O_2/NO_2$ (15%/79%/5%/1%): (a) 25°C e (b) 100°C.

4. CONCLUSÃO

Nesse trabalho foi investigado o desempenho das MOFs Cu-BTC e UiO-66 na remoção de dióxido de carbono em condições de temperatura, pressão e composição molar próximas a de uma corrente de exaustão de gases oriundo de processos de captura pós-combustão. Observou-se em todos os ensaios monocomponentes que a Cu-BTC tem uma capacidade maior de reter os gases

CO_2, N_2, O_2 e NO_2 no interior de seus poros por adsorção. Em contrapartida, o estudo de seletividade revelou que a MOF UiO-66 tem uma maior eficiência na adsorção seletiva ao dióxido de carbono. Foi constatado a forte competição entre os CO_2 e NO_2 tanto na Cu-BTC quanto na UiO-66, onde o dióxido de nitrogênio mesmo em baixa concentração molar na corrente de gases é capaz de ocupar sítios que seriam preferencialmente ocupados pelo dióxido de carbono.

5. REFERÊNCIAS

BOURASSEAU, E.; LACHET, V.; DESBIENS, N.; MAILLET, J. B.; TEULER, J. M.; UNGERER, P. *J. Phys. Chem. B*, v. 112, p. 15783-15792, 2008.

CASTILLO, J. M., VLUGT, T. J. H. e CALERO, S. *J. Phys. Chem. C*, v. 112, p. 15934-15939, 2008.

CAVKA, J. H.; JAKOBSEN, S.; OLSBYE, U.; GUILLOU, N.; LAMBERTI, C.; BORDIGA, S.; LILLERUD, K. P. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 130, p. 13850 – 13851, 2008.

CHUI, S. S. Y.; LO, S. M. F.; CHARMANT, J. P. H.; ORPEN, A. G.; WILLIAMS, I. D. *Science*, v. 283, p. 1148-1150, 1999.

GRAJCIAR, L.; WIERDSON, A. D.; LLEWELLYN, P. L., CHANG, J. S.; NACHTIGALL, P. *J. Phys. Chem. C*, v. 115, p. 17925-17933, 2011.

GRANATO, M. A.; MARTINS, V. D.; FERREIRA, A. F. P.; RODRIGUES, A. E. Microporous and Mesoporous Materials, v. 190, p. 165-170, 2014.

HARRIS, J. G., e YUNG, K. H. *J. Phys. Chem.*, v. 99, p. 12021-12024, 1995.

KUPPLER, R. J.; TIMMONS, D. J.; FANG, Q.; LI, J.; MAKAL, T. A.; YOUNG, M. D.; YUAN, D.; ZHAO, D.; ZHUANG, W.; ZHOU, H. *Coord. Chem. Rev.*, v. 253, p. 3042-3066, 2009.

LIU, J.; THALLAPALLY, P. K.; McGRAIL, B. P.; BROWN, D. R.; LIU, J. *Chem. Soc. Rev.*, v. 41, p. 2308-2322, 2012.

MAYO, S. L.; OLAFSON, B. D.; GODDARD III, W. A. *J. Phys. Chem.*, v. 94, p. 8897–8909, 1990.

MURTY, C. S., SINGER, K., KLEIN, K. L., McDONALD, I. R. *Mol. Phys.*, v. 41, p. 1387-1399, 1980.

OLAJIRE, A. A. *Energy*, v. 35, p. 2610-2628, 2010.

RAPPÉ, A. K.; CASEWIT, C. J.; COLWELL, K. S.; GODDARD III, W. A.; SKIFF, W. M. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 114, p. 10024-10039, 1992.

SAYARI, A.; BELMABKHOUT, Y.; SERNA-GUERRERO, R. *Chem. Eng. J.*, v. 171, p. 760-774, 2011.

SUN, W.; LIN, L. C.; PENG, X.; SMIT, B.; AIChE, v. 60, p. 2314-2323, 2014.

YANG, Q., WIERDSON, A. D., LLEWELLYN, P. L., GUILLERM, V. e MAURIN, G. *Chem. Comm.*, v. 47, p. 9603-9605, 2011.

YU, J.; MA, Y.; BALBUENA, P. B.; Langmuir, v. 28, p. 8064-8071, 2012.

ZHANG, W.; HUANG, H.; ZHONG, C.; LIU, D. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, v. 14, p. 2317–2325, 2012.

STOCHASTIC ANALYSIS OF CHROMATOGRAPHIC PULSES FOR LINEAR ISOTHERMS: PRELIMINAR STUDY

M. A. Cremasco[1]

1- Process Engineering Department – Chemical Engineering School – University of Campinas
Albert Einstein Avenue, 500 – ZIP CODE: 13083-852 – Campinas - SP – Brazil
Phone: (19) 3521-3931 – Fax: (19) 3521-3922 – Email: cremasco@feq.unicamp.

ABSTRACT: Chromatographic pulses are analyzed by a chaotic theory. It is possible to make an association between stochastic approach with moment analysis considering linear isotherms, resulting in a simple model, which performance is compared with data from Literature, obtained a reasonable concordance, and creating the possibility to study the Kolmogorov entropy based on the characteristics moments of response peaks.

KEYWORDS: chaos; entropy; adsorption; chromatography.

1. INTRODUCTION

In theoretical adsorption studies, it is necessary to know parameters associated with the adsorption kinetics, such as isotherms, mass transfer parameters and axial dispersion, where the moment analysis of response peaks is a common technique applied (Suzuki and Smith, 1971; Yamamoto *et al*., 2001; Chihara *et al.*, 2005). For the analysis of performance of fixed-bed column based on mixing characteristics, the axial dispersion model is commonly used. In this case, the liquid is assumed to be in plug flow with axial dispersion superimposed on it (Parmar and Majumder, 2013). For linear isotherm it is possible to describe the chromatographic pulse and to obtained the first and second moments (Schneider and Smith, 1968), from which it is easy to get bed porosity, equilibrium partition constant, diffusivity coefficient and axial dispersion (Cremasco *et al*., 2001). According to Parmar and Majumder (2013), the axial dispersion model has been traditionally used to describe and quantify the extent of liquid back mixing in different reactor systems.

In this work, the dispersion characteristic in fixed-bed adsorption column has been analyzed by another point of view. The effluent history at exit of adsorption column has been considered by Kolmogorov information entropy theory.

2. THEORY

Parmar and Majumder (2013) mention the flow behavior through a system is conveniently achieved by determining the age distribution of the elements of the fluid in the exit stream or the residence time distribution (RTD) within the system. Usually, this technique involves the injection of a solute as a tracer at the inlet streams and the corresponding response of tracer concentration. This assumption allows considering the variation of trace concentration with a time step of Δt, resulting the information about local concentration at a certain time, with (m+1) as

$$c(t)=\{c(t_1),c(t_2),\ldots,c(t_{m+1})\} \qquad (01)$$

This vector information can be reconstructed is the m-dimensional vector defined as (Parmar and Majumder, 2013)

$$f(t)=\{c(i\Delta t),c(i\Delta t+\tau),\ldots,c(i\Delta t+(P-1)\tau)\} \qquad (02)$$

with i = 0, 1, {m-[P-1]j}; τ = jΔt; j = 1, 2, 3; P is the dimension of vector of f(t). The reconstructed vector has an **m** dimension named "embedding dimension", where τ is the time delay. If someone selects the appropriate values of **m** and τ, the

reconstructed space state has the same dynamic properties than original one (Llop *et al*., 2012).

According to Lee *et al.* (2002), discrete values of "c", as showed in Equation 1, may be divided into bins, each with range c(t), and denoted by values c_1, c_2,…, c_n. For any data set, the probabilities of any value of "c" falling into a specific bin are $G(t_i)$. Hence, a set of probabilities $G(t_1)$, $G(t_2)$,…, $G(t_n)$ can be created from the original set, and this set becomes $f(t_1)$, $f(t_2)$,…, $f(t_n)$. The rate of generation of information about concentration at column exit, in a certain time t, can be expressed as (Parmar and Majumder, 2013)

$$G(t) = f_0 + Kf(t), \text{ for } t \to \infty \qquad (03)$$

Equation (3) is the solute distribution with respect to time, where f_0 is the information of solute at time t = 0; f(t) is an information of solute at time t; K is the Kolmogorov entropy, which is a measured of degree of the rate of generation of information of the system. The function f(t) can be identified with certain probability density function in one variable t, and according to Parmar and Majumder (2013), given by

$$f(t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} exp\left[-\frac{1}{2\sigma^2}(t-\mu)^2\right] \qquad (04)$$

where μ is the mean residence time of solute in system, and σ^2 is the f(t) variance.

2.1 Model proposal

In the pulse chromatography, a pulse of sample is injected into a carrier stream and passes through an adsorbent packed column. The response of the column to the injection is a measured as concentration vs. time at the exit of the column (Harlick and Tezel, 2000), which is defined as residence time distribution function, RTD (Mun *et al*., 2003). The concentration variation with time can be to express in terms of effluent history at column exit as follows

$$E(t) = \frac{c(t)}{\int_0^\infty c(t)dt} \qquad (05)$$

When the response curve is symmetrical and Gaussian, the effluent history at column can be seen as $E(t) \propto f(t)$ (Mun *et al*., 2003). In this work, it is assumed G(t) = E(t); f(t) is identified with a probability density function by Equation 4. Besides, for adsorption in fixed-bed with linear isotherm, the mean residence time and the variance are known from moment analysis, with μ as first moment, and σ^2, the second moment, or (Triebe and Tezel, 1995; Netrabukkana *et al*., 1996)

$$\mu = \frac{L}{u}\left[1 + \left(\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon}\right)\beta\right] \qquad (06)$$

$$\sigma^2 = \left(\frac{2L}{u}\right)\left(\frac{D_L}{u^2}\right)\left[1 + \left(\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon}\right)\beta\right]^2 + \left(\frac{2L}{u}\right)\left(\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon}\right)\beta^2\left(\frac{d_p}{6k_f} + \frac{d_p^2}{60\varepsilon_p D_{eff}}\right) \qquad (07)$$

with

$$\beta = \varepsilon_p + (1-\varepsilon_p)k_p \qquad (08)$$

and the contribution of dead time contemplated on experimental determination of the first moment (Harlick and Tezel, 2000). In Equations 8 up 10, L, is the column height; u, liquid interstitial velocity ($u=Q/\varepsilon A$; $A = \pi D^2/4$; D, column diameter); ε, bed porosity; ε_p, particle porosity; d_p, particle diameter; D_{eff}, effective diffusion coefficient; k_p, equilibrium partition constant; k_f, film mass transfer coefficient; D_L, axial dispersion coefficient. The expression for f_0 is obtained doing t = 0 into Equation 4. If one substitutes the Equations 4 and 5 into Equation 3, obtains

$$E(t) = f_0 + \frac{K}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} exp\left[-\frac{1}{2\sigma^2}(t-\mu)^2\right] \qquad (09)$$

with

$$f_0 = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} exp\left[-\frac{\mu^2}{2\sigma^2}\right] \qquad (10)$$

that is the base for study in this paper. The values of μ and σ^2 are calculated by Equations 6 and 7,

respectively, while Kolmogorov entropy, K, is obtained from fitting data.

3. RESULTS AND DISCUSSION

The experimental system is that one founded in Cremasco *et al*. (2001). The fixed-bed is a 1.5 cm I.D. × 12.5 cm column, packed with poly-4-vinylpyridine cross-linked with divinyl benzene, with bed porosity, ε = 0.37, and particle porosity, ε_p = 0.55; average particle diameter, d_p = 0,036 cm. Dilute aqueous solutions, at 25 ^oC, with NaCl, and amino acids L-phenylalanine (Phe) and L-tyrosine (Tyr), with liquid flow rate Q1 = 1.0 $cm^3.min^{-1}$ and Q2 = 2.5 $cm^3.min^{-1}$ were used in the experiments. The mass transfer parameters and adsorption constants are shown in Table 1. The D_{AB} value for NaCl is founded in Cremasco (2015). The film mass transfer coefficient, k_f, was calculated by (Wilson and Geankoplis, 1966)

$$\frac{d_p k_f}{D_{AB}} = \frac{1.09}{\varepsilon}\left(\frac{\varepsilon u d_p}{D_{AB}}\right)^{1/3} \qquad (11)$$

Table 1. Isotherm and mass transfer data (Cremasco *et al*., 2001).

Parameters	NaCl	Phe	Tyr
k_p (-)	0.00	1.947	3.229
D_{AB} (10^4 $cm^2.min^{-1}$)	9.67	4.25	4.15
D_{eff} (10^4 $cm^2.min^{-1}$)	2.270	1.02	1.01
D_L ($cm^2.min^{-1}$)	0.157u	0.204u	0.228

After to obtain the values of μ and σ^2 from Equations 8 and 9, it was determined the Kolmogorov entropy, K by fitting data, whose values are presented in Table 2.

Table 2. Kolmogorov entropy values, K (-).

Q ($cm^3.min^{-1}$)	NaCl	Phe	Tyr
1.0	1.266	0.769	0.154
2.5	1.800	1.091	0.846

The experimental rate of generation of information (effluent histories) at column exit for different solutes are compared with that ones from the model proposal by Equation 9, in terms of solute dimensionless concentration, given by

$$\frac{c}{c_{max}} = \frac{E(t)}{E(t)_{max}} = \frac{c(t)\Big/\int_0^\infty c(t)dt}{c(t)_{max}\Big/\int_0^\infty c(t)dt} \qquad (12)$$

The results are presented in Figures 1 up to 3. As observed in these figures, the model proposal presents reasonable concordance with experimental data at the condition specified in this work. The shape of the curves reflects its Gaussian nature, whose function was employed to correlate the pulse elution data in situation when the isotherm is linear or the solute concentration is low enough that no changes within the concentration range (Wooley *et al*., 1998). The description offers by Equation 9 is better for NaCl than Phe and Tyr performance, due to basically the affinity effect, especially for Tyr, that presents highest k_p. Due to asymptotic characteristic of Gaussian curve (Gnedenko, 1975), the function f(t) results detachment from the axis abscissas at $t \rightarrow \pm\infty$. This behavior can be notice when $t \rightarrow 0$ for Phe and Tyr at Q = 2.5 $cm^3.min^{-1}$.

In the pulse chromatography, all much faster a carrier stream passes through an adsorbent packed column, less spread of solute distribution is achieved, showing the variance or second moment σ^2 inversely proportional to interstitial velocity, as can be seen in Equation 7. However, the dispersion axial effect in fixed-bed column is directly proportional to interstitial velocity, as can be seen in Table 1, as well as present is several equations to estimate the dispersion axial coefficient (Chung and Wen, 1968; Koch and Brady, 1985; Gunn, 1987; Athayle *et al*., 1992). In this study it is verifies the proportionality between interstitial velocity, u, and Kolmogorov entropy parameter, as showed in terms of flow rate, Table 2. This parameter increases with Q increases, implying its direct relation with axial dispersion.

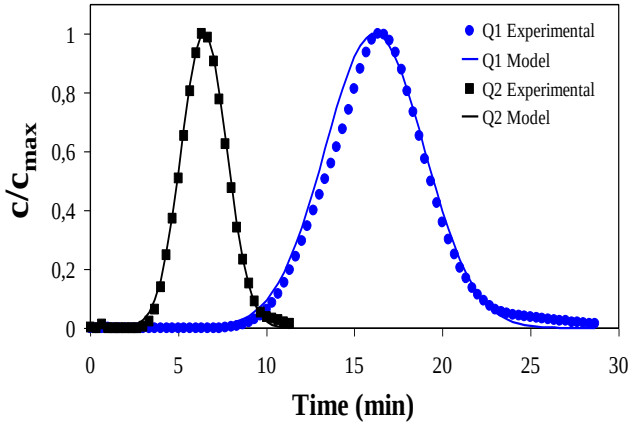


Figure 1. Chromatographic pulses for NaCl.

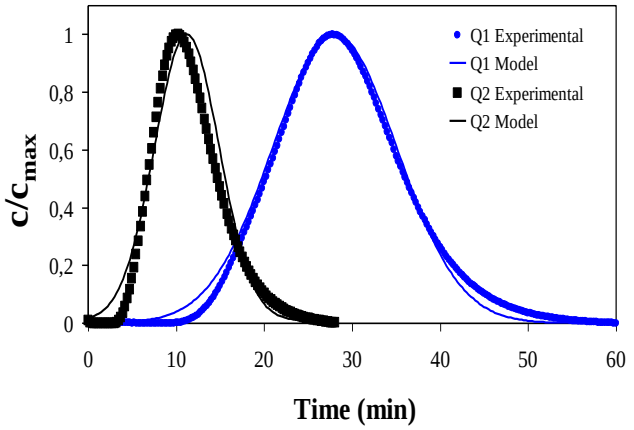


Figure 2. Chromatographic pulses for Phe.

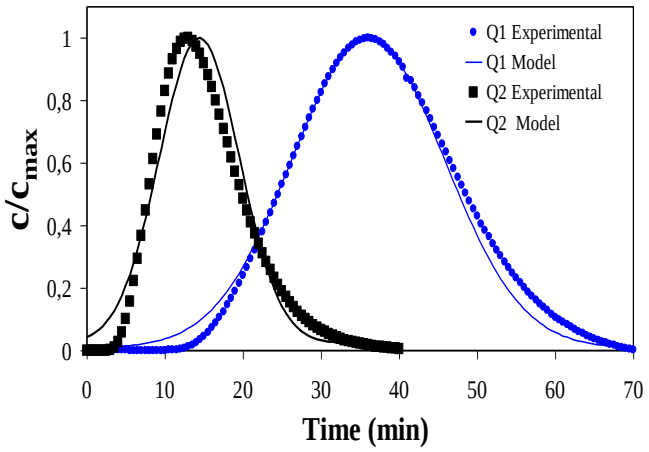


Figure 3. Chromatographic pulses for Tyr.

From observation of Figures 1 up 3, the mean residence time of the solute is affected by its affinity with adsorbent and the flow rate of carrier liquid, as notice in Equation 8. It is possible to see its influence on the Kolmogorov entropy value by inspection of Table 1, considering β = 0.55 for NaCl; β = 1.43 for Phe, and β = 2.00 for Tyr, showing K inversely proportional to β. K depends on the adsorption isotherms.

4. CONCLUSION

This work shows that is possible to reconstruct the solute effluent history at adsorption column exit using a Gaussian curve as probability density function, particularly for linear isotherm with low equilibrium partition constant. The Kolmogorov entropy parameter depends on affinity between solute and adsorbent, and on flow rate of carrier stream, implying its direct relation with axial dispersion.

5. ACKNOWLEDMENT

The author acknowledges the financial support obtained from CNPq (Proc. n. 304875/2013-9) for this research project.

6. REFERENCES

ATHAYLE, A. M.; GIBBS, S. J.; LIGHTFOOT, E. N. *J. Chrom. A*, v. 589, n. 1, p. 71 – 85, 1992.

CHIAHARA, K.; KANEKO, Y.; TERAKADO, T.; MIZUOCHI, *Adsorption*, v. 11, n. 1, p. 249 – 253, 2005.

CHUNG, S. F.; WEN, C.Y. *AIChE J.*, v.14. p. 857 – 866, 1968.

CREMASCO, M. A.; HRITZKO, B. J.; XIE, Y.; WANG, N.- H. L. *Brazilian J. Chem. Eng.*, v. 18, n. 2, p. 181 – 194, 2001.

CREMASCO, M. A. *Fundamentals of mass transfer* (in Portuguese). 3th Edition. São Paulo: Blucher, 2015.

GNEDENKO, B. V. *The theory of probability*. Moscow: Mir Publishers, 1975.

GUNN, D. J. *Chem. Eng. Sci.*, v. 42, n. 2, p. 363 – 373, 1987.

HARLICK, P. J. E.; TEZEL, F. H. *Adsorption*, v. 6, n. 4, p. 293 – 309, 2000.

KOCH, D. L.; BRADY, J. F. *J. Fluid Mech.*, v. 154, n. 5, p. 399 – 427, 1985.

LEE, S. H.; KIM, S. D.; PARK., S. H. *Korean J. Chem. Eng.*, v. 19, n. 6, p. 1020 – 1025, 2002.

LLOP, M. F.; JAND, N.; GALLUCI, K.; LLAURÓ, F. X. *Chem. Eng. Sci.*, v. 71, p. 252 – 263, 2012.

MUN, S.; XIE, Y.; WANG, N.-H. *AIChe J.*, v. 49, n. 8, p. 2039 – 2058, 2003.

NETRABUKANNA, R.; LOURVANIJ, K.; RORRER, G. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 35, p. 458 – 464, 1996.

PARMAR, S.; MAJUMDER, K. *American J. Fluid Dynamics*, v. 3, n. 3, p. 75 – 79, 2013.

SCHNEIDER, P.; SMITH, J. *AIChE J.*, v. 14, n. 5, p. 762 – 771, 1968.

SUZUKI, M.; SMITH, J. M. *Chem. Eng. Sci.*, v. 26, p. 221 – 235, 1971.

TRIEBE, R. W.; TEZEL, F. H. *Gas. Sep. Purif.*, v. 9, n. 4, p. 223 – 230, 1995.

WOOLEY, R.; MA, Z.; WANG, L. N.-H. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 37, p. 3699 – 3709, 1998.

YAMAMOTO, S.; OKAMOTO, A.; WATLER, P. *Bioseparation*, v. 10, n. 1, p. 1 – 6, 2001.

WILSON, E. J.; GEANKOPLIS, C. J. *Ind. Eng. Chem. Fund.*, v. 5, n. 1, p. 9-14, 1966.

ESTUDO EXPERIMENTAL E TEÓRICO DA ADSORÇÃO DE CO2/CH4 EM UMA NOVA MOF ESTÁVEL DE ALUMÍNIO

J. A. Coelho[1]; D. C. S. de Azevedo[1]; S. M. P. Lucena[1]

1 - Universidade Federal do Ceará, Dept. Eng. Química, Grupo de Pesquisa em Separações por Adsorção – GPSA, Campus do Pici, Bl. 709, 60455-760 Fortaleza, CE, Brasil. E-mail: ju.coelho@yahoo.com.br

RESUMO: A remoção do CO_2 do gás natural e biogás é necessária para melhorar a qualidade, eficiência, armazenamento e transporte desses gases. Apesar de existirem estruturas metalorgânicas (MOFs) com excelente capacidade de adsorção e seletividade pelo CO_2, muitas apresentam limitações na presença de umidade, como, por exemplo, degradação da estrutura cristalina. Neste trabalho, uma nova MOF estável, MOF alumínio fumarato, foi avaliada, experimentalmente e através de simulação molecular, quanto a adsorção de CO_2 e CH_4. A capacidade de adsorção de CO_2 a 1,0 bar e 303 K foi de 2,1 mmol/g. Os calores isostéricos de adsorção foram de 21 e 16 kJ/mol, respectivamente. A MOF apresentou seletividade em relação ao CO_2, com fator de separação em torno de 3,1. Os modelos teóricos foram capazes de prever os comportamentos de adsorção monocomponente e binário, indicando uma eficiente ferramenta para predizer comportamentos de adsorção na MOF alumínio fumarato.

PALAVRAS-CHAVE: Estrutura metalorgânicas, adsorção, gás natural, simulação de Monte Carlo.

ABSTRACT: The removal of CO_2 from natural gas and biogas is necessary to improve the quality, efficiency, storage and transportation of these gases. Although there are metalorganic frameworks (MOFs) with excellent adsorption capacity and selectivity for CO_2, many MOFs have limitations in the presence of moisture, like structure degradation. In this work, an experimental and theoretical investigation of CO_2 and CH_4 adsorption was evaluated on a new stable MOF, MOF aluminum fumarate. The adsorption capacity of CO_2 at 1.0 bar and 303 K was 2.1 mmol /g. The isosteric heats of adsorption were 21 and 16 kJ/mol for CO_2 and CH_4, respectively. This MOF showed selectivity for CO_2, with separation factor around 3.1. Theoretical models were able to predict the behavior of single and binary adsorption, indicating an efficient tool to predict adsorption behaviors on MOF aluminum fumarate.

KEYWORDS: metalorganic frameworks, adsorption, natural gas, Monte Carlo simulation.

1. INTRODUÇÃO

Os principais contaminantes do gás natural e biogás são o CO_2 e o H_2S. Na indústria o maior processo de *upgrade* desses combustíveis é a remoção do CO_2 (Xiang et al., 2011). A presença de CO_2 no gás natural é indesejada, porque este gás reduz o poder calorífico e ocasiona corrosão em tubos e equipamentos na presença de umidade.

Nas últimas duas décadas, o uso de estruturas metalorgânicas (MOFs) para a remoção de CO_2 tem atraído atenção. Estes materiais apresentam elevada área superficial e uma grande variedade de estruturas, devido ao enorme número de metais, ligantes orgânicos e metodologias de síntese disponíveis (Férey, 2008; Long e Yaghi, 2009). Embora estes materiais normalmente apresentem boa capacidade de adsorção de CO_2 e seletividade, a estabilidade à umidade ainda é um problema. Para

muitas MOFs, a presença de água pode degradar a estrutura, além de diminuir a adsorção da molécula de interesse (Karra et al., 2013; Kusgens et al., 2009; Schoenecker et al., 2012; Stock e Biswas, 2012). Assim, o desenvolvimento de MOFs estáveis a umidade é um desafio.

A MOF alumínio fumarato é uma nova MOF estável que teve sua síntese otimizada recentemente (Gaab et al., 2012). Essa síntese utiliza água ao invés de solventes orgânicos, o que a torna mais barata e ecologicamente correta em relação a de outras MOFs (Yilmaz et al., 2012).

Embora Gaab et al. (2012) indiquem o uso desta MOF para armazenamento de metano, ainda não há na literatura nenhum estudo experimental ou teórico sobre a adsorção de gases nesta MOF. Desta maneira, neste trabalho foram realizados estudos experimentais e teóricos da adsorção de CO_2 e CH_4, monocomponente e em misturas binárias, nesta nova MOF de alumínio.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Materiais

O adsorvente estudado foi uma nova MOF de alumínio fumarato na forma de *pellets* de 3,0 × 3,0 mm. Ela possui estrutura semelhante a MIL-53(Al), entretanto, o ligante orgânico presente em sua estrutura é o ácido fumárico ao invés do ácido tereftálico (Alvarez et al., 2015).

2.2. Caracterização do adsorvente

A caracterização textural do adsorvente foi realizada através do levantamento de isotermas de equilíbrio de adsorção/dessorção de N_2 a 77 K usando um sortômetro Autosorb-1 MP (Quantachrome, EUA). A área superficial específica (A_{BET}) foi calculada de acordo com a equação de Brunauer, Emmett and Teller (BET). O volume total de poros (V_p) foi obtido do volume adsorvido a pressão relativa p/p^0 = 0,987 e o volume de microporo (V_{mic}) foi calculado através da equação de Dubinin Radushkevich (DR) (Thommes et al., 2015). Antes de iniciar as análises, as amostras foram desgaseificadas por 12 h sob vácuo a 423 K.

2.3. Isotermas experimentais de adsorção

As isotermas de equilíbrio de adsorção monocomponente e binárias foram medidas gravimetricamente em uma balança de suspensão magnética (Rubotherm®, Bochum, Alemanha). Inicialmente a amostra foi desgaseificada no interior da célula de medição da balança através de vácuo e aquecimento a 423 K, até que não fosse mais observada variação na massa. Em seguida, foram feitos incrementos de pressão e a variação na massa, temperatura e pressão foram utilizadas para calcular a quantidade adsorvida no equilíbrio através da Equação 1.

$$m_{exc}(p,T) = \Delta m(p,T) + (V_b + V_s) \cdot \rho(p,T) \quad (1)$$

Em que m_{exc}, é a concentração adsorvida em excesso; Δm é a variação de massa medida pela balança por unidade de massa de amostra; V_b é o volume ocupado pelos componentes suspensos da balança por unidade de massa de amostra; V_s é o volume específico do adsorvente; e ρ é a densidade do gás, em uma dada temperatura e pressão. Os valores do volume ocupado pelos componentes suspensos da balança e o volume específico do adsorvente foram obtidos através de ensaios com hélio, que nestas condições não é adsorvido.

As isotermas de equilíbrio de adsorção monocomponente de CO_2 e de CH_4, foram medidas a 303, 323 e 348 K e em pressões entre 0 e 8 bar. Para simular a purificação de um biogás ou gás natural, uma isoterma da mistura 40/60 v/v CO_2/CH_4 foi medida a 303 K e entre 0 e 8 bar. Para predição das isotermas da mistura CO_2/CH_4 foram utilizados os modelos, Langmuir Estendido (LE) e Teoria da Solução Adsorvida Ideal com o modelo de Langmuir (IAST-L) (Frey e Rodrigues, 1994; Myers e Prausnitz, 1965), que utilizam os parâmetros de ajuste das isotermas monocomponente.

2.4. Simulação Molecular

Simulações de Monte Carlo no ensemble grande canônico foram feitas para obter isotermas de equilíbrio de adsorção monocomponente e binárias. Neste ensemble, o potencial químico (μ), a temperatura (T) e o volume (V) são mantidos fixos, não havendo limite quanto ao número de moléculas. Inicialmente, foi necessário definir os modelos do adsorvente e adsorbatos, bem como os potenciais de interação.

A célula unitária da MOF alumínio fumarato foi construída a partir da cristalografia disponível em (Alvarez et al., 2015) e as cargas atômicas foram obtidas através do método de mecânica quântica de Mulliken, Tabela 1. Foi utilizada uma célula de simulação correspondente a 4 × 2 × 2 células unitárias, com dimensão final de 27,37 Å × 24,17 Å × 28,41 Å.

Foram utilizados modelos moleculares átomo-átomo para o CO_2 e átomo unitário para o CH_4 disponíveis em (Harris e Yung, 1995) e (Jorgensen et al., 1996), respectivamente.

Tabela 1. Parâmetros de Lennard-Jones e cargas para a MOF alumínio fumarato

Sítios	ε (kcal/mol) [a]	R_0 (Å) [a]	Carga (e^-) [b]
Al	-	-	+ 1,906
O(H)	0,186	3,390	– 0,934
H(O)	-	-	+ 0,332
O(C)	0,110	3,143	– 0,600
C-O	0,040	4,321	+ 0,540
C(H)	0,094	4,187	– 0,149
H(C)	-	-	– 0,157

[a] Campo de força TraPPE

[b] Método de mecânica quântica de Mulliken

As interações intermoleculares foram descritas segundo a equação de Lennard-Jones em seu formato 12/6 acrescentando a parcela energética do efeito eletrostático. Para a MOF utilizou-se a mesma metodologia adotada para a MIL-53(Al) em Lyubchyk et al. (2011) e considerou-se os parâmetros do campo de força TraPPE (*Transferable Potentials for Phase Equilibria*), Tabela 1. Os sítios presentes na MOF são mostrados na Figura 1. Os parâmetros para os adsorbatos são mostrados na Tabela 2.

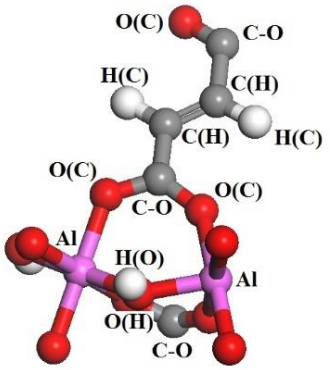


Figura 1. Fragmento da estrutura molecular da MOF alumínio fumarato indicando os sítios utilizados no campo de força

Tabela 2. Parâmetros de Lennard-Jones e cargas para os adsorbatos

Sítio	ε (kcal/mol)	R_0 (Å)	Carga (e^-)
C_CO2	0,056 [a]	3,095 [a]	+ 0,656 [a]
O_CO2	0,160 [a]	3,401 [a]	– 0,328 [a]
CH4	0,348 [b]	4,142 [b]	-

[a] (Harris e Yung, 1995)

[b] (Jorgensen et al., 1996)

As simulações foram feitas utilizando o *software* RASPA (Dubbeldam et al., 2008), com no mínimo $2,5 \times 10^3$ ciclos de inicialização e $1,0 \times 10^4$ ou $2,0 \times 10^4$ ciclos de produção, para isoterma monocomponente ou binária, respectivamente. O *cutoff* utilizado foi de 12,5 Å.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1. Caracterização do material

As isotermas de N_2 a 77 K obtidas podem ser observadas na Figura 2 e os parâmetros obtidos na Tabela 3. As isotermas obtidas são típicas de materiais microporosos, apresentando um elevado volume adsorvido a pressões relativas baixas,

$p/p^0 < 0,1$. O aumento do volume adsorvido a pressões relativas próximas a 1 indicam a presença de mesoporos, provavelmente devido à conformação em *pellets*. A área BET obtida neste trabalho é cerca de 5% menor do que outros valores reportados na literatura (Alvarez et al., 2015; Jeremias et al., 2014), devido ao fato de que os dados disponíveis foram obtidos para cristais, ou seja, neste trabalho houve o efeito da diluição causada pela presença de material ligante.

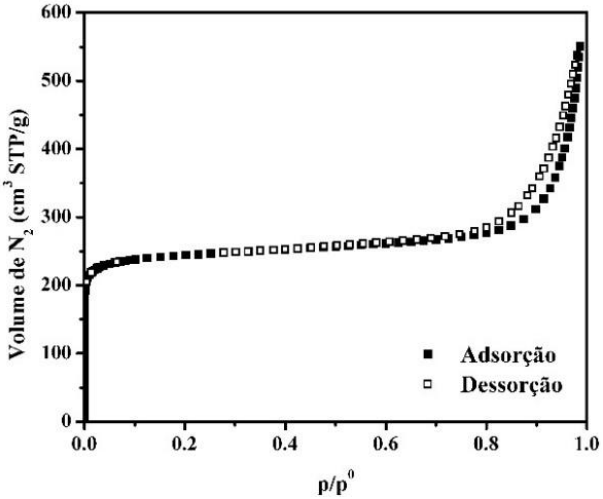


Figura 2. Isotermas de equilíbrio de adsorção/dessorção de N_2 a 77 K.

Tabela 3. Características texturais da MOF alumínio fumarato obtidas a partir das isotermas de equilíbrio de adsorção/dessorção de N_2 a 77 K

Propriedade textural	Al-MOF
Área superficial (m^2/g)	971
Volume total de poros (cm^3/g)	0,85
Volume de microporos (cm^3/g)	0,38

3.2. Isotermas experimentais de adsorção

A Figura 3 mostra as isotermas monocomponente de CO_2 e CH_4 obtidas a diferentes temperaturas. A dessorção (símbolos abertos) apresentaram o mesmo comportamento da adsorção e a quantidade adsorvida diminuiu com o aumento da temperatura, evidenciando uma fisissorção reversível para ambos os gases. Os calores de adsorção estimados através da equação de Claussius-Clapeyron foram de aproximadamente 21 kJ/mol e 16 kJ/mol para o CO_2 e o CH_4, respectivamente. Estes valores são relativamente mais baixos, para o CO_2, ou similares, para o CH_4, quando comparado a outros adsorventes microporosos utilizados para adsorção de CO_2, tais como a zeolita 13X (Cavenati et al., 2004) e alguns carbono ativados (Guillot et al., 1999; Himeno et al., 2005). Assim, é necessário um menor gasto de energia para regenerá-lo, indicando uma vantagem para o uso deste material em processos cíclicos de adsorção, tais como PSA e TSA.

Em toda a faixa de pressão e temperatura estudada, a MOF alumínio fumarato apresentou maior capacidade de adsorção de CO_2 do que CH_4, mostrando seletividade pelo CO_2. A capacidade de adsorção de CO_2 a 1,0 bar e 303 K é de aproximadamente 2,1 mmol/g, que é semelhante a observada para outras MOFs com propriedades texturais semelhantes, tais como MIL-53(Al) (Ferreira et al., 2015), MIL-125(Ti)_NH_2 (Regufe et al., 2015) e UiO-66 (Jasuja et al., 2012).

Tabela 4 - Parâmetros do modelo de Langmuir[a] para a adsorção de CO_2 e CH_4 na MOF alumínio fumarato

Gás	q_m (mmol/g)	b^0 (bar^{-1})	-ΔQ (J/mol)
CO_2	5,56	$1,17 \times 10^{-4}$	21440
CH_4	3,89	$6,18 \times 10^{-4}$	15088

[a] Onde $q_i = \frac{q_{mi} b_i p_i}{(1 + b_i p_i)}$ com $b_i = b_i^0 \exp\left(\frac{(-\Delta Q)_i}{RT}\right)$

q_{mi} é capacidade máxima de adsorção específica; b_i é a constante de equilíbrio; e ΔQ é o calor de adsorção de Langmuir.

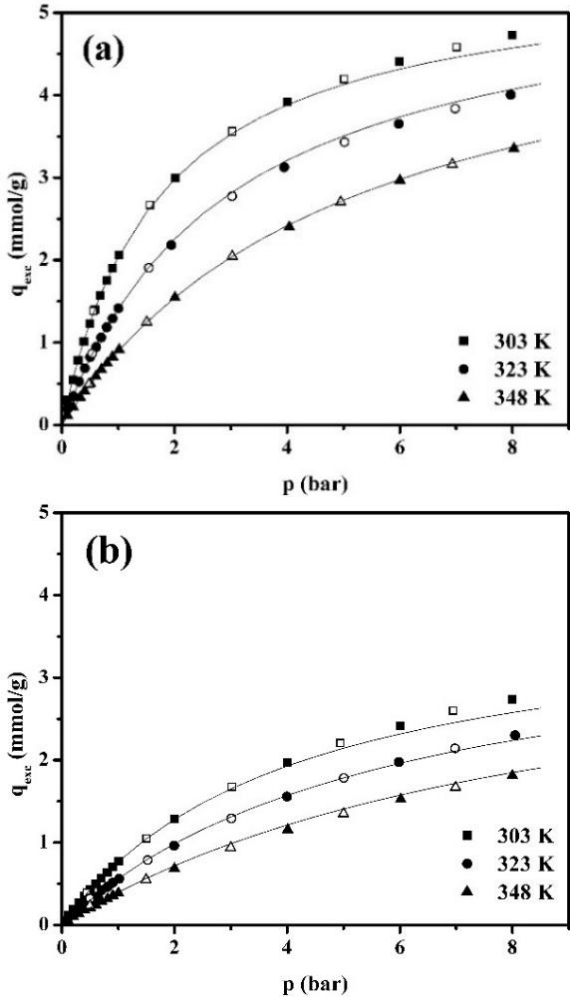


Figura 3. Isotermas de equilíbrio de adsorção de (a) CO_2 e (b) CH_4 na MOF alumínio fumarato a 303 K (■), 323 K (●) e 348 K (▲). Símbolos – dados experimentais (cheios - adsorção, abertos - dessorção); linhas – modelo de Langmuir.

A isoterma de equilíbrio de adsorção da mistura com composição típica de gás natural, 40/60 v/v CO_2/CH_4, é mostrada na Figura 4. Os dois modelos conseguiram prever bem a capacidade de adsorção total. A seletividade obtida através do experimento binário será comparada com os resultados simulados a seguir.

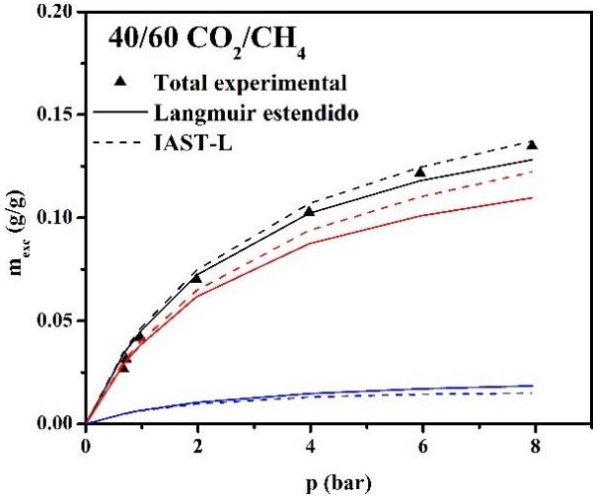


Figura 4. Isoterma de equilíbrio de adsorção experimental (símbolos) e através dos modelos de Langmuir Estendido (LE) (—) e IAST-L (- - -) da mistura 40/60 v/v CO_2/CH_4 a 303 K. Vermelho - CO_2; azul - CH_4.

3.3. Simulação Molecular

As isotermas monocomponente simuladas são mostradas na Figura 5. Para ambos os gases, o modelo apresentou erros inferiores a 10%, que estão dentro da faixa esperada para essa metodologia.

Na Figura 6 são mostradas as isotermas de equilíbrio de adsorção simuladas e experimentais para a mistura 40/60 v/v CO_2/CH_4. As isotermas simuladas de CO_2 e CH_4 da mistura binária apresentaram o mesmo comportamento das monocomponente. Para o CO_2, a isoterma simulada apresentou valores um pouco abaixo do experimental para pressões até 2,0 bar, e para o CH_4, valores um pouco maiores para pressões acima de 2,0 bar.

As seletividades calculadas através das quantidades adsorvidas previstas pelos modelos LE, IAST-L e simulação molecular são mostradas na Figura 7. O modelo Langmuir estendido prever uma seletividade constante de 3,3, valor próximo ao obtido para a MIL-53(Al), 4,1 (Ferreira et al., 2015). A seletividade obtida através da simulação molecular apresentou comportamento semelhante a calculada utilizando os dados do modelo IAST-L. O resultado simulado foi de cerca de 25% menor que o experimental, provavelmente devido ao modelo utilizado para o CO_2 subestimar a capacidade de adsorção até 2,0 bar. Apesar disso, estes modelos

poderão ser úteis para avaliar possíveis comportamentos da coadsorção em condições diferentes das experimentais.

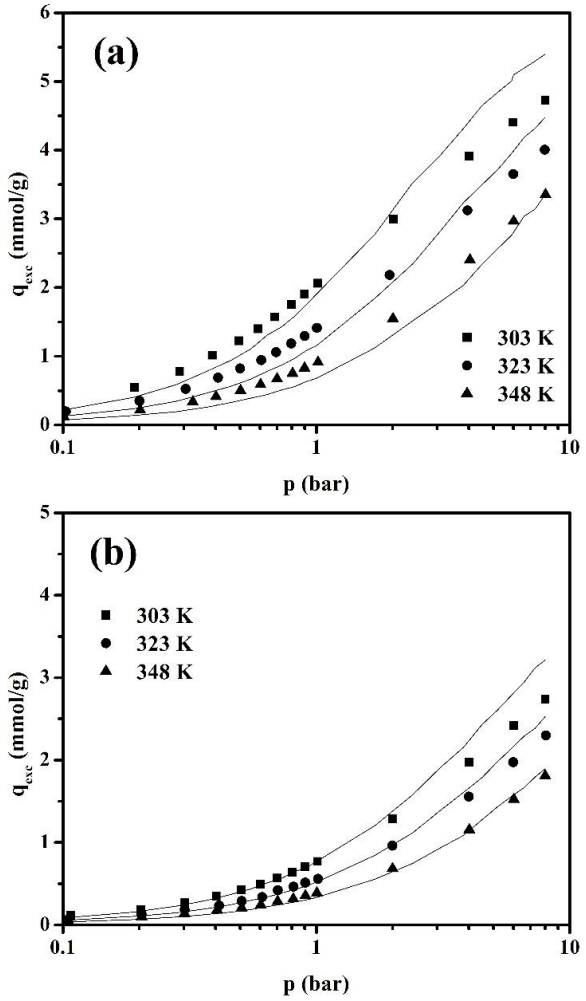


Figura 5. Isotermas de equilíbrio de adsorção experimentais (símbolos) e simuladas (linhas) monocomponente de (a) CO_2 e (b) CH_4 na MOF alumínio fumarato a 303 K (■), 323 K (●) e 348 K (▲).

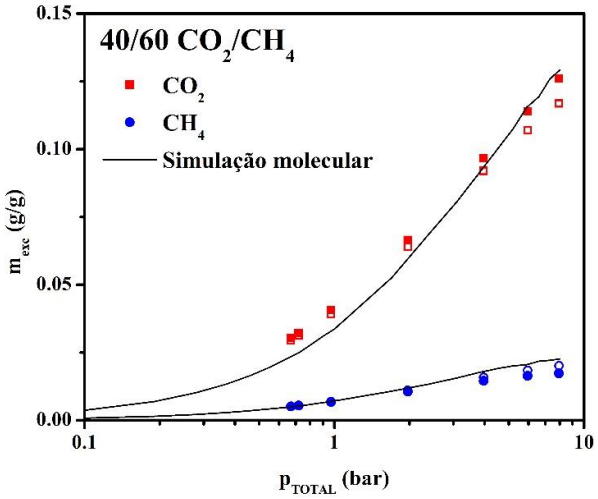


Figura 6. Isotermas de equilíbrio de adsorção experimentais (símbolos) e simuladas (linhas) de (■) CO_2 e (●) CH_4 na mistura 40/60 v/v CO_2/CH_4 a 303 K. Símbolos cheios – IAST-L; símbolos vazios – Langmuir estendido.

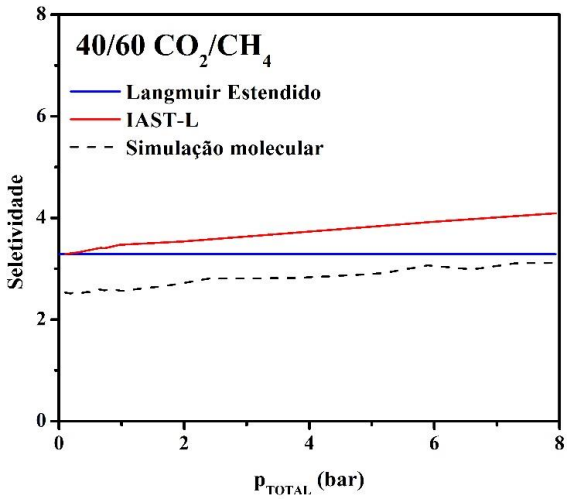


Figura 7. Seletividade CO_2/CH_4 para a mistura 40/60 v/v CO_2/CH_4 calculada a partir do modelo de Langmuir estendido (—), da IAST-L (—) e dos dados da simulação molecular (- - -)

4. CONCLUSÕES

Uma nova MOF estável de alumínio foi avaliada quanto adsorção de CO_2 e CH_4. Apesar de não apresentar uma adsorção de CO_2 excepcional, esse material possui capacidade de adsorção semelhante à de outras MOFs com propriedades

texturais semelhantes. Os calores isostéricos de adsorção estimados pela equação de Clausius-Clapeyron foram de 21 e 16 kJ/mol para o CO_2 e o CH_4, respectivamente. Estes calores são relativamente baixos, quando comparados com outros adsorventes microporosos, principalmente zeolitas, o que pode ser uma vantagem na utilização deste material em processos cíclicos de adsorção.

Em toda a faixa de temperatura e pressão estudada, este material apresentou preferência pelo CO_2. A seletividade prevista pelo modelo de Langmuir estendido apresentou valor semelhante ao da MOF MIL-53(Al). Estes resultados, aliados ao baixo custo deste material, indicam a possibilidade de utilização deste material em processos de *upgrade* de gás natural.

Os modelos e campo de força utilizados para a simulação molecular apresentaram ótimos resultados para a previsão da adsorção de CO_2 e CH_4 neste material. Para os resultados binários, os modelos também foram capazes de prever o comportamento de coadsorção. O uso deste modelo é bastante útil para prever possíveis comportamentos em condições diferentes das experimentais.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao apoio financeiro e bolsas concedidas pela Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e ao Conselho Científico e Tecnológico (CNPq). E a BASF pelas amostras do material adsorvente, MOF alumínio fumarato.

6. REFERÊNCIAS

ALVAREZ, E.; GUILLOU, N.; MARTINEAU, C.; BUEKEN, B.; VOORDE, B. Van De.; GUILLOUZER, C. Le.; FABRY, P.; NOUAR, F.; TAULELLE, F.; VOS, D. De.; CHANG, J.; CHO, K. H.; RAMSAHYE, N.; DEVIC, T.; DATURI, M.; MAURIN, G. e SERRE, C. T., *Angew. Chemie - Int.Ed.*, v. 54, n. 12, p. 3664–3668, 2015.

CAVENATI, S.; GRANDE, C. A. e RODRIGUES, A. E., *J. Chem. Eng. Data*, v. 49, n. 4, p. 1095–1101, 2004.

DUBBELDAM, D.; CALERO, S.; ELLIS, D. E. e SNURR, R. Q. *RASPA, Molecular Software Package for Adsorption and Diffusion in Nanoporous Materials*. Evanston, IL: Northwestern University, 2008.

FÉREY, G., *Chem. Soc. Rev.*, v. 37, n. 1, p. 191–214, 2008.

FERREIRA, A. F. P.; RIBEIRO, A. M.; KULAÇ, S. e RODRIGUES, A. E., *Chem. Eng. Sci.*, v. 124, p. 79–95, 2015.

FREY, D. D. e RODRIGUES, A. E., *AIChE J.*, v. 40, n. 1, p. 182–186, 1994.

GAAB, M.; TRUKHAN, N.; MAURER, S.; GUMMARAJU, R. e MÜLLER, U., *Microporous Mesoporous Mater.*, v. 157, p. 131–136, 2012.

GUILLOT, A.; STOECKLI, F. e BAUGUIL, Y., *Adsorpt. Sci.Technol.*, v. 18, n. 1, p. 1–14, 1999.

HARRIS, J. G. e YUNG, K. H., *J. Phys.Chem.*, v. 99, n. 31, p. 12021–12024, 1995.

HIMENO, S.; KOMATSU, T. e FUJITA, S., *J. Chem. Eng. Data*, v. 50, p. 369–376, 2005.

JASUJA, H.; ZANG, J.; SHOLL, D. S. e WALTON, K. S., *J. Phys. Chem. C.*, v. 116, n. 44, p. 23526–23532, 2012.

JEREMIAS, F.; FRÖHLICH, D.; JANIAK, C. e HENNINGER, S. K., *RSC Adv.*, v. 4, n. 46, p. 24073, 2014.

JORGENSEN, W. L.; MAXWELL, D. S. e TIRADO-RIVES, J., *J. Am. Chem. Soc.*, v. 118, n. 45, p. 11225–11236, 1996.

KARRA, J. R.; GRABICKA, B. E.; HUANG, Y. G. e WALTON, K. S., *J. Colloid Interface Sci.*, v. 392, n. 1, p. 331–336, 2013.

KÜSGENS, P.; ROSE, M.; SENKOVSKA, I.; FRÖDE, H.; HENSCHEL, A.; SIEGLE, S. e KASKEL, S., *Microporous Mesoporous Mater.*, v. 120, n. 3, p. 325–330, 2009.

LONG, J. R. e YAGHI, O. M., *Chem. Soc. Rev.*, v. 38, n. 5, p. 1213–1214, 2009.

LYUBCHYK, A.; ESTEVES, I. A. A. C.; CRUZ, F. J. A. L. e MOTA, J. P. B., *J. Phys. Chem. C.*, v. 53, n. 115, p. 20628–20638, 2011.

MYERS, A. L. e PRAUSNITZ, J. M., *AIChE J.*, v. 11, n. 1, p. 121–127, 1965.

REGUFE, M. J.; TAMAJON, J.; RIBEIRO, A. M.; FERREIRA, A.; LEE, U.-H.; HWANG, Y. K.; CHANG, J.-S.; SERRE, C.; LOUREIRO, J. M. e RODRIGUES, A. E., *Energy & Fuels*.v. 29, n. 7, p. 4654–4664, 2015.

SCHOENECKER, P. M.; CARSON, C. G.; JASUJA, H.; FLEMMING, C. J. J. e WALTON, K. S., *Ind. Eng. Chem.Res.*, v. 51, n. 18, p. 6513–6519, 2012.

STOCK, N. e BISWAS, S., *Chem. Rev.*, v. 112, p. 933–969, 2012.

THOMMES, M.; KANEKO, K.; NEIMARK, A. V.; OLIVIER, J. P.; RODRIGUEZ-REINOSO, F.; ROUQUEROL, J. e SING, K. S. W., *Pure Appl. Chem.*, v. 87, n. 9-10, p. 1051–1069, 2015.

XIANG, Z.; PENG, X.; CHENG, X.; LI, X. e CAO, D., *J. Phys. Chem. C*, v. 115, p. 19864–19871, 2011.

YILMAZ, B.; TRUKHAN, N. e MÜLLER, U., *Chinese J. Catal.*, v. 33, n. 1, p. 3–10, 2012.

AVALIAÇÃO DA DIFUSIVIDADE DE HIDROCARBONETOS LINEARES EM MATERIAIS CARBONOSOS

B. M. de Freitas, F. L. G. Melo, C. L. Cavalcante Jr, M. Bastos-Neto

Departamento de Engenharia Química – Universidade Federal do Ceará
Campus do Pici, s/n – CEP: 00000-000 – Fortaleza-CE – Brasil
Telefone: (85) 3366-9240 – Email: mbn@ufc.br

RESUMO: A Síntese de Fischer-Tropsch (SFT) é um processo que pode ser beneficiado com a utilização de materiais à base de carbono impregnados. O método ZLC foi aplicado neste estudo para avaliar a difusão de parafinas lineares (n-heptano e n-octano) em materiais à base de carbono, como também a matriz carbonácea porosa impregnada com Fe. O objetivo foi o de investigar a cinética sob as condições de temperatura usuais da SFT e determinar se a difusão do produto apresenta uma resistência significativa. As curvas experimentais obtidas foram satisfatórias e estão em conformidade com a teoria ZLC. Notou-se também que a difusividade dos hidrocarbonetos estudados nos adsorventes utilizados foram equivalentes, uma vez que estes têm diâmetros de poros maiores do que o raio crítico das moléculas de hidrocarbonetos, resultando em uma baixa resistência à difusão. Conclui-se que os substratos desenvolvidos podem ser aplicados a um processo de catálise heterogênea em escala piloto.

PALAVRAS-CHAVE: difusão, adsorção, ZLC, SFT, parafinas lineares

ABSTRACT: The Fischer-Tropsch Synthesis (FTS) is a process that can be benefited from the use of impregnated carbon-based materials. The ZLC method was applied in this study to assess the diffusion of linear paraffins (n-heptane and n-octane) in carbon-based materials, and also in porous carbonate matrixes impregnated with Fe. The objective was to investigate the kinetics under the usual temperature conditions of the FTS and determine whether there is significant resistance to diffusion of the products. The experimental curves were showed agreement with the ZLC theory for systems under Henry´s Law regime. It was also observed that the diffusivity values for the adsorbent used, supports and respective catalysts were very similar, since they have larger pore diameters than the critical radius of the hydrocarbons molecules, resulting in low resistance for diffusion. It follows then that these porous substrates may be applied to a heterogeneous catalysis process in pilot scale.

KEYWORDS: diffusion, adsorption, ZLC, FTS, n-paraffins

1. INTRODUÇÃO

Em processos industrias que fazem uso de sólidos porosos, a geometria e textura desses materiais podem ser determinantes para a eficiência global do processo. No caso da catálise heterogênea, a impregnação de metais nesses materiais porosos – suportes – é, em geral, uma forma eficaz de aumentar o rendimento do catalisador (Ma *et al.*, 2010; Ribeiro *et al.*, 2011).

Zeólitas, sílicas e aluminas são suportes mais frequentemente utilizados nesses processos, porém os carbonos ativados (CA) têm se mostrado bastante promissores para essa finalidade devido às suas propriedades relativamente mais favoráveis, como sua complexa estrutura porosa, elevada área superficial específica, elevado volume de poros e

variada natureza química da superfície (Ma *et al.*, 2006; Ma *et al.*, 2010).

A impregnação de metais em carbono ativado tem ganhado evidência devido a possibilidade de aplicação na Síntese de Fischer-Tropsch (SFT), que é atrativa pelo fato de converter gás de síntese em hidrocarbonetos de maior peso molecular (Liu e Hu, 2002). Apesar das muitas vantagens do uso do carbono ativado, pouco tem sido estudado em relação a cinética de adsorção (transporte de massa) nestes materiais.

O método ZLC (*Zero Length Column*), foi aplicado neste estudo para avaliar a difusão de hidrocarbonetos de cadeia linear representativos da SFT, em um material à base de carbono antes e depois da impregnação com Fe. Este método foi introduzido por Eic e Ruthven (1988) e tinha como proposta inicial alinhar as vantagens da cromatografia, medindo-se curvas de dessorção, ao uso de um leito delgado o suficiente para eliminar resistências externas e assim se estimar a difusividade de espécies adsorvíveis.

O objetivo deste trabalho é investigar a cinética de parafinas lineares sob as condições de temperatura usuais da STF e determinar se a difusão do produto apresenta resistências significativas.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Quatro amostras de materiais foram utilizadas nesse trabalho, sendo duas delas suportes carbonáceos e duas outras os catalizadores obtidos a partir da impregnação de Fe nos suportes. Os suportes são carbonos ativados esféricos a base de polímero, obtidos utilizando como precursor o poliestireno (Böhringer *et al.*, 2011), sendo um deles (2) obtido a partir da oxidação parcial do outro (1). Nominalmente: carbono polimérico tipo 1 (PMC1), carbono polimérico do tipo 2 (PMC2), e seus respectivos catalisadores Fe-PMC1 e Fe-PMC2. Os suportes foram gentilmente cedidos pela empresa Blücher GmbH (Alemanha) e os respectivos catalisadores foram preparados, caracterizados e testados para SFT conforme reportado na literatura (Cruz *et al.*, 2015).

As propriedades texturais dos materiais em estudo foram obtidas a partir das isotermas de adsorção/dessorção de N_2 a -196 °C utilizando o equipamento BelSorp (Bel Japan INC., Japão). Após a adição de Fe sobre os suportes de carbono ativado, foram observadas mudanças relevantes nas propriedades texturais, como mostrado na Tabela 1 e reportado por Cruz *et al.* (2015), sendo (S_{BET}) a área superficial específica, (D_{poro}) o diâmetro médio de poros e (V_{poro}) o volume total de poros. Os hidrocarbonetos lineares utilizados foram o *n*-heptano e o *n*-octano de alta pureza (Sigma-Aldrich).

Tabela 1. Propriedades texturais dos adsorventes

	S_{BET} ($m^2\ g^{-1}$)	D_{poro} (nm)	V_{poro} ($cm^3\ g^{-1}$)
Suportes			
PMC1	2070	2.6	1.28
PMC2	1937	2.8	1.37
Catalisadores			
Fe-PMC1	147	2.4	0.23
Fe-PMC2	34	1.7	0.11

O procedimento experimental realizado no sistema ZLC consiste em inicialmente saturar o adsorvente com o hidrocarboneto a uma dada temperatura e vazão, onde o hidrocarboneto está disposto num frasco lavador o qual é borbulhado por um gás de arraste (He ou N_2) a uma dada vazão. A concentração de parafina na corrente de gás é estimada em base da temperatura do banho onde se encontra o frasco lavador. O hidrocarboneto (adsorbato) começará a ocupar os poros do adsorvente até que este seja completamente saturado, fazendo com que o sinal interpretado pelo detector de ionização em chamas (FID) do cromatógrafo (Varian CP-3380) onde o ZLC se encontra torne-se constante. Após a estabilidade ser atingida, inicia-se a fase da dessorção da qual se extrai os dados de cinética. Nesta fase, as correntes são alternadas e uma purga contendo somente o gás inerte atravessa a coluna removendo o material adsorvido. A curva experimental do método é ilustrada na Figura 1.

Terminada a análise, realiza-se o tratamento dos dados das curvas de dessorção [2] com base no modelo brevemente descrito a seguir para se estimar os coeficientes de difusividade.

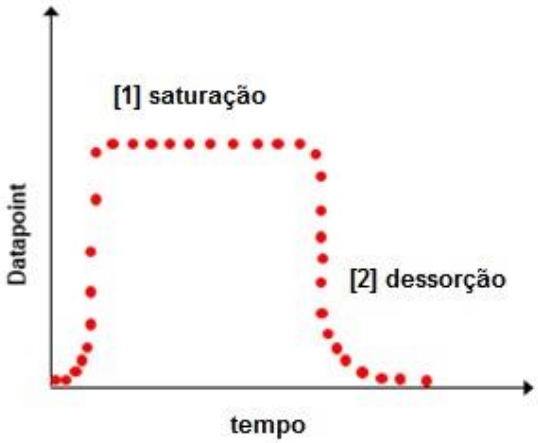


Figura 1. Curva experimental do método ZLC

A análise tradicional dos experimentos obtidos pelo método ZLC considera que o sistema é isotérmico e se comporta como uma mistura perfeita devido ao comprimento da coluna ser pequena (~9 mm) ocasionando uma grande dispersão axial. Assim, o balanço de massa para a fase fluida pode ser escrito como:

$$V_s \frac{d\bar{q}}{dt} + V_f \frac{dc}{dt} + F \cdot c = 0 \qquad (01)$$

Onde V_s e V_f sãos os volumes ocupados pelo sólido e pelo fluido dentro do ZLC; $\bar{q}$ é a quantidade média adsorvida e F a vazão volumétrica de gás.

É assumido também que a difusão ocorre em partículas esféricas segundo a lei de Fick e que a isoterma de equilíbrio de adsorção encontra-se na região linear. Assim, a solução analítica do modelo é obtida (Eic e Ruthven, 1988):

$$\frac{c}{c_o} = 2L \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\exp\left(-\frac{\beta_n^2 Dt}{R^2}\right)}{[\beta_n^2 + L(L-1)]} \qquad (02)$$

Onde β_n é dado pela seguinte equação auxiliar:

$$\beta_n cot\beta_n + L - 1 = 0 \qquad (03)$$

e:

$$L = \frac{1}{3}\frac{FR^2}{KV_s D} \qquad (04)$$

Sendo D a difusividade na partícula, R o raio da partícula (posteriormente denominado R_p) e t o tempo experimental de dessorção. O parâmetro adimensional L é uma razão entre a constante de tempo difusional e a constante de tempo convectiva da dessorção. Tal parâmetro mede quão distante o sistema está do equilíbrio de adsorção. Assim, quando L é pequeno ($L < 1$), a fase adsorvida está essencialmente em equilíbrio com a fase fluida, sendo a dessorção controlada pela convecção. No entanto, quando $L \gg 1$ o processo é controlado pela cinética (Friedrich *et al*, 2015).

Por fim, a obtenção da difusividade a partir das curvas de dessorção é realizada utilizando o modelo de tempos longos (LT) proposto por Eic e Ruthven (1988). Em tal região, a curva de dessorção apresenta um comportamento de decaimento exponencial onde somente o primeiro termo da Equação 02 é significante. Dessa forma a Equação 02 é reduzida para:

$$\frac{c}{c_o} = \frac{2L}{[\beta_1^2 + L(L-1)]} \exp\left(-\frac{\beta_1^2 Dt}{R^2}\right) \qquad (05)$$

Onde $\beta_1 = \pi$.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A difusividade dos hidrocarbonetos lineares foi avaliada a 210, 240 e 270 °C, temperaturas tipicamente utilizadas na reação de Fischer-Tropsch. Foram também utilizadas três condições de vazão de saturação e dessorção: 36 mL min^{-1}, 55 mL min^{-1} e 73 mL min^{-1}.

A influência da temperatura nas curvas de dessorção do *n*-heptano em PMC2 e em seu respectivo catalizador Fe-PMC2 é ilustrada nas Figuras 2 e 3, respectivamente. Para uma mesma vazão de gás inerte (73 mL min^{-1}), quanto maior a temperatura do experimento mais intenso é o declínio da curva de dessorção, o que indica uma maior difusividade. Este comportamento era esperado e se encontra amplamente discutido na literatura (Ruthven e Xu, 1993), o que valida os dados experimentais obtidos com relação a este aspecto.

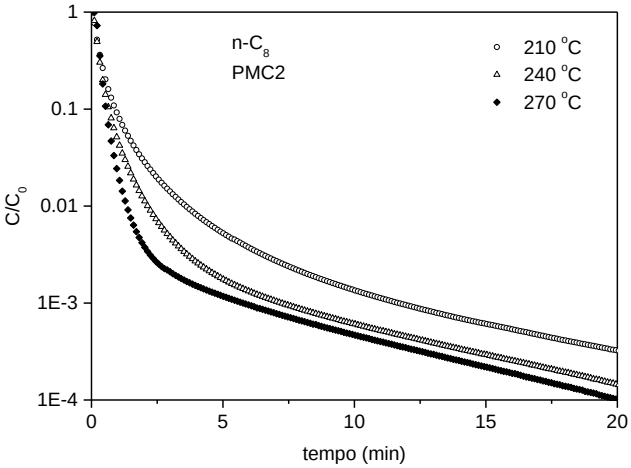


Figura 2. Curvas de dessorção de *n*-C_8 em PMC2 nas temperaturas de 210, 240 e 270 °C para uma purga com He a 73 mL min^{-1}

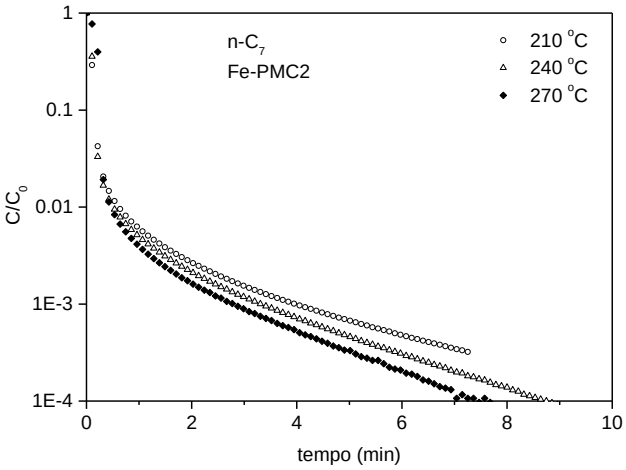


Figura 3. Curva de dessorção de *n*-C_7 na amostra Fe-PMC2 nas temperaturas de 210, 240 e 270 °C para uma purga com He a 73 mL min^{-1}

Outro fator de grande relevância para a verificação da consistência do modelo ZLC é a análise da variação do parâmetro adimensional "L" com a vazão, pois este caracteriza o controle do processo de dessorção. A partir da Equação 04, observa-se que para um dado adsorvente numa dada temperatura, esse parâmetro é diretamente proporcional à vazão F.

A Tabela 2 ilustra, de forma representativa pela amostra Fe-PMC1, a proporção em que L varia com a vazão de arraste na dessorção de *n*-heptano. Percebe-se uma relação praticamente linear entre L^* e F^* médios para todas as temperaturas avaliadas. A partir desta análise podemos perceber que os experimentos realizados mantêm resultados coerentes com o modelo ZLC, caracterizando uma nova etapa de validação dos dados e indicando que o controle atuamente no sistema é o cinético, nos permitindo seguir com a determinação das difusividades de *n*-heptano e *n*-octano nas condições da SFT.

Tabela 2. Variação do L com o fluxo para Fe-PMC1 (P_o = 0,0054 bar of *n*-C_7)

T (°C)	F (mL min^{-1})	L	L^* médio	F^* médio
	36	214,45	1,00	
210	55	298,55	1,39	1,50
	73	394,77	1,84	2,00
	36	163,55	1,00	
240	55	243,02	1,49	1,50
	73	320,93	1,96	2,00
	36	173,42	1,00	
270	55	250,19	1,44	1,50
	73	341,45	1,97	2,00

A determinação da região porosa controladora nos sólidos foi feita a partir de ensaios com fluxos de He e N_2 nas mesma condições. Segundo Hu *et al.* (2014) quando as curvas de dessorção para os diferentes gases inertes não se sobrepõem isso é um indicativo que a difusão macroporosa controla o processo de dessorção. A Figura 4, correspondente ao PMC1, nos mostra que as curvas de dessorção para He e N_2 não se sobrepõem, demonstrando diferentes inclinações nas assíntotas de tempos longos. O mesmo acontece para os outros adsorventes. Para sistemas com controle por macroporos, a constante de tempo difusional, derivada a partir das curvas de dessorção do ZLC (Equação 02) é representada em termos de D_p^e/R_p^2 (baseado no raio da

partícula) em vez da constante de tempo difusional para microporos $D_{ic}/{R_c}^2$ (baseada no raio do cristal), sendo D_p^e a difusividade efetiva de poro (Ruthven e Xu, 1993; Hu *et al.*, 2014).

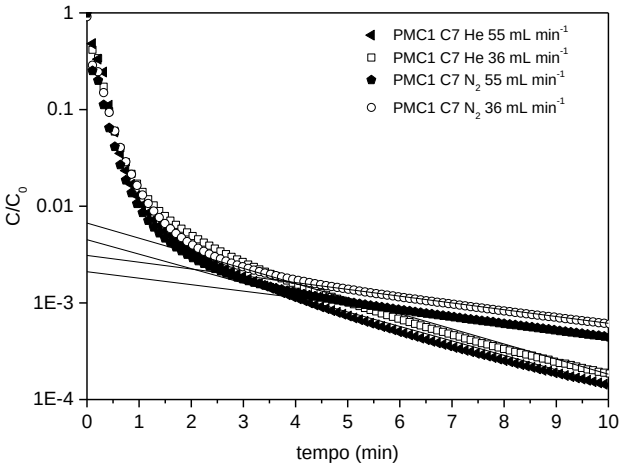


Figura 4. Curvas de dessorção de *n*-C_7 em PMC1 para dois gases de purga diferentes (He and N_2) a 270 ºC e vazões de 36 e 55 mL min^{-1}

Na Tabela 3 são exibidos os coeficientes de difusividade nas suas respectivas temperaturas. Os valores apresentados consistem de médias dos valores de difusividade nas três vazões medidas (36, 55 e 73 mL min^{-1}), partindo do princípio que em sistemas controlados pela cinética a difusividade não se altera com a vazão de dessorção do gás de purga (Brandani *et al.*, 1996; Brandani *et al.*, 2000).

A interpretação dos resultados expostos na Tabela 3 confirma o que foi observado nas Figuras 2 e 3: a difusividade aumenta com a temperatura. Além disso, pode-se perceber que para uma mesma temperatura, a difusão do *n*-heptano é sempre superior a de *n*-octano, o que faz sentido já que o primeiro tem maior mobilidade devido a sua cadeia carbônica menor. Comparando a difusividade de uma mesma espécie nos diferentes adsorventes a uma dada temperatura, pode-se observar que a cinética nos suportes é superior à cinética nos seus respectivos catalisadores impregnados com Fe. Tal conclusão é obtida baseando-se também nas propriedades texturais de cada adsorvente. Assim, menores poros ocasioanam maior resistência a transferência de massa.

Tabela 3. Dados de difusão de *n*-C_7 e *n*-C_8

		***n*-heptano**	***n*-octano**
Material	T (°C)	D_p^e ($cm^2\ s^{-1}$) × 10^8	D_p^e ($cm^2\ s^{-1}$) × 10^8
PMC1	210	25,8	10,6
	240	34,1	14,0
	270	46,0	15,0
Fe-PMC1	210	18,9	9,1
	240	22,8	11,2
	270	30,0	12,9
PMC2	210	26,2	10,2
	240	31,4	12,4
	270	42,5	13,6
Fe-PMC2	210	21,1	6,1
	240	26,8	10,7
	270	30,0	12,2

Os valores de difusividade encontrados para o *n*-heptano e *n*-octano foram comparados com valores de difusividade na literatura para uma peneira molecular de carbono nominada de CMS-IMP12 (Laredo *et al.*, 2013), tendo em vista a escassez de dados para materiais carbonosos, também obtidas pelo método ZLC. Ambos resultados estão na mesma ordem de grandeza, suportando ainda mais a validação dos mesmos.

4. CONCLUSÕES

Concluímos que o método ZLC pode ser utilizado para o estudo de cinética de adsorção de materiais amorfos como o carbono ativado. A análise da influência da temperatura e do parâmetro adimensional "*L*" mostrou que os dados obtidos estão em concordância com o modelo proposto.

Foi confirmado que a difusão de n-heptano é mais favorecida em comparação ao n-octano, esse

fato é devido ao acréscimo de uma molécula de carbono à cadeia linear de carbono, fato que não gera um aumento significante do raio crítico da molécula de hidrocarboneto, porém estende sua cadeia e aumenta sua massa molecular, fatores que representam uma maior resistência à difusão.

A partir das análises dos dados apresentados podemos perceber a uma dada temperatura que há um decréscimo na difusividade do suporte de CA em relação ao seu catalizador impregnado com Fe, esse fato era previamente esperado, já que com a impregnação com Fe pode-se haver uma obstrução do mesmo nos poros do CA podendo haver assim uma resistência à difusão dos hidrocarbonetos consequentemente um queda na sua difusividade.

Por fim percebemos que mesmo havendo uma diferença na difusividade de um hidrocarboneto para outro, essa diferença não foi expressiva já que a difusividade continuou na mesma ordem de grandeza. Outro ponto que podemos concluir é que os carbonos não apresentaram uma alta resistência a difusividade dos hidrocarbonetos estudados, sendo assim esses materiais promissores quanto ao uso em catálise heterogêneas, podendo esses dados servirem como base para a modelagem de reatores catalíticos. Seria interessante também comparar os dados obtidos com resultados provenientes de outros métodos experimentais de determinação de cinética de adsorção.

5. REFERÊNCIAS

BÖHRINGER, B., ET AL., *Chemie Ingenieur Technik*, 2011, v. **83**(1-2), p. 53-60.

BRANDANI, S. AND D.M. RUTHVEN, *Analysis of ZLC, Adsorption-Journal of the International Adsorption Society*, 1996, v. **2**(2), p. 133-143.

BRANDANI, S., Z. XU, AND D. RUTHVEN, *Microporous Materials*, 1996. V. **7**(6), p. 323-331.

CRUZ, M.G.A., ET AL., *Applied Catalysis a-General*, 2015, v. **495**, p. 72-83.

EIC, M. AND D.M. RUTHVEN,*Zeolites*, 1988, v **8**(1), p. 40-45.

FRIEDRICH, D., BRANDANI, S., MANGANO, E., *Chemical Engineering Science*, 2015, v. 126, p. 616–624

HU, X.Y., ET AL., *Adsorption-Journal of the International Adsorption Society, 2014,* v. ***20****(1), p. 121-135.*

LAREDO, G. C., *CASTILLO, J., & MARROQUIN, J. O, Separation and Purification Technology,2013,*v. *10 , p. 36-42.*

LIU, Z.-P. AND P. HU, *Journal of the American Chemical Society*, 2002. v. 124(39), p. 11568-11569

MA, W., E.L. KUGLER, AND D.B. DADYBURJOR, *Energy & Fuels, and Fischer−Tropsch Synthesis.* , 2010, v. 24(8), p. 4099-4110.

MA, W., ET AL., *Energy & Fuels*, 2006, v. 20(6), p. 2299-2307.

RIBEIRO, M.C., ET AL., *The Journal of Physical Chemistry C*, 2011, v.115, p. 4783-479.

RUTHVEN, D.M. AND Z. XU, *Chemical Engineering Science, 1993.*v. **48**, p. 3307-3312.

APLICAÇÃO DA CASCA DE LARANJA *IN NATURA* PARA ADSORÇÃO DE BÁRIO (II) EM SOLUÇÃO AQUOSA: ESTUDO DA CINÉTICA E DA ISOTERMA DE ADSORÇÃO.

W. R. S. Cruz[1], A. S. Lima[1,2], O. L. S. de Alsina[1,2]

[1]Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos, Universidade Tiradentes, Av. Murilo Dantas 300, Farolândia. CEP: 49032-490, Aracaju-SE, Brasil
Email: wennacruz@ymail.com
[2]Instituto de Tecnologia e Pesquisa. Av. Murilo Dantas, 300. CEP: 49032-490, Aracaju – SE, Brasil
Telefone: (79) 3218-2190

RESUMO: Neste estudo, foi avaliada a capacidade de adsorção Ba^{+2} em solução aquosa utilizando casca de laranja em pó como adsorvente. A casca da laranja utilizada passou por lavagem e secagem antes de ser triturada, e nenhum tratamento químico adicional foi realizado. Foi estudado o efeito da dosagem do adsorvente e da concentração inicial de íon metálico. A casca da laranja apresentou capacidade máxima de adsorção de 11 ± 3 mgBa/g de casca de laranja. O processo de adsorção em função do tempo foi bem representado pelo Modelo de Cinética de Pseudo Segunda Ordem ($R^2 > 0,94$) e a equação de Freundlich apresentou um bom ajuste aos dados experimentais de equilíbrio de adsorção ($R^2 = 0,982$). A eficiência do processo mostrou 78 ± 4% na remoção de íons de bário em solução.

PALAVRAS-CHAVE: Bário, Casca de laranja, Resíduo, Adsorção.

ABSTRACT: In this study, the adsorption capacity of Ba^{+2} in aqueous solution was evaluated using orange peel powder as adsorbent. The orange peel had been washed and dried before being ground. No additional chemical treatment was performed on orange peel surface. It was investigated the effect of the adsorbent dosage and the initial concentration of the metal ion. The orange peel showed maximum adsorption capacity of 11 ± 3 mgBa/g of orange peel. The adsorption process as a function of time was well represented by pseudo second order kinetics model ($R^2 > 0,94$) and the equation Freundlich showed a good fit to the experimental equilibrium adsorption data ($R^2 = 0,982$). The process efficiency showed 78 ± 4% in the removal of ions in solution.

KEYWORDS: Barium, Orange peel, Residue, Adsorption.

1. INTRODUÇÃO

Adsorventes naturais advindos de resíduos das atividades agroindustriais além de apresentarem grande potencialidade para adsorção, existem em grande disponibilidade e baixíssimo custo, principalmente, no Brasil, que é um país de diversas culturas agrícolas.

Atualmente, o país é o maior produtor de laranja de todo o mundo. De toda laranja

produzida no país, cerca de 70% é destinada à produção do suco de laranja para exportação (LUCKSTEAD *et. al.*, 2015). Assim, uma grande disponibilidade de material residual é gerada, uma vez que, segundo a Associação Nacional dos Exportadores de Sucos Cítricos (CITRUSBR, 2015), a cada 1.000 kg de laranja são extraídos 553 kg de suco, 413 kg de bagaço composto pela casca, sementes e os gomos exprimidos, e o restante são subprodutos - como os terpenos.

A casca da laranja, em particular, é composta majoritariamente por pectina, celulose, hemicelulose e lignina, que são que conferem à superfície da casca da laranja os grupos funcionais responsáveis pela captura de contaminantes através do processo de adsorção (RANGABHASHIYAM *et. al.*, 2014).

A pectina é um polissacárido aniônico, formado por diferentes monossacarídeos ligados covalentemente baseados em α - (1-4) ligações de D-galacturónico. Já a celulose é um polímero orgânico puro composto exclusivamente das unidades de anidro glucose unidas através de uma enorme cadeia linear. As hemiceluloses consistem em unidades de monossacárido diferentes e as cadeias de polímero têm ramos curtos e são amorfas na natureza. A lignina é uma macromolécula que consiste de alquilfenóis e tem uma estrutura tridimensional complexa. As unidades básicas são compostas por vários grupos funcionais como hidroxilo, metoxilo e carbonilo (RANGABHASHIYAM *et. al.*, 2014).

Muitos trabalhos já provaram que a casca da laranja é capaz de remover vários tipos de contaminantes, inclusive, íons metálicos como Cádmio (LASHEEN *et al.*, 2011), Cobre (FENG *et al.*, 2010; LASHEEN *et al.* (2011).), Chumbo (Liang *et. al.*, 2011; LASHEEN *et al.*, 2011), Molibdênio (SHAN *et. al.*, 2012), Cromo (Souza *et al.*, 2012), Níquel (GÖNEN e SERIN, 2011) e Zinco (LIANG *et. al.* 2011). As estruturas químicas das moléculas de celulose, hemicelulose, lignina e pectina podem ser observadas na Figura 1.

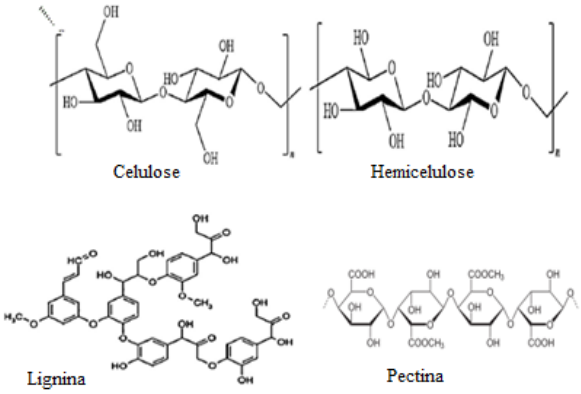


Figura 1. Estruturas Químicas da Celulose, Hemicelulose, Lignina e da Pectina.

O Bário é um metal de alta toxicidade e, também, muito empregado na indústria química. Alguns pesquisadores estudaram o processo de adsorção de bário empregando materiais argilo-minerais para a captura dos íons de bários, como a Goethita e a Ferridrita - minerais de óxido de ferro – estudados por Sajih *et al.* (2014); e a Montmorilonita investigada por Anjos *et al.*, (2014); Chavez *et al.*, (2010); e Zhang *et. al.*, (2001). Entretanto, trabalhos empregando resíduos agroindustriais para a adsorção de Ba^{+2} ainda não foram encontrados.

O objetivo deste trabalho foi estudar o processo de adsorção de bário em casca de laranja *in natura*, através da cinética e do equilíbrio de adsorção.

2. METODOLOGIA

2.1. Materiais

Restaurantes localizados na cidade de Aracaju cederam, gentilmente, os resíduos da sua produção do suco de laranja acondicionado em sacos plásticos. No laboratório, as cascas das laranjas foram separadas do restante dos resíduos e, em seguida, foram lavadas com

água corrente e secas em estufa a temperatura de 35 °C, durante 72 horas.

As cascas de laranjas secas foram trituradas em moinho de facas (Marcon®) até a obtenção de partículas com diâmetro entre 0,5 e 1,0 mm (selecionadas utilizando peneiras). E o armazenamento foi realizado em frasco hermeticamente fechado e guardado ao abrigo da luz.

Os reagentes utilizados neste trabalho foram todos de grau analítico. As soluções de Bário foram preparadas a partir da dissolução de $BaCl_2.2H_2O$, adquirido da Dinâmica Química Contemporânea Ltda, com grau de pureza mínimo de 99%, em água deionizada.

2.2. Adsorção de Bário em Casca de Laranja

2.2.1. Condições operacionais. Os experimentos de adsorção foram conduzidos a temperatura ambiente, em reator batelada de 600 mL provido de agitador mecânico com três pás, sob agitação constante de 300 rpm.

2.2.2. Estudo do efeito da dosagem do Adsorvente. Experimentos com 2, 3, 4, 5, 6 e 7 g de adsorvente em 100 mL de solução de bário contendo 500 mgBa/L foram realizados para avaliar o efeito da dosagem de adsorvente.

2.2.2. Estudo do efeito da concentração inicial de bário. Foram realizados experimentos com as mesmas condições operacionais, utilizando a melhor dosagem de adsorvente determinada no estudo do efeito da dosagem em diferentes concentrações iniciais de bário: 100, 200, 300, 400 e 500 mgBa/L.

2.2.3. Determinação da concentração de bário em solução

As quantificações das concentrações de bário foram realizadas em Espectrômetro de Emissão Ótica com Plasma Induzido /ICP-OES, com limite de quantificação de 0,004 mgBa/L.

2.2.4. Determinação da quantidade de Bário adsorvido da Solução A quantidade de bário que foi adsorvida na casca da laranja (q) foi determinada a partir da diferença da concentração de bário em solução no instante final e ao inicial do experimento, segundo a Equação (1).

$$q = \frac{(C_i - C_e) \times V}{m_{ad}} \qquad (1)$$

C_i é a concentração de bário na fase líquida, no instante inicial; C_e é a concentração de bário na fase líquida no equilíbrio; V é o volume total da solução líquida e m_{ad} é a massa do adsorvente.

2.3. Modelagem Matemática: Cinética e Isoterma de Adsorção

A cinética foi estudada com experimentos empregando 3 g de casca de laranja em 100 mL de solução de bário por diferentes períodos de tempo, variando de 1 a 40 min.

A Isoterma de Adsorção foi determinada a partir dos resultados obtidos nos experimentos com diferentes concentrações iniciais do metal e mantendo-se fixa a massa de adsorvente. Foram realizados experimentos com concentração inicial entre 100 e 500 mgBa/L.

A modelagem matemática foi realizada utilizando a ferramenta de regressão não linear do programa Statistic versão7.0, onde o ajuste dos dados nas curvas propostas é realizado pelo método de mínimos quadrados que se baseia na minimização do erro quadrado entre os valores experimentais e o valores estimados pelo modelo, como apresentado na Equação 2:

$$erro = \sum\left(y_i^{exp} - y_i^{est}\right)^2 \qquad (2)$$

A avaliação do ajuste dos dados foi determinada pelo coeficiente de correlação R^2, definido segundo a Equação 3 e pela Soma Quadrática dos Desvios (S_r^2)

$$R^2 = 1 - \frac{SQRes}{SQT_c} \quad (3)$$

SQRes é a soma da variação dos resíduos devido aos erros de ajustamento e SQT_c é a soma da soma de quadrados devida à variação total e a soma da variação dos resíduos, assim, quanto mais próximo ao valor 1, melhor é o ajuste dos dados.

2.3.1. Modelo de Pseudo Primeira Ordem. A expressão do Modelo de Pseudo Primeira Ordem é definida como apresentado na Equação (4)

$$\frac{dq}{dt} = k_1(q_e - q) \quad (4)$$

k_1 é a constante de primeira ordem (min^{-1}), q_e é a capacidade de adsorção no equilíbrio (mg/g); e q é a quantidade adsorvida no instante t.

2.3.2. Modelo de Pseudo Segunda Ordem. A expressão do Modelo de Pseudo Segunda Ordem é definida como apresentado na Equação (5)

$$\frac{dq}{dt} = k_2(q_e - q)^2 \quad (5)$$

k_2 é a constante de segunda ordem, q_e é a capacidade de adsorção no equilíbrio (mg/g); e q é a quantidade adsorvida no instante t.

2.3.3. Modelo de Isoterma de Langmuir. O Modelo de Langmuir é descrito segundo a Equação 6:

$$q_e = \frac{Q_0 K C_e}{1 + K C_e} \quad (6)$$

K é k_a/k_d.; a constante da Isoterma de Adsorção de Langmuir (L/mg), q_e representa a concentração de adsorbato por grama de adsorvente presente no equilíbrio (mg/g); C_e é a concentração de adsorvente na fase fluida no equilíbrio (mg/L), Q_0 representa a capacidade de cobertura de monocamada (mg/g).

2.3.4. Modelo de Isoterma de Freundlich. O modelo de equilíbrio de adsorção proposto por Freundlich é uma equação de natureza empírica proposta para descrever adsorção com possibilidade de formação de mais de uma camada de adsorbato na superfície do adsorvente e também assume interação entre moléculas do adsorbato. Ele pode ser representado conforme Equação (7)

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (7)$$

K_f é a constante da Isoterma de Freundlich ($mg^{1-1/n}\ L^{1/n}\ g^{-1}$), n representa a intensidade de adsorção.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Efeito da dosagem do adsorvente

A variação da quantidade de adsorvente na solução influencia diretamente na remoção do íon, pois está relacionada com a disponibilidade de sítios ativos para a ligação com os íons (TORAB-MOSTAEDI *et al.*, 2011). Os experimentos realizados variando a quantidade de casca de laranja entre 2 e 7 g em 100 mL de água contendo inicialmente 500 mgBa/L, mostraram um aumento na remoção de bário de 58 ± 2 % para 80 ± 3 %, como pode ser observado na Figura 2.

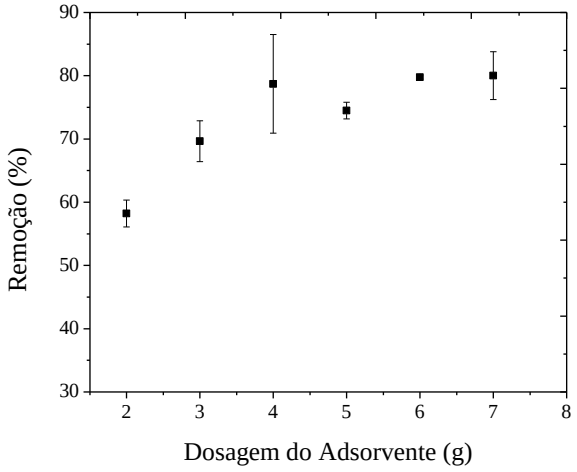


Figura 2. Remoção de Bário com variação de quantidade de adsorvente. Concentração inicial de 500 mgBa/L.

A partir das médias e dos desvios calculados para cada dosagem, o Teste Estatístico de Tukey com 95% de confiança sugeriu que há significância estatística na variação de 2 para 3 g de adsorvente, que apresentaram aumento na remoção percentual de bário de 58 ± 2% para 70 ± 3%, respectivamente. Entretanto, a variação da remoção de bário com o emprego das dosagens acima de 3 g da casca da laranja, não apresentou significância para explicar a variação do percentual de remoção de bário que foi de 70 ± 3% para 80 ± 3%. Assim, para os demais experimentos realizados nesse trabalho foi mantida fixa a dosagem de 3 g de adsorvente em 100 mL de solução.

3.2. Cinética de Adsorção

A transferência de bário da solução para a superfície da casca de laranja apresentou uma cinética muito rápida, atingindo o equilíbrio com 20 minutos de tempo de contato. Entre 0 – 3 minutos ocorreu uma acentuada transferência, e depois, de 3 a 20 minutos, o aumento da adsorção ocorreu gradualmente até atingir o equilíbrio, como pode ser observado na Figura 3.

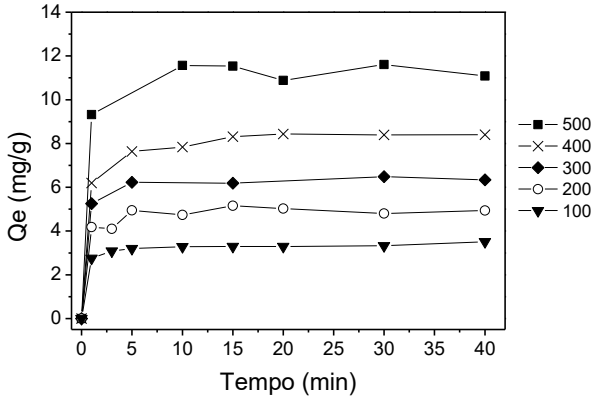


Figura 3. Cinética de adsorção do bário com diferentes concentrações inicias.

Segundo Gonen e Serin (2011), uma adsorção rápida dos poluentes e estabelecimento do equilíbrio durante um período curto representa a eficiência do adsorvente para a sua utilização no tratamento de águas residuais. Em seu trabalho, os autores mostraram que a adsorção de Ni (II) na superfície da casca da laranja atingiu o equilíbrio em apenas 14 minutos de tempo de contato. Lashen *et al.* (2011) também mostraram que a adsorção na casca de laranja de outros íons bivalentes, Cd (II), Cu (II) e Pb (II), apresentam cinética rápida, alcançando o equilíbrio em 30 minutos de tempo de contato.

Os dois modelos matemáticos testados para descrever os dados cinéticos obtidos neste trabalho apresentaram de um bom coeficiente de ajuste (R^2) e baixos valores da Soma Quadrática dos Desvios (S_r^2). Os valores de R^2 apresentados pelo Modelo de Pseudo Segunda Ordem foram maiores na maioria dos casos apresentados. Este modelo sugere que o passo limitante da velocidade do processo pode ser sorção química, que envolve forças de valência através do compartilhamento ou troca de elétrons entre íons da solução e íons presentes no adsorvente, como observado por Feng *et. al.* (2011). Na Tabela 1 podem ser observados os valores calculados das constantes cinéticas de primeira e segunda ordem, k_1 e k_2, respectivamente, e das

capacidades de adsorção (q_e) estimadas pelos modelos para todas as concentrações estudadas, juntamente com o R^2 e o S_r^2.

Tabela 1 - Parâmetros calculados para cinética adsorção de Ba (II) em casca de laranja segundo os Modelos de Pseudo Primeira Ordem e Pseudo Segunda Ordem.

	Modelo de Pseudo Primeira Ordem				Modelo de Pseudo Segunda Ordem			
C_0 (mg/L)	k_1 (min^{-1})	q_e (mg/g)	R^2	S_r^2 $(mg/g)^2$	k_2 ($mg.g^{-1}.min^{-1}$)	q_e mg/g	R^2	S_r^2 $(mg/g)^2$
100	1,8±0,2	3,29±0,04	0,988	0,0963	1,2±0,2	3,38±0,03	0,996	0,0309
200	1,9±0,4	4,8±0,1	0,961	0,698	0,8±0,3	4,96±0,1	0,976	0,439
300	2,1±0,7	5,9±0,2	0,943	1,543	1±1	6,0±0,2	0,943	1,544
400	1,4±0,2	8,2±0,1	0,988	0,581	0,31±0,04	8,42±0,08	0,996	0,169
500	1,7±0,2	11,5±0,2	0,984	1,56	0,5±0,2	11,6±0,3	0,968	3,078

Outros autores como Shan *et al.* (2011) e Lashen *et al.* (2011) também determinaram que o Modelo de Pseudo Segunda Ordem representa bem a cinética de adsorção do íon metálico na superfície de casca de laranja, assumindo que a taxa de adsorção é proporcional ao quadrado de sítios não ocupados (Lashen *et al.*, 2011), assim, a reação de um íon bivalente de metal (M) ligando-se a dois sítios livres monovalentes na superfície (S) pode ser explicada pelas seguintes expressões:

$$[M] + 2[S] \leftrightarrow [M]_2[S]^2 \qquad r = k[M][S]^2$$

3.3. Isoterma de Adsorção

A capacidade de adsorção de bário na superfície da casca da laranja, no equilíbrio, aumentou gradualmente com o aumento da concentração de bário na solução inicial. Os experimentos foram realizados com concentrações iniciais de 100 até 500 mgBa/L, e as capacidades de adsorção foram de 3,3 a 11,3 mgBa/g de adsorvente. Os dados experimentais não apresentaram um patamar de saturação, ou uma capacidade de adsorção máxima dentro do intervalo de concentração estudado. Essa capacidade de adsorção máxima foi estimada pelo Modelo de Isoterma de Langmuir, $q_e = 15 \pm 3$ mg/g. Todavia, o modelo de isoterma de Freundlich apresentou um ajuste mais adequado aos dados experimentais (R = 0,982) e também um valor menor da soma quadrática dos resíduos ($S_r^2 = 1{,}109$ mg^2/g^2). A Figura 4 apresenta os gráficos comparando a curva ajustada aos dados experimentais pelo modelo de Freundlich.

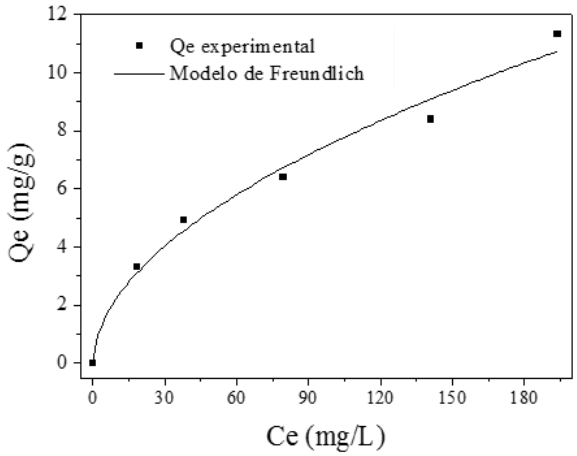


Figura 4. Isoterma de equilíbrio de adsorção de Ba (II) em casca de laranja.

O Modelo de Freundlich sugere uma adsorção reversível em superfície heterogênea com possibilidade de formação de mais de uma camada (Rangabhashiyam *et. al.*, 2014). A constante do modelo calculada foi $k = 0{,}7 \pm 0{,}2$ $mg^{-1-1/n}$ $L^{1/n}$ g^{-1} e a intensidade da adsorção foi $n = 1{,}9 \pm 0{,}2$ mg/L.

O modelo de Isoterma de Langmuir apresentou $R^2 = 0,954$; $Sr^2 = 2,883$ mg^2/g^2 e suas constantes calculadas foram $k = 0,011 \pm 0,004$ L/mg; e $q_e = 15 \pm 3$ mg/g.

Em Anjos *et. al.*, (2014); Chavez *et. al.*, (2010); Sajih *et. al.*, (2014); Ghaemi *et. al.*, 2011; e Torab-Mostaedi *et. al.* (2011), o Modelo de Isoterma de Langmuir representou bem o equilíbrio de adsorção de bário em meio aquoso, entretanto, foram empregados adsorventes que provinham de materiais minerais e argilo-minerais, cuja estrutura é bem diferente das bimassas. Os valores de capacidade máxima de adsorção observados em alguns destes materiais estão apresentados na Tabela 2. Como se observa na Tabela, a casca de laranja apresentou uma boa capacidade de bário comparada aos outros materiais.

Tabela 2 - Capacidades de adsorção de bário por adsorventes argilo-mineirais.

Adsorvente	$Q_{máx}$[1] (mgBa/g)	Referência
Perlita expandida	2,5	Torab-Mostaedi *et al.*, 2011
Dolomita	3,9	Ghaemi *et al.*, 2011
Argila montmorilonita	15,3	Chavez *et. al.*, 2010
Casca de Laranja[2]	**15 ± 3**	**Este estudo**

[1]Capacidade máxima de adsorção.
[2]Estimado pelo modelo de Langmuir.

4. CONCLUSÕES

A casca da laranja apresentou-se como um bom adsorvente para íons de Bário em solução aquosa. O processo apresentou cinética rápida, atingindo o equilíbrio em apenas 20 minutos e foi bem ajustado pelo modelo de Pseudo Segunda Ordem e a Isoterma de equilíbrio do sistema foi representada pelo modelo de Freundlich.

Os resultados apresentados neste estudo podem ser muito significativos para o desenvolvimento tecnológico local, uma vez que, a laranja é um produto bastante disponível no Brasil e tem sua produção voltada para a indústria de suco, tendo a casca da laranja disponível como subproduto.

5. REFERÊNCIAS

ANJOS, V. E., ROHWEDDER, J. R., CADORE, S., ABATE, A., GRASSI, M. T. Montmorillonite and vermiculite as solid phases for the preconcentration of trace elements in natural waters: Adsorption and desorption studies of As, Ba, Cu, Cd, Co, Cr, Mn, Ni, Pb, Sr, V, and Zn. Applied Clay Science 99, p. 289–296, 2014.

CHÁVEZ, M. L., PABLO, L. GARCÍA, T. A. Adsorption of Ba2+ by Ca-exchange clinoptilolite tuff and montmorillonite clay. Journal of Hazardous Materials 175, p. 216–223, 2010.

CITURSBR – Associação Nacional de Produtores de Sucos Citros: A Indústria Brasileira de Suco de Laranja. Disponível em: http://www.citrusbr.com/imgs/biblioteca/CITRUS_APEX_PORTUGUES.pdf. Acessado em 20/01/2015.

Duran, C., Ozdes, D., Gundogdu, A. Senturk, H. B. Kinetics and Isotherm Analysis of Basic Dyes Adsorption onto Almond Shell (Prunus dulcis) as a Low Cost Adsorbent. J. Chem. Eng. Data v. 56, p. 2136–2147, 2011.

FAOSTAT - STATISTICS DIVISION FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS, Disponível em http://faostat.fao.org/site/567/DesktopDefault.aspx?PageID=567#ancor, Acessado em 18/05/2015.

FENG, N., GUOA, X., LIANG, S., ZHUB, Y., LIUB, J. Biosorption of heavy metals from aqueous solutions by chemically modified orange peel. Journal of Hazardous Materials 185, p. 49–54, 2011.

GHAEMI, A., TORAB-MOSTAEDI, M., GHANNADI-MARAGHEH, M., Characterizations of strontium(II) and barium(II) adsorption from aqueous solutions using dolomite powder. *Journal of Hazardous Materials* 190, p. 916–921, 2011.

GÖNEN, F.. SERIN, D. S. Adsorption study on orange peel: Removal of Ni(II) ions from aqueous solution. African Journal of Biotechnology 11(5), p. 1250-1258, 2012.

LASHEEN, M. R., AMMAR, N. S., IBRAHIM H. S. Adsorption/desorption of Cd(II), Cu(II) and Pb(II) using chemically modified orange peel: Equilibrium and kinetic studies. Solid State Sciences 14, p.202 – 210, 2012.

LIANG, S., XUEYI GUO, X., TIAN, Q. Adsorption of Pb2+ and Zn2+ from aqueous solutions by sulfured orange peel. Desalination 275, p.212–216, 2012.

LUCKSTEAD, J., DEVADOSS,S., MITTELHAMMER, R. C. Imperfect Competition between Florida and São Paulo (Brazil) Orange Juice Producers in the U.S. and European Markets. Journal of Agricultural and Resource Economics 40(1), p. 164–178, 2015.

RANGABHASHIYAM,S., ANU, N., GIRI NANDAGOPAL, M. S., SELVARAJU, N. Relevance of isotherm models in biosorption of pollutants by agricultural byproducts. Journal of Environmental Chemical Engineering 2, p.398–414, 2014.

SAJIH, M., BRYAN, N. D., LIVENS, F. R., VAUGHAN, D. J. , DESCOSTES M., PHROMMAVANH, V. , NOS, J., MORRIS, K. Adsorption of radium and barium on goethite and ferrihydrite: A kinetic and surface complexation modelling study. Geochimica et Cosmochimica Acta 146, p. 150–163, 2014.

SHAN, W., FANG,D., ZHAO, Z., SHUANG, Y., NING, L., XING, Z., XIONG, Y. Application of orange peel for adsorption separation of molybdenum(VI) from Re-containing industrial effluent. Biomass and Bioenergy 37, p. 289 – 297, 2012.

SOUZA, J. V. T., MASSOCATTO, C. L., DINIZ, K. M., TARLEY, C. R. T., CAETANO, J., DRAGUNSK, D. C. Adsorção de cromo (III) por resíduos de laranja in natura e quimicamente modificados. Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas, v. 33 (1), p. 03-16, 2012.

TEIXEIRA, V. G., COUTINHO, F. M. B., GOMES, A. S. Principais Métodos de Caracterização da Porosidade de Resinas à Base de Divinilbenzeno. Quimíca Nova, v. 24 (6), p. 808-818, 2001.

TORAB-MOSTAEDI, M., GHAEMI, A., GHASSABZADEH, H., GHANNADI-MARAGHEH, M. Removal of Strontium and Barium from Aqueous Solutions by Adsorption Onto Expanded Perlite. The Canadian Journal of Chemical Engineering 89, p.1247-1254, 2011.

ZHANG, P., BRADY, P. V., ARTHUR, S. E., ZHOU, W., SAWYER,D.,. HESTERBERG, D. A. Adsorption of barium(II) on montmorillonite: an EXAFS study. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 190, p. 239–249, 2001.

UMA ANÁLISE CRÍTICA DA MODELAGEM DA ADSORÇÃO/DIFUSÃO INTRAPARTÍCULA ATRAVÉS DO AJUSTE DA QUANTIDADE ADSORVIDA EM FUNÇÃO DA RAIZ QUADRADA DO TEMPO.

M. Schwaab[1]; E. Steffani[1]; E. Barbosa-Coutinho[2]

1-Depto. de Engenharia Química, Escola de Engenharia – Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
Rua Engenheiro Luiz Englert, s/n – CEP: 90040-040 – Porto Alegre - RS – Brasil
Telefone: (51) 3308-3444 – Email: schwaab@ufrgs.br; esteffan@enq.ufrgs.br
2- Depto. de Físico-Química, Instituto de Química – Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
Av. Bento Gonçalves, 9500 – CEP: 91501-970 – Porto Alegre - RS – Brasil
Telefone: (51) 3308-6304 – Email: elisa.coutinho@ufrgs.br

RESUMO: Neste trabalho é apresentada a dedução teórica da dependência da quantidade adsorvida versus a raiz quadrada do tempo e as hipóteses necessárias para que esta relação seja válida. Isto pode ser feito apenas em condições muito restritivas em que a adsorção ocorre em sólido semi-infinito, hipótese válida somente em tempos muito curtos, quando a concentração na fase líquida permanece praticamente constante. Além disso, esta relação não é válida quando a resistência externa à transferência de massa for significativa ou quando a etapa de adsorção no interior dos poros não está em equilíbrio. Dificilmente estas restrições são alcançadas nas condições geralmente utilizadas em experimentos de adsorção em batelada. Algumas interpretações equivocadas no uso desta relação da quantidade adsorvida com a raiz quadrada do tempo podem levar a conclusões indevidas.

PALAVRAS-CHAVE: cinética de adsorção; difusão intrapartícula; modelagem.

ABSTRACT: In this work, it is presented the theoretical deduction of the dependence of adsorbed quantity versus time square root and the necessary hypotheses for this relation to be valid. Because this can only be applied under very restrictive conditions where the adsorption occur in a semi-infinite solid, hypothesis valid only in very short times, when liquid phase concentration remains practically constant. Besides, this relation is not valid when external mass transfer resistance is significant or when the adsorption step inside the pores are not in equilibrium. Hardly these restrictions are achieved under usual batch adsorption experiment conditions. Some equivocal interpretations using this relation of adsorbed quantity with time square root can lead to improper conclusions.

KEYWORDS: adsorption kinetics; intraparticle diffusion; modeling.

1. INTRODUÇÃO

A adsorção de moléculas de uma solução líquida em um sólido poroso envolve uma série de etapas de transferência de massa. Inicialmente a molécula é transferida do seio do fluido até a superfície externa da partícula, através da camada limite, por meio de transporte convectivo. Em seguida, a molécula é transportada no fluido contido no interior dos poros da partícula, por difusão. No interior dos poros, ocorre a transferência da molécula do fluido para a superfície da partícula, que é a etapa de adsorção propriamente dita. Ainda poderíamos citar a etapa de difusão superficial, que ocorre após a adsorção das moléculas na superfície do sólido.

Em muitos casos, o processo de difusão intrapartícula, isto é no interior dos poros, é muito mais lento que as demais etapas. Assim, é muito comum admitir que a etapa da cinética de adsorção

é muito rápida e o equilíbrio é rapidamente alcançado. Assim, o processo de difusão/adsorção é muitas vezes representado simplesmente pela etapa de difusão intrapartícula, sendo a quantidade adsorvida calculada admitindo-se o equilíbrio entre a concentração no interior do poro e a respectiva concentração na superfície do sólido.

Weber e Moris (1963) em um estudo de adsorção em carvão ativado introduziram a representação da cinética de adsorção em um gráfico da quantidade adsorvida, q_e, em função da raiz quadrada do tempo, sendo as bases matemáticas para esta relação creditadas a Crank (1956). Weber e Moris ainda citam o trabalho de Edeskuty e Amundson (1952), onde aparecem gráficos de q_e versus a raiz quadrada do tempo, mas aparentemente sem ser apresentada nenhuma justificativa matemática para o uso desta relação.

Atualmente o uso deste gráfico é muito comum. Este gráfico pode ser representado pela Equação 1, sendo chamado de "*Weber's pore-diffusion model*" (El-Khaiary e Malash, 2011), onde *k* é o parâmetro de difusão no poro e *c* é uma constante arbitrária.

$$q_e = k\sqrt{t} + c \tag{1}$$

Alguns trabalhos (Koumanova *et al.*, 2003; Allen *et al.*, 2005) definem que este modelo de difusão intrapartícula considera que: (i) a concentração inicial C_0, no tempo zero, é uniforme e igual a zero nos poros da partícula de adsorvente; (ii) a difusão é radial sem variação com a posição angular; (iii) a resistência externa à transferência de massa é significativa somente nos estágios iniciais da difusão.

Também é uma prática comum apresentar o gráfico de q_e em função da raiz quadrada do tempo na forma de uma sequência de segmentos lineares. El-Khaiary e Malash (2011) escrevem que cada um destes segmentos lineares representa a difusão em poros cada vez menores, até que o equilíbrio seja alcançado. Para justificar este argumento, são citadas algumas referências, embora nenhuma destas demonstre matematicamente a prova para esta afirmação.

Já Cheung *et al.* (2007) argumentam que a primeira seção linear deste gráfico deve ser atribuída à difusão das moléculas do seio do fluido até a superfície externa da partícula, ou seja, a etapa de convecção externa à partícula seria a etapa limitante. Já o segundo segmento linear seria relativo à transferência de massa no interior dos poros e a terceira seção linear atribuída ao estágio final de equilíbrio.

Por outro lado, Kannan e Sundaram (2001) atribuem à constante *c* o efeito da transferência externa de massa e que o valor desta constante estaria relacionado à espessura da camada limite; quanto maior este valor maior seria a espessura.

O objetivo deste trabalho é demonstrar de forma clara a origem física e matemática deste modelo simplificado, explicitando as hipóteses que são consideradas para se chegar nesta relação entre a quantidade adsorvida em função da raiz quadrada do tempo. Em seguida, serão apontados diversos erros de interpretação que são cometidos pelo uso deste modelo simplificado.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

O modelo de difusão unidirecional com adsorção em uma partícula, apresentado na Equação 2, consiste em uma equação diferencial parcial, onde C_p é concentração na fase fluida no interior dos poros, q é a concentração da fase sólida, ε é a porosidade da partícula, ρ_S é a densidade do sólido. D é a difusividade da espécie no interior dos poros, z é a direção da difusão e s é uma variável que indica a geometria da partícula, sendo 0 para placa plana infinita, 1 para cilindro infinito e 2 para esfera. Deve ser observado que para as geometrias cilíndricas e esféricas z corresponde ao raio da partícula sólida.

$$\frac{\partial C_p}{\partial t} + (1-\varepsilon)\rho_S \frac{\partial q}{\partial t} = \frac{D}{z^s}\frac{\partial}{\partial z}\left(z^s \frac{\partial C_p}{\partial z} \right) \tag{2}$$

Em problemas onde existe a limitação por difusão intrapartícula pode-se admitir que a etapa de adsorção esteja em equilíbrio. Assim, a derivada de q em relação ao tempo pode ser escrita conforme a Equação 3.

$$\frac{dq}{dt} = \frac{dq}{dC_p}\frac{dC_p}{dt} \tag{3}$$

Admitindo que seja válido o uso da isoterma linear de adsorção, a Equação 2 pode ser reescrita conforme a Equação 4, onde K é a constante da isoterma linear, isto é, a variação da quantidade adsorvida (q) com a concentração intrapartícula (C_p).

$$\frac{\partial C_p}{\partial t} = \frac{D}{1+(1-\varepsilon)\rho_S K}\frac{1}{z^s}\frac{\partial}{\partial z}\left(z^s \frac{\partial C_p}{\partial z}\right) \quad (4)$$

Considerando o caso de adsorção em uma placa plana, s igual a 0, a Equação 4 pode ser reescrita como:

$$\frac{\partial C_p}{\partial t} = D_{ef}\frac{\partial^2 C_p}{\partial z^2} \quad (5)$$

onde, D_{ef} é a difusividade efetiva, definida como:

$$D_{ef} = \frac{D}{1+(1-\varepsilon)\rho_S K} \quad (6)$$

Considerando ainda que entre as duas superfícies da partícula, que é uma placa plana, z varia de zero, no centro da placa, até L, que é metade da espessura. Para a solução da equação diferencial parcial são necessárias duas condições de contorno e uma condição inicial. Considerando que no tempo inicial o sólido está "limpo", isto é, com concentração nula da espécie a ser adsorvida temos a condição inicial definida pela Equação 7.

$$C_p\big|_{t=0} = C_p^0(z) = 0 \quad (7)$$

A condição de contorno no centro da placa consiste na condição de simetria, representada pela Equação 8.

$$\left.\frac{dC_p}{dz}\right|_{z=0} = 0 \quad (8)$$

Como condição de contorno na superfície externa da placa tem-se duas opções: (i) sem e (ii) com resistência à transferência de massa externa à partícula, Equação 9, onde C_B é a concentração no seio do fluido (concentração do banho) e h_m é o coeficiente de transferência de massa por convecção.

$$\begin{aligned} &\text{(i) } C_p\big|_{z=L} = C_B \\ &\text{(ii) } D_{ef}\left.\frac{dC_p}{dz}\right|_{z=L} = h_m\left(C_B - C_p\big|_{z=L}\right) \end{aligned} \quad (9)$$

Para o sistema formado pelas Equações 5, 7, 8 e 9 é possível obter soluções analíticas, que descrevem como a concentração na fase fluida no interior dos poros varia ao longo do tempo t e da distância z.

Para um processo de adsorção em batelada, a variável que é acompanhada é a concentração do banho, a partir da qual infere-se a concentração adsorvida média em todas as partículas. Assim, inicialmente a solução analítica é usada para determinar a concentração média na fase fluida no interior da partícula, conforme as Equações 10 e 11, respectivamente para os casos (i) e (ii) da condição de contorno na superfície externa da placa plana, Equação 9.

$$\frac{C_B - \overline{C_P}}{C_B} = 2\sum_{n=1}^{\infty}\frac{1}{\gamma_n^2}\exp\left(-\gamma_n^2\frac{D_{ef}t}{L^2}\right) \quad (10)$$

$$\frac{C_B - \overline{C_P}}{C_B} = 2\sum_{n=1}^{\infty}\frac{C_{\mathrm{Bi}}}{\gamma_n^2}\exp\left(-\gamma_n^2\frac{D_{ef}t}{L^2}\right) \quad (11)$$

Nas Equações 10 e 11, γ_n são raízes das equações características de cada problema (Cremasco, 2008) e C_{Bi} é uma constante relacionada com o número de Biot mássico, Equação 12. Já o Biot mássico, Bi_m, é definido na Equação 13.

$$C_{\mathrm{Bi}} = \frac{\mathrm{Bi}_m^2}{\gamma_n^2 + \mathrm{Bi}_m^2 + \mathrm{Bi}_m} \quad (12)$$

$$\mathrm{Bi}_m = \frac{h_m L}{D_{ef}} \quad (13)$$

Multiplicando o numerador e o denominador do lado esquerdo das Equações 10 e 11 pela constante K da isoterma linear, obtém-se as equações 14 e 15.

$$\bar{q} = KC_B\left[1-2\sum_{n=1}^{\infty}\frac{1}{\gamma_n^2}\exp\left(-\gamma_n^2\frac{D_{ef}t}{L^2}\right)\right] \quad (14)$$

$$\bar{q} = KC_B\left[1-2\sum_{n=1}^{\infty}\frac{C_{\mathrm{Bi}}}{\gamma_n^2}\exp\left(-\gamma_n^2\frac{D_{ef}t}{L^2}\right)\right] \quad (15)$$

É fácil observar que as equações acima não têm uma forma que se compare à da Equação 1 e, portanto, não justificaria seu uso. Assim, é de fundamental importância conhecer quais são as hipóteses que levam à Equação 1. Apesar disso, é interessante observar que apesar da enorme quantidade de trabalhos que usam a Equação 1, as hipóteses e condições em que esta equação pode ser usada são raramente apresentadas.

Nos trabalhos de Koumanova *et al.* (2003) e Allen *et al.* (2005), é apresentada, de forma incompleta, a origem da Equação 1, isto é, sem apresentar as hipóteses necessárias para sua aplicação.

Inicialmente, é considerada a difusão intrapartícula em um sólido poroso plano semi-infinito, isto é, a direção z varia de 0 na superfície do sólido e continua até o infinito. Este tipo de enfoque é valido em problemas onde os sólidos realmente tem dimensões grandes, como a superfície terrestre, ou onde a difusão é extremamente lenta, de forma que a camada que as moléculas penetram na partícula é muito pequena.

A equação diferencial parcial que deve ser resolvida ainda é a da Equação 5, a condição inicial ainda é a da Equação 7, mas as condições de contorno são diferentes. A condição de contorno, que antes era no centro do sólido, agora é em z tendendo a infinito, Equação 16, onde a concentração é sempre igual à condição inicial, isto é, igual a zero.

$$C_p\big|_{z=\infty} = C_p^0 = 0 \quad (16)$$

Já a condição de contorno na superfície, agora em z igual a 0, as condições (i) sem e (ii) com resistência à transferência externa de massa são apresentadas na Equação (17).

$$\begin{aligned} &\text{(i) } C_p\big|_{z=0} = C_B \\ &\text{(ii) } D_{ef}\left.\frac{dC_p}{dz}\right|_{z=0} = -h_m\left(C_B - C_p\big|_{z=0}\right) \end{aligned} \quad (17)$$

A solução analítica da equação diferencial parcial, Equação 5, em conjunto com a condição inicial, Equação 7 e as condições de contorno, Equações 16 e 17, pode ser obtida usando a transformada de Laplace. As soluções obtidas são apresentadas nas Equações 18 e 19, considerando, respectivamente, cada uma das condições de contorno da Equação 17.

$$\frac{C_P}{C_B} = \mathrm{erfc}\left(\frac{z}{\sqrt{4D_{ef}t}}\right) \quad (18)$$

$$\begin{aligned} \frac{C_P}{C_B} &= \mathrm{erfc}\left(\frac{z}{\sqrt{4D_{ef}t}}\right) - \\ &\exp\left(\frac{h_m z}{D_{ef}} + \frac{h_m^2 t}{D_{ef}}\right)\mathrm{erfc}\left(\sqrt{\frac{h_m^2 t}{D_{ef}}} + \frac{z}{\sqrt{4D_{ef}t}}\right) \end{aligned} \quad (19)$$

Neste caso, não faz sentido o cálculo da concentração média, pois como o sólido tem tamanho infinito, a concentração média é sempre igual à concentração inicial, zero. A alternativa é multiplicar as soluções por $(1-\varepsilon)\rho_S K$, de forma a obter a massa adsorvida por volume de sólido (e não por massa de sólido). Em seguida, integra-se as expressões de q no volume (integra-se ao longo da direção de difusão, z, e multiplica-se pela área externa, S_{ext}) de forma a se calcular a massa total que foi transferida para a superfície sólida no interior dos poros, a qual é dividida pela massa de adsorvente (um valor finito) para conseguir a concentração média que foi adsorvida.

$$\bar{q} = \frac{S_{ext}(1-\varepsilon)\rho_S K C_B}{M_{ads}} \sqrt{\frac{4D_{ef}}{\pi}} \sqrt{t} \qquad (20)$$

$$\bar{q} = \frac{S_{ext}(1-\varepsilon)\rho_S K C_B}{M_{ads}} \left\{ \sqrt{\frac{4D_{ef}}{\pi}} \sqrt{t} + \frac{D_{ef}}{h_m} \left[\exp\left(\frac{h_m^2 t}{D_{ef}}\right) \operatorname{erfc}\left(\sqrt{\frac{h_m^2 t}{D_{ef}}}\right) - 1 \right] \right\} \qquad (21)$$

Nestes casos, aparece a função $t^{1/2}$, principalmente, de forma mais direta para o caso sem resistência externa à transferência de massa, Equação 20. Ou seja, para os problemas onde existe resistência externa à transferência de massa a dependência não é exatamente proporcional a $t^{1/2}$.

Além disso deve ficar claro que apenas nos momentos iniciais da adsorção, em que a maior parte do sólido ainda não contém adsorbato, a partícula se comporta como sólido semi-infinito. Além disso, no desenvolvimento das Equações 20 e 21, foi admitido que a concentração do banho (C_B) é constante ao longo do tempo. Mais uma vez, deve-se considerar somente os momentos iniciais da adsorção, de forma que possa ser considerado que C_B permaneça constante.

Comparando a Equação 20 com a Equação 1, fica claro que a inclusão da constante c é feita de forma totalmente arbitrária. Porém, este artifício poderia ser utilizado para corrigir desvios devido aos efeitos de transferência de massa externa à partícula, onde a real dependência com o tempo é dada pela Equação 21.

3. RESULTADOS

Para facilitar a comparação das Equações 20 e 21, estas são reescritas conforme as Equações 22 e 23, sendo Q, definido na Equação 24, uma variável que está relacionada com a quantidade média adsorvida.

$$Q = \sqrt{\frac{4D_{ef}}{\pi}} \sqrt{t} \qquad (22)$$

$$Q = \sqrt{\frac{4D_{ef}}{\pi}} \sqrt{t} + \frac{D_{ef}}{h_m} \left[\exp\left(\frac{h_m^2 t}{D_{ef}}\right) \operatorname{erfc}\left(\sqrt{\frac{h_m^2 t}{D_{ef}}}\right) - 1 \right] \qquad (23)$$

$$Q = \frac{M_{ads}\bar{q}}{S_{ext}(1-\varepsilon)\rho_S K C_B} \qquad (24)$$

Na comparação das curvas das Equações 22 e 23, Figura 1, com diferentes valores de h_m, mantendo o valor de D_{ef} igual a 10^{-5} m²/s, pode-se observar que conforme o valor de h_m aumenta, os valores de Q obtidos com a Equação 23 se aproximam dos obtidos com a Equação 22. Deve ser observado que quanto maior a limitação imposta pela transferência de massa externa (menores valores de h_m), menores são as quantidades adsorvidas.

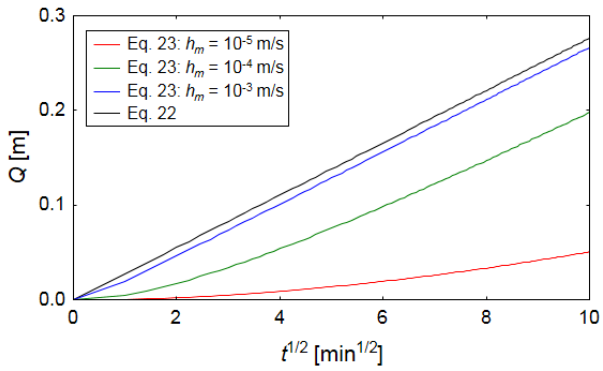


Figura 1. Curvas das Equações 22 e 23, com D_{ef} igual a 10^{-5} m²/s e diferentes valores de h_m.

Também pode ser observado, Figura 1, que os valores de Q calculados pela Equação 22 seguem uma reta, enquanto os valores calculados pela Equação 23 apresentam um certo desvio da linearidade em tempos pequenos. Após um intervalo de tempo que depende do valor de h_m, mesmo os valores obtidos com a Equação 23 seguem a tendência de uma reta. Mas deve ser observado que se os dados desta seção linear da Equação 23 em função de $t^{1/2}$ forem usados no ajuste uma reta de $\bar{q}$ (ou Q, Equação 24) em função de $t^{1/2}$, Equação 1, o coeficiente linear c

será negativo, como ilustrado na Figura 2, usando dados calculados com h_m igual a 10^{-4} m/s. Assim, fica claro que não existe a possibilidade do efeito de transferência de massa externa à partícula levar a valores positivos do coeficiente linear da reta, constante c da Equação 1, apesar de alguns trabalhos atribuírem à presença da camada limite externa o fato de serem obtidos valores positivos para esta constante (Kannan e Sundaram, 2001). Além disso, é muito improvável concluir que a presença de uma resistência à transferência de massa pela camada limite externa levaria a uma maior quantidade adsorvida, já que seu efeito é justamente o contrário.

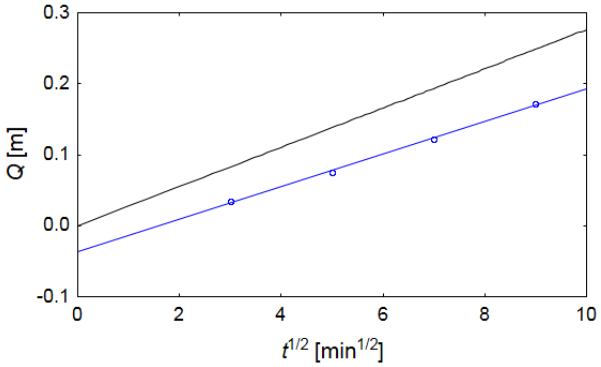


Figura 2. Curva da Equação 22 (preto) e ajuste linear a dados da Equação 23 (azul), com D_{ef} igual a 10^{-5} m^2/s e h_m igual a 10^{-4} m/s.

Por outro lado, alguns autores argumentam que os dados de um gráfico da quantidade adsorvida versus a raiz quadrada do tempo podem ser divididos em segmentos de reta, cada um correspondendo a uma etapa de transferência de massa que ocorre no interior dos poros (Cheung *et al.*, 2007; El-Khaiary e Malash, 2011). Entretanto, não existe nenhuma fundamentação teórica para isso. A dependência linear de q com $t^{1/2}$ somente é válida para os primeiros instantes da adsorção, onde o sólido ainda pode ser considerado como semi-infinito (no centro do sólido a concentração ainda é nula) e a concentração do banho ainda não diminuiu significativamente. Assim, não tem sentido a análise deste gráfico em tempos elevados.

Como discutido na introdução, Cheung *et al.* (2007) argumentam que a primeira seção linear deste gráfico deve ser atribuída à difusão das moléculas do seio do fluido até a superfície externa da partícula. Mas, observando as Figuras 1 e 2, se o efeito de transferência de massa externa à partícula realmente exerce resistência à transferência de massa, a reta deveria interceptar o eixo vertical em algum valor negativo (ou então apresentar um aumento na inclinação).

Para avaliar melhor esta questão, um modelo de um processo de adsorção em batelada foi usado para gerar dados "experimentais" simulados. Este modelo é definido pelas Equações 5, 7, 8 e 9, em conjunto com a equação de balanço da fase fluida. Foi considerado que não existe limitação por transferência externa à partícula, que no interior dos poros a adsorção está em equilíbrio, a massa de adsorvente é 0,01 g, o volume de líquido é 0,5 L, a difusividade D_{ef} é igual a 10^{-5} m^2/s, a espessura da partícula plana é 0,01 m. Na Figura 3 são apresentados os dados deste exemplo e os ajustes de retas em três regiões.

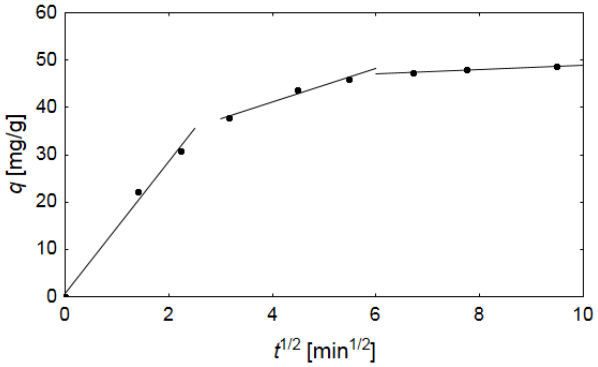


Figura 3. Dados "experimentais" da quantidade adsorvida versus $t^{1/2}$ e ajustes de retas para cada região do gráfico.

Apesar de alguns autores que concluem que cada reta corresponde a uma etapa distinta da adsorção ou da transferência de massa, os dados foram obtidos considerando-se um mesmo valor de difusividade intrapartícula, sem efeito externo de transferência de massa e adsorção em equilíbrio no interior dos poros. Ou seja, o único mecanismo de transferência de massa presente (ou seja, aquele que controla a velocidade do processo) é a transferência de massa interna. Além disso, em nenhum momento foi considerado tamanhos de poros diferentes, já que a difusividade foi mantida constante.

Para mostrar de forma clara o quão arbitrário pode ser este tipo de análise por segmentos de reta, na Figura 4 são apresentados os mesmos dados da Figura 3, mas agora em função de t.

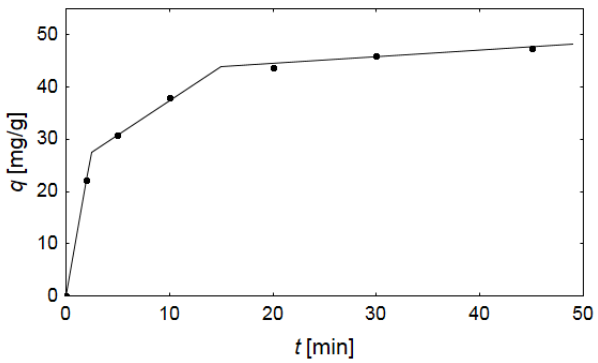


Figura 4. Dados "experimentais" da quantidade adsorvida versus t e ajustes de retas para cada região do gráfico.

Mais uma vez é possível identificar 3 segmentos de reta. Com um pouco de criatividade seria possível atribuir alguma interpretação física para cada segmento.

Deve ficar claro que esta identificação de segmentos de retas pode ser muito arbitrária e, no caso da Figura 3 onde são apresentados os dados de *q* versus a raiz quadrada do tempo, esta relação funcional somente é válida sob hipóteses muito restritivas, as quais dificilmente podem ser alcançadas nas condições em que os experimentos de adsorção em batelada geralmente são realizados.

4. CONCLUSÕES

Neste trabalho foi apresentada a dedução teórica da dependência da quantidade adsorvida versus a raiz quadrada do tempo. Todas as hipóteses necessárias para que esta relação seja válida foram apresentadas: (i) adsorção em sólido semi-infinito, ou seja, válida somente nos tempos iniciais quando a concentração no centro da partícula ainda é nula; (ii) concentração no banho é constante, reforçando a validade somente para os tempos iniciais; (iii) sem resistência externa à transferência de massa; (iv) difusão unidirecional; (v) etapa de adsorção no interior dos poros em equilíbrio.

Com relação à hipótese (iii), quando existe a limitação por transferência de massa externa à partícula, a dependência linear e *q* versus $t^{1/2}$ não é válida para os tempos iniciais, mas é válida para tempos mais elevados. Entretanto, para tempos longos, as hipóteses (i) e (ii) deixam de ser válidas.

Consequentemente, foi mostrado de forma clara o quão restritivo pode ser o uso do gráfico de *q* versus $t^{1/2}$, já que as hipóteses que devem ser satisfeitas para validar esta relação dificilmente são obtidas nas condições geralmente utilizadas em experimento de adsorção em batelada.

Além disso, foi mostrado de forma clara que a análise dos gráficos de *q* versus $t^{1/2}$ por segmentos de retas não tem sentido. Este tipo de dependência só é válido para os tempos iniciais do experimento. Em tempos elevados esta dependência matemática não tem nenhum suporte teórico. Foi demonstrado também que mesmo em um processo onde somente existe o efeito de transferência de massa interna à partícula é possível definir alguns segmentos de reta de forma totalmente arbitrária.

Por fim, nos dias atuais, tendo em vista a disponibilidade de computadores de alta capacidade de cálculo, a solução da equação diferencial parcial que descreve de forma precisa o processo de difusão/adsorção em partículas pode ser realizada com relativa facilidade, sem a necessidade de soluções cuja validade é extremamente restrita.

5. REFERÊNCIAS

ALLEN, S.J.; GAN, Q.; MATTHEWS, R.; JOHNSON, P.A. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 44, p. 1942-1949, 2005.

CHEUNG, W.H.; SZETO, Y.S.; MCKAY, G. *Bioresource Technol.*, v. 98, p. 2897-2904, 2007.

CRANK, M.A. *The Mathematics of Diffusion*. New York: Oxford University Press, 1956.

CREMASCO, M.A. *Fundamentos de Transferência de Massa*. 2ª Edição. Campinas: Editora da Unicamp, 2008.

EDESKUTY, F.J.; AMUNDSON, N.R. *Ind. and Eng. Chemistry.*, v. 44, p. 1698-1703, 1952.

EL-KHAIARY, M.I.; MALASH, G.F. *Hydrometallurgy*, v. 105, p. 314-320, 2011.

KANNAN, N; SUNDARAM. M. M. *Dyes Pigm.* v. 51, p. 25-40, 2001.

KOUMANOVA, B.; PEEVA, P.; ALLEN, S.J. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, v. 78, p. 582-587, 2003.

WEBER, W.J.; MORRIS, J.C. *J. of the Sanitary Division of the Am. Soc. of Civil Eng.*, v. 2, p. 31-59, 1963.

SEPARAÇÃO POR ADSORÇÃO DA MISTURA N_2/CO_2 EM UMA UNIDADE DE BANCADA DE PSA: EXPERIMENTO E SIMULAÇÃO

R.M. Siqueira; G.R. Freitas; M.N. Lopes; H.R. Peixoto; A.E.B. Torres, M. Bastos-Neto; D.C.S. Azevedo

Grupo de Pesquisa em Separação por Adsorção (GPSA)
Departamento de Engenharia Química - Universidade Federal do Ceará
Av. Humberto Monte, S/N – CEP: 60455-760 – Fortaleza – CE – Brasil
Telefone: +55 85 3366-9240 – Email: diana@gpsa.ufc.br

RESUMO: Buscando a mitigação das emissões de gases responsáveis pelo aquecimento global, a adsorção vem ganhando destaque como uma operação promissora para captura do dióxido de carbono. O presente trabalho analisa uma unidade de bancada de *Pressure Swing Adsorption* (PSA) composta de duas colunas empacotadas com carbono ativado WV 1050. Foram levantadas curvas de breakthrough de dióxido de carbono e nitrogênio em condições representativas do cenário de pós combustão (85/15 %v/v). Foi desenvolvido um modelo fenomenológico que inclui balanços combinados de momentum, calor e massa. O modelo conseguiu prever com razoável precisão as curvas de breakthrough e perfis de temperatura. Os rendimentos de um ensaio de PSA com a mistura (em base molar) foram de 98,5% de pureza de N_2 e produtividade de 15,9 $mol.h^{-1}.kg_{ads}^{-1}$. A combinação de uma ferramenta precisa de simulação e uma unidade PSA de bancada serão extremamente úteis em estudos futuros de otimização técnico-econômica.

PALAVRAS-CHAVE: emissões; adsorção; PSA.

ABSTRACT: In order to mitigate greenhouse gas emissions which cause global warming, adsorption has been gaining attention as a promising operation to capture carbon dioxide. This paper analyzes a Pressure Swing Adsorption bench-scale unit (PSA) that contains two columns packed with activated carbon WV 1050. Carbon dioxide and nitrogen breakthrough curves were obtained under typical conditions of post combustion capture. A phenomenological model was applied including combined momentum, mas and heat balances. The model predicted reasonably the breakthrough curves and temperature profiles. The performance of a PSA test with the mixture 85% of CO_2 and 15% of N_2 (on a molar basis) were a productivity 15.9 $mol.h^{-1}.kg_{ads}^{-1}$ and 98.5% N_2 purity. The combination of this simulation tool with and experimental PSA facility will be extremely helpful in future studies aiming at technical and economic optimization.

KEYWORDS: emissions; adsorption; PSA.

1. INTRODUÇÃO

O crescimento da demanda mundial de energia tem acarretado no aumento dos impactos ambientais causados pelas emissões de gases de efeito estufa (GEE), visto que a matriz energética mundial está fortemente concentrada em processos de combustão. O dióxido de carbono (CO_2) é um dos principais componentes de tais emissões devido à queima de combustíveis fósseis das

usinas de geração de energia. Com isso, a captura de CO_2 dos gases emitidos no processo industrial tem sido uma das estratégias propostas para solucionar esse problema. (Berghout *et al*., 2013)

Há várias tecnologias de captura de CO_2 de misturas gasosas que competem entre si, tais como, absorção, adsorção, destilação criogênica, separação por membranas, entre outros (Mondal *et al*., 2012; Leung *et al*., 2014). Comercialmente, a absorção é a técnica mais utilizada e tecnologicamente madura para o processo de separação de gases ácidos, como o CO_2. Gases de exaustão contêm entre 5 a 15% vol. de CO_2, estimando-se que o custo adicional de energia, para operar a planta com tecnologias de captura incorporadas, possa chegar a 30% (Sreenivasulu *et al*., 2015).

A adsorção consiste na concentração de um ou mais componentes de um determinado fluido, chamado de adsorbato, seja ele líquido ou gasoso, sobre a superfície de um adsorvente, geralmente um sólido poroso. Por tratar-se de um fenômeno de superfície, os sólidos devem preferencialmente ter uma alta área de superfície por unidade de massa. PSA (do inglês, *Pressure Swing Adsorption*) é um método cíclico de separação por adsorção que se utiliza da alternância de pressão alta para o favorecimento da adsorção e baixa para o favorecimento da regeneração. Na prática industrial é uma das mais significantes tecnologias para o processo de separação de CO_2 e obtenção de hidrogênio. (Niesner *et al*., 2013). A capacidade de adsorção do sólido geralmente é diretamente proporcional à pressão, para uma determinada temperatura, até uma quantidade máxima em que a quantidade adsorvida permanece constante independentemente do aumento de pressão. Devido à natureza exotérmica da adsorção, essa capacidade decresce com o aumento da temperatura e cresce com o decréscimo de temperatura (Hedin *et al*., 2013).

Processos de adsorção para a separação de misturas de gases (O_2 do ar, CO_2 de H_2, etc.), em pequena e média escala, têm sido atrativos por apresentarem baixo custo de instalação e de produção quando comparados aos outros processos citados, além de a regeneração poder ser uma etapa facilmente realizada se a escolha do adsorvente for apropriada para tal (Wang *et al*., 2013).

Um dos princípios mais simples de operação de uma planta de PSA é o ciclo Skarstrom (Ruthven, 1984), que consiste de quatro etapas: i) Pressurização, em que o fluxo de gás entra na coluna (fechada na extremidade oposta) até atingir a pressão desejada; ii) Alimentação em alta pressão, com a passagem de fluxo de gás e produção do componente menos adsorvido (rafinado) em alta pureza ; iii) Despressurização, etapa em que uma das extremidades é fechada e a coluna é despressurizada pela outra extremidade de maneira co ou contracorrente (em relação à alimentação) até a pressão mínima ser atingida (neste momento é produzido o componente mais fortemente adsorvido); iv) Purga, etapa para completar a regeneração do adsorvente e que, geralmente, utiliza parte do fluxo do rafinado obtido na etapa de alimentação (Riboldi *et al*., 2014).

A escolha do adsorvente é crucial para o funcionamento eficaz de uma unidade PSA. As propriedades dos adsorventes são uns dos aspectos mais relevantes para o desempenho da unidade para uma determinada configuração de ciclo (Maring e Webley, 2013). A maioria dos adsorventes têm superfícies que interagem mais fortemente com o CO_2 do que com o N_2. Estes materiais são normalmente denominados como adsorventes de equilíbrio, por exemplo, carbono ativado, zeólitas e estruturas metal-orgânicas (MOFs). Outros adsorventes apresentam pouca diferença em relação à capacidade de adsorção em equilíbrio dos componentes da mistura, mas as taxas de difusão nos microporos são distintas, levando a uma separação de caráter cinético. Alguns estudos demonstraram que "adsorventes cinéticos" podem resultar em melhor desempenho numa unidade de PSA comparando com "adsorventes à base de equilíbrio" devido à forte não linearidade ("irreversibilidade") das isotermas destes últimos (Grande e Rodrigues, 2007).

O presente trabalho tem por objetivo apresentar resultados preliminares de uma planta PSA de bancada, através da comparação de resultados experimentais com os obtidos na simulação do processo de separação do CO_2 da mistura de gás de pós-combustão (N_2 e CO_2) em temperatura ambiente utilizando um carbono ativado como adsorvente.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Adsorvente e adsorbato

O carbono ativado WV 1050 (*MeadWestvaco*, EUA) foi escolhido para este trabalho por apresentar baixo custo, disponibilidade comercial e boa seletividade para CO_2 em relação ao N_2. As propriedades texturais do adsorvente foram obtidas a partir da isoterma de adsorção/dessorção de nitrogênio a 77 K com auxílio do Autosorb-1 (*Quantachrome*, EUA). A área superficial foi determinada usando a equação de Brunauer – Emmett – Teller (BET), o volume de microporo e o diâmetro médio de poros foram calculados usando a equação de Dubinin-Radushkevich (Rouquerol, 2014). O volume total de poros foi estimado a partir do volume total adsorvido a pressão relativa de, aproximadamente, 1.

Os gases nitrogênio, hélio e dióxido de carbono usados nos experimentos foram fornecidos pela *White Martins Praxair Inc*. (Brasil).

2.2. Aparato experimental

A unidade de bancada de PSA consiste de duas colunas de leito fixo. As colunas dispõem de uma camisa, que permite mantê-las em banho termostático com água destilada, uma manta com resistência elétrica para aquecê-las e uma bomba de vácuo para auxiliar durante o processo de regeneração do adsorvente antes de cada experimento. Cada um dos leitos possui 54,1 cm de comprimento e diâmetro interno de 2,86 cm. A unidade ainda dispõe de cinco termopares situados em posições axiais equidistantes ao longo de cada coluna. A unidade também possui todo um sistema de válvulas e controle de vazão automatizado acionado por um software em que é permitido configurar todas as etapas do ciclo de operação da planta. A pressão configurada para as etapas de pressurização e alimentação pode ser controlada automaticamente por um regulador de contra-pressão (*Back Pressure Controller*) situado à jusante das colunas. A saída de gases na base dos leitos da unidade está conectada a um cromatógrafo *Gow-Mac Gas Analysis* para determinar a composição do produto. O cromatógrafo permite a captura de amostras desse produto a qualquer instante do processo, em 16 loops de volumes idênticos, a serem posteriormente injetadas no detector (*Thermal Conductivity Detector*), de modo a permitir os cálculos de concentração.

2.3. Isoterma de equilíbrio de adsorção

As isotermas de equilíbrio, para componentes N_2 e CO_2 puros e para mistura binária (N_2-CO_2 85-15% v/v) foram realizados na balança de suspensão magnética Rubotherm (*Bochum*, Alemanha). A metodologia dos ensaios encontra-se descrita em Bastos-Neto (2005). Para os componentes puros foram plotadas três isotermas a 298, 323 e 348 K em um intervalo de pressão entre 0,4 e 4 bar. Os parâmetros do modelo de Langmuir (Equação 01), utilizado para calcular a quantidade adsorvida com relação à pressão, foram ajustados de modo que os resultados coincidissem com a curva dos resultados experimentais.

$$q_i^* = \frac{q_{m_i} b_i P_i}{1 + (b_i P_i)} \qquad (01)$$

O equilíbrio de adsorção multicomponente é descrito pelo modelo de Langmuir Estendido (LE) (Equação 02), onde q_i^* é a quantidade adsorvida em equilíbrio do componente i (mmol g^{-1}), q_{m_i} é o parâmetro relacionado à quantidade máxima adsorvida do componente i (mmol g^{-1}), P_i e b_i (bar^{-1}) são a pressão parcial e o parâmetro de interação entre o adsorvente e o componente i, respectivamente.

Na mesma balança, foi determinada a isoterma da mistura N_2-CO_2 (85/15 %) a 298 K. Para a validação do modelo foram utilizados os parâmetros de ajuste da isoterma monocomponente (Yang, 1997).

$$q_i^* = \frac{q_{m_i} b_i P_i}{1 + \sum(b_i P_i)} \qquad (02)$$

2.4. Dinâmica de adsorção em leito fixo

A Figura 1 ilustra as quatro etapas realizadas no experimento durante um ciclo.. A etapa escolhida a ser estudada para a validação do modelo foi a de alimentação.

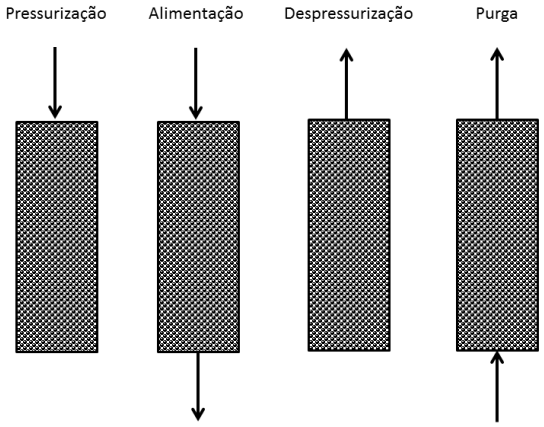


Figura 1. Ciclo de PSA com 4 etapas

Foi realizado um ensaio para a obtenção da curva de breakthrough da mistura N_2/CO_2 diluída em He. Antes da realização do ensaio, o adsorvente foi tratado aplicando vácuo na coluna, até uma pressão de, aproximadamente, $2{,}3 \times 10^{-5}$ bar e aquecendo-o, a uma temperatura de 423,15 K durante 12 horas. Na alimentação, a razão molar de N_2 e de CO_2 manteve-se em 85:15 para representar o cenário de pós-combustão. Porém, a vazão volumétrica foi diluída, sendo o total de 4,24 L/min e composição molar de 12%-CO_2, 64%-N_2 e 24%-He. Na condição inicial, a coluna encontrava-se totalmente preenchida com He a 6 bar e 298 K. O ensaio foi realizado nas mesmas condições de pressão e temperatura.

Para o ensaio de separação de N_2 e CO_2 utilizando a tecnologia PSA, com 30 ciclos, as quatro etapas de cada ciclo (Skarstrom) foram realizadas com os seguintes tempos de operação: i) Pressurização, 50 s; ii) Alimentação, 60 s; iii) Despressurização, 50 s; iv) Purga, 60 s. Neste ensaio a vazão de alimentação e pressurização da mistura foi de 3,32 L/min com composição de 85% N_2 e 15% CO_2. A vazão de purga, com N_2 puro, foi de 0,15 L/min. As condições de pressão e temperatura foram mantidas as mesmas do ensaio da curva de breakthrough da mistura: 6 bar e 298 K. As equações 03 e 04 foram usadas para determinar os valores da pureza e produtividade do N_2 de acordo com Ferreira *et al*. (2014).

$$Pureza = \frac{\int_0^{t_a} \dot{n}_{N_2} dt}{\int_0^{t_a} \dot{n}_{N_2} dt + \int_0^{t_a} \dot{n}_{CO_2} dt} \qquad (03)$$

$$Prod. = \frac{\int_0^{t_a} \dot{n}_{N_2} dt - \int_0^{t_{pu}} \dot{n}_{N_2} dt}{t_{ciclo} m_{ads}} \qquad (04)$$

Em que $\dot{n}$ significa a vazão molar (mol/s). Os termos t_a e t_{pu} indicam o tempo de adsorção e purga em segundos, respectivamente, e m_{ads} representa a massa de adsorvente em kg.

2.5. Modelo matemático da adsorção em leito fixo

Durante as quatro etapas do processo de separação ocorrem várias modificações de temperatura e pressão no interior das colunas. Algumas considerações são admitidas para facilitar a solução do modelo matemático:

1. Os gases têm comportamento considerado ideal;
2. Resistência à transferência de massa ocorre apenas nos microporos e é descrita por uma aproximação LDF;
3. Não há transferência de massa, de calor ou gradiente de velocidade na direção radial;
4. Equação de Ergun para determinar a perda de pressão no leito;
5. Porosidade constante ao longo do leito.

Alguns valores de parâmetros das equações, o balanço de massa, de energia e momentum, como também as condições de contorno e iniciais da simulação da curva de breakthrough foram estabelecidas de acordo com Wakao *et al*. (1978), Do (1998), Lopes *et al.* (2009) e Rios *et al.* (2014). Na modelagem dos ciclos da PSA até atingir o estado estacionário cíclico, foram utilizadas as condições iniciais e de contorno descritas em Ribeiro *et al*. (2008). A solução das equações diferenciais e a simulação do processo foram calculadas através do software gProms (Process System Enterprise, Reino Unido).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Características do adsorvente

Os valores da análise textural do adsorvente WV 1050 estão apresentados na Tabela 1. Confirmam tratar-se de um adsorvente altamente microporoso e com potencial para a adsorção física de gases.

Tabela 1. Características do adsorvente

Área Superficial específica ($m^2\ g^{-1}$)	1674
Volume específico total de poros ($cm^3\ g^{-1}$)	1,10
Volume específico de microporos ($cm^3\ g^{-1}$)	0,586

3.2. Isotermas de Adsorção

Valores obtidos a partir do experimento para determinar a isoterma de cada componente puro (N_2 e CO_2) a 298, 323 e 348 K, são apresentados nas Figuras 2 e 3, seguidos pelas curvas de isoterma do modelo Langmuir com os parâmetros de ajuste. Foi realizado outro levantamento de dados para plotar a curva de isoterma de equilíbrio multicomponete (N_2-CO_2) a 298 K.

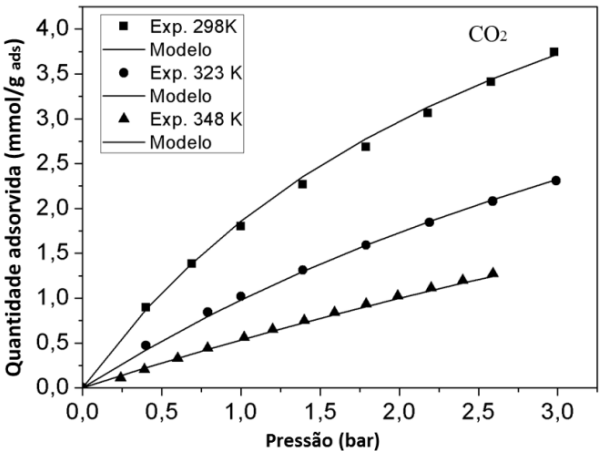


Figura 2. Isotermas de CO_2 a 298, 323 e 348 K em WV 1050. Dados experimentais e ajuste pelo modelo de Langmuir

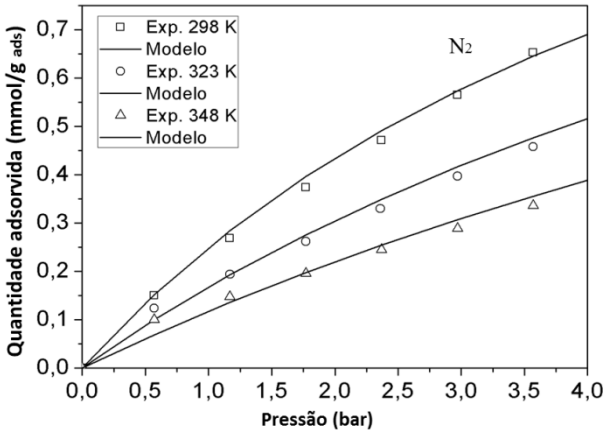


Figura 3. . Isotermas de N_2 a 298, 323 e 348 K em WV 1050. Dados experimentais e ajuste pela equação de Langmuir.

A Figura 4 mostra os pontos obtidos, experimentalmente, da quantidade total adsorvida da mistura binária (mmol por gramas de adsorvente) variando a pressão da mistura. Observa-se que os dados obtidos a partir do modelo LE preveem bem os resultados experimentais usando os parâmetros do modelo Langmuir regredidos das isotermas monocomponentes (ver Tabela 2).

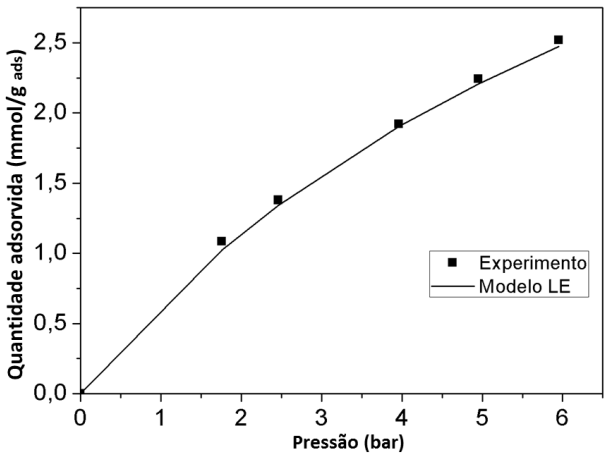


Figura 4. Isoterma multicomponente (N_2-CO_2 85-15%) a 298K em WV 1050. Dados experimentais e do modelo de LE.

Tabela 2. Parâmetros do modelo de Langmuir

Componente	q_m (mmol g^{-1})	b (bar $^{-1}$)	ΔH (J mol^{-1})
N_2	2,93	0,081	14241
CO_2	7,85	0,33	25149

3.3. Validação do modelo de processo

A Figura 5 mostra o comportamento da curva de breakthrough para a mistura N_2 e CO_2 (85/15 % v/v) diluída em He. Os pontos no gráfico indicam os valores experimentais de concentração relativa à alimentação em função do tempo, obtidos através de análise cromatográfica da concentração dos gases na saída da coluna. As linhas representam os dados da simulação, utilizando os parâmetros do modelo de LE e demais parâmetros estimados por correlações da literatura. Pode-se notar que a curva simulada de N_2 está ligeiramente desviada dos dados experimentais a partir do tempo de ruptura e quando a concentração relativa C/C0 > 1. No entanto, o resultado simulado é compatível com o experimental, uma vez que, a diferença entre as áreas varridas pelas curvas do modelo e experimental até o instante em que C/C0 = 1, pode ser compensada pela diferença entre as áreas varridas pelas mesmas a partir do instante que essa concentração é superior a um. A curva simulada para CO_2 também apresenta uma boa concordância dos valores experimentais.

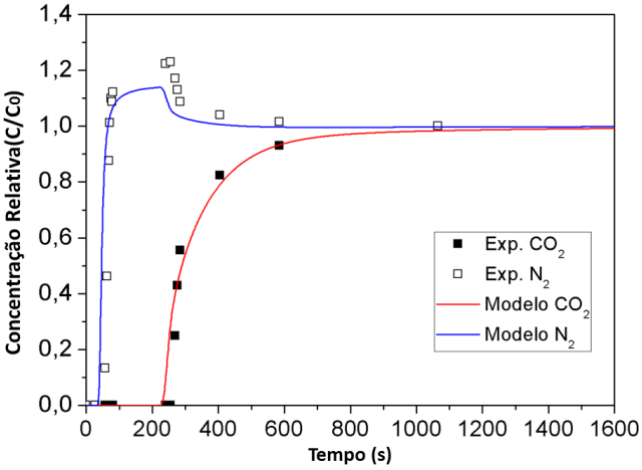


Figura 5. Curvas de breakthrough de N_2-CO_2 em He (64% N_2, 24% He, 12% CO_2)

A Figura 6 apresenta a comparação dos resultados obtidos entre o perfil de temperatura experimental (linhas vermelhas) e o perfil de temperatura previsto pelo modelo (linhas pretas) em função do tempo. Os cinco perfis no gráfico são gerados pelos cinco termopares distribuídos equidistantes ao longo da coluna. A partir do segundo termopar, observam-se dois picos de temperatura, que vão se tornando mais separados na direção do escoamento, o que indica a separação entre o nitrogênio e o CO_2 devido a uma maior retenção do segundo. Os picos mais baixos, obtidos em tempos menores, correspondem à frente de adsorção do N_2, enquanto os picos mais altos correspondem à frente de adsorção do CO_2. Observa-se que os picos de temperatura simulados subestimam os valores experimentais para o caso do CO_2 e os superestimam para o caso do N_2, o que sugere que os calores de adsorção devem ser determinados com mais precisão e, provavelmente, incorporados ao modelo como função da quantidade adsorvida de cada gás. Porém, os tempos indicados pela simulação em que as temperaturas começam a subir, indicando a adsorção dos gases, coincidem com o experimental.

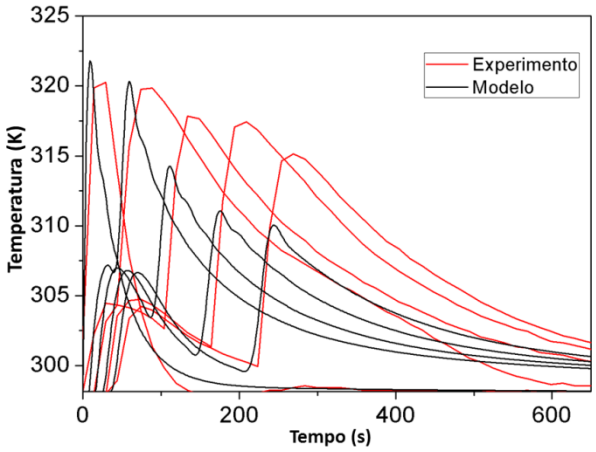


Figura 6. Perfil de temperatura do ensaio da curva de breakthrough da mistura (N_2-CO_2) diluída em He

A Figura 7 mostra a variação da pureza de N_2 ao longo do tempo na saída da coluna para um ensaio em PSA. Pode-se notar que no tempo de aproximadamente, 3000 segundos (ciclo 14), o CO_2 começa a deixar a coluna, diminuindo a pureza do rafinado, que chega a 98,5%. Valores da pureza e o tempo de ruptura do CO_2 do modelo, para o ensaio de PSA, também se aproximam do experimental, embora o modelo subestime este critério de desempenho.

O valor da produtividade de N_2 calculada a partir dos dados da simulação aproximou-se bem do resultado experimental e foi de 15,9 mol/h de N_2 por kg de adsorvente.

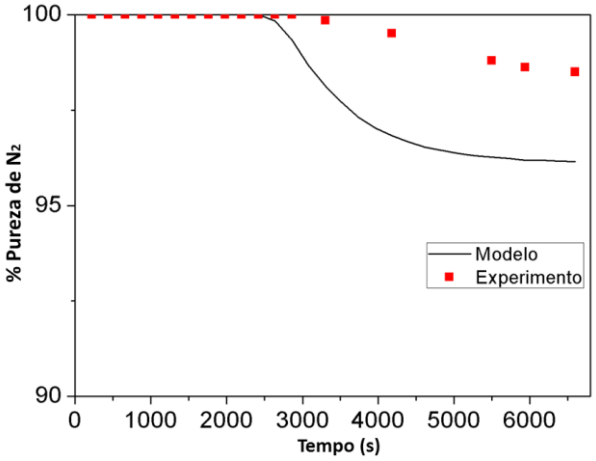


Figura 7. Pureza de N_2 na separação da mistura de N_2-CO_2 usando PSA

4. CONCLUSÃO

Resultados experimentais mostraram que em uma unidade de PSA, operando com carbono ativado a 298 K e pressão 6 bar, conseguiu-se validar – com razoável precisão – um modelo de processo para prever critérios de desempenho da separação CO_2/N_2. Os resultados das curvas de ruptura obtidos por simulação são muito próximos dos valores experimentais. Porém, no ensaio com a mistura CO_2-N_2, houve uma pequena diferença na quantidade adsorvida de N_2. Esta evidência experimental, juntamente com perfis de temperatura subestimados para o CO_2 e superestimados para o N_2, sugerem que o modelo deve ser aperfeiçoado descrevendo com melhor detalhe os calores de adsorção como função da quantidade adsorvida, o que será objeto de estudos futuros. Espera-se assim melhorar sua capacidade de previsão do desempenho de uma unidade PSA em uma maior variedade de condições de operação e com diferentes adsorventes.

5. AGRADECIMENTOS

Este trabalho foi apoiado pela Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, Brasil, e pela PETROBRAS, por meio da Cláusula de Investimentos em Pesquisa, Desenvolvimento e Inovação, constante dos contratos para Exploração, Desenvolvimento e Produção de Petróleo e Gás Natural. Os autores também agradecem ao CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico) e à CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Ensino Superior) pelo apoio financeiro.

6. REFERÊNCIAS

BASTOS-NETO, M. “Estudos de ciclos de carga e descarga de reservatórios para armazenamento de gás natural adsorvido”. Dissertação de Mestrado – Universidade Federal do Ceará (2005).

BERGHOUT, N.; VAN DEN BROEK, M.; FAAIJ, A. Int. J. *Greenhouse Gas Control*, 17 (2013) p. 259-279.

DO, D. D. *Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics*. Series on Chemical Engineering, v. 2, Imperial College Press, London, 1998.

FERREIRA, A.F.P.; RIBEIRO, A.M.; KULAÇ, S.; RODRIGUES, A.E. *Chem. Eng. Sci.*, v. 124, p.79 – 95, 2015

GRANDE, C.A., RODRIGUES, A.E. *Ind. Eng. Chem. Res*, v. 46, p. 7844 – 7848, 2007.

HEDIN, N.; ANDERSSON, L.; BERGSTRÖM, L.; YAN, J. *Applied Energy*, v. 104, p. 418-433, 2013.

LEUNG, D.Y.C.; CARAMANNA, G.; MAROTO-VALER, M.M. *Ren. Sust. Energy Review*, v. 39, p. 426-443, 2014.

LOPES, F. V. S.; GRANDE, C. A.; RIBEIRO, A. M.; LOUREIRO, J. M.; EVAGGELOS, O.; IKOLAKIS, V.; RODRIGUES, A. E. *Sep. Sci. Technol*., v. 44, p. 1045-1073, 2009.

MARING, B.J., WEBLEY, P.A. Int. J. *Greenhouse Gas Control*, v. 15, p. 16-31, 2013.

MONDAL, M.K.; BALSORA, H.K.; VARSHNEY, P. *Energy*, 46 (2012) p. 431-441.

RIBEIRO, A. M.; GRANDE, C. A.; LOPES, F. V. S.; LOUREIRO, J. M.; RODRÍGUES, A. E. *Chem. Eng. Sci*., v. 63, p. 5258-5273, 2008.

RIBOLDI, L.; BOLLAND, O.; NGOY, J.M.; WAGNER, N. *Energy Procedia*, v.63, p. 2289-2304, 2014.

RIOS, R.B.; CORREIRA, L.S.; BASTOS-NETO, M. TORRES, A.E.B.; HATIMONDI, S.A.; RIBEIRO, A.M.; RODRIGUES, A.E.; CAVALCANTE JR., C.L.; AZEVEDO, D.C.S. *Adsorption*, v. 20, p. – 945-957,2014.

ROUQUEROL, F., ROUQUEROL, J., SING, K.S.W., LLEWELLYN, P., MAURIN, G. *Adsorption by powders & porous solids - principles, methodology and applications*, 2nd ed. Academic Press, London (2014).

RUTHVEN, D.M. *Principal of adsorption and adsorption processes*. John Wiley & Sons, New York (1984).

SREENIVASULU, B.; GAYATRI, D.V.; SREEDHAR, I.; RAGHAVAN, K.V. *Ren. Sust. Energy Review*, v. 41, p. 1324 – 1350, 2015.

WAKAO, N.; FUNAZKRI, T.*; Chem. Eng. Sci*., v. 33, p. 1375-1384, 1978

YANG, R.T. Gas *Separation by Adsorption Process*. Imperial College Press, London (1997).

NIESNER, J.; JECHA, D.; STEHLIK, P. *Chem. Eng. Trans*., 35, P. 517-522, 2013

WANG, L.; YANG, Y.; SHEN, W.; KONG, X.; LI, P.; YU, J.; RODRIGUES, A.E. *Chem. Eng. Sci*., v. 101, p. 615-619, 2013.

AVALIAÇÃO DA INCLUSÃO DA SIMULAÇÃO MOLECULAR PARA A ESTIMAÇÃO DE PARAMETROS DE MODELOS DE EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO DE COMPONENTES PUROS E SEU EFEITO NA PREDIÇÃO DE MISTURAS

S. Arvelos[1]; L. L. Romanielo[1]

1—Faculdade de Engenharia Química – Universidade Federal de Uberlândia
Rua João Naves de Ávila, 212 – Bloco 1K - CEP: 38400-902 – Uberlândia- MG – Brasil
Telefone: (34) 3230-9400 – Fax: (34) 3239-4249 – Email: lucienne@ufu.br

RESUMO: O desempenho de modelos na predição da adsorção multicomponente é função da qualidade dos dados experimentais de puros utilizados para obtenção de parâmetros. As regiões de baixas e altas frações de cobertura determinam importantes informações tais como a intensidade das interações adsorvente-adsorvato e adsorvato-adsorvato, respectivamente. Contudo, limitações experimentais impedem muitas vezes que tais limites sejam avaliados. Este trabalha utiliza a simulação molecular para suprir estas informações. Dados experimentais reportados na literatura, em conjunto com dados de simulação molecular (GCMC) foram utilizados para determinar os parâmetros do modelo estatístico de adsorção em múltiplos sítios (MSOM). Estes parâmetros foram utilizados para predizer a adsorção das misturas multicomponentes. Os resultados foram comparados com os dados experimentais reportados e com os valores preditos pelo modelo utilizando parâmetros regredidos sem a adição dos dados de simulação molecular. Os resultados mostraram que a Simulação Molecular é uma ferramenta de grande valia para a predição de misturas.

PALAVRAS-CHAVE: adsorção; simulação molecular; GCMC.

ABSTRACT:. The performance of models in predicting multicomponent adsorption is related to the quality of the pure experimental data used for obtaining parameters. The regions of low and high coverage fractions determine important information such as the force of interactions between adsorbent-adsorbate and adsorbate-adsorbate, respectively. However, experimental limitations often prevent that such limits are evaluated. This work uses the molecular simulation to supply this information. Experimental data reported in the literature in conjunction with data of molecular simulation (GCMC) were used to determine the parameters of the statistical model of multiple site adsorption (MSOM). These parameters were used to predict the adsorption of multicomponent mixtures. The results were compared with the reported experimental data and values predicted by the model using parameters obtained without the addition of molecular simulation data. The results showed that the molecular simulation is a valuable tool for predicting mixtures.

KEYWORDS: adsorption; molecular simulation; Grand Canonical Monte Carlo.

1. INTRODUÇÃO

O aprimoramento da teoria e consequentemente dos modelos que representam o equilíbrio de adsorção têm chamado atenção da comunidade acadêmica há várias décadas. Os modelos de Langmuir, Toth, Freundlich, de Solução de Vazios, Ocupação de Múltiplos Sítios

(MSOM) e Solução Adsorvida Ideal são modelos típicos desenvolvidos no passado e bastante utilizados tanto no passado como na atualidade. Eles podem ser utilizados para predizer o equilíbrio de adsorção de misturas exclusivamente a partir das isotermas dos componentes puros de uma gama de sistema de interesse (Bai *et al.*, 2003). Estes modelos são relativamente simples para implementação e não requerem muito esforço computacional quando são executados. A precisão destes modelos e o seu uso para descrição de fenômenos complexos deve ser estudado visando entender a influência de seus parâmetros na predição de isotermas de sistemas multicomponentes (Ladshaw *et al.*, 2015).

De modo geral, pode-se dizer que a qualidade da predição está associada não só a adequada representação matemática do fenômeno, mas também à qualidade e abrangência dos dados experimentais de adsorção dos componentes puros, os quais são utilizados na predição de misturas. Logo, um grande entrave para o uso destes modelos configura-se no fato de que são necessários dados experimentais para se estimar os parâmetros dos modelos referentes aos componentes puros e, nem sempre, os dados experimentais disponíveis cobrem toda a região de pressão (baixa e/ou alta) (Morgon e Soares, 1998).

Devido ao crescimento da velocidade e da capacidade de cálculos dos computadores atuais, a Simulação Molecular (SM) tem se mostrado uma ferramenta robusta para a compreensão de fenômenos da natureza, tais como a adsorção, se mostrando uma importante ferramenta de projeto, planejamento e avaliação (Liu *et al.*, 2013).

Apesar da simplicidade dos modelos clássicos e/ou estatísticos em comparação aos modelos envolvendo Simulação Molecular, os primeiros têm representados em seus parâmetros o significado físico de importantes forças envolvidas no fenômeno de estudo.

Existe uma literatura limitada, mas considerável sobre modelagem do equilíbrio de adsorção de misturas gasosas adsorvidas envolvendo azeotropismo de adsorção e adsorção a alta pressão (Haydal e Kobayashi, 1967; Payne *et al.*, 1968; Reich *et al.*, 1980; Ritter *et al.*, 1987; Chen *et al.*, 1990; Talu *et al.*, 1986; Cabral *et al.*, 2007). Muitas vezes o conjunto de dados utilizados na regressão dos parâmetros pode levar a obtenção de valores sem justificado sentido físico. Por exemplo, constante de Henry tendendo a zero, capacidade de adsorção do sólido tendendo ao infinito, etc). Estes grupamentos de parâmetros podem representar bem as isotermas dos componentes puros. Contudo, quando utilizados na predição de misturas nota-se que os modelos apresentam grandes desvios nas frações de adsorvatos e a quantidade total adsorvida.

Num primeiro momento, estes altos desvios podem atribuídos em grande parte à fragilidade teórica dos modelos. Contudo, ao se observar bons resultados modelados para dados experimentais de autores diferentes trabalhando com sistemas similares, pode-se observar que a grande fonte de erro é a falta de dados cobrindo toda a região de pressão (da baixa até a alta fração de cobertura). Conclui-se que o se vê na literatura, em muitos dos casos, é uma dificuldade de se obter isotermas experimentais que cubram todas as regiões de adsorção: baixas frações de cobertura – em que as forças de interação adsorvente-adsorvato são predominantes – e altas frações de cobertura – onde o tamanho relativo do adsorvente em relação aos poros dos adsorvatos e as forças de interação adsorvato-adsorvato são predominantes.

Esta lacuna de dados se deve ao fato de que nem sempre experimentos a baixíssimas ou altas pressões são possíveis no aparato experimental. Além disso, importantes sistemas em equilíbrio já foram obtidos e apresentados na literatura e dificilmente serão reavaliados experimentalmente por outros pesquisadores. Uma forma de gerar "pontos experimentais fictícios" seria através da Simulação Molecular. Estes pontos, caso a Simulação Molecular represente bem o equilíbrio sólido-gases, dariam a este tipo de modelagem uma aplicação prática. Uma vez que seriam utilizados para complementação das isotermas em regiões experimentalmente inacessíveis, o uso de uma ferramenta robusta, mas relativamente lenta para obtenção de resultados seriam justificável.

Em virtudes do exposto, o presente trabalho visou avaliar o efeito da inclusão de dados de SM às isotermas experimentais dos componentes puros. O efeito da inclusão é avaliado sobre a re-

estimação de parâmetros de modelos estatísticos visando à predição do comportamento de misturas.

2. METODOLOGIA

2.1. Sistema avaliado

Os dados experimentais de adsorção de metano, etano, propano e butano puros e suas misturas, em Silicalite S-115 a moderadas e altas pressões a 300 K, reportados por Abdul-Rehman *et al*. (1990) foram utilizados neste estudo.

2.2. Simulação Molecular

Os resultados de SM foram obtidos com o *ensemble* grande canônico (GCMC) utilizando o *software* Cassandra V1.1 (www.cassandra.nd.edu), no qual são fixados o potencial químico dos adsorvatos (μ), o volume e a temperatura (*T*).

A Silicalite foi modelada utilizando os dados estruturais reportados por Olson *et al.* (1981), cuja unidade celular ortorrômbica constituída por 288 atomos (Si e O) tem as seguintes dimensões: a=20.07 Å ,b=19.92 Å c=13.42 Å. Foi utilizada uma super célula com 27 unidades celulares (3x3x3). O campo de força utilizado foi proposto por June *et al*. (1990), o qual não envolve forças de interação eletrostática e apenas os átomos de oxigênio interagem através de forças de van der Waals descritas pelo potencial Lennard Jones (ε/k=89.3K e σ=2.806 Å).

Os hidrocarbonetos foram modelados de acordo com o campo de força TraPPE. Todos os parâmetros utilizados tais como comprimento de ligação, parâmetros de Lennard-Jones, parâmetros para avaliar as energia de flexão e torção estão disponíveis em http://chem-siepmann.oit.umn.edu/siepmann/trappe e também no trabalho original no qual Martin e Siepmann (1998) que otimizaram os parâmetros na descrição do equilíbrio de fases de hidrocarbnetos.

As interações cruzadas foram avaliadas utilizando as seguintes regras de mistura:

$$\varepsilon_{ij} = \frac{(\sigma_i/\sigma_j)\varepsilon_{ii}+(\sigma_j/\sigma_i)\varepsilon_{jj}}{2} \quad (01)$$

$$\sigma_{ij} = \frac{\sigma_i+\sigma_j}{2} \quad (02)$$

O raio de corte avaliado foi de 13 Å. Igual probabilidade de movimento (translação, rotação, inserção/remoção, "*regrow*"(quando o caso) foi utilizado em todas as simulações. Na etapa de equilibração foram utilizados no mínimo 2E6 passos e na produção 3E6.

Antes de iniciar as simulações referentes à adsorção, simulações das espécies em fase gasosa, na mesma temperatura, foram realizadas no conjunto GCMC no *software* Cassandra V1.1. Estas simulações correlacionaram o potencial químico das espécies (quando puro e quando em misturas) com a pressão do sistema. A qualidade desta relação foi assegurada pela comparação dos valores de densidade obtidos a uma dada temperatura e pressão (dados experimentais reportados por Younglove e Ely, 1987).

2.3 Modelo de Ocupação de Múltiplos Sítios (MSOM)

Recentemente, foi apresentada uma versão modificada do modelo MSOM de Nitta *et al.* (1984) chamada neste trabalho de MSOM (Romanielo *et al.*, 2015). Nessa nova abordagem, o fator combinatorial foi avaliado utilizando a aproximação de Guggenheim ao invés da aproximação de Flory-Huggins e o campo médio de Bragg-Williams foi utilizado para calcular a energia configuracional média. Para misturas o modelo é representado como na Equação (03).

$$y_i PK_i \phi_i = \frac{\theta_i\left(1-\sum_k^{Nc}\beta_i\theta_k\right)^{(r_i-1)}}{\left(1-\sum_k^{Nc}\theta_k\right)^{r_i}} \exp\left(-\frac{1}{2}b_i\sum_k^{Nc}\theta_k\frac{u_{ik}}{RT}\right).$$
$$\exp\left(-\frac{1}{2}r_i\sum_k^{Nc}\frac{b_k}{RT}\theta_k\frac{u_{ik}}{RT}\right) \quad (03)$$

Na Equação 3, *P* representa a pressão total do sistema, *K* a constante de Henry, θ (=$r_i.N_i/M$) a fração de cobertura e β (= 2.(r_i-1)/(*Z.ri*)) um parâmetro do modelo. *r* é o número de sítios ocupados por uma molécula (e consequentemente o número de segmentos), *u* é o parâmetro de interação intermolecular e ϕ é o coeficiente de fugacidade; *R* é a constante universal dos gases, *Z* o número de coordenação; *N* indica a quantidade

adsorvida e M é a capacidade máxima de adsorção do sólidos para um dado sistema adsortivos. N_c representa o número de componentes. Os subscritos i e k referem-se aos adsorvatos. Na Equação (03), b_i é um parâmetro relativo ao número de pares em contato e pode ser obtido como na Equação (04):

$$Zb_i = r_i(Z-2)+2 \qquad (04)$$

2.3.3 – Detalhes da modelagem estatística

Os parâmetros relativos aos modelos MSOM foram regredidos para dados experimentais de isotermas de componentes puros selecionados (resultados representados pela sigla MSOM1) e foram novamente regredidos utilizando os dados experimentais conjuntamente com os obtidos via simulação molecular (sigla MSOM2). Os métodos de regressão foram os de Hooke-Jeeves e Quasi-Newton com função de minimização representada pelo somatório dos desvios médios relativos.

Detalhes sobre os sistemas de adsorção experimental consultados na literatura são apresentados na Tabela 1. Nesta Tabela são mostradas informações sobre os componentes puros e sobre as misturas que serão utilizadas posteriormente à etapa de estimação de parâmetros.

Tabela 1. Relação de informações experimentais obtidas por Abdul-Rehman *et al*. (1990) sobre a adsorção em Silicalite Linde S-115 a 300 K.

Sistema adsorvido (legenda)	N_p	P_{int} [bar]
CH_4	17	0,08-16,66
C_2H_6	10	0,009-2,90
C_3H_8	15	0,002-3,42
C_4H_{10}	11	0,0005-1,15
CH_4(1)-C_2H_6 (2) *(Mix1)*	12	3,55
CH_4 (1)-C_3H_8 (2) *(Mix2)*	12	3,55
C_2H_6 (1)-C_3H_8 (2) *(Mix 3)*	6	3,55
CH_4 (1)-C_4H_{10} (2) *(Mix 4)*	10	3,55
CH_4 (1)-C_2H_6 (2)-C_3H_8 (3) *(Mix5)*	5	3,55
CH_4 (1)-C_2H_6 (2)-C_4H_{10} (3) *(Mix 6)*	5	3,55
CH_4 (1)-C_3H_8 (2)-C_4H_{10} (3) *(Mix 7)*	5	3,55

N_p=Número de pontos experimentais
P_{int}=intervalo de pressão

Para todos os modelos estudados foi atribuído o valor unitário para o parâmetro r_i da menor molécula do sistema e então determinados os parâmetros K_i, u_{ii} e M. Para demais moléculas o valor de M é fixo, o que torna o valor de r_i relativo à menor molécula Para o modelo em questão, o número de coordenação do *lattice* (Z) foi adotado igual a 4 e o coeficiente de fugacidade foi calculado com a equação de estado de Peng-Robinson. A partir dos parâmetros obtidos, foi feita a predição de certas misturas binárias e ternárias.

Quanto ao parâmetro de interação cruzado, a seguinte regra de mistura foi utilizada para predição (Romanielo *et al.*, 2015):

$$u_{ik} = \frac{\frac{r_i}{r_k}u_{ii} + \frac{r_k}{r_i}u_{kk}}{r_i + r_k} \qquad (05)$$

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

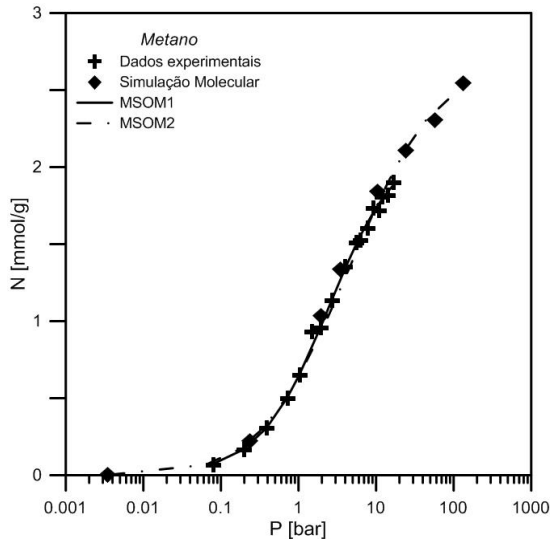
A Tabela 2 apresenta o número de pontos obtidos via Simulação Molecular (N_p) para cada isoterma monocomponente de compostos adsorvidos em Silicalite Linde S-115. As Figuras 1 e 2 representam as isotermas graficamente utilizando os parâmetros do modelo MSOM obtidos por diferentes abordagens (MSOM1) e (MSOM2).

Tabela 2. Relação de informações obtidas via simulação molecular via *software* Cassandra sobre a adsorção em Silicalite Linde S-115 a 300 K

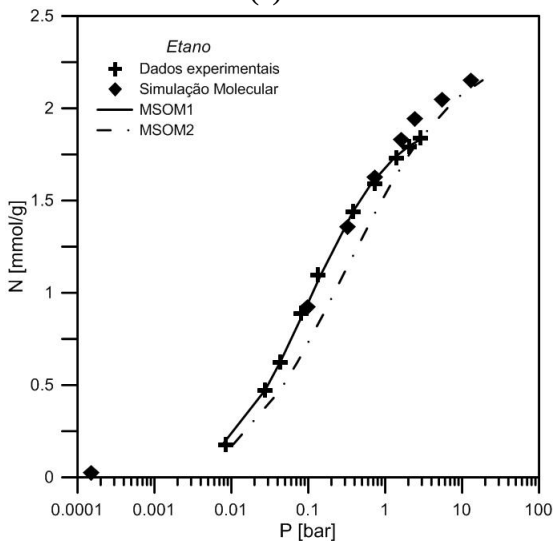
Substâncias Puras	N_p	P_{int} [bar]
CH_4	8	0,003-131,9
C_2H_6	8	0,0001-13,01
C_3H_8	9	0,0004-7,8
C_4H_{10}	10	0,0001-1,14

Comparando as Tabelas 2 e 1 é possível constatar que a SM gerada apresenta limites de pressão extrapolam os limites experimentais. Estas condições foram intencionalmente escolhidas de forma a cobrir uma região experimental inexplorada.

A análise visual das Figuras 1 e 2 permite a constatação de que dados experimentais e SM são correspondentes e que tantos o ajuste com o MSOM1 tanto quanto com o MSOM2 são úteis para expor a situação física.



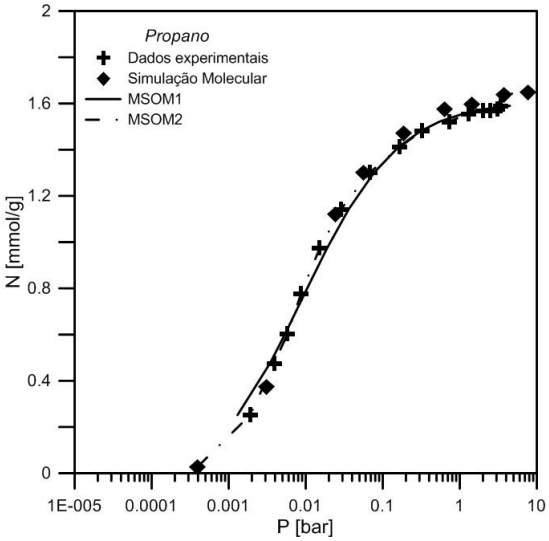
(a)



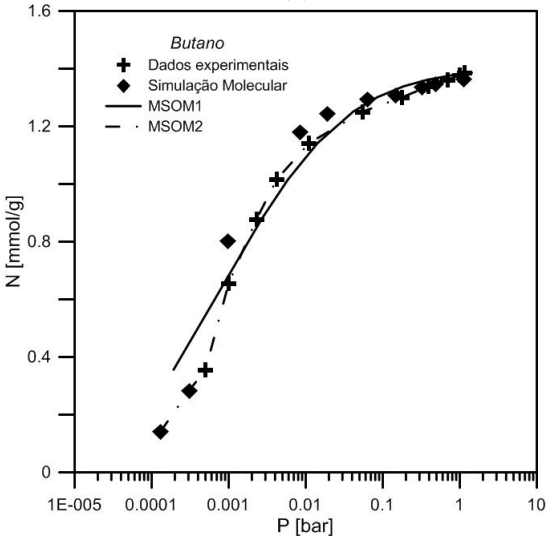
(b)

Figura 1. Dados experimentais, Simulação Molecular e ajuste da adsorção de metano (a) e etano (b) puros em Silicalite Linde S-115 a 300 K

A Tabela 3 reforça o fato de que ambas as abordagens (MSOM1 e MSOM2) estão aptas a reproduzir o comportamento físico do sistema, uma vez que o quadrado dos coeficientes de correlação (R^2) são próximos de 1. Nesta Tabela também é possível visualizar os parâmetros obtidos em cada isoterma. Comparando os parâmetros obtidos em cada abordagem, nota-se que a adição dos pontos da SM, em geral, não muda a ordem de grandeza dos parâmetros, mas desloca a solução para valores ligeiramente próximos aos primeiramente encontrados.



(a)



(b)

Figura 2. Dados experimentais, Simulação Molecular e ajuste da adsorção de propano (a) e butano (b) puros em Silicalite Linde S-115 a 300 K

Tabela 3. Parâmetros estimados para os componentes puros utilizando o modelo MSOM sobre a adsorção em Silicalite Linde S-115 a 300 K

Adsorvato	r_i [-]	K_i [bar^{-1}]	u_{ii}/k [K]	R^2
Regressão utilizando apenas os dados experimentais - M=2.20mmol/g				
CH_4	1,00	0,42	-37,45	0,99
C_2H_6	1,13	12,46	-184,76	1,00
C_3H_8	1,36	122,19	-175,94	0,89
C_4H_{10}	1,57	2111,57	-440,32	0,89
Regressão utilizando dados experimentais e simulação molecular- M=2.73mmol/g				
CH_4	1,00	0,41	-394,70	0,99
C_2H_6	1,20	7,94	-556,14	0,99
C_3H_8	1,62	105,15	-184,87	0,84
C_4H_{10}	1,94	839,11	52,71	0,84

Ainda analisando a Tabela 3, nota-se que o modelo MSOM prevê o fisicamente esperado o parâmetro referente ao número de segmentos de cada molécula (r_i). Tendo como base a menor molecular do sistema, metano com r_i=1, quanto maior o número de carbonos do hidrocarboneto, maior o r_i.

A capacidade de adsorção do sólido (*M*) foi afetada pela inclusão de dados gerados por SM na região de saturação passando de 2,20 mmol/g na regressão dos dados experimentais (MSOM1) para 2,71 na regressão com os dados experimentais e SM. Na regressão representada por MSOM1, o parâmetro *M* é inferior ao preditos por simulação molecular para as pressões acima de 50 bar. Essa mudança afeta, pela metodologia empregada de estimação de parâmetros, todas as demais isotermas do sistema, uma vez que a fração de cobertura (Equação 04) é influenciada por este parâmetro.

Passada as etapas da SM e estimação de parâmetros a próxima etapa do presente trabalho referiu-se a predição do equilíbrio de adsorção de misturas binárias e ternárias através do modelo MSOM.

Os resultados globais obtidos são apresentados na Tabela 4. Nesta Tabela é possível avaliar o somatório dos desvios médios relativos percentuais (DMR[%]) referentes a cada quantidade adsorvida (N_i) em cada um dos sistemas que consistiram de 4 binários e 3 ternários.

O modelo prevê os maiores desvios, em ambos os grupos de parâmetros (MSOM1 e MSOM2), para a molécula de metano. Isto ocorre devido aos baixos valores adsorvidos o que potencializada o módulo do desvio absoluto quanto colocado na forma relativa (divisão por um número próximo de zero). Apesar disso, pelas Figuras 3 e 4 é possível notar que o comportamento qualitativo é descrito pelo modelo.

Tabela 4. Somatório dos desvios médios relativos percentuais (DMR) observados na predição de misturas adsorvidas.

Fonte dos Parâmetros	Misturas*	DMR[%]		
		N_1	N_2	N_3
MSOM1	*Mix 1*	38,92	2,43	
	Mix2	82,29	10,33	
	Mix 3	34,16	5,83	
	Mix 4	134,61	1,85	
	Mix 5	39,32	27,62	7,23
	Mix 6	27,29	59,63	5,13
	Mix 7	293,76	27,66	10,68
MSOM2	*Mix 1*	23,57	13,86	
	Mix2	38,4	10,07	
	Mix 3	14,29	3,52	
	Mix 4	53,14	2,80	
	Mix 5	79,07	3,48	5,67
	Mix 6	27,31	40,54	8,02
	Mix 7	708,95	17,30	8,43

** Legenda vide Tabela 1*

Uma avaliação geral da Tabela 4, mostra uma tendência em melhor representar o metano adsorvido em misturas comparando a abordagem MSOM2 em relação à MSOM1, o que pode ter relação com a extrapolação da isoterma do metano puro para pressões que melhor representam a região de saturação do sólido. A Figura 3 representa essa situação no caso da adsorção de metano em mistura com propano (*Mix 2*).

Pela Tabela 4, nota-se que, de forma global, a abordagem 2 (MSOM2), foi bem sucedida em termos de diminuir o DMR[%] das quantidades adsorvidas: em um total de 17 valores, 10 apresentaram redução maior que 1%, 4

apresentaram aumento e 3 se mantiveram na mesma faixa (flutuaram em ±1% em torno da dos parâmetros da abordagem MSOM1).

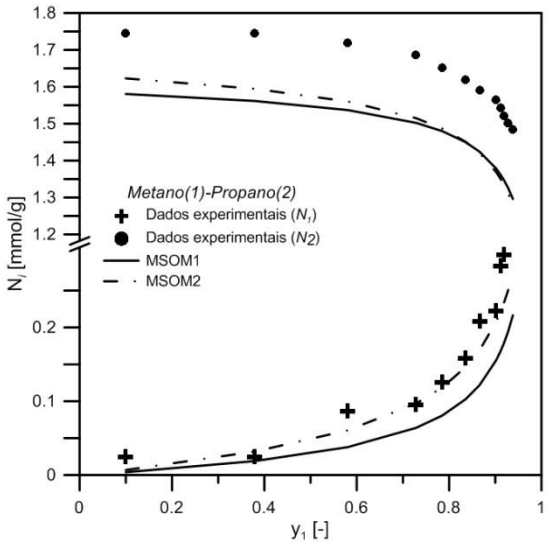
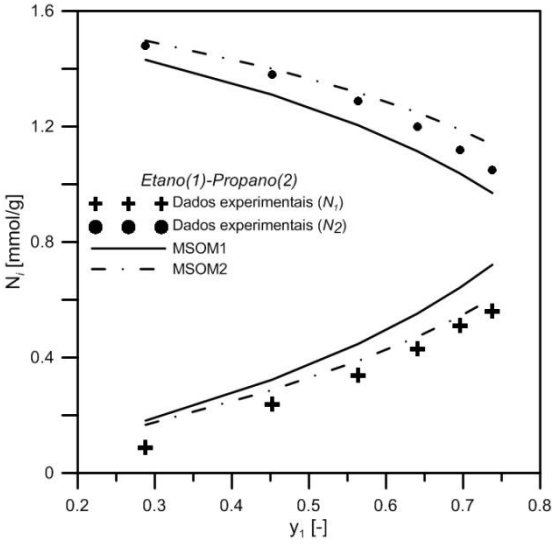


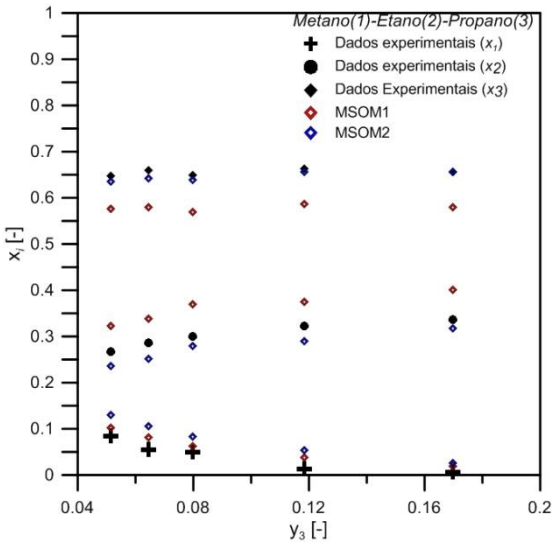
Figura 3. Equilíbrio de adsorção de metano (1) e etano (2) representado pelos dados experimentais e predição via parâmetros das abordagens MSOM1 e MSOM2.

Esta melhora global remete a outro fato importante no que tange à re-estimação da isoterma do metano: como o parâmetro *M* é obtido através desta isoterma, parâmetro este que influencia todas as demais isoterma pela definição da fração de cobertura, a reestimação de *M* pode ser o fator chave para o melhor desempenho global da abordagem MSOM2.

A inclusão de pontos na isoterma de etano puro para a reavaliação de parâmetros, apesar de desfavorecer o DMR[%] deste composto em 7% na mistura de metano com etano (*Mix 1*), de 2,43 para 13,86%, aprimorou a predição deste composto em outras três misturas (*Mix* 3, 5 e 6), passando, de 34,16, 27,62 e 59,63 para 14,29, 3,48 e 40,54%, respectivamente; o que consideravelmente é um ganho em termos globais. A Figura 4 (a) apresenta dados de adsorção do sistema Etano-Propano (Mix 2) e 4 (b) apresenta os dados do sistema Metano-Etano-Propano (Mix 5). .



(a)



(b)

Figura 4. Equilíbrio de adsorção de (a) etano (1)-propano (2) e (b) metano(1)-etano(2)-propano (3) representado pelos dados experimentais e predição via parâmetros das abordagens MSOM1 e MSOM2

3. CONCLUSÃO

O conjunto de métodos utilizados para a simulação molecular realizada (campos de força, dados estruturais etc) figuram excelente capacidade de estampar o comportamento de hidrocarbonetos leves adsorvidos em silicalite S-115. Além disso, podem ser utilizados como "experimentos computacionais" para predizer a isoterma destes gases em regiões experimentais de difícil acesso, o que dá uma aplicação prática para esta ferramenta computacional complexa.

O modelo de ocupação de múltiplos sítios (MSOM) obteve sucesso ao retratar 7 misturas binárias e ternários de hidrocarbonetos leves, sendo que. a simulação molecular atuou como uma ferramenta no aprimoramento desta predição.

4. BIBLIOGRAFIA

ABDUL-REHMAN, H. B..; HASANAIN, M. A.; LOUGHLIN, K. F. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 29, 1525-1535, 1990.

BAI, R.; DENG, J.; YANG, R. *Langmuir*, v. 19, 2776-2781, 2003.

CABRAL, V. F.; CASTIER, M.; TAVARES, F. W. *Braz. J. Chem. Eng.*, v. 24, 2007.

CHEN, Y. D.; RITTER, J. A.; YANG, R. T. *Chem. Eng. Sci.*, v. 45, 2877-2984, 1990.

HAYDEL, J. J.; KOBAYASHI, R. *I&EC Fundam.*, v. 6, 546-554, 1967.

JUNE, R. L.; BELL, A. T. THEODOROU, D. N. *J. Phys. Chem.*, v. 94, 1508-1516, 1990.

LADSHAW, A.; YIACOUMI, S.; TSOURIS, C.; DEPAOLI, D. Fluid Phase Equilib., v. 388, 169-181, 2015.

LIU, D.; LIN, Y. S.; LI, Z.; XI, H. Chem. Eng. Sci., v. 98, 246-254, 2013.

MARTIN, M. G.; SIEPMANN, J. I. *J. Phys. Chem. B*, v. 102, 2569-2577, 1998.

MORGON, N. H.; SOARES, A. G. *Química Nova*, v. 21, 1998.

NITTA, T.; SHIGETOMI, T; KURO-OKA, M. E; KATAYAMA, T. *J. Chem. Eng. Jpn.*, v. 17, 39-44, 1984.

OLSON, D. H.; KOKOTAILO, G. T.; LAWTON, S. L.; MELER, W. M. *J. Phys. Chem.*, v. 85, 2238-2243, 1981.

PAYNE, H. K.; STURDEVANT, G. A.; LELAND, T. W. *I&EC Fundam.*, v. 7, 363-374, 1968.

REICH, R.; ZIEGLER, W. T. ROGERS, K. A. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, v. 19, 336-344, 1980.

RITTER, J. A.; YANG, R. T. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 26, 1679-1686, 1987.

ROMANIELO, L. L.; ARVELOS, S.; TAVARES, F. W.; RAJAGOPAL, K. Prediction of azeotropelike behavior in adsorption. *Adsorption*, v. 21, 3-16, 2015.

TALU, O.; LI, J.; KUMAR, R.; MATHIAS, P. M. MOYER Jr, J. D.; SCHORK, J. A. *Gas. Sep. Purif.*, v. 10, 149-159, 1996.

YOUNGLOVE, B. A.; ELY, J. F. J. Phys. Chem. Ref. Data, v. 16, 577-798, 1987.

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq – Conselho Nacional de Pesquisa de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, pela concessão de bolsa de pós-doutorado no exterior (PDE) de Lucienne L. Romanielo. À FAPEMIG – Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de Minas Gerais, pela concessão de bolsa de doutorado de Sarah Arvelos.

FULL CENTRAL COMPOSITE ROTATABLE DESIGN (CCRD) OPTIMIZATION FOR DYE REMOVAL BY ADSORPTION

A. M. D. Canteli[1]; V. R. da Silva[1]; F. A. P. Voll[1]; A. de P. Scheer[1].

1 - Departamento de Engenharia Química - Universidade Federal do Paraná
Rua Francisco H. dos Santos - S/No - CEP 81531-980 - Curitiba - Pr - Brasil
Telefone: (41) 3361-3232 / (41) 9680-8012- Email: andersonmdcanteli@gmail.com

ABSTRACT: The aim of this work was to optimize Acid Yellow 23 batch adsorption removal through central composite rotatable design (CCRD) methodology. Preliminarily four adsorbents were evaluated to find which has the best dye removal, been a biosorbent the most promising one. Biosorbent particle size and temperature were evaluated through a mixed design. *Tukey* pos test showed difference between all treatments studied ($\alpha = 0.05$). A CCRD 2^2 was applied with two important process variables: pH medium and stirring speed. Results showed that high stirring speed and lower pH improves the dye removal. Desirable function analyses showed that at pH 2.1 and speed stirring 160 rpm the highest dye removal was achieved. A quadratic model was proposed and validated at this condition. The absolute error between predicted and observed values was lower than the experimental standard deviation obtained, validating the model.

KEYWORDS: batch adsorption; biosorbent; CCRD optimization; Acid Yellow 23, ANOVA.

1. INTRODUCTION

Synthetic dyes are common compounds found in several industrial wastewaters such as paper, textile, pharmaceutical and food industries. These dyes are usually very stable and possess high coloring power, hence its treatment (degradation or removal) is needed. One of these dyes is the Acid Yellow 23 (AT) or Tartrazine Yellow, which are used as colorant in food, drugs, and cosmetics. This dye has azo bounds (-N = N-) which has been related as toxic and carcinogenic dyes (Chagas and Durrant, 2001). Hence, is important to remove or degrade AT before its release in the receiving water bodies.

Some treatments has been proposed to remove or degrade AT, such as UV irradiation using ZnO and ZnO/SnO_2 photocatalysts (Modirshahla *et al.*, 2011); fenton (Behnajady *et al.*, 2007); electrocoagulation (Daneshvar *et al.*, 2007); and adsorption (Dotto *et al.*, 2012; Qiao *et al.*, 2009; Vargas *et al.*, 2012 a, b). The adsorption stands out among these methods because of the high effectiveness in compounds removal, process simplicity and the wide variety of adsorbents available, which can be obtained from several low cost natural sources (Aksu and Gönen, 2004; Singh *et al.*, 2009), which makes the process economically available.

In order to improve the effectiveness of the process, optimization studies are desirable. Batch adsorption has several processes variables, such as initial concentration of adsorbate, adsorbent mass, stirring rate, pH medium, temperature, time, among others. In common adsorption studies some of these variables are evaluated. For example, in isotherm studies, the initial concentration of adsorbate and temperature are usually evaluated. Also, in kinetics studies, time and temperature are evaluated. pH medium is also evaluated, but its studies is usually made in the univariate way, which should be avoided due to the inherent interactions between the variables in the adsorption response.

Nomenclature

AT	Acid Yellow 23.
$ß_n$	*n* parameters of quadratic model.
C_0	Initial dye concentration (mg L^{-1}).
C_t	Dye concentration at time *t* (mg L^{-1}).
CCRD	Central composite rotatable design.
$E_{\%}$	Percentual error (%).
E_{abs}	Absolute error (mg g^{-1}).
F_{tab}	Theoretical Fischer value.
F_{calc}	Calculated Fischer value.
gl	Freedom degree.
m	Biosorbent mass (mg).
MS	Average sum.
pH	Solution pH.
q_t	AT concentration in the solid phase at time t (q_t, mg g^{-1}).
r	Stirring speed (rpm).
SS	Total sum.
V	Solution volume (L).

Central composite rotatable design (CCRD) is a methodology used by many authors to evaluate process variables (Montgomery and Runger, 2014; Rodrigues and Iemma, 2009). This methodology allows to study factors simultaneously, thus, the synergism and anti-synergism effects can be statistically estimated (Vargas *et al*., 2012b), which may avoid misinterpretations caused by the interactions between the factors evaluated. This methodology also allows the factors optimization, and has been successfully applied by many authors in adsorbent synthesis (Huang *et al*., 2015; Tan *et al*., 2008 a, b) and adsorption process (Ghaedi *et al*., 2015; Sarkar and Majumdar, 2011; Singh *et al*., 2010) optimization.

The aim of this work was to optimize the process variables pH and stirring speed in the Acid Yellow 23 removal through batch adsorption, using a full central composite rotatable design 2^2 + 4 axial points + 6 central points.

2. MATERIAL AND METHODS

2.1 Adsorbent

The AT removal was initially evaluated using four different types of adsorbents in order to choose the best one. The adsorbents evaluated were: biosorbent (industrial waste obtained from the textile industry); granular activated carbon derived from coconut husks (CARBOMAFRA® 119) supplied by Carbomafra Chemical Industries S.A (Curitiba, Brazil) (Zuim *et al*., 2011); commercial clay Pure flo and; blue silica gel 1-4 mm P.A. supplied by Neon Comercial LTDA (São Paulo, Brazil). The best adsorbent evaluated was then used to optimize the AT removal.

2.2 Adsorbate

Acid Yellow 23 (CAS: 1934-21-0, chemical formula: $C_{16}H_9N_4Na_3O_9S_2$, molecular weight: 534.36 g mol^{-1}; solubility in water: 260 g L^{-1} at 303.15 K) was supplied by Duas Rodas Industrial® (Jaraguá do Sul, Brazil). Amounts of this dye were diluted in distilled and deionized water in order to obtain the experimental solution, which simulated a synthetic effluent. The chemical structure of Acid Yellow 23 is shown in Figure 1.

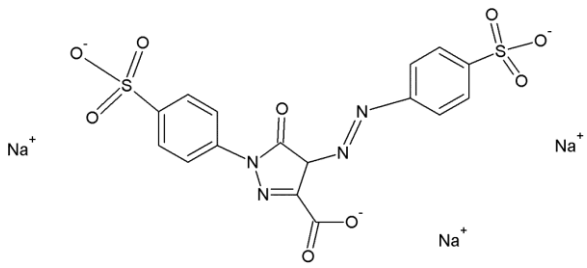


Figure 1. Chemical structure of Acid Yellow 23.

2.3 Analytical measurement

The AT concentration was determined by measuring the absorbance of the aqueous solution

(λ_{max} = 427 nm) using a UV spectrophotometer (Shimadzu 1800) and quartz cuvettes. The calibration curve of the absorbance as a function of the Acid Yellow 23 concentration was linear between 0.4 and 18 mg L^{-1}, showing strong correlation (R^2 = 0.99998 and $R_{pearson}$ = 0.99999).

2.4 Batch adsorption

All experiments performed to investigate the Acid Yellow 23 removal were conducted in a temperature-controlled orbital shaker (model TE-421, TECNAL, Piracicaba, Brazil). In a typical experiment, aliquots of 50 mL of AT solution containing 50 mg L^{-1} was added to 50 ± 1 mg of adsorbent present in conical flasks of 125 mL, and maintained under controlled temperature and agitation, during a pre established time. After finishing this period, the samples were filtered through a quantitative paper and quantified by spectrophotometry methodology. Solutions of HCl and NaOH (1 N) were used in order to adjust the pH of the dye solution.

2.5 AT removal response

The dye removal was evaluated as dye concentration in the solid phase (q_t, mg g^{-1}), and obtained through a mass balance which results in the following equation (Equation 1):

$$q_t = \frac{V(C_0 - C_t)}{m} \qquad (01)$$

where C_0 is the initial dye concentration (mg L^{-1}), C_t is the dye concentration at time t (mg L^{-1}), V is the solution volume (L) and m is the biosorbent mass (mg).

2.6 Preliminary tests

A preliminary test was performed in order to: *i)* determine which absorbent available has greater affinity with AT; and *ii)* determine which pH range favors the dye removal. The experimental procedure followed as described in (section 2.4), with initial solution at pH 3 or 11, and contact time of 120 minutes.

2.7 Biosorbent pre-treatment

Since the adsorbent who showed the best results was the biosorbent, a pre treatment was performed to evaluate which particle size improves the dye removal. The pre-treatment consisted of shredding the biosorbent in two different sizes (treatments A and B, with average particle area of 364 ± 68.4 mm^2 and 58 ± 24.9 mm^2, respectively), and the other treatment consisted in maintaining biosorbent in aqueous solution at 80 °C for 24 hours followed by drying at 50 °C for 24 hours (treatment C). A mixed design was proposed to evaluate the three treatments and two temperatures (20 and 40 °C). The experiments were performed as described in section 2.4, with pH solution at 2.0 and total time of 60 minutes. All six experiments were conducted in five replications. The results were submitted to the variance analyses (ANOVA) to check if there is difference between treatments, and *Tukey* pos treatment in order to determine which treatments differ from each other (95 % confidence interval) using GraphPad Prism 6® trial version.

2.8 pH and stirring speed optimization through Central Composite Rotatable Design (CCRD)

AT removal onto biosorbent was optimized through a full factorial design 2^2 with two variables (pH and stirring speed) and two levels. Four axial points and six central points were added to the design in order to obtain maximal information about the adsorption process in the delimited region and to determine experimental and model error (2^2 + 4 AX + 6 PC). Except the center point, which was made in sextuplicate, all points were obtained in triplicate. The pH range was chosen after preliminary results (acid medium). The stirring speed (r) was carried out between the minimum (30 rpm) and maximum (170 rpm) stirring rate indicated for the equipment, which were allocated as axial points in the experimental design. Table 1 shows the full factor levels. The experimental procedure followed section 2.4, at 60 minutes and 20 °C.

Table 1. Factors and levels for CCRD.

Factor\Level	-1.41	-1	0	+1	+1.41
pH	1.8	2.0	2.5	3.0	3.2
Stirring speed (rpm)	30	50	100	150	170

The results regarding AT removal were analyzed using a quadratic regression model (Equation 2). ANOVA analysis and model regression were performed using STATISTICA 8.0® at 95 % confidential level in order to validate the statistical model.

$$q_t = \beta_0 + \beta_1 pH + \beta_2 r + \beta_3 pH^2 + \beta_4 r^2 + \beta_5 pH \times r \quad (02)$$

where β_n are the model parameters.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1 Preliminary tests

Figure 2 shows the AT removal achieved with the four different adsorbents evaluated, with different pH conditions. As can be seen, at acid conditions all four adsorbents removed a significant amount of AT compared to the condition at basic medium. However, the biosorbent showed the best results in the evaluated conditions, removing more than 60% of the dye. The activated carbon and clay also removed the AT in acidic conditions (51.5 and 47.8%, respectively), but not as efficiently as the biosorbent. At pH = 11, the four adsorbents evaluated had lower efficiency compared with pH = 3, which indicates that acids pH promotes the AT removal.

Due to the results obtained, it was decided to choose the biosorbent as the adsorbent for the Acid Yellow 23 removal in this work. Also, was chosen to work at acid conditions, which promoted a higher dye removal.

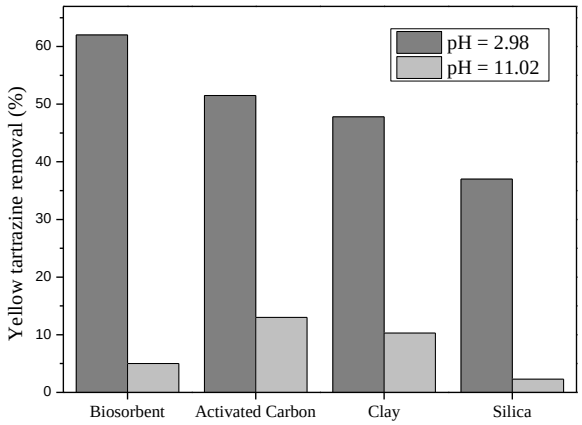


Figure 2. AT removal onto different adsorbents.

3.2 Biosorbent pre-treatment

The results regarding the particle size and temperature are summarized in Table 2. In order to verify if there is difference between the treatments, data were submitted to a variance test (ANOVA) with 95% confidence interval (Table 3).

Table 2. *Tukey* post treatment analysis for biosorbent dye removal capacity under different pre-treatments at 95 % confidence level.

	q_t (mg g^{-1})	
Treatment	20 °C	40 °C
A	$18.78^{f} \pm 1.33$	$22.50^{e} \pm 1.03$
B	$25.01^{d} \pm 2.58$	$30.11^{c} \pm 0.69$
C	$40.32^{a} \pm 1.66$	$36.09^{b} \pm 0.69$

* Letters ^{a,b,c,d,e} and ^{f} (from the highest to the lowest q_t value) indicates significant difference (α = 5%) according to ANOVA and *Tukey's* post-test.

Table 3. ANOVA analyses for biosorbent dye removal capacity under different pre-treatments at 95 % confidence level.

Source of variation	SS	*gl*	MS	F_{calc}	F_{tab}
Between groups	1709.7	5	341.94	156.13	2.62
Within groups	52.72	24	2.19		
Total	1762.42	29			

Since $F_{calc} > F_{tab}$, ANOVA analysis shows that there is difference between treatments ($p < 0.05$). In order to determine which treatments differ from each other, a post-treatment is needed. *Tukey* test was applied with 95 % confidence level, and its results are summarized in Table 3.

As can be observed, all treatments differed from each other. So, both particle size and temperature affect the AT removal from aqueous solution, with 95 % confidence level. In both temperatures studied was found that as lower the

particle size is, higher the AT removal, which is an expected result. The smaller the particle size the greater surface area is and more active sites that are available for adsorption to occur.

Temperature did not follow a similar trend in the three treatments evaluated. With treatments A and B, the increase in temperature caused an increase in adsorption capacity. The opposite trend was found in the treatment C, which indicates that the "cooking" treatment alters the biosorbent. Nevertheless, the treatment C showed the highest AT removal, and then, it was chosen for the following optimization studies.

3.3 pH and stirring velocity optimization

The results obtained for AT removal optimizing are shown in Table 4.

The results obtained were subjected to a multiple regression in order to have a mathematical model that could describe the AT removal onto biosorbent in the factor range studied. The proposed model is described by the Equation 2. The model was subjected to analysis of variance, which is summarized in Table 5.

The linear parameter related to the pH also had a significant influence ($p < 0.05$) in the adsorption capacity, but the observed effect was negative. So, more acidic media promotes the AT adsorption onto biosorbent. This result confirms the preliminary results, where it was observed that the acid medium favored the dye adsorption on all adsorbents evaluated.

In acid medium, the adsorbent should have more positive surface charge, especially if the pH was lower than the zero charge point (Royer *et al.*, 2009). Due to the azo bounds and the sulfonic groups presents in the AT chemical structure (Figure 1), the dye has negative charges. So, the lower the pH solution, more positive the adsorbent surface is. Hence the adsorption should be increased by electrostatic forces. Even though the zero charge point of the biosorbent was not obtained experimentally in this work, the results obtained in section 3.1 indicates that the zero charge point may be between 3 and 11. So, at the highest pH dye removal obtained (2.1), the electrostatic forces should be higher, which might explain the adsorption increase by reducing the pH.

Table 4. Central composite rotatable design of for two factors and two levels + four axial points + six replications of the center point.

	pH	r	q_t (mg g^{-1})	$E_{\%}$ (%)
1	-1	-1	29.3 ± 0.64	7.00
2	1	-1	23.1 ± 0.45	12.94
3	-1	1	39.8 ± 0.84	4.09
4	1	1	30.7 ± 1.27	1.11
5	1.41	0	23.3 ± 0.36	3.31
6	-1.41	0	32.1 ± 1.73	6.39
7	0	1.41	36.7 ± 0.97	0.80
8	0	-1.41	18.6 ± 1.61	15.46
9	0	0	32.9	2.42
10	0	0	34.1	1.00
11	0	0	34.8	2.99
12	0	0	35.2	4.06
13	0	0	33.3	1.28
14	0	0	32.0	5.59

Previous works related similar discussion. Vargas *et al.* (2012a) evaluated the AT removal using activated carbon produced from flamboyant pods (*Delonix regia*), obtaining higher removal (99 %) at pH lower than 4 compared to others more basic pH evaluated. In these authors previous work, the zero charge point was 2.01 (Vargas *et al.*, 2011). Dotto *et al.* (2012) evaluated tartrazine removal onto chitin and chitosan at five pH conditions. Best dye removal were achieved at the lowest pH evaluated (pH = 3) for both adsorbents.

Quadratic parameters (pH^2 and r^2) had a similar, negative and significant ($p < 0.05$) influence on the adsorption.

Table 5. Regression analysis of CCRD for AT removal.

Source	Effect	Standard error	*p*-value
Mean	33.78	0.491	$p < 0.05$
pH	-7.12	0.852	4.03×10^{-4}
r	10.98	0.854	5.1×10^{-5}
pH^2	-4.64	0.884	3.3×10^{-3}
r^2	-4.55	0.898	3.9×10^{-3}
$pH \times r$	-1.43	1.202	0.286

The interaction parameter ($pH \times r$) did not have a significant effect ($p > 0.05$) for AT removal. Hence, this parameter was removed from the model in order to achieve a model with greatest predictive power in the factor range studied. The statistical significance of the model was verified through variance analyses (ANOVA) and its results are presented in Table 6.

F_{calc} calculated for regression was higher than the theoretical value (F_{tab}). Hence, the theoretical values were not in the region where the experimental error could be distributed by a Fischer function ($\alpha = 5$). The F_{calc} calculated for the residues was lower than the standard value found in the distribution of Fischer (95 % confidence interval), which indicates that the experimental error and lack of fit has no statistical significance.

In addition, the lower F_{calc} for the residues in relation to the corresponding F_{tab} value indicates that the relation between lack of fit and the experimental error is not statistically significant (Silveira *et al.*, 2015). However, R^2 (0.9181) and R^2_{adj} (0.8781) were found to be less high than expected. In order to verify the model error more precisely, the percentual error ($E_{\%}$) was calculated (Table 4). The percentual error were low, especially at the central point ($E_{\%} < 5$ %), where more experimental replicates were made. With this evidence, the model was considered valid.

Table 6. ANOVA analyses from CCRD.

Source	SS	*gl*	MS	F_{calc}	F_{tab}
Regression	416.24	4	104.06	25.25	3.63
Residue	37.14	9	4.12		
Lack of fit	29.91	4	7.47	5.15	5.19
Pure error	7.23	5	1.45		
Total	453.38	13			

$R^2 = 0.9181$; $R^2_{adj} = 0.8781$; %Var = 98.40 %.

Response surface was generated in order to identify the experimental trends that would lead to a higher dye removal (Figure 3).

As can be seen, a maximum region was found as the pH decrease and string velocity increases, as we already discussed above. Through the desirability function, it was obtained that the point of maximum dye removal in the experimental region (reddest region) was at $pH = 2.1$ (-0.8) and $r = 160$ rpm (1.2). In order to validate the model at the maximum dye removal, five replicates were made at this point (Table 7). The experimental and predicted dye removal was very close, whereas the absolute error between the predicted and observed values was lower than the experimental standard deviation obtained. Hence, the model obtained (Equation 3) is valid to predict AT removal at the pH and stirring velocity range evaluated.

$$q_t = 33.78 - 3.56pH + 5.48r - 2.32pH^2 - 2.27r^2 \quad (3)$$

Table 7. CCRD Model validation at maximum response.

$q_{t,exp}$ (mg g^{-1})	$q_{t,model}$ (mg g^{-1})	E_{abs} (mg g^{-1})
38.99 ± 1.01	38.48	0.55

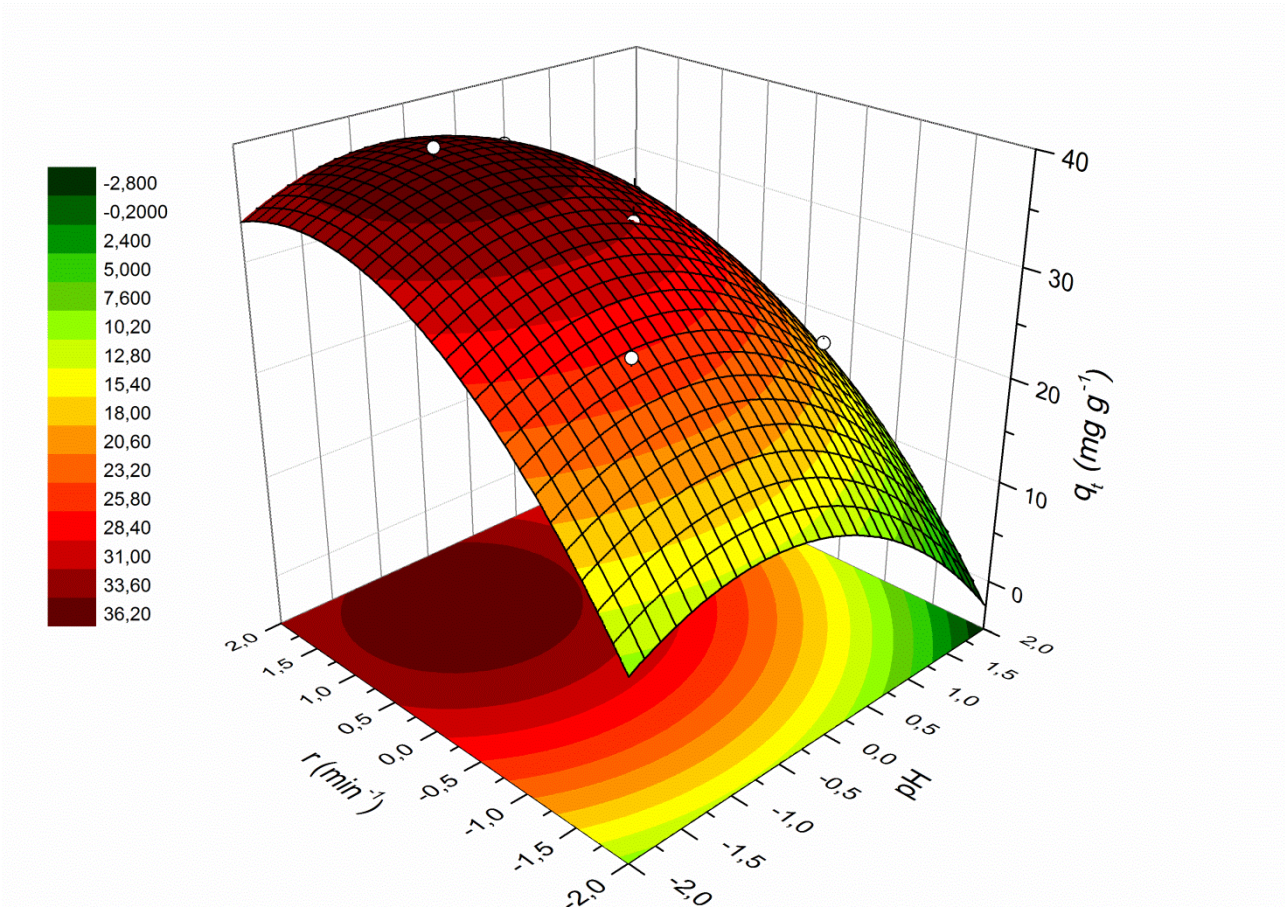


Figure 3. Response surface for AT removal onto biosorbent as a result pH and stirring velocity optimization.

4. CONCLUSION

In this work, Acid Yellow 23 batch adsorption removal was optimized through CCRD methodology. Among four adsorbents evaluated previously, a biosorbent was the most suitable for conducting experiments at acid conditions. The biosorbent particle size and temperature were evaluated, and ANOVA and *Tukey* pos-test revealed that a smaller particle size increases the AT removal. Temperature did not show a trend, indicating that more studies are needed in order to investigate the obtained behavior.

A full factorial design 2^2 was proposed in order to optimize the AT removal with two process variables: pH medium and stirring velocity. It was found that more acid medium promotes the adsorption. Also, high stirring velocity promotes the process.

A prediction model was proposed through the response surface methodology. The model showed good correlation coefficients (R^2 = 0.9181 and R^2_{adj} =0.8781) and good power prediction ($E_{\%}$ < 5 % at center point). The desirable function was used to determine which *pH* and *r* gives the maximum AT removal. The model was validated at this maximum point (*pH* = 2.1 (-0.8) and *r* = 160 rpm (1.2)), being that the absolute error between the predicted and observed values was lower than the experimental standard deviation obtained. Hence, the model was considered validated.

5. REFERENCES

AKSU, Z.; GÖNEN, F. *Process Biochem.*, v. 39, p. 599-613, 2004.

BEHNAJADY, M. A.; MODIRSHAHLA, N.;

GHANBARY, F. *J. Hazard. Mater.*, v. 148, p. 98-102, 2007.

CHAGAS, E. P.; DURRANT, L. R. *Enzyme Microb. Technol.*, v. 29, p. 473-477, 2001.

DANESHVAR, N., KHATAEE, A. R., GHADIM, A. R. A., RASOULIFARD, M. H. *J. Hazard. Mater*.v. 148, p. 566-572, 2007.

DOTTO, G. L., VIEIRA, M. L. G., PINTO, L. A. A. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 51, p. 6862-6868, 2012.

GHAEDI, M.; MAZAHERI, H.; KHODADOUST, S.; HAJATI, S.; PURKAIT, M.K.; *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, v. 135, p. 479-490, 2015.

HUANG, Y.; HOU, C.; HSI, H.; WU, J.; *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, v.50, p. 266-275, 2015.

MODIRSHAHLA, N., HASSANI, A., BEHNAJADY, M. A., RAHBARFAM, R. *Desalination*, v. 271, p. 187-192, 2011.

MONTGOMERY, D. C.; RUNGER, G. C. *Applied Statistics and Probability for Engineers*. New York: John Wiley & Sons, 2014.

QIAO, S., HU, Q., HAGHSERESHT, F., HU, X., LU, G. Q. (MAX). *Sep. Purif. Technol.*, v. 67, p. 218-225, 2009.

RODRIGUES, M. I.; IEMMA, A. F. *Planejamento de Experimentos e Otimização de Processos*. Cárita Editora: Campinas, 2009.

ROYER, B., CARDOSO, N. F., LIMA, E. C., VAGHETTI, J. C. P., SIMON, N. M., CALVETE, T., VESES, R. C. *J. Hazard. Mater.*, v. 164, p. 1213-1222, 2009.

SARKAR, M.; MAJUMDAR, P.; *Chem. Eng. J.*, v.175, p. 376-387, 2011.

SILVEIRA, M. H. L., VANELLI, B. A., CORAZZA, M. L., RAMOS, L. P. *Bioresour. Technol.*, v. 192, p. 389-396, 2015.

SINGH, R.; CHADETRIK, R.; KUMAR, R.; BISHNOI, K.; BHATIA, D.; KUMAR, A.; BISHNOI, N. R.; SINGH, N.; *J. Hazard. Mater.*, v.174, p. 623-634, 2010.

SINGH, S., SRIVASTAVA, V. C., MALL, I. D. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, v. 332, p. 50-56, 2009.

TAN, I. A. W.; AHMAD, A. L.; HAMEED, B.H.; *Chem. Eng. J.*, v. 137, p. 462-470, 2008a.

TAN, I. A. W.; AHMAD, A. L.; HAMEED, B.H.; *J. Hazard. Mater.*, v. 153, p. 709-717, 2008b.

VARGAS, A. M. M., CAZETTA, A. L., KUNITA, M. H., SILVA, T. L., ALMEIDA, V. C. *Chem. Eng. J.*, v. 168, p. 722-730, 2011.

VARGAS, A. M. M., CAZETTA, A. L., MARTINS, A.C., MORAES, J. C. G., GARCIA, E. E., GAUZE, G. F., COSTA, W. F., ALMEIDA, V. C. *Chem. Eng. J.*, v. 181-182, p. 243-250, 2012a.

VARGAS, A. M. M., MARTINS, A. C., ALMEIDA, V. C. *Chem. Eng. J.*, v. 195-196, p. 173-179, 2012b.

ZUIM, D. R., CARPINÉ, D., DISTLER, G. A. R., DE PAULA SCHEER, A., IGARASHI-MAFRA, L., MAFRA, M. R. *J. Food Eng.*, v. 104, p. 284-292, 2011.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors are grateful for the scholarship and the research grant provided by Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior, the support provided by the Graduation Program of Food Engineering (Federal University of Paraná, Curitiba, Brazil), and to the laboratory Laboratório de Termodinâmica e Operações de Separação which gently provided its facilities.

ESTUDO DA REMOÇÃO DO CORANTE VERMELHO CONGO DE SOLUÇÕES AQUOSAS UTILIZANDO CARVÃO ATIVADO PRODUZIDO A PARTIR DO BAGAÇO DO COCO

G. C. Lima[1]; M. K. S Oliveira[2]; R. R. Portela[3]; M.S. Oliveira[4]

1- Departamento de Graduação em Química – Instituto Federal do Ceará, IFCE. Av. José de Freitas Queiroz, 5000 – CEP: 63902-580 – Quixadá - CE – Brasil. Telefone: (88) 3412-0149 – Email: castro.gabriella@hotmail.com
2- Departamento de Graduação em Química – Instituto Federal do Ceará, IFCE. Av. José de Freitas Queiroz, 5000 – CEP: 63902-580 – Quixadá - CE – Brasil. Telefone: (88) 3412-0149 – Email: karolinacastelo@hotmail.com
3- Departamento de Graduação em Química – Instituto Federal do Ceará, IFCE. Av. José de Freitas Queiroz, 5000 – CEP: 63902-580 – Quixadá - CE – Brasil. Telefone: (88) 3412-0149 – Email: rafael.if.portela@gmail.com
4- Departamento de Graduação em Química – Instituto Federal do Ceará, IFCE. Av. José de Freitas Queiroz, 5000 – CEP: 63902-580 – Quixadá - CE – Brasil. Telefone: (88) 3412-0149 – Email: mdsoliveira24@gmail.com

RESUMO: Este trabalho tem como objetivo analisar a eficiência da adsorção e estudos cinéticos do corante Vermelho Congo por carvão ativado produzido do bagaço da casca do coco que para o tratamento químico, foi deixado sob agitação por 24h em solução de HCl 1,0 M, filtrado a vácuo, lavado com água destilada e solução tampão de ácido acético e acetato de sódio com pH 5,0 e carbonizado a 250°C. Os experimentos foram realizados sob agitação com uma solução de VC a uma concentração de 25 mg/L, utilizando dosagens de 1, 2, e 4 g/L de massa do adsorvente por volume de solução de corante, sendo a de 2g/L a melhor dosagem em termos de custos e quantitativo, removendo cerca de 97% de corante. A modelagem cinética foi realizada para as equações de Lagergren de pseudo primeira e segunda ordens. Os resultados mostraram que o modelo de pseudo segunda ordem produziu melhor ajuste.

PALAVRAS-CHAVE: Vermelho Congo; Carvão ativado; Adsorção.

ABSTRACT: This work aims to analyze the efficiency of adsorption and kinetic studies of the dye Congo red by activated carbon produced from bagasse coconut shell than for the chemical treatment , was left under agitation for 24 h in 1.0 M HCl solution , filtered vacuum , washed with distilled water and acetic acid buffer and sodium acetate pH 5.0 and charred at 250 ° C. The experiments were carried out under stirring with a VC solution at a concentration of 25 mg / L, using dosages of 1 , 2, and 4 g / mass G of the adsorbent dye solution volume being 2 g / L at best dosage in terms of costs and quantity , removing about 97 % dye. Kinetic modeling was performed to Lagergren equations pseudo first and second orders. The results showed that the pseudo second order model produced better fit.

KEYWORDS: Congo red ; Activated charcoal; adsorption

1. INTRODUÇÃO

A indústria têxtil é uma das responsáveis pelo aumento da poluição ambiental, pois as atividades empregadas nos processos envolvendo tingimento acabam gerando problemas devido à eliminação de rejeitos tóxicos, provenientes dos subprodutos gerados na indústria. (DAIFULLAH et al., 2003)

Devido às baixas taxas de fixação ao longo do processamento têxtil, uma grande parcela de corantes é descartada nos efluentes industriais (SANGHI, 2002). A remoção destes corantes de efluentes é ambientalmente importante, pois, são considerados altamente tóxicos para a vida aquática.

As adsorções com adsorventes de baixo custo têm sido investigadas em escala laboratorial para o tratamento de efluentes coloridos com diferentes graus de eficiência e, em geral, atualmente, é reconhecida como um método efetivo e econômico para a descontaminação de água (CRINI, 2008). Santos et al. (2008) reforçam que a técnica de adsorção vem se destacando gradativamente, por além de se tratar de um método eficiente e econômico, em alguns casos, é possível a recuperação do material adsorvido e a reutilização do adsorvente.

Diversos corantes são destacados como de difíceis degradação no meio ambiente, dentre eles, o Vermelho Congo, que de acordo com Axelson et al. (2008) é um corante aniônico, cuja fórmula molecular é $C_{32}H_{22}N_6Na_2O_6S_2$, e estrutura molecular bastante complexa, contendo anéis aromáticos que dificultam a sua degradação química.

Visto o exposto, este trabalho tem como objetivo analisar a eficiência da adsorção e estudos de cinética em diferentes condições experimentais do corante Vermelho do Congo por carvão ativado produzido do bagaço da casca do coco.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1. Adsorvente

O pó bruto do bagaço do coco foi fornecido pela empresa EMBRAPA/CE. O pó do bagaço do coco, inicialmente, foi lavado com água, seco ao sol e peneirado. Após, para o tratamento químico, o pó foi deixado sob agitação por 24 horas com solução de HCl 1,0 M, em seguida, filtrado a vácuo, lavado com 100ml de água destilada e 70ml de solução tampão de ácido acético e acetato de sódio com pH 5,0 e deixado para secar ao sol, novamente.

2,0 g de pó de bagaço tratado foram levados a um forno mufla e carbonizados a 250°C, permanecendo por cerca de 10 min. Após esse processo, o material foi peneirado e usado para os estudos adsortivos.

2.2. Adsorbato

O adsorbato (Figura 1) utilizado foi o corante vermelho Congo (VC) da marca Vetec. Inicialmente, foi preparada uma solução do corante VC em água destilada com uma concentração de 100 mg/L, em seguida, a solução foi diluída para uma concentração de 25 mg/L para a realização da pesquisa.

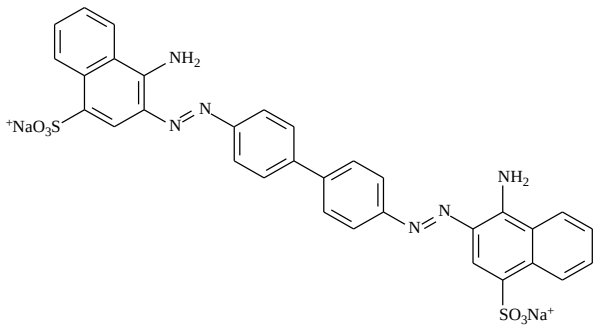


Figura 1. Estrutura molecular do corante vermelho Congo.

2.3. Ensaios de capacidade adsortiva

Foram adicionados em erlenmeyers com 50 mg (dosagem 2g/L) e 100 mg (dosagem 4g/L) de carvão ativado, 25 ml da solução de

corante Vermelho Congo, ambos com a concentração 25 ppm, previamente preparada.

Os testes foram realizados em *shaker* sob agitação de, aproximadamente, 160 rpm, à temperatura ambiente, durante 90min, sendo retiradas alíquotas de 1,5 ml durante intervalos de tempo de pré-determinados.

As alíquotas foram devidamente filtradas e analisadas em espectrofotômetro UV-Vis Thermo Evolution 600, no comprimento de onda de máxima absorção do corante (498 nm).

A capacidade de adsorção do corante sobre os adsorventes (q em mg/g) foi calculada conforme a equação abaixo (equação 01):

$$q = \frac{V(C_o - C_f)}{M} \qquad (01)$$

Onde, V (L) é o volume da solução de corante, Co (mg/L) é a concentração inicial da solução de corante, Cf (mg/L) é a concentração final da solução de corante obtida após um tempo t e M (g) é a massa de carvão utilizada.

2.4. Estudos cinéticos

Foram utilizados dois modelos cinéticos para a modelagem cinética da adsorção: Lagergren de pseudo primeira ordem (equação 02) e Lagergren de pseudo segunda ordem (equação 03). Em seguida, verificou-se qual a melhor correlação dos dados obtidos.

$$q_t = q_e\left(1 - e^{-k_1 t}\right) \qquad (02)$$

$$q_t = \frac{t}{\frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}} \qquad (03)$$

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados das análises de cinética de adsorção estão dispostas a seguir em gráficos e tabelas para a melhor visualização da comparação do processo adsortivo nas diferentes dosagens utilizadas.

A Figura 2 apresenta a relação entre a absorbância da solução do corante Vermelho Congo em relação ao tempo de contato com os adsorventes nas diferentes dosagens.

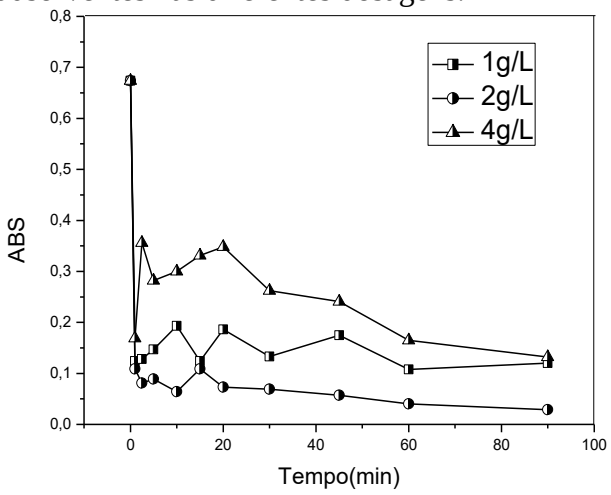


Figura 2. Decaimento da absorbância com o tempo de contado do corante VC. IFCE, 2016.

Foi possível observar que houve uma redução da absorbância no comprimento de onda estudado, mostrando assim, a redução da concentração do corante em solução. Ainda podemos ressaltar que a dosagem 2g/L apresentou um melhor desempenho na remoção do corante, visto que os níveis de absorbâncias alcançados foram sensivelmente menores.

Sabendo que a absorbância tem relação diretamente proporcional à concentração do corante na solução, uma curva de calibração foi feita e calculadas as concentrações do corante ao final dos experimentos que iniciaram com concentração de 25 mg/L. Desta forma, os valores de concentração em solução no equilíbrio foram de 4,173,0,752 e 4,624 mg/L. Tais valores correspondem a 83,3% 97% e 81,5% de remoção para as dosagens 1g/L, 2g/L e 4g/L, respectivamente.

O aumento da percentagem da remoção por adsorção com o aumento da dosagem de adsorvente pode ser atribuído ao aumento da área superficial e a maior disponibilidade de

sítios para adsorção, enquanto que a diminuição da capacidade de adsorção em elevadas dosagens é atribuída ao fato de um grande número de sítios de adsorção permanecerem não ocupados durante o processo de adsorção, ou seja, há um excesso de massa do adsorvente que não interage, indicando que o equilíbrio já fora atingido anteriormente, conforme verificado por Anbia e Salehi (2012) durante a adsorção em meio aquoso de acid red 114, acid green 28 e acid yellow 127 sobre material nanoporoso SBA 3.

Na cinética de adsorção do azo corante vermelho Congo, os dados experimentais obtidos foram modelados segundo as equações de Lagergren de pseudo primeira e segunda ordem e apresentados na Figura 3 e Tabela 1.

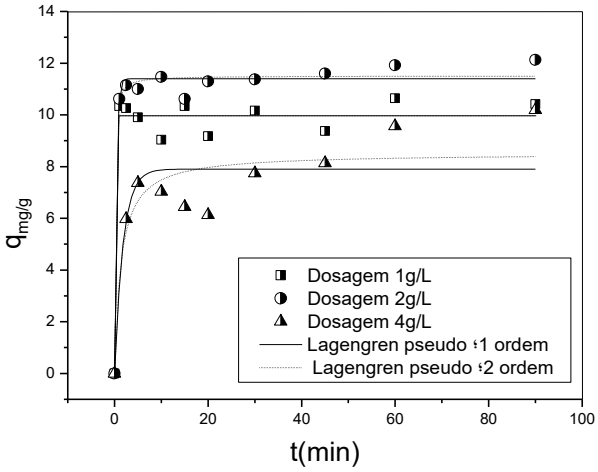


Figura 3. Cinética de adsorção para corante vermelho Congo, segundo os modelos de pseudo primeira ordem e pseudo segunda ordem. IFCE, 2016.

Tabela 1. Parâmetros cinéticos para a adsorção do corante vermelho Congo. IFCE, 2016.

	Parâmetros	**1g/L**	**2g/L**	**4g/L**
	$q_{e\,exp}$(mg/g)	**10,41**	**12,12**	**10,19**
Pseudo primeira ordem	**q_e (mg/g)**	9,966	11,395	7,902
	k_1 (L/min)	10,567	0,625	0,128
	R^2	0,965	0,984	0,773
Pseudo segunda ordem	**q_e (mg/g)**	9,966	11,509	8,513
	k_1 (L/min)	6,562	0,928	0,085
	R^2	0,965	0,986	0,820

Os dois modelos se ajustaram razoavelmente aos dados experimentais, tendo em vista que obteve valores similares de coeficiente de correlação, R^2, porém, o modelo Lagergren de pseudo 2º ordem ainda obteve os melhores coeficientes. Os modelos estimaram bem os valores de capacidade adsorvida no equilíbrio, sendo 10,41; 12,12 e 10,19 mg/L nas dosagens de 1, 2 e 4 g/L, respectivamente.

Diante no exposto na tabela e com os resultados obtidos pôde-se observar que a dosagem tida como otimizada deste processo em termos de custos e quantitativo é a de 2 g/L.

4. CONCLUSÃO

Os experimentos mostraram que o carvão obtido da casca do coco apresentou ser um importante adsorvente para a remoção do corante vermelho congo. Os estudos mostraram um aumento da remoção do corante em função da massa de adsorvente para 1 e 2 g/L de carvão da casca de coco, sendo o valor de 2 g/L o que mostrou o melhor desempenho com 97% de remoção.

Por fim, tendo em vista os valores dos coeficientes de correlação, R2, o modelo Lagergren de pseudo 2º ordem ainda obteve os melhores coeficientes.

5. REFERÊNCIAS

ANBIA, M.; SALEHI, S., **Removal of acid dyes from aqueous media by adsorption onto amino-functionalized nanoporous silica SBA-3**, Dyes Pigm., 94:1, 2012.

AXELSON, G. K.; GIORGADZE, T.; YOUGBERG, G. A. **Evaluation of the use of Congo red staining in the differential diagnosis of Candida vs. various other yeast-form fungal organisms.** Journal of Cutaneous Pathology, v. 35, p.27-30, 2008.

CRINI, G.; BADOT, P. M.; **Prog. Polym**. Sci. 2008, 33, 399.

DAIFULLAH, A.A.M.; GIRGIS, B.S.; GAD, H.M.H. **Utilization of agro-residues (rice husk) in small waste water treatment plans.** Materials Letters 57, p. 1723–1731,2003.

GUARANTINI, C.C.I.; ZANONI, M.V.B. **Corantes Têxteis.** Química Nova 23, p. 71–78, 1999.

FRITZ, W.; SCHLÜNDER, E.U. **Competitive adsorption of two dissolved organics onto activated carbon-I: Adsorption equilibria**. Chemical engineering science 36, p. 731-741,1981.

SANGHI, R.; BHATTACHARYA, B.; **Color.** Technol. 2002, 118, 256.

SANTOS, D.O.; SANTANA, S.A.A.; BEZERRA, C.W.B.; OLIVEIRA FILHO, J.R.; SILVA, H.A.S.; MOUCHREK FILHO. **Remoção de corantes têxteis por mesocarpo de coco verde.** Mens Agitat 3, p. 9-16, 2008.

VASQUES, A. R. et al. Adsorção dos corantes RO16, RR2 e RR141 utilizando lodo residual da indústria têxtil. **Revista Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 16, n. 3, p. 245-252, 2011.

COMPORTAMENTO CINÉTICO DA ADSORÇÃO DE ÁCIDOS HÚMICOS EM MATERIAL MESOPOROSO KIT-6.

H. M. B. Eustáquio[1]; F. R. D. Fernandes[2]; A. G. D. Santos[2]; B. C. Cardoso[1]; S. B. C. Pergher[1]

1- Laboratório de Peneiras Moleculares (LABPEMOL) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte Campus de Lagoa Nova – CEP: 59078-900 Natal- RN – Brasil
Email: hugombeustaquio@gmail.com
2 – Laboratório de Catálise Ambientes e Materiais (LACAM) – Universidade do Estado do Rio Grande do Norte, Campus Universitário Central, Costa e Silva – CEP: 59078-900 Mossoró - RN – Brasil

RESUMO: Ácidos húmicos são substâncias de natureza estrutural orgânica e complexa que dificulta a remoção e conduz à formação de organoclorados em etapas de desinfecção. Usualmente, carvões ativados são materiais microporosos utilizados para a adsorção do composto. Com o objetivo de identificar as vantagens da adsorção em materiais com poros maiores, esse trabalho avaliou da cinética de adsorção de ácidos húmicos em material mesoporoso KIT-6. A síntese seguiu o modo hidrotermal via precursor P123. A caracterização foi por termogravimetria, difração de raios X e Adsorção/dessorção de N2. O efluente foi avaliado por UV/Vis e a razão entre 465 e 665 nm indicou a concentração relativa de grupos aromáticos. Os resultados indicam o tempo de equilíbrio com inicio em 3 horas e cinética de pseudo segunda ordem. Os valores da razão E4/E6 identificaram diferenças entre os tipos de efluentes em virtude do tempo. O KIT-6 demonstrou adsorver frações mais volumosas do poluente.

PALAVRAS-CHAVE: Cinética de adsorção; KIT-6; Ácido Húmico.

ABSTRACT:
Humic acids are complex organic and structural substances difficult to remove and leads to the formation of organochlorines in disinfecting steps. Usually, activated carbons are microporous materials used for the adsorption of the compound. In order to identify the advantages of adsorption materials with larger pores, this study evaluated the adsorption kinetics of humic acids in KIT-6 mesoporous material. The synthesis followed the hydrothermal mode from precursor P123. Characterization was by thermogravimetric analysis, X-ray diffraction and N2 adsorption / desorption. The effluent was evaluated by UV / Vis and the ratio between 465 and 665 nm indicate the relative concentration of aromatic groups. The results indicate the balance of time starting in three hours and kinetics of pseudo second order. The values of the ratio E4 / E6 identified differences between the types of effluents due time. KIT-6 demonstrated adsorb the pollutant bulkier fractions.

KEYWORDS: Kinetics of adsorption; KIT-6; humic acids.

1. INTRODUÇÃO

Em dias atuais, diversas técnicas são alvos de estudos buscando a remoção de poluentes orgânicos em água. A adsorção ainda é a mais utilizada pela impressão de que esse processo possui uma maior simplicidade experimental.

Para ácidos húmicos é comum envolvimento da técnica de adsorção com a presença de materiais carbonáceos, como o amplamente utilizado carvão ativado, pois esses materiais são reportados como vantajosos na relação custo-benefício. Porém a remoção de matéria orgânica em ambientes aquáticos não deve ser mais encarada com uma tarefa de baixa complexidade. Pois a crise na área ambiental atual, onde os altos níveis decorrentes de atividades poluidoras tornaram o que eram apenas alterações sazonais, em níveis altos e constantes de cargas orgânicas (Eustáquio, 2015).

Diante dessa realidade, compreender o tipo de poluente a ser removido e a natureza das suas interações é essencial. Avanços no entendimento da estrutura dos ácidos húmicos evidenciados por Nebbioso e Piccolo (2012) resumem a opinião cientifica sobre esse tipo de substância orgânica, como estruturas supramoleculares automontadas de moléculas relativamente pequenas, unidas por múltiplas interações fracas, tais como ligações de hidrogênio e ligações de van der Waals. Essa natureza pode ser a causa desses compostos aparentemente possuírem uma alta massa molar e características específicas que conduziram por muito tempo a relacionar sua origem com a macromolécula da lignina (Uyguner-Demirel *et al.*, 2013). Ácidos húmicos podem interagir com metais pesados e pequenas moléculas orgânicas, como pesticidas ou ainda formar compostos perigosos denominados trialometanos (THM) após a interação de halogênicos (Paschoalato *et al.* 2008). Diante desse problema, diversos materiais e técnicas constantemente são utilizados com fim de remoção de ácidos húmicos do meio aquoso. A adsorção usando peneiras moleculares é uma das principais formas. Podem-se citar as argilas vermiculitas (Abate e Masini, 2007), montmorillonitas e bentonitas (Anirudhan e Ramachandran, 2007; Leodopoulos *et al.*, 2012) assim como, zeólitas naturais (Zhang e Bai, 2003) ou modificadas com surfactantes (Li *et al.*, 2011) e carvões ativados comerciais ou modificados (Eustáquio, 2015). O material mesoporoso KIT-6 possui uma estrutura cúbica tridimensional semelhante à MCM-48, porém com diâmetros maiores (4-12 nm) e possui maior estabilidade hidrotérmica (Fernandes *et al*. 2013). Nesse sentido, esse material pode se tornar promissor para adsorção de moléculas orgânicas de alta complexidade como ácidos húmicos devido ao nível de mesoporosidade presente.

O objetivo deste trabalho foi estudar o comportamento cinético da adsorção de ácidos húmicos em material mesoporoso KIT-6, e identificar as vantagens associadas a essa aplicação.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

O desenvolvimento experimental do trabalho seguiu inicialmente com a síntese do material mesoporoso, posteriormente com a sua caracterização e por último a aplicação na remoção de ácidos húmicos em meio aquoso.

2.1. Síntese do material mesoporoso KIT-6

A amostra de KIT-6 foi sintetizada em condições ácidas, através do método hidrotérmico conforme descrito por Kleitz *et al.* (2003). A síntese consiste em dissolver o direcionador orgânico do tipo P123 em água e HCl sob agitação por 6 horas na temperatura de 35°C. Logo após, adiciona-se o butanol e o deixa por uma hora na mesma temperatura sob agitação constante. Posteriormente adiciona-se a fonte de sílica e deixa o gel sob agitação à 35°C por 24 horas. Em seguida o gel é colocado na estufa para o tratamento hidrotérmico em condições estáticas e temperatura de 100°C por 24 h. Logo após o material é lavado com uma solução de etanol e HCl à 2% e seco a temperatura ambiente. Posteriormente o material é calcinado a 550° C por 6 horas, em atmosfera de ar, para a remoção do direcionador orgânico.

2.2. Caracterização de KIT-6

As técnicas de caracterização utilizadas objetivaram a comprovação do material sintetizado e a avaliação de características que indicam a possibilidade na aplicação de adsorção.

2.2.1. Difratometria de raios X

Para verificar a obtenção das estruturas típicas dos materiais sintetizados, utilizou-se a técnica de difração de raios X. O equipamento utilizado foi um Rigaku modelo Mini Flex II utilizando radiações de CuKα, em uma voltagem de 30 k/V e corrente de tubo de 30 m. A abertura da fenda foi de 0,15º com passo de 0,005º e tempo de 0,4s, sendo os dados coletados em baixo ângulo numa faixa de 2θ de 0,5 a 3°.

2.2.2. Termogravimetria (TG)

A análise termogravimétrica foi realizada nas amostras com o intuito de determinar a temperatura na qual as amostras seriam calcinadas. As curvas termogravimétricas foram obtidas no equipamento STA 449F3 - Júpiter. Nas análises foram utilizadas aproximadamente 5 mg de material em cadinho de porcelana, sendo as amostras submetidas a aquecimento de uma temperatura de 25 a 900 ºC, com uma razão de aquecimento de 10 $ºC.min^{-1}$, sob atmosfera dinâmica de nitrogênio com fluxo de 25 $mL.min^{-1}$.

2.2.3. Adsorção/dessorção de N_2

A técnica de adsorção e dessorção de nitrogênio (N_2) foi realizada para obtenção de informações das propriedades texturais dos materiais sintetizados. As isotermas de nitrogênio foram realizadas em um equipamento Micromeritics ASAP 2020. As amostras foram previamente desgaseificadas, inicialmente com fluxo de nitrogênio a 90 °C por 30 min e depois no mesmo fluxo na temperatura de 200 °C por 8 horas. Após a desgaseificação foram submetidas à adsorção de nitrogênio a 77 K.

2.3. Aplicação da cinética de adsorção de ácidos húmicos.

Os testes de adsorção tiveram como objetivo a identificação da cinética de adsorção que envolve os ácidos húmicos (AH's) no KIT-6. Para isso os ensaios foram realizados em sistema de batelada. A massa do adsorvente utilizada foi de aproximadamente 25 mg e a concentração inicial de AH`s permaneceu em torno de 25 ppm. Para promover o contato, erlenmeyers, em triplicatas, com 40 mL da solução foram utilizados em uma mesa agitadora marca Solab modelo SL 180/DT, a uma rotação de 200 rpm. Os tempos mensurados variaram entre 30 minutos e 48 horas. As amostras pós adsorção foram filtradas (filtro de celulose com porosidade de 0,45 µm) e um espectrofotômetro UV\VIS marca HACH modelo DM 5000 foi utilizado para avaliar os efluentes. A identificação das concentrações de AH ocorreu em comprimentos de ondas referenciados pela literatura como associados a presença de ácidos húmicos: Em UV, λ=280 nm, e na região visível as absorbâncias em 400 de 436 nm (valores associados com cor gerada pelos ácidos húmicos em água).

De acordo com Uyguner e Bekbolet (2005) a remoção de aromaticidade total pode ser monitorada em 280 nm, onde a transição eletrônica π-π ocorre na região 270-280 nm para diversos componentes como: anéis fenólicos, ácidos benzóicos, derivados de anilina, polienos e hidrocarbonetos aromáticos policíclicos com dois ou mais anéis. Já os comprimentos no visível, 400 e 436 nm, estão associados à cor gerada por ácidos húmicos em água Uyguner e Bekbolet (2005b). Além disso, foi utilizada a razão entre os comprimentos de onda 465 e 665 nm (razão E4/E6) que é indicativo da concentração relativa de grupos aromáticos - grau de humificação. De acordo com Saab e Martin-Neto (2007), o decréscimo da razão está diretamente relacionado com o aumento do peso molecular e a condensação dos carbonos aromáticos. A cinética de adsorção obtida foi representada através da evolução da quantidade de ácidos húmicos adsorvida (qe, $mg.g^{-1}$). E, com o intuito de compreender a natureza da interação, os dados da avaliação cinética foram confrontados com dois modelos, equações de pseudo primeira e pseudo segunda ordem

amplamente utilizados para descrever os dados de cinéticos de adsorção (Liu e Liu, 2008). Onde um modelo é frequentemente considerado melhor que o outro de acordo com a diferença no coeficiente de correlação (R^2). O modelo de pseudo primeira ordem tem origem na equação de Lagergren, e é representado pela Equação empírica 01, já o modelo de pseudo segunda ordem pode ser representado pela Equação empírica 02 (Sui *et al*., 2011):

$$\ln\frac{(qe - qt)}{qe} = -k_1\, t \qquad (01)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{q_e^2 . k_2} + \frac{1}{q_e}\, t \qquad (02)$$

Onde q_e é a quantidade adsorvida no equilíbrio ($mg.g^{-1}$); q_t é a quantidade adsorvida no tempo t (min); k_1 é a constante de pseudo-primeira ordem (min^{-1}) e k_2 é a constante de pseudo-primeira ordem ($g.(mg.min)^{-1}$). Ainda é possível, a partir do modelo de pseudo segunda ordem, obter duas importantes variáveis: o tempo de meia vida ($t_{1/2}$) que é o tempo para 1/2 de qe seja adsorvida; e a taxa de adsorção inicial, h ($mg.(g.min)^{-1}$). As Equações 03 e 04 abaixo foram as usadas para o cálculo dessas variáveis (Sui *et al*., 2011):

$$t_{1/2} = \frac{1}{k_2 . q_e} \qquad (03)$$

$$h = q_e^2 . k_2 \qquad (04)$$

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Caracterização do KIT-6

A seguir são apresentados os resultados das técnicas de caracterização.

3.1.1 Difractometria de raios X

Pode-se observar no difratograma de Raio-X a baixo ângulo (Figura 1) que a amostra de KIT-6 apresenta reflexões típicas desse tipo de material, com índices de Miller (211), (220) e (332), primeiro, segundo e terceiro picos, respectivamente. Essas reflexões representam uma organização estrutural de grupos de silicato na forma cúbica de corpo centrado Ia3d (He *et al.* (2012); Como mostra Kleitz *et al.* (2003)) esse comportamento é indicativo de que o material encontra-se organizado estruturalmente (Karthikeyan e Pandurangan, 2012).

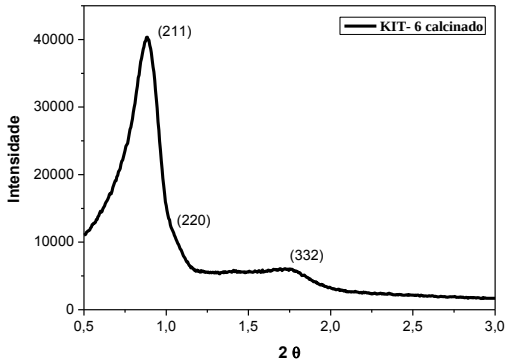


Figura 1. Difratograma de raios X do KIT-6 calcinado.

3.1.2. Análise termogravimétrica (TG)

Pode-se observar na curva termogravimétrica obtida para a amostra de KIT-6 (Figura 2), três faixas de temperatura onde ocorrem perdas de massa. As três perdas correspondem a saída de água fisissorvida do material, a decomposição do direcionador orgânico e a condensação de grupos silanóis, respectivamente.

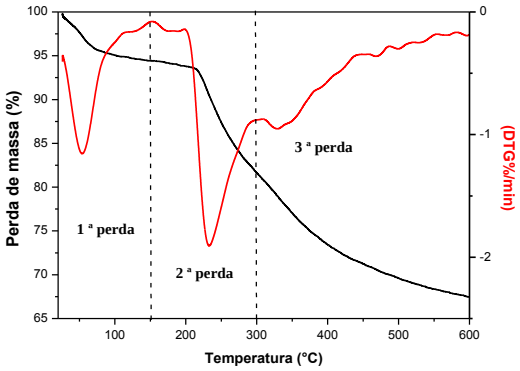


Figura 2. Análise termogravimétrica.

3.1.3. Adsorção/dessorção de N_2

Os resultados de adsorção/dessorção de N_2 (Figura 3) demonstram que a amostra apresentou isoterma do tipo IV com histerese tipo 1, em uma pressão entre 0,6 – 0,8, que é típico para materiais mesoporosos, que apresentam também microporos, altamente organizados e com tamanho de poro uniforme, referentes a esse tipo de material (Hussain *et al*. 2013).

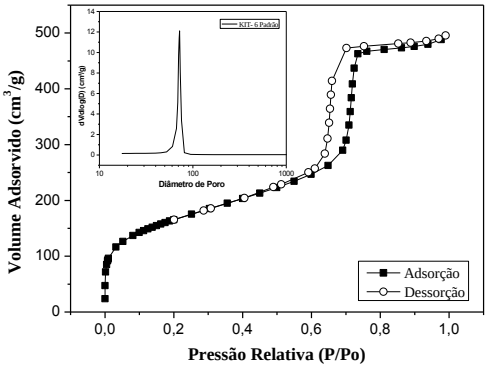


Figura 3. *Análise termogravimétrica.*

Com base na análise foi possível identificar também, características como, o diâmetro de poro de 7,2 mm, o volume de poro de 0,76 $cm^3.g^{-1}$ e área específica BET de 595 $m^2.g^{-1}$.

3.2. Aplicação na remoção de ácidos húmicos

3.2.1. Cinética de remoção

A Figura 4 demonstra a curva cinética da adsorção de ácidos húmicos em KIT-6.

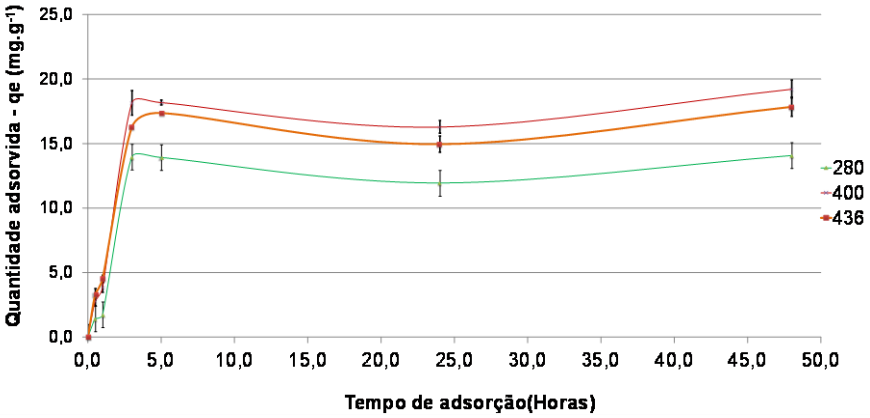


Figura 4. Comportamento cinético da adsorção de ácidos húmicos em carvão KIT-6 em diferentes comprimentos de onda.

A observação da curva identifica um equilíbrio que se inicia com o tempo de 3 horas e se estende (considerando os desvios padrões) até os últimos tempos avaliados (48 horas). Nesse intervalo há uma uniformização da quantidade adsorvida - q_e ($mg.g^{-1}$).

Percebe-se também que há uma eficiência diferenciada na remoção de ácidos húmicos em virtude do comprimento de onda. Para compostos mais volumosos característicos da presença de frações aromáticas como 280 nm, a capacidade de adsorção foi aproximadamente 14 $mg.g^{-1}$. Em contra partida, para comprimento de ondas associados à cor do efluente, λ= 400 e 436 nm, frações da macromolécula com menores dimensões (grupos não aromáticos), as capacidades de adsorção são maiores, 19 e 17 $mg.g^{-1}$, respectivamente.

A constatação que para diferentes comprimentos de onda, há diferentes capacidades de adsorção comprova a afirmativa que durante o processo de adsorção as moléculas de ácidos humicos podem se fragmentar, e os efluentes desse processo de tratamento podem ser diferentes.

3.2.2. Modelagem da cinética de adsorção

Usando os dados experimentais obtidos (Figura 4), identificou-se que a cinética de adsorção para todos os comprimentos de onda apresentaram correlações lineares como modelo cinético de pseudo segunda ordem.

Sendo assim foi possível, a partir dessa modelagem, o tempo de meia vida ($t_{1/2}$) e a taxa de adsorção inicial, h (mg.(g.min)$^{-1}$). A Tabela 1 abaixo demonstra os resultados obtidos.

Tabela 1. Parâmetros determinados a partir da modelagem cinética de segunda ordem.

λ (nm)	R^2	$t_{½}$ (min)	h (mg.(g.min)$^{-1}$)
280	0,97	8,7	0,044
400	0,98	1,85	0,005
436	0,99	1,27	0,004

Percebe-se que para a fração da molécula de ácidos húmicos associada à aromaticidade (280 nm) o tempo de meia vida é bem maior que os demais e por ser mais volumosa a taxa é maior também.

3.2.3 Cinética da razão E_4/E_6

Os resultados da razão E_4/E_6 (Figura 5) encontrados em cada instante da avaliação temporal demonstraram que há um acréscimo gradativo dessa razão com o passar do tempo. Este comportamento indica que no decorrer do tempo de adsorção, o meio aquoso torna-se menos rico em de grupos aromáticos. Essa característica do processo revela que é possível, com tempos adequados, adsorver também frações maiores das moléculas de ácidos húmicos. Fato esse que corrobora com a presença de mesoporosidade demonstrada na caracterização por adsorção/dessorção de N_2. A necessidade de tempos maiores esta relacionada com a menor mobilidade dessas moléculas já comprovada com a comparação dos valores do tempo de meia vida ($t_{1/2}$) entre os comprimentos de onda, demonstrada anteriormente.

Apesar dessa evolução temporal, a partir de 3 horas, percebe-se que estatisticamente esses valores da razão E_4/E_6 podem ser considerados estáveis. Essa observação também esta de acordo com a curva cinética para λ=280 nm, relatada como o comprimento de onda de monitoramento da aromaticidade total por Uyguner e Bekbolet (2005).

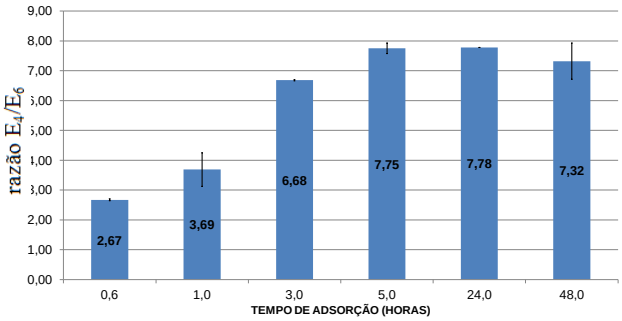


Figura 5. Evolução temporal da para adsorção de ácidos humicos no KIT-6.

Esses resultados demonstram uma importante vantagem na utilização de material mesoporoso para adsorção de ácidos húmicos. Pois os carvões ativados materiais normalmente utilizados para esse fim, tem a maioria de seus poros em escala micro e consequentemente não possuem bom desempenho para frações mais volumosas da molécula de ácidos húmicos.

Esse fato foi comprovado por Eustáquio (2015), ao avaliar a cinética de adsorção de um carvão ativado comercial foi constatado que há um decréscimo gradativo dessa razão E_4/E_6 com o passar do tempo. O que indica que com o avanço cinético, o efluente torna-se mais rico em frações compostas por grupos aromáticos.

A justificativa exposta pelo autor para esse comportamento esta na acessibilidade nos carvões ser reduzida, em virtude da sua microporosidade.

4. CONCLUSÃO

Com base nos resultados das caracterizações pode-se comprovar a eficiência da síntese e a presença de mesoporosidade no material. Como conclusão observa-se a comprovação que este material mesoporoso possui benefícios para serem aplicados como adsorventes orgânicos de efluentes aquosos, especificamente os ácidos húmicos que possuem moléculas volumosas. A avaliação cinética com uso da espectrofometria UV/VIS em diversos comprimentos de onda e o uso da razão E_4/E_6 se configurou uma importante metodológica para comprovar a eficiência dessa aplicação.

5. REFERÊNCIAS

ABATE, G.; MASINI, JC.; *Colloids Surf., A*, 226, 25, 2003.

ANIRUDHAN, T. S.; RAMACHANDRAN, M.; *Appl. Clay Sci*.**,** 35, 276, 2007.

EUSTÁQUIO, H. M. B. Tese de doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2015.

FERNANDES, F. R. D.; SANTOS, A. G. D.; SOUZA, L. Di; DOS SANTOS, A. P. B. *Quím. Ciência, tecn e socied.* **,** 2, 2, 2013.

He, C., Li, J., Zhang, X., Yin, L., Chen, J., Gao, S. *Chemical Engineering Journal*. v. 180, p. 46– 56, 2012.

HUSSAIN, M. *Catalysis Communications*, v.36, p.58–62, 2013.

KARTHIKEYAN, G., PANDURANGAN, A. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 361– 362, p. 58– 67, 2012.

KLEITZ, F., CHOI, S. H., RYOO, R. *Chem. Commun.*, p. 2136-2137, 2003.

LEODOPOULOS, Ch.; DOULIA, D.; GIMOUHOPOULOS, K.; TRIANTIS, T.M.; *Appl. Clay Sci*., 70, 84. 2012

LI, C.J.; DONG, Y.; WU, D.Y.; PENG, L.C.; KONG, H.N.; *Appl. Clay Sci*, 52, 353, 2011.

LIU, Y.; LIU, Y.; *Sep. Purif. Technol.*, 61, 229, 2008.

NEBBIOSO, A.; PICCOLO, A.; *Analytica Chimica Acta*, v. 90, p.720, 2012.

PASCHOALATO, C. F. P. R.; TRIMAILOVAS, M. R.; DI BERNARDO, L.; *Eng. Sanit. Ambient*., 13, 3, 322, 2008.

SAAB, S DA C.; MARTIN-NETO, L.; *Quim. Nova*, 30, 2, 263, 2007.

SUI, Q.; HUANG, J.; Liu, Y.; CHANG, X.; JI, G.; DENG, S.; XIE, T.; YU, G.; *J. Environ. Sci.* 23, 2, 177, 2011.

UYGUNER, C.S; BEKBOLET, M.; *Catalysis Today*, 101, 274, 2005.

UYGUNER, C.S; BEKBOLET, M.; *Desalination*, 176, 176, 2005b.

UYGUNER-DEMIREL, C.S.; BIRBEN, C.; BEKBOLET, M.; *Catalysis Today*, 2013.

ZHANG, X.; BAI, R.; *J. Colloid Interface Sci.*, 264, 30, 2003.

REMOÇÃO DO AZUL DE METILENO EM ADSORVENTES ORIUNDOS DE RESÍDUOS DE COCO, DE MILHO E DE CAMARÃO

I. A. V. B. Souza[1]; T. P. B. Silva[1]; A. K. S. Abud[2]

1- Departamento de Engenharia Química – Universidade Federal de Sergipe
Cidade Universitária Prof. José Aloísio de Campos - Av. Marechal Rondon, s/n – CEP: 49.100-000 – Jardim Rosa Elze, São Cristóvão – SE – Brasil
Telefone: (79) 2105-6903 – Fax: (79) 2105-6903 – Email: iann_souza@hotmail.com
2- Departamento de Tecnologia de Alimentos - Universidade Federal de Sergipe

RESUMO: Atualmente, com a pauta emergente das questões ambientais, tornam-se cada vez mais urgentes pesquisas que auxiliem a redução de impactos ambientais. Neste sentido, é extremamente necessário o tratamento dos efluentes industriais, assim como a intensificação de pesquisas no reaproveitamento de subprodutos agroindustriais, a exemplo de seu uso como biossorventes, onde dentre as suas funções está a remoção de corantes. Este trabalho avalia a palha e o sabugo de milho, a fibra de coco verde e a casca de camarão na remoção de azul de metileno. Os resíduos de milho e a fibra da casca de coco apresentaram remoções acima de 95%, atingido o equilíbrio em 10 min. Seguindo o modelo de isoterma de Langmuir, as capacidades máxima de adsorção para a palha de milho e fibra da casca de coco foram, respectivamente, 68,97 mg/g e 68,03 mg/g, e o fator de separação (R_L) indicou um processo de adsorção favorável em ambos os resíduos, sendo a palha de milho o que apresentou melhor ajuste.

PALAVRAS-CHAVE: reaproveitamento; biossorção; corante.

ABSTRACT: Nowadays, with the emerging list of environmental issues, become increasingly urgent research to assist the reduction of environmental impacts. In this sense, it is extremely necessary the treatment of industrial wastewater, as well as intensifying research on the recycling of agroindustrial byproducts, such the use as biosorbents, where among its functions is the removal of dyes. This study evaluates the corn straw and cob, green coconut fiber and shrimp shells in the removal of methylene blue. The corn fiber residue and coconut husk had removals of more than 95%, reached equilibrium in 10 min. Following the isotherm model of Langmuir, the maximum adsorption capacities for corn husk and fiber of coconut shell were, respectively, 68.97 mg/g and 68.03 mg/g, and the separation factor (R_L) indicated a favorable adsorption process in both residues, where corn straw presented the best fit.

KEYWORDS: reuse; biosorption; dye.

1. INTRODUÇÃO

A presença de corantes nos efluentes é uma das principais preocupações ambientais devido aos seus efeitos adversos causados em muitas formas de vida. A descarga de corantes no ambiente é uma questão de preocupação, tanto por razões estéticas quanto toxicológicas. Indústrias como a têxtil, de couro, de papel, de plásticos, entre outras, usam corantes a fim de colorir seus produtos, consumindo substanciais volumes de água (Rafatullah *et al.*, 2010).

A indústria têxtil é uma das maiores geradoras de efluentes líquidos devido à grande

quantidade de água utilizada nos processos de acabamento. Os efluentes provenientes destas indústrias são complexos, contendo uma ampla variedade de corantes e outros produtos, tais como dispersantes, ácidos, bases, sais, detergentes, umectantes, oxidantes, entre outros. O efluente líquido final provém de águas de processo, águas de lavagem e águas de resfriamento. As águas de lavagem representam 60 a 70% do total do consumo de água. Em geral, os efluentes têxteis são altamente coloridos, com altas demandas químicas e biológicas de oxigênio, alta condutividade e pH normalmente alcalino (Peruzzo *et al*., 2004).

O azul de metileno é um corante comumente empregado na produção de papel e de outros materiais (poliésteres e nylons), além da pigmentação de algodão, madeira e seda (Deng *et al*., 2011). De propriedades catiônicas, possui alta reatividade e capacidade de reagir com qualquer substrato, tornando-se um resíduo difícil de tratar (Poggere *et al*., 2011).

Materiais lignocelulósicos, os resíduos agrícolas enquadram-se nos critérios para produção de adsorventes de baixo custo, uma vez que são ricos em carbono, estão prontamente disponíveis e são passíveis de serem convertidos em carvão ativado. Tais resíduos vêm sendo descartados como rejeitos por apresentarem valor econômico de beneficiamento maior que o custo de transporte, coleta e tratamento (Tsai *et al*., 2001).

A biossorção, uso de biomassa em processos adsortivos, possui como vantagens o baixo custo, elevada eficiência e agregação de valor a um resíduo (Volesky, 2007; Sud *et al*., 2008). O seu emprego na produção de carvões ativados a partir de resíduos como sementes de frutas, bagaço de cana-de-açúcar, restos de couro, pneus etc., tem sido avaliado por muitos pesquisadores. Por ser um material carbonáceo e poroso, preparado pela carbonização e ativação de substâncias orgânicas, principalmente de origem vegetal, são extensivamente empregados na adsorção de poluentes em fases gasosas e líquidas, como suporte para catalisadores, na purificação de vários compostos e no tratamento de efluentes (Brum *et al*., 2008). Em países menos desenvolvidos, nos quais a utilização de carvão ativado é dificultada pelos altos custos, o uso de resíduos tem sido bastante estudado no lugar dos materiais comerciais, com vantagens econômicas para a produção de adsorventes ou carvão ativado.

O cenário apresentado mostra a importância dos processos biotecnológicos na obtenção de produtos de valor agregado a partir de resíduos agroindustriais, onde além de evitar o descarte desordenado de resíduos, busca-se o adequado respeito ao meio ambiente, representado pelo aprimoramento de processos. Em função disto, o trabalho buscou a produção de biossorvente e carvão ativado a partir de resíduos da agroindústria alimentar, agregando valor ao resíduo e reduzindo o impacto ambiental causado pelo descarte dos mesmos sem qualquer tratamento.

Foram estudados os resíduos do milho, palha e sabugo, as fibras da casca de coco verde e as cascas de camarão, encolhendo-se 2 destes resíduos para estudos de isoterma de adsorção.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Obtenção, tratamento e caracterização dos resíduos

Os resíduos (casca de coco verde, palha e sabugo de milho e casca de camarão) foram lavados com água e sanitizados com 100 ppm de hipoclorito de sódio por 15 min. Após sanitização, os resíduos foram dispostos em bandejas do desidratador Pardal a 50 ºC, até se obter o peso constante de uma determinada quantidade de amostra. Após a secagem, os resíduos foram triturados, peneirados e armazenados em recipientes plásticos herméticos à temperatura ambiente. Para a casca de coco, houve a separação da fibra e do pó, sendo utilizadas neste trabalho as fibras da casca de coco verde.

2.2 Adsorção

Para os ensaios de biossorção, utilizou-se a solução corante 100 ppm e 1% ($m_{adsorvente}/V_{efluente}$) de biomassa. Conduziram-se os experimentos em frascos de vidro de 100 mL, em agitador a 150 rpm e temperatura ambiente. As coletas foram realizadas em intervalos de tempo previamente selecionados, sendo as amostras filtradas e submetidas à medida de absorbância. Para o cálculo de concentração do corante (C, mg/L), percentual de remoção de corante e capacidade de

adsorção (q_t, mg/g), utilizaram-se as Equações 1 a 3, respectivamente, sendo *Fc* o fator da curva padrão, construída com soluções de corante de concentração conhecida e absorbâncias lidas em espectrofotômetro a 665 nm, onde C_t (mg/L) é a concentração do azul de metileno na fase líquida em qualquer tempo, C_0 (mg/L) é a concentração inicial da solução, *V* (L) é o volume da solução e *W* (g) é a massa do agente adsorvente (resíduo).

$$C = Abs.Fc.D \tag{1}$$

$$\%\,\mathrm{Re}\,moção = \frac{(C_t - C_0)}{C_0}.100 \tag{2}$$

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{W} \tag{3}$$

Foram selecionados 2 resíduos para estudos da isoterma de adsorção do corante azul de metileno, variando-se a concentração inicial da solução corante (100 a 450 mg/L). De acordo com Silva *et al*. (2010), a obtenção dos dados de equilíbrio e a descrição através de modelos matemáticos indicam como será efetivamente o processo, estimando a quantidade máxima de soluto que o adsorvente adsorverá (q_{max}) e dando informações que indicam se o adsorvente pode ser economicamente viável para a purificação de um efluente.

Os principais modelos utilizados são o de Langmuir e de Freundlich, apresentados nas Equações 4 e 5, respectivamente.

$$q_e = \frac{q_{\max} k_L C_e}{1 + k_L C_e} \tag{4}$$

$$q_e = k_F C_e^{1/n_F} \tag{5}$$

onde $q_{máx}$ é a quantidade máxima de cobertura em monocamada (mg/g), k_L é a constante da isoterma de Langmuir (L/mg), C_e é a concentração do adsorvato no equilíbrio (mg/L), k_F é a constante da isoterma de Freundlich (mg/L)(L/g)$^{1/n}$, 1/n é o fator de heterogeneidade e q_e é a quantidade adsorvida no equilíbrio (mg/g).

O modelo de Langmuir assume que a adsorção ocorre em monocamada, ou seja, cada sítio pode acomodar somente uma entidade adsortiva (Langmuir, 1918).

Segundo Hall *et al.* (1966), a característica essencial da isoterma de Langmuir pode ser expressa pela constante adimensional R_L, denominada de fator de separação e calculado pela Equação 6, que permite prever a forma da isoterma de adsorção, indicando se a adsorção é favorável ou desfavorável.

$$R_L = \frac{1}{1 + k_L C_0} \tag{6}$$

Crini *et al*. (2008) estabeleceram que valores de $R_L > 1$ indicam que o processo é desfavorável, $R_L = 1$ a isoterma é linear, $0 < R_L < 1$ indica um processo de adsorção favorável e $R_L = 0$ indica um processo irreversível.

A isoterma de Freundlich (Freundlich, 1907), por sua vez, é uma equação empírica baseada na adsorção em multicamada, com distribuição não uniforme de calor (El Haddad *et al*., 2014).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para avaliar o desempenho de cada resíduo quanto à capacidade de adsorção, foram efetivados testes de contato de solução corante de azul de metileno na concentração de 100 ppm. Os perfis de concentração de corante, quantidade de corante azul de metileno removida e capacidade adsortiva do resíduo, são apresentados nas Figuras 1, 2 e 3, respectivamente.

Os resíduos de milho e a fibra da casca de coco apresentaram equilíbrio de adsorção em 10 min. Estas rápidas cinéticas caracterizam um processo de adsorção física, semelhante ao observado por Rocha *et al.* (2012) e Hameed (2008), também utilizando a fibra do coco verde como adsorvente.

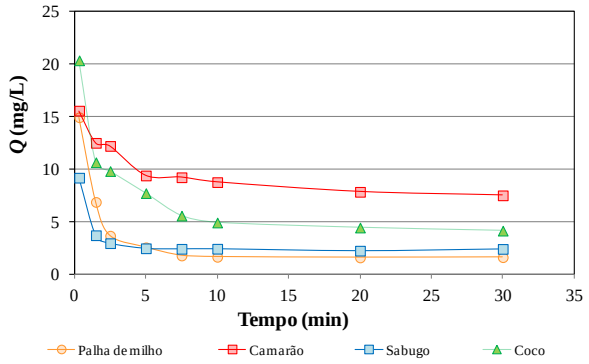


Figura 1. Concentração do corante ao longo do processo de adsorção.

Na capacidade de remoção do corante, observou-se que os resíduos de milho chegaram a remover 98 % da solução corante já nos primeiros 10 min de contato do resíduo com o azul de metileno, enquanto a casca de coco foi capaz de remover mais de 95 % e a casca de camarão atingiu 92,5 %. Salienta-se que, no resíduo de camarão, 30 min não foi tempo suficiente para atingir a estabilidade de remoção do corante, devendo novos estudos serem realizados para verificar o tempo de equilíbrio na remoção do corante por este resíduo.

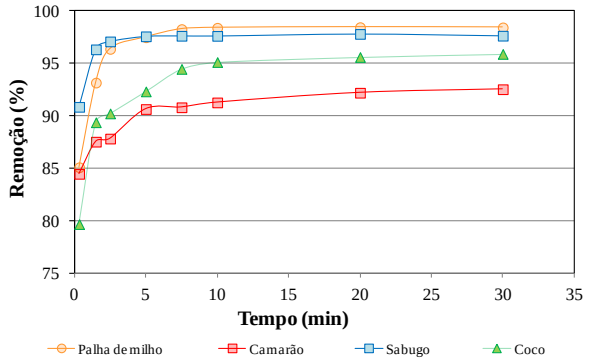


Figura 2. Percentual de azul de metileno removido ao longo do tempo.

Os resíduos de milho, corroborando com o percentual de remoção do corante, apresentaram maiores capacidades adsortivas, atingindo 10 mg/g, ou seja, cada 10 mg do corante conseguem ser removidos por 1 g do resíduo. A fibra da casca de coco e a casca de camarão apresentaram capacidade adsortiva máxima de 9,2 mg/g.

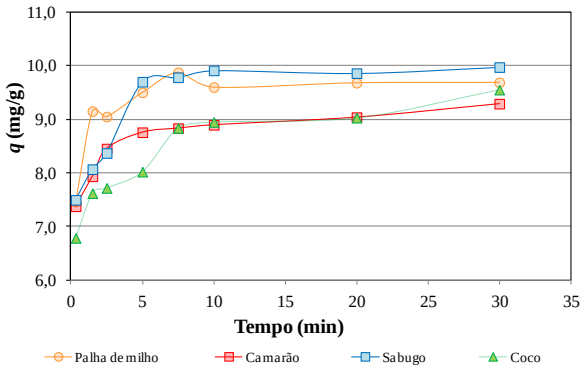


Figura 3. Capacidade adsortiva ao longo do tempo.

As Figuras 4 a 7 apresentam a escala de cor dos filtrados adsorvidos, permitindo visualizar a atuação dos biossorventes na remoção do corante.

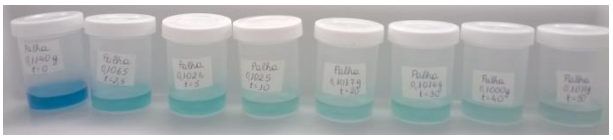


Figura 4. Visualização das amostras de palha de milho adsorvidas pelo corante ao longo do tempo.

Figura 5. Visualização das amostras de sabugo de milho adsorvidas pelo corante ao longo do tempo.

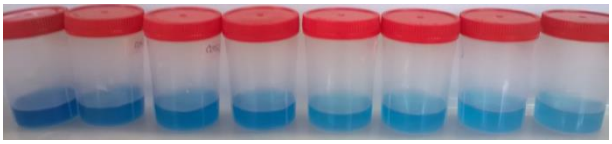


Figura 6. Visualização das amostras de fibra da casca de coco adsorvidas pelo corante ao longo do tempo.

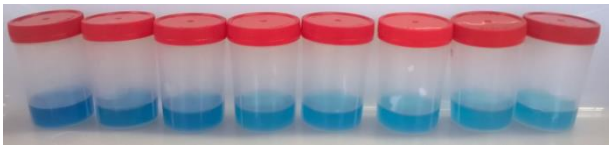


Figura 7. Visualização das amostras de casca de camarão adsorvidas pelo corante ao longo do tempo.

Notou-se, nos resíduos de milho, a mudança da coloração azul para um tom levemente esverdeado, indicativo a alta remoção do corante, enquanto a fibra da casca de coco e a casca de camarão mantiveram a cor azul, porém numa escala decrescente.

Foram selecionados os resíduos de palha de milho e fibra da casca de coco para a avaliação das isotermas de adsorção, as quais expressam a relação entre a concentração de equilíbrio em solução (C_e) em função da quantidade de corante retido no adsorvente (q_e), a uma temperatura constante. Os dados obtidos nos modelos de isotermas de adsorção encontram-se na Tabela 1.

Tabela 1. Parâmetros dos modelos de Langmuir e Freundlich ajustados aos dados experimentais.

Isotermas	Palha de milho	Fibra da casca de coco
Langmuir	q_{max} = 55,56 mg/g k_L = 0,117 L/g R^2 = 0,9982 R_L = 0,069	q_{max} = 51,55 mg/g k_L = 0,068 L/g R^2 = 0,971 R_L = 0,130
Freundlich	$1/n_F$ = 2,040 k_F = 8,351 mg/g R^2 = 0,9714	$1/n_F$ = 1,961 k_F = 5,848 mg/g R^2 = 0,971

Os ajustes com a fibra da casca de coco apresentaram coeficientes de determinação inferiores a 70%, sendo considerado não satisfatório, provavelmente pela adsorção não seguir as premissas do modelo de Langmuir como monocamada de adsorção Na palha de milho, por sua vez, foram obtidas boas correlações.

O fator de separação (R_L), calculado com o parâmetro do modelo de Langmuir, indica que ambos os processos de adsorção processo são favoráveis ($0< R_L <1$).

A capacidade máxima de adsorção da fibra da casca de coco encontrada neste trabalho (68,97 mg/g) é superior aos resultados obtidos por Rocha *et al*. (2012), que encontraram 21,9 mg/g em mesocarpo do coco verde, mas inferior ao observado por Low e Lee (1990), que chegaram a capacidade máxima de 99 mg/g na casca de coco. Tais diferenças podem estar associadas a fatores do material adsorvente, como superfície especifica disponível ao processo de adsorção, bem como à porosidade.

Para a palha de milho, Honorato et al. (2015) obtiveram a capacidade máxima de adsorção de 102,8 mg/g, seguindo o modelo de isoterma de Langmuir, um resultado 33% superior ao encontrado neste trabalho (68,97 mg/g).

4. CONCLUSÃO

Os resíduos de milho foram considerados os melhores adsorventes do corante azul de metileno. Nestes resíduos e na fibra da casca de coco verde a remoção máxima obtida foi superior a 95%, indicando a eficiência do processo.

Os resultados obtidos nas isotermas com a palha de milho tiveram ajustes eficientes, em especial no modelo de Langmuir, enquanto que a fibra de coco não apresentou resultados satisfatórios. Apesar disto, o fator de separação (R_L) indicou que ambos os processos de adsorção são favoráveis.

5. REFERÊNCIAS

BRUM, S. S.; BIANCHI, M. L.; SILVA, V. L.; GONÇALVES, M.; GUERREIRO, M. C.; OLIVEIRA, L. C. A. *Quím. Nova*, v. 31, n. 5, p. 1048-1052, 2008.

CRINI, G.; BADOT, P. M. *Prog. Polym. Sci.*, v. 33, p. 399-447, 2008.

DENG, H.; LU, J.; LI, G.; ZHANG, G.; WANG, X. *Chem. Eng. J.*, v. 172, p. 326 – 334, 2011.

EL HADDAD, M.; REGTI, A.; LAAMARI, M.R.; SLIMANI, R.; MAMOUNI, R.; EL ANTRI, S.; LAZAR, S. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, v. 45, p. 533-540, 2014.

FREUNDLICH, H. *Z. Phys. Chem.*, v. 57, p. 385, 1907.

HALL, K. R.; EAGLETON, L. C.; ACRIVOS, A.; VERMEULEN, T. *Ind. Eng. Chem. Fund.*, v. 5, p. 212-219, 1966.

HAMEED, B. H.; MAHMOUND, D. K.; AHMAD, A. L. J*ournal of Hazardous Materials*, v. 158, p. 65-72, 2008.

HONORATO, A. C.; MACHADO, J. M.; CELANTE, G.; BORGES, W. G. P.; DRAGUNSKI, D. C.; CAETANO, J., *Rev. Brasil.*

Eng. Agríc. Amb., Campina Grande, v. 19, n. 7, p. 705-710, 2015.

LANGMUIR, I. *J. Am. Chem. Soc.*, v.40, p. 1361-1403, 1918.

LOW, K. S.; LEE, C. K. *Pertanika*, v. 13, n. 2, p. 221-228, 1990.

PERUZZO, L. C. ; SOUZA, S. M. A. G. U.; SOUZA, A. A. U. *EBA 2004*, Natal.

POGGERE, P. A.; DAVIS, R.; MONTANHER, S. F.; LOBO, V.S. *Azul de Metileno: Propriedades e tratamentos*. UFTPR, Toledo, 2011.

RAFATULLAH, M.; SULAIMAN, O.; HASHIM, R.; AHMAD, A. *Journal of Hazardous Materials*, v. 177, p. 70-80, 2010.

ROCHA, O. O. S.; NASCIMENTO, G. E.; CAMPOS, N. F.; SILVA, V. L.; DUARTE, M. M. M. B. *Quím. Nova*, v. 35, n. 7, São Paulo, 2012.

SILVA, E.A.; SCHIMMEL, D.; BARROS, M. A. S. D.; SANTOS, J. B. O.; FAGNANI, K. C. *Braz. J. Chem. Eng.*, v. 27, p. 289-298, 2010.

SUD, D.; MAHAJAN, G.; KAUR, M. P. *Bioresource Technol.*, v. 99, p. 6017-6027, 2008.

TSAI, W. T., CHANG, C. Y., WANG, S.Y., CHANG, C. F., CHIEN, S. F., SUN, H. F. *Bioresource Technol.*, v. 78, p. 203-208, 2001.

VOLESKY, B. Biosorption and me. *Water Res.*, v. 41, p. 4017-4029, 2007.

STUDY FUNCTIONALIZED MESOPOROUS MOLECULAR SIEVE ADSORPTION OF CARBON DIOXIDE

M. N. Barbosa[1]; T. C. M. Dantas[1]; A. S. Araujo[1]; A. Reyes-Carmona[2], E. Rodríguez-Castellón[2]

1- Federal University of Rio Grande do Norte, Institute of Chemistry, 59078-970, Natal RN, Brazil.Email: marcelaufrn.quimica@gmail.com
2- University of Málaga, Faculty of Sciences, Department of Inorganic Chemistry, Crystallography and Mineralogy, CP29071, Málaga, Spain.

ABSTRACT: CO_2 adsorbents were prepared by reflow method using the aminosilanes on the functionalized molecular sieves MCM-41 and SBA-15. The properties of the mesoporous materials before and after surface modification were investigated by XRD, TGA, TEM, measurements of N_2 adsorption and desorption isothermal and XPS, which confirmed that aminosilanes were functionalized on the surface of the channels in the mesoporous materials. The CO_2 adsorption capacity of MCM-41 increased from 0.18 to 1.1 mmol.g^{-1} and ASBA-15 of 0.6 to 1.8 mmol.g^{-1} after aminosilanes modification at room temperature. For validate the results of CO_2 adsorption obtained, kinetics studies were performed showing consistent. Therefore, modification of amine groups on the mesoporous materials improved adsorption capacity.

KEYWORDS: Adsorption, mesoporous materials, functionalization.

1. INTRODUCTION

The increase in the atmospheric concentration of CO_2, because of fossil fuel combustion, is becoming a serious environmental problem. In the transition towards a more sustainable energy economy, fossil fuels are likely to remain the main source of global energy supply for the foreseeable future (Beckman, 2004; Azar and Rhode, 1997; Corfee-Morlot and Höhne, 2003). Thus, the continuous use of fossil fuels is dependent on the reduction of CO_2 emissions. Improving the efficiency of energy utilization and increasing the use of low-carbon energy sources are considered to be potential ways to reduce CO_2 emissions. Recently, capture and Storage (CCS) techniques have been proposed as an emerging technology to effectively minimize CO_2 emissions (Jianhai *et al*, 2013; Chakma, 1992).

The most common technologies for CO_2 scrubbing from power plant flue gas are on the basis of adsorption, using liquid amines. The major drawbacks of these adsorbents are the large amount of energy required for regeneration, equipment corrosion, and solvent degradation in the presence of oxygen (Du *et al*, 2006). Therefore, in the last years many efforts and funding have been focused on the development of alternative procedures for CO_2 capture, such as cryogenic technologies, adsorption or membrane based techniques (Tajnik *et al*, 2013; Cheng-Hsiu *et al*, 2012).

Recently, the adsorption of carbon dioxide has been studied on MCM-41 and SBA-15 (Yue *et al*, 2008; Xu *et al*, 2002). Several research groups are trying to attach amines onto mesoporous silicas because of their high surface area as well as large pore volume15 dispersed polyethylenimine into the channels of MCM-41, and it improved the amine efficiency for CO_2 adsorption enormously. The CO_2 adsorption capacity of this adsorbent is 24 times more than that of MCM-41. The use of amino groups anchored to a solid support greatly reduces the potential toxic and corrosive and makes easier the process of regeneration. The key issue for adsorption separation is to develop an

adsorbent with high CO_2 adsorption capacity and high CO_2 selectivity.

In this paper, materials typo MCM-41 and SBA-15 were modified with aminopropyltriethoxysilane (abbreviated as APTES), in order to promote an increase in their adsorption capacities.

2. EXPERIMENTAL

2.1 Preparation of the MCM-41 and SBA-15 Supports

The mesoporous molecular sieves of type MCM-41 and SBA-15 were synthesized by hydrothermal method (Araujo and Jaroniec, 2000; Zhao *et al*, 1998). In the synthesis of MCM-41 was used as reagents precursors, silica gel as a silicon source, sodium hydroxide as sodium source, cethyltrimethylammonium bromide (CTMABr) as template structure and distilled water as solvent. The solution containing sources of silica and sodium was added to an aqueous solution of CTMABr. The mixture was stirred at 333 K for 2 h, this was transferred to a autoclave at 373 K during 96 h. Then the material was filtered, washed, dried at 373 K by 4 h and calcined in N_2 and air flow at 723 K during 2 h. The SBA-15 was prepared used P123 as the structure-directing agent. Tetraethyl orthosilicate was added to an aqueous solution of P123 and HCl. The mixture was stirred at 313 K for 24 h, this was transferred to a autoclave at 373 K during 48 h. The precipitate was filtered, washed and then dried at 373 K overnight. To remove the structure-directing agent, the dried precipitate was calcined in air at 823 K for 6 h.

2.2 Functionalization of Mesoporous Supports

MCM-41 and SBA-15 were functionalized by post-synthesis, through of the method of reflux, using 3-aminopropyltriethoxysilane (APTES). Initially, the MCM-41 and SBA-15 were previously dried at 273 K under N_2 flow during 2 h. Then was added 1 g of mesoporous material in the mixture containing APTES (3 mL) and ethanol (30 mL) under reflux at 348 K for 24 h. The filtered product was washed several times with ethanol and dried at 373 K all overnight. The obtained samples were named AMCM-41 and ASBA-15.

2.3 Characterization

The properties of the mesoporous materials before and after surface modification were investigated by XRD, TEM, measurements of N_2 adsorption and desorption isothermal and XPS.

2.4 CO_2 Adsorption

The CO_2 adsorption tests consisted of two steps: the activation and adsorption. Initially weighed 100 mg of the adsorbent and transferred to a glass sample holder, contained within a reactor, and subjected to activation step into a stream of N_2, approximately 150 $mL.min^{-1}$ for 2 hours at a temperature of 200 ºC. After activation the system was cooled to room temperature and then performed the adsorption step. Before starting the adsorption weighed again adsorbent and subsequently started the process. The adsorption was carried out at atmospheric pressure under a flow CO_2 of 150 $mL.min^{-1}$, temperature for a variation in time of 10 to 150 min. The adsorption capacity was calculated according to the weight variation observed to reach equilibrium as being equal to the ratio of the amount of CO_2 adsorbed by the adsorbent mass activated.

2.5 Kinetic Study

The adsorption kinetics were described by kinetic models of pseudo first and second-order . The linear form of the models are given by Largegren equations 1 and 2 (Swaminathan, 2005; Ho, 2004).

$$\log (q_e - q) = \log q_e - (K_1/2{,}303)t \quad (1)$$

$$t/q_t = 1/(K_2 q_e^2) + (1/q_e)t \quad (2)$$

The values of K_1 can be obtained from the slope of the plot of log (q_e-q_t) vs. t. The plot of t/q_t vs. t gives a linear relationship, allowing for computation of q_e and K_2. The validity can again be tested by comparing values of q_e obtained from

the plots and from experiment (Ho and McKay, 1999).

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1 XRD

The structure of the materials before and after the functionalized APTES was characterized by XRD and the results are compared in Figure 1 and 2, respectively. The XRD patterns of MCM-41 and AMCM-41 are consistent with the literature, showing one large peak corresponding the plan (100), along with three small peaks of the plans (110), (200) and (210), which are typical features of MCM-41 materials (Kresge *et al*, 1992; Beck *et al*, 1992). The same happens with SBA-15 and ASBA-15 of samples that presented the diffraction peaks characteristic to mesoporous materials in the plans (100), (110), and (200) of diffractions. Therefore, the structures of mesoporous materials after functionalization were preserved.

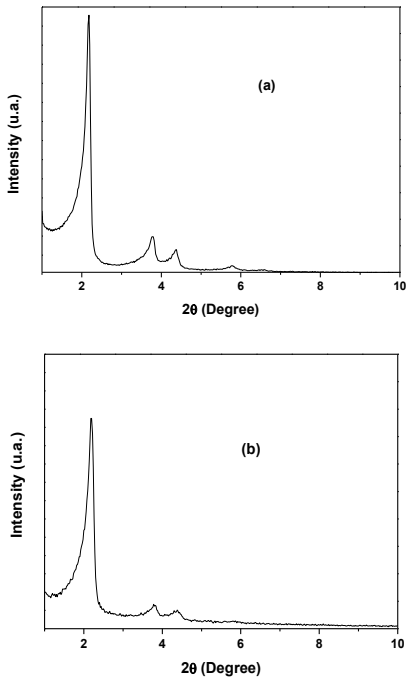


Figure 1. XRD patterns of (a) MCM-41 and after grafting with 3-aminopropyl-triethoxysilane - APTES (b)AMCM-41.

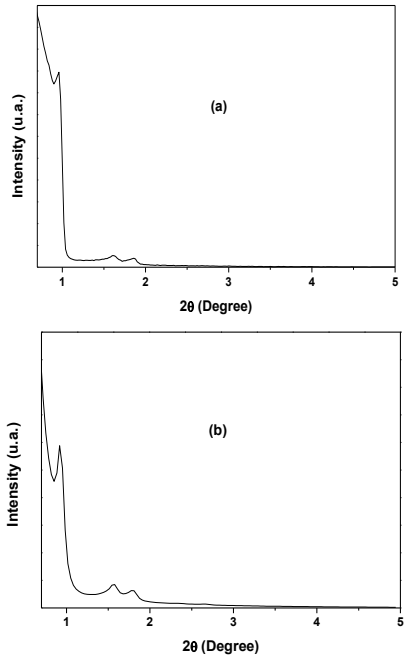


Figure 2. XRD patterns of (a) SBA-15 and after grafting with 3-aminopropyl-triethoxysilane - APTES (b) ASBA-15.

3.2 N_2 adsorption/desorption isotherms

The parameters of the porous structure and XRD are summarized in Table 1. The samples functionalized AMCM-41 and ASBA-15 had lower values regarding its textural properties when compared with the pure material, surface area of 465 and 666 m^2g^{-1}, respectively. Nitrogen adsorption/desorption isotherms of the materials studied are shown in Figure 3. All the samples have the type-IV isotherm, Following the recommendations of IUPAC with a H1 hysteresis loop that is representative of mesopores materials (Xu *et al*, 2001; Chareonpanich andNanta-ngern, 2007).

Table 1. Textural properties of the samples.

Materials	a_0 (nm)	Dp (nm)	Wt (nm)	Vp ($cm^3.g^{-1}$)	S_{BET} ($m^2.g^{-1}$)
MCM-41	4.85	2.8	2.0	0.81	1070
SBA-15	12.43	6.4	6.0	1.08	713
AMCM-41	4.63	1.9	2.7	0.43	666
ASBA-15	11.10	4.3	6.8	0.76	465

a_0 Lattice spacing, Dp pore diameter, Wt wall thickness (Wt = a_0 - Dp), Vp pore volume, S_{BET} surface area.

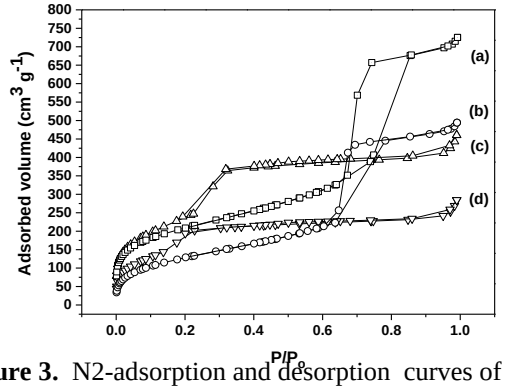


Figure 3. N2-adsorption and desorption curves of (a) SBA-15, (b) ASBA-15, (c) MCM-41 and (d) AMCM-41.

3.3 TEM

The transmission electron micrographs of MCM-41 and SBA-15 (Figure 4(a) and (c)) showed the characteristic structures of mesoporous materials, since the formation of hexagonal mesoporous ordered and shows the high quality of material obtained. Besides the hexagonal mesopores, we observed silica tubes formed in parallel. This result is directly correlated with the XRD technique, in which the presence of the diffraction peak related to the plane (100) corresponds to the tubular channels formed silica material. The same was observed for samples AMCM-41 and ASBA-15 (Figure 4(b) and (d)), without compromising their structure even after functionalization with the amine.

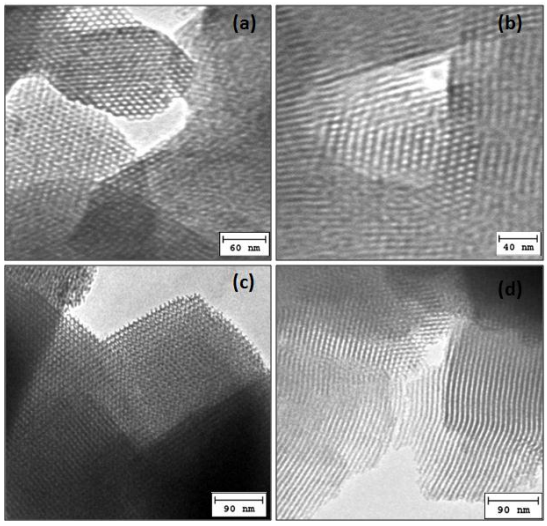


Figure 4. TEM images of (a) MCM-41, (b) AMCM-41, (c) SBA-15 and (d) ASBA-15.

3.4 Thermal analysis

Figure 5 shows the TG curves of materials before and after functionalization. There was a weight loss for the materials synthesized, corresponding to phisisorbed water on the surface of mesoporous materials (approximately in the temperature range from 23 to 117 ºC) and two mass losses for materials with APTES, AMCM-41 and ASBA-15, which was attributed to decomposition of the amine (approximately the temperature range between 200 and 600 ºC).

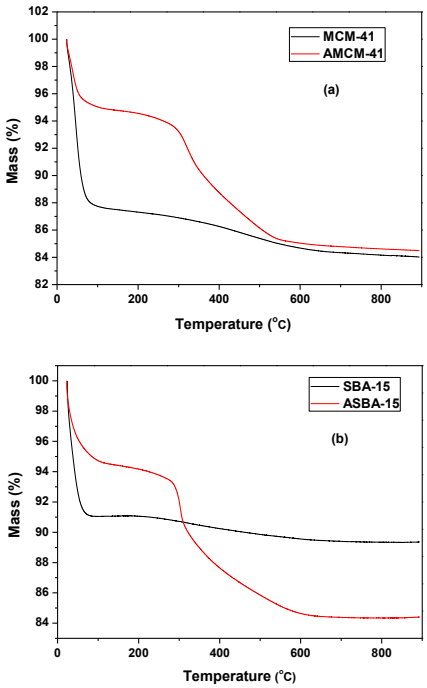


Figure 5. TG curves of materials after and before functionalization with amine (a) MCM-41 and AMCM-41, (b) SBA-15 and ASBA-15.

3.5 X-ray photoelectron spectroscopy

The results concerning the characterization of the surface of mesoporous materials synthesized by XPS, are shown in Table 2. It was possible to obtain the atomic composition of elements present in the materials (Table 2). Was observed for samples AMCM-41 and ASBA-15 a much higher concentration of the element nitrogen, when compared with the samples MCM-41 and SBA-15, since the latter are not present in their elemental composition feature the nitrogen atom. As for the

samples functionalized with amine values were observed for the element nitrogen. Therefore, this technique proves the presence of the amine in these materials.

Table 3. Concentrations atomic of elements to materials.

Materials	C 1s	N 1s	O 1s	Si 2p	$C - C_a$ / N	O / Si
MCM-41	4.95	0.18	64.1	30.8	-	2.08
AMCM-41	17.3	2.25	53.4	27.0	5.49	1.97
SBA-15	5.62	0.16	63.2	31.1	-	2.03
ASBA-15	15.6	2.52	53.5	28.3	3.96	1.88

3.6 CO_2 Adsorption

To evaluate the potential of the obtained materials as adsorbents for CO_2 capture, Figure 6 shows the curves of adsorption of carbon dioxide materials. It was observed that the MCM-41 and SBA-15 showed low adsorption capacity for CO_2 compared to materials functionalized with APTES. The graph corresponding to the amount of CO_2 adsorbed versus time favored materials AMCM-41 and ASBA-15, since their adsorption capacities have been improved reaching 1.8 mmol g-1 (ASBA-15). This result shows the influence of amino groups in the structure of mesoporous materials, favoring the adsorption process.

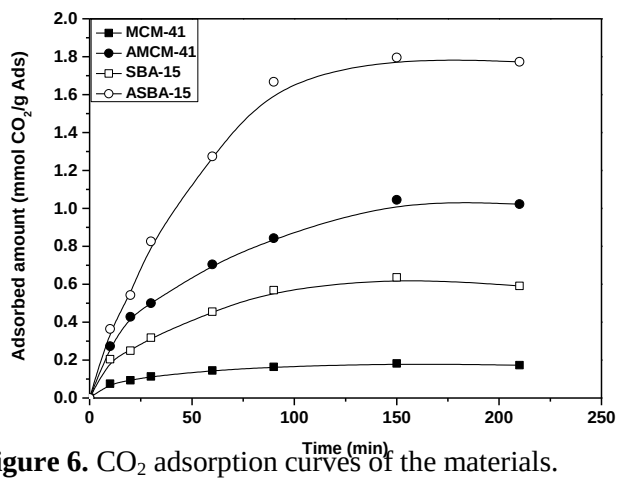


Figure 6. CO_2 adsorption curves of the materials.

3.7 Kinetic Study

From the results of adsorption of CO_2 for various time curves were constructed representing the kinetics of sorption of CO_2 by mesoporous materials. The graphs referring to kinetic models pseudo first-order, log (q_e-q_t) versus time, and the pseudo second-order, t/q_t versus time, are shown in Figure 7. Table 4 shows the kinetic parameters obtained by linear regressions of these graphs. Quantitative evaluation of models requires that the correlation coefficients are compared (R^2). It was observed that the R^2 values calculated for the kinetic model of pseudo second-order greater were than 0.99. Another relevant parameter was the calculated q_e values. Since the calculated values of q_e greater than the experimental values of q_e, this one shows a consistency results, otherwise, if the calculated values of q_e are lower than the experimental values of qe, they are not relevant. The results of adsorption did not fit the kinetic model of first-order by this fact. However, the CO_2 adsorption experiments were best fitted to the engine Pseudo Second-Order, since this adjustment was confirmed by comparing of the experimental q_e values with q_e values calculated, which showed good agreement.

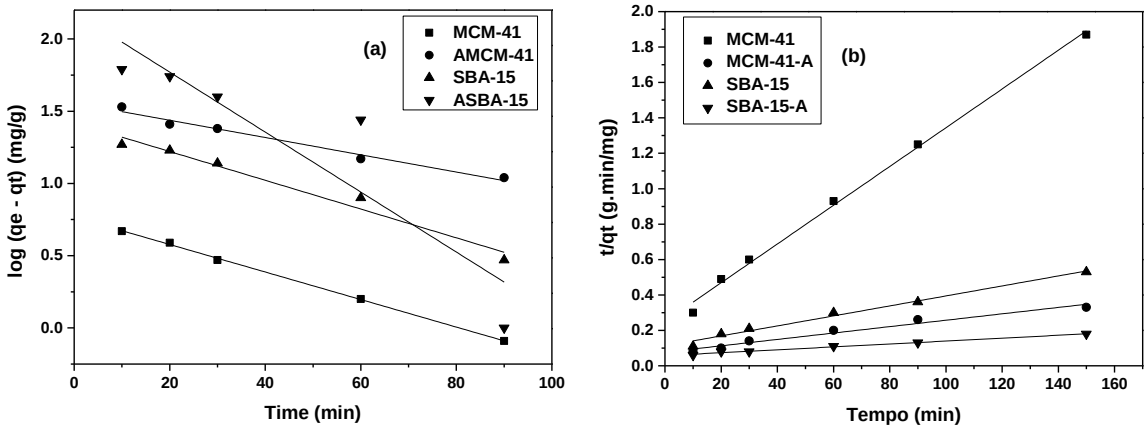


Figure 7. Kinetic curves of (a) Lagergren pseudo first-order plots for materials adsorbed with CO_2 and (b) pseudo second-order plots for materials adsorbed with CO_2.

Table 4. Kinetic parameters of the first and second-order of the materials.

Kinetic		MCM-41	SBA-15	AMCM-41	ASBA-15
First-order*	K_1	0.022	0.022	0.013	0.047
	R^2	0.99	0.96	0.97	0.97
	a	0.76818	1.42023	1.55682	2.18579
	b	-0.00953	-0.00996	-0.00597	-0.02076
	q_e experimental	8	28	46	79
	q_e calculated	6	26	36	151
Second-order**	K_2	$6.2x10^{-3}$	$1.1x10^{-3}$	$6.2x10^{-4}$	$2.8x10^{-4}$
	R^2	0,99	0,99	0,99	0,99
	a	2,49319	1,12381	0,76129	0,56262
	b	0,10984	0,02821	0,01773	0,00843
	q_e experimental	8	28	46	79
	q_e calculated	9	35	56	118

*$\log(q_e-q_t) = \log(q_e)-(K_1/2{,}303)t$; **$t/q_t = 1/(K_2qe^2) + (1/q_e)t$; coefficients – a, b.

4. CONCLUSIONS

Through studies of physico-chemical characterizations of the materials before and after modification with amine, it was possible to evaluate the efficiency of the functionalization via reflux, showing the presence of amino groups in the structure of mesoporous molecular sieves. The CO_2 adsorption tests showed an increase in the amount of gas adsorbed on both samples containing amine, reaching 1.8 mmol g^{-1} for sample ASBA-15. It was possible to compare the quantities adsorbed experimentally and theoretically through kinetic studies and thereby validate the adsorption experiments.

The kinetic parameters obtained were best fitted to the kinetic model of second-order, since the calculated values of q_e were consistent compared with the experimental values of q_e, as well as the correction factor equal to 0.99.

ACKNOWLEDGMENT

The authors would like to thank the PETROBRAS, ANP, FINEP, CNPq and MICINN (MAT2009-10481) from Spain and European FEDER funds for financial support.

REFERENCES

ARAUJO AS, JARONIEC M. Thermoc Acta 363:175, 2000.

AZAR C, RHODE H. Science 276:1818, 1997.

BECK JS, VARTULI JC, ROTH WJ, LEONOWICZ ME, PARD CT, MCCULLEN SB, HIGGINS JB, SCHLENKER JL. J Am Chem Soc 114:10834, 1992.

BECKMAN EJ. J Supercritical Fluids 28:121, 2004.

CHAKMA A. Energy Conversion and Management 33:795, 1992.

CHAREONPANICH M, NANTA-NGEM A. J Mater Lett 61:5153, 2007.

CHENG-HSIU Y, CHIH-HUNG H, CHUNG-SUNG T. Aerosol and Air Quality Research 12:745, 2012.

CORFEE-MORLOT J, HOHNE N. Global Environmental Change 13:277, 2013.

DU RH, FENG XS, CHAKMA A. Journal of Membrane Science 279:76, 2006.

HO YS. Scientometrics 59:171, 2004.

HO YS, MCKAY G. Tran Instit Chem Eng 77:165, 1999.

JIANHAI Z, HUILING Z, JINXIA L, YUJUM Z, JUN H, HONGLAI L, YING H. Solid State Sciences 24:107, 2013.

KRESGE CT, LEONOWICZ ME, ROTH WJ, VARTULI JC, BECK JS. Nature 359:710, 1992.

SWAMINATHAN K, AYYAPPAN R, SOPHIA AC, SANDHYA S. Process Biochemistry 240:1293, 2005.

TAJNIK T, BOGATAJ LK, JURAC E, LASNIK CR, LIKAR J, DEBELAK B, Int J Energy Res 37:952, 2013.

YUE MB, SUN LB, CAO Y, WANG ZJ, WANG Y, YU Q, ZHU JH. Microporous Mesoporous Mater 114:74, 2008.

XU X, SONG C, ANDRESEN JM, MILLER BG, SCARONE AW. Energy & Fuels 16:1463, 2002.

XU XC, YANG WS, LIU J, LIN LW. Microporous and Mesoporous Materials 43:299, 2001.

ZHAO D, HOU Q, FENG J, CHMELKA BF, STUCKY GD. J Am Chem Soc 120:6024, 1998.

CARACTERIZAÇÃO DE ERROS EXPERIMENTAIS EM PROCESSOS DE ADSORÇÃO

R. L. Santos[1]; J. B. Severo Júnior[2]

1-Departamento de Engenharia Química – Universidade Federal de Sergipe
Jardim Rosa Elze – CEP: 49100-000 – São Cristóvão – SE – Brasil
Telefone: (79) 99836-2708 – Email: raphael_11@hotmail.com
2- Departamento de Engenharia Química – Universidade Federal de Sergipe
Jardim Rosa Elze – CEP: 49100-000 – São Cristóvão – SE – Brasil
Telefone: (79) 99129-3054 – Email: jbs_junior@hotmail.com

RESUMO: Este trabalho teve como objetivo caracterizar erros experimentais em processos de adsorção, investigando a influência de variáveis como granulometria e massa de adsorvente na determinação da concentração de equilíbrio. Foram realizados testes com uma solução de violeta cristal de 5g/L, utilizando diferentes granulometrias de carvão ativado (de 8 à 500 Mesh), com agitação permanente e controle de temperatura (35°C) por 24 horas. Foi possível observar que os erros estão correlacionados com a quantidade removida de corante, ou seja, utilizar uma maior massa de adsorvente, por vezes, acarreta em uma maior variabilidade. A determinação do desvio percentual mostrou que, nas faixas de granulometria centrais (12-48 Mesh), os erros passam por um mínimo.

PALAVRAS-CHAVE: adsorção, erros experimentais, análise estatística.

ABSTRACT: This study aimed to characterize experimental errors in adsorption processes, investigating the influence of variables such as particle size and mass of adsorbent in determining the equilibrium concentration. Tests were conducted with a solution violet crystal 5g / L, using different grain sizes of activated charcoal (8 to 500 mesh) with constant stirring and temperature control (35 ° C) for 24 hours. It was observed that the errors are correlated with the amount of dye removed, that is, use a larger mass of adsorbent, sometimes leads to a greater variability. The determination of the percentage deviation showed that the central particle size ranges (12-48 mesh), the errors go through a minimum.

KEYWORDS: adsorption, experimental errors, statistical analysis.

1. INTRODUÇÃO

A adsorção é um fenômeno de superfície, no qual um sólido é utilizado para separar, adsorver, um fluido (seja ele líquido ou gás) de um determinado meio. É um processo espontâneo, pois conduz a um estado de menor entropia, além de exotérmico. A afinidade química dos constituintes da superfície do adsorvente com o adsorvato faz desse fenômeno de interface uma boa alternativa no contexto das operações de separação e mistura no que diz respeito ao estudo de amostras simples ou complexas (Camargo *et al.*, 2005; Ruthven, 1984).

Esse processo é utilizado no tratamento de efluentes têxteis industriais, removendo consideravelmente a quantidade de corantes despejados, diminuindo, assim, o impacto ambiental causado por essas no meio biológico. É utilizada, também, no tratamento de água, na remoção de metais pesados de leitos fluviais, e entre outras aplicações, cabe citar exemplificações expostas por Seidel-Morgenstern (2004), Kumar (2005), Ribeiro (2008) as quais introduzem que além do tratamento de efluentes, esse fenômeno

pode ser observado também na purificação de produtos para terapêuticos, fármacos quirais.

As isotermas de adsorção podem ser representadas por vários modelos, conforme descrito na literatura, para descrever são equações de equilíbrio aplicadas à modelagem dos resultados do processo após o adsorvato ter estado em contato com o adsorvente durante tempo suficiente para atingir o equilíbrio, a uma temperatura constante. Os diferentes parâmetros do modelo e o conhecimento da termodinâmica associada à esses modelos de equilíbrio muitas vezes fornecem algumas informações importantes sobre o mecanismo de absorção, as propriedades de superfície e afinidade com o adsorvente (Kumar e Sivanesan, 2005). A isoterma também mostra as quantidades relativas de soluto adsorvido e que ainda resta em solução. O fenômeno de adsorção, portanto, caminha em conjunto com sua isoterma.

Destaca-se, entre os modelos de isoterma para adsorção sólido-líquido conhecidos na literatura, as isotermas de Langmuir e Freundlich. Para que esses modelos possam descrever a realidade do processo é necessário admitir alguns fatores. Dentre eles, a heterogeneidade do sítio, o tipo de adsorção em mono ou bicamada e a distribuição de energia adsortiva devem ser avaliados. Uma maneira de determinar essas isotermas experimentalmente é utilizando a técnica de banho infinito realizada sob agitação constante e controle de temperatura além de permitir variações de certos parâmetros como: concentração, volume da solução e massa do adsorvente.

Os dados experimentais coletados, por sua vez, precisam ser, de fato, confiáveis, afim de que toda análise que recaia sobre o mesmo reflita a realidade do processo. Logo, construir uma base de dados solidificada com a finalidade de extrair informações à partir delas não é uma tarefa nada simplória. Apesar disso, muitos trabalhos científicos ainda não abordam tal problema com o rigor necessário, na medida que, ao apresentar dados e tirar conclusões sobre os mesmos, o experimentador admite à comunidade científica que eles são verdadeiros e o comportamento do fenômeno está, de fato, descrito naquele documento.

Diante disso, uma análise estatística adequada é necessária para que haja uma interpretação confiável dos fenômenos envolvidos. Essa qualidade apenas pode ser alcançada quando os erros experimentais do processo são conhecidos. Apesar de conhecer o sistema, os erros experimentais são inerentes à qualquer atividade e podem afetar substancialmente no resultado final dos trabalhos.

Alguns trabalhos científicos já se utilizam de ferramentas estatísticas para identificar esses erros e assim garantir a qualidade dos dados ali expostos. Ferramentas estatísticas simples como os testes de hipóteses “t” de Student e “F” de Fisher são de fundamental importância para esse tipo de análise, claro, quando devidamente aplicada a conjunto de dados amostrais.

Diante das variáveis que influenciam no processo, é necessário conhecer as influencias individuais no mesmo, haja vista que mesmo quando conhecemos bastante um sistema, há sempre algum grau de incerteza, de variabilidade, de imprecisão. Nunca é possível garantir com certeza absoluta qual é o resultado de um determinado experimento (Schwaab e Pinto, 2007).

O presente trabalho traz a peculiaridade da utilização de ferramentas estatísticas para a determinação e caracterização de erros experimentais no processo de adsorção em carvão ativado, com o intuito de verificar como as variáveis granulometria e massa de influenciam no comportamento dos erros na determinação da concentração de equilíbrio.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Foram realizados experimentos em tanque agitado com carvão ativado (VETEC C-9157) juntamente com o corante violeta cristal (VETEC-Química Fina).

Os experimentos foram conduzidos à partir de amostras do adsorvente contendo diferentes faixas de granulometria, com o intuito de verificar o comportamento da concentração de equilíbrio frente à um aumento na área superficial do adsorvente. Para isso, um lote de carvão com alta heterogeneidade de tamanho de grão foi colocado em um sistema de peneiras de aço inoxidável com diferentes aberturas. Esse sistema foi levado a um agitador mecânico, por 5 minutos. Na Tabela 1, abaixo, é possível verificar as faixas de

granulometria usadas no experimento, bem como sua correspondência na escala Tyler-Mesh de tamanho de grão.

Tabela 1. Faixas de granulometria do adsorvente utilizadas nos experimentos.

Faixas de granulometria	Escala padrão (Tyler-Mesh)
1	4-8
2	8-9
3	9-10
4	10-12
5	12-14
6	14-16
7	16-32
8	32-48
9	48-60
10	60-65
11	65-100
12	100-200
13	200-500

Para cada faixa de granulometria, foram utilizadas diferentes condições de massa do adsorvente. Os experimentos, basicamente, foram conduzidos com 0,5 g, 0,2 g e 0,05 g do carvão para verificar, quais implicações sobre o sistema poderiam ser observadas à partir das diferentes taxas de remoção do corante e concentração de equilíbrio. O volume da soluções a serem adsorvidas foi fixado em 10 mL, bem como a concentração de adsorvato em 5 g/L. A temperatura do sistema foi mantida constante em 35°C, para todas as condições experimentais propostas, durante um tempo estimado de 24 horas.

Para a realização dessas atividades, um aparelho, construído no próprio laboratório, foi utilizado. Com ele, além da manutenção da temperatura do sistema, foi possível, também, mantê-lo sob agitação em regime permanente. Na Figura 1, abaixo, é possível visualizar o equipamento citado em utilização.

Figura 1. Aparelho utilizado nos experimentos em tanque agitado.

A mistura resultante ao fim das 24 horas, foi centrifugada a 3000 rpm, durante 5 minutos, afim de certificar que os grânulos e cinzas de carvão dispersos fossem completamente separados do analito e, dessa forma, impedir que um novo equilíbrio fosse formado, interferindo no processo como um todo. As amostras foram analisadas por espectrofotometria a 585 nm.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Ao utilizar quantidades distintas de adsorvente, espera-se que, quanto maior for a massa do sólido utilizada, maior serão as taxas de remoção do corante no processo, devido a uma maior transferência de adsorvatos da fase fluida para a fase sólida pela maior superfície de contato disponível do sólido carvão ativo e, consequentemente, pelas maiores as interações físico-químicas entre os constituintes do processo. Porém, os erros não obedecem a uma regra específica de ocorrência, podendo existir de maneira mais ou menos expressiva em cada experimento, aleatoriamente. Logo, uma observação simples não seria conclusiva.

Todos os experimentos, para cada condição de massa de granulometria foram realizados em triplicata. Para que houvesse uma forma viável de comparação entre eles, haja vista que foram realizados com diferentes massas e, por

conseguinte, diferentes taxas de remoção, foi utilizado o Desvio Padrão Percentual, como pode ser visto na equação (01), que traz uma relação entre o erro e a concentração de equilíbrio, particulares à cada condição.

$$\sigma_{percentual} = \frac{\sigma_A}{\overline{C}_{eq}}.100\% \qquad (01)$$

sendo que σ_Aé o desvio padrão amostral e $\overline{C}_{eq}$ é a concentração média de equilíbrio calculados à partir da triplicata. Os resultados podem ser visualizados na Figura 2, abaixo.

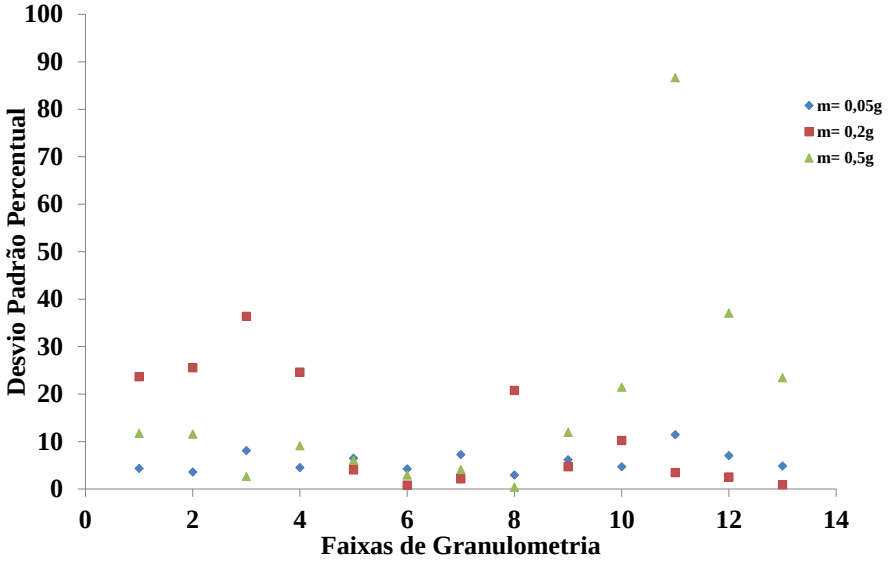


Figura 2. Distribuição do desvio padrão nas diversas faixas de granulometria.

Observou-se, dessa maneira, que os erros são menos expressíveis entre as faixas de granulometria 5 a 9 passando por um mínimo. Ou seja, o adsorvente não é tão heterogêneo, quanto nas primeiras faixas (1-4) nem tão homogêneo quanto nas outras (10-13) para produzir dados com menor variabilidade.

Observa-se, então, que certas faixas de granulometria possuem uma maior confiabilidade nas medidas em detrimento de outras. O intuito, a posteriori, era observar a existência de alguma relação entre a quantidade de corante removida, devido ao incremento de massa de adsorvente, e a distribuição de erros no processo.

Para cada condição experimental entre as 13 faixas de granulometria e as massas de 0,2 g, 0,5 g e 0,05 g de adsorvente, foi calculada, à partir da equação (02), a quantidade percentual retirada, ou remoção percentual de corante, da solução.

$$Q_R(\%) = \frac{(C_0 - \overline{C}_{eq})}{C_0}.100\% \qquad (02)$$

Sendo: C_o é a concentração inicial de solução do corante, fixadas em 5g/L, para todos os experimentos.

Com isso, pôde-se correlacionar estatisticamente duas grandezas: o desvio padrão percentual, e a remoção percentual de corante em cada condição. Na Figura 3, abaixo, são mostrados os valores de correlação entre o desvio e a remoção, para uma condição de massa de adsorvente de 0,05 g.

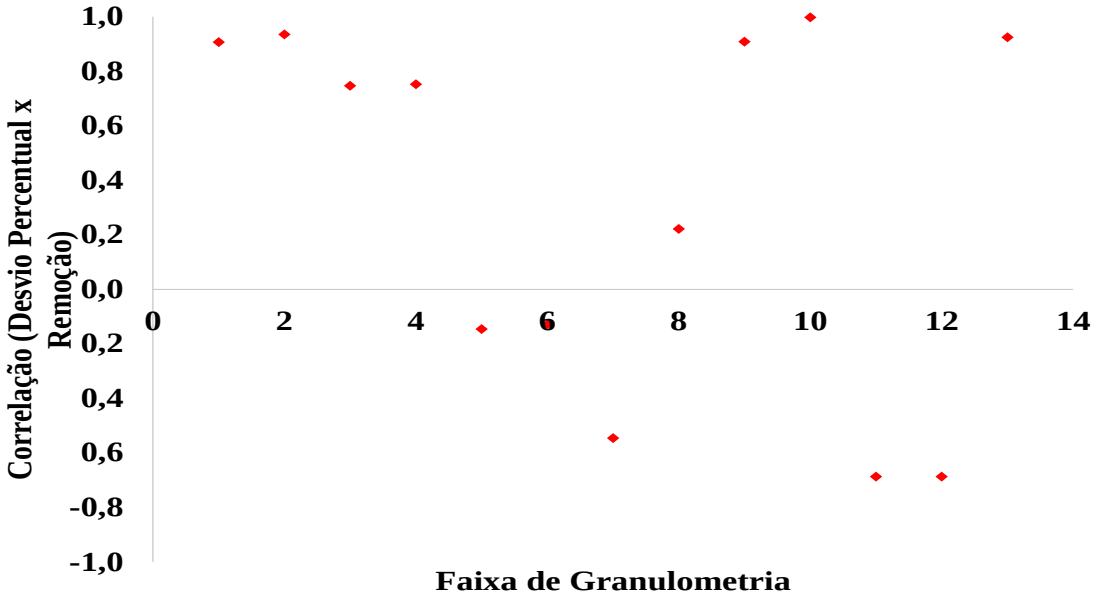


Figura 3. Remoção e desvio percentuais para uma massa de 0,05 g de adsorvente.

A correlação indica a força do relacionamento linear entre duas grandezas. É interessante notar que as faixas que possuem erros mais acentuados, faixas mais heterogêneas (1-4) e mais homogêneas (10-13), como foi verificado na Figura 3, são mais correlacionadas que as outras. Então, como os erros são mais acentuados nessas faixas apresentadas e nelas há uma forte correlação entre erros e remoção de corante, infere-se que a remoção também será aumentada em alguma proporção. Ou seja, a distribuição de erros no processo está ligada à quantidade de corante removida no mesmo.

Vale ressaltar que o mesmo comportamento foi verificado para testes com massas de 0,2 g e 0,5 g. Sabe-se que quanto maior a massa de adsorvente utilizada, em maior ou menor grau, também será maior a remoção de corante. Por essa razão, dada a existência de correlação entre erros e remoção de corante, conclui-se que quanto maior a massa de adsorvente utilizada, maior também será o aumento de erros no processo.

Para as faixas centrais, se há um aumento de massa, que terá reflexo no aumento da remoção de corante, não significa dizer que o erro aumentará sob alguma proporcionalidade.

Os erros do processo podem ser avaliados não só através do desvio percentual, assim como foi apresentado, como também podem ser comparados utilizando ferramentas estatísticas. O teste 'F' de Fisher pode ser aplicado para investigar o comportamento dos erros nas faixas de granulometria utilizadas. O teste foi aplicado através do cálculo das variâncias, aplicadas duas a duas em cada condição, como pode ser visualizado na equação (03).

$$F_{xy}* = \frac{\sigma_x^2}{\sigma_y^2} \qquad (03)$$

$$\left(\frac{1}{F_{100-p\%}}, v_2, v_1\right) < F* < \left(F_{p\%}, v_1, v_2\right) \qquad (04)$$

Sendo: Fxy* é o valor de F calculado; e σ_x^2 e σ_y^2 são as variâncias dos grupos amostrais. v_1 e v_2 representam o grau de liberdade dos conjuntos amostrais analisados e Fp% e F100-p% sãos valores tabelados de F para 95 % nível de confiança.

Assim, para 95 % de confiança (p = 2,5 %), se o valor do F* (F calculado) for maior que F0,025 ou menor que $1/F_{0,975}$, ou seja, ficar fora do limite tabelado, isto mostra que os erros não são equivalentes. Vale ressaltar que todos os testes estatísticos mostrados admitem implicitamente que

as medidas experimentais estão distribuídas de forma normal (Schwaab e Pinto, 2007).

Observa-se, na Figura 4 abaixo, os resultados desse cálculo do teste F aplicados à condição de 0,05g de adsorvente.

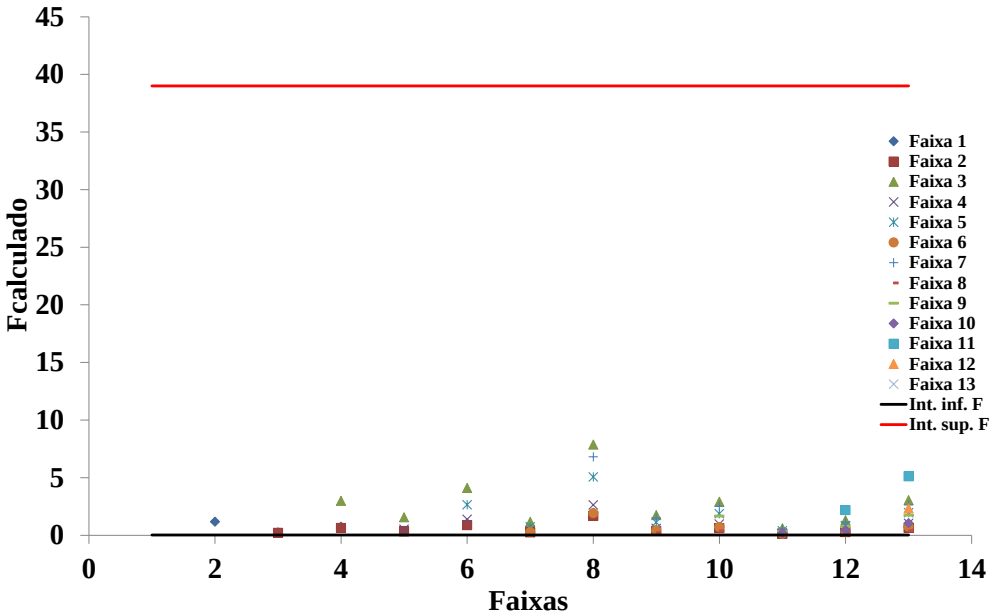


Figura 4. Teste 'F' aplicado aos erros de faixas de granulometria, com massa de 0,05g de adsorvente.

Cabe ressaltar que o teste 'F' foi realizado para dar uma confiabilidade maior nas comparações feitas com experimentos realizados sob condições distintas. Se o valor de Fcalculado estiver entre 0,025 e 39, um intervalo tabelado para 95% de confiança e 2 graus de liberdade, os erros entre os grupos são equivalentes, caso não estejam, não o são.

Observe que, na Figura 4, os valores de F calculado apresentam-se dentro dos limites superior e inferior tabelados. Isso implica dizer que os erros analisados por todas as faixas de granulometria são equivalentes entre si.

Nas outras situações, para condições de massa de 0,2 g e 0,5g os erros não apresentaram esse tipo de comportamento. Cabe destacar que os valores de Fcalculado ultrapassaram os limites inferior e superior tabelado, na maioria das vezes. Isso se deve à uma comparação de variâncias de uma faixa de granulometria central a qual têm um erro menor, com uma outra menos ou mais heterogênea com maior erro.

Então, as faixas centrais 5, 6 e 7, em especial, por apresentarem uma menor variabilidade apresentação valores de F calculado dentro dos limites do método. Entretanto, ao serem comparadas com outras faixas, menos ou mais heterogêneas não apresentará esse comportamento.

4. CONCLUSÃO

Conclui-se que as ferramentas estatísticas utilizadas, como o desvio padrão percentual, o teste F de Fisher e a correlação, apesar de simples, foram eficazes na identificação e caracterização de erros do processo. Através do cálculo de correlação, por exemplo, foi possível identificar que existe uma relação de proporcionalidade entre o aumento da remoção de corante, que neste trabalho esteve relacionado ao incremento de massa do adsorvente, e a distribuição de erros.

Além disso, calculando o desvio percentual na concentração de equilíbrio, identificou-se que os erros tendem a formar um mínimo nas faixas de granulometria centrais, as quais, neste trabalho,

correspondente aos limites de 12 a 48 Mesh (Faixa 5 a 8). O teste F, por sua vez, trouxe um respaldo estatístico na caracterização dos erros experimentais. As variâncias puderam ser comparadas umas com as outras, inferindo-se que o adsorvente mais homogêneo bem como o mais heterogêneo acarretam em ganho de variabilidade em experimentos de adsorção em tanque agitado.

Conclui-se também que o trabalho apresenta contribuições importantes ao cenário da adsorção. O uso da estatística de forma consciente e pontual no entendimento do processo foi um diferencial. A identificação das dependências de erros com certas variáveis, como foi evidenciado, é necessária quando se tem objetivo de investigar, testar ou até mesmo construir modelos tais que necessitem de uma base de dados solidificada. E isso só pode ser feito com respaldo estatístico de minimização de erros experimentais.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

CAMARGO, J. R. et al. "An evaporative and desiccant cooling system for air conditioning in humid climates", Journal of the Brazilian Society of Mechanical Sciences and Engineering. v. 27. p. 243-247. 2005.

KUMAR, K. V., PORKODI, K., ROCHA, F., 2008, "Isotherms and thermodynamics by linear and non-linear regression analysis for the sorption of methylene blue onto activated carbon: Comparison of various error funcions", Journal of Hazardous Materials, v. 151, pp. 794-804

KUMAR, K. V., SIVANESAN, S., 2008, "Comparison of linear and non-linear method in estimating the sorption isotherm parameters for safranin onto activated carbon", Journal of Hazardous Materials, v. 123, pp. 288–292.

RIBEIRO, A. M., GRANDE, C. A., LOPES, F. V. S., LOUREIRO, J. M., RODRIGUES, A. E., 2008, "A parametric study of layered bed PSA for hydrogen purification", Chemical Engineering Science, v. 63, pp. 5258 -5273.

RUTHVEN, D. M., 1984, Principles of Adsorption and Adsorption Processes. John Wiley & Sons, New York.

SCHWAAB, M., 2007, Desenvolvimento e implementação de novas técnicas de estimação de parâmetros e planejamento seqüencial de experimentos. Tese de D.Sc., PEQ/COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

SCHWAAB, M., PINTO, J.C., 2007, Análise de Dados Experimentais I. Fundamentos de Estatística e Estimação de Parâmetros. Rio de Janeiro, E-Papers.

SEIDEL-MORGENSTERN, A., 2004, "Experimental determination of single solute and competitive adsorption isotherms", Journal of Chromatography A, v. 1037, pp. 255-272.

SEVERO JÚNIOR, J. B., PINTO, J.C., FERRAZ, H. C., ALVES, T. L. M. 2011. "Analysis of experimental errors in bioprocesses. 1. Production of lactobionic acid and sorbitol using the GFOR (glucose-fructose oxidoreductase) enzyme from permeabilized cells of Zymomonas mobilis". Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology, v. 38, p.1575-1585.

CINÉTICA E MODELAGEM DA CAPTURA DE CO_2 POR MEIO DA REAÇÃO DE CARBONATAÇÃO DO ORTOSILICATO DE LÍTIO

S. M. Amorim[1]; M. D. Domenico[1]; T. L. Dantas[2]; H. J. José[1]; R. F. P. M. Moreira[1]

1- Departamento de Engenharia Química e Alimentos – Universidade Federal de Santa Catarina
Campus Reitor João David Ferreira Lima – CEP: 88040-900 – Florianópolis – SC – Brasil
Telefone: (48) 3721-4074 – Email: amorim_sm@yahoo.com.br; regina.moreira@ufsc.br
2 - Departamento de Engenharia Química – Universidade Federal do Paraná
Av. XV de Novembro, 1299 – CEP: 80060-000 – Curitiba – PR – Brasil
Telefone: (41) 3360-5000 – Email: tirzhadantas@gmail.com

RESUMO: A reação de carbonatação com sólidos inorgânicos constitui uma das técnicas mais promissoras para a captura de CO_2 em altas temperaturas. Entre os sólidos mais estudados, o ortossilicato de lítio (Li_4SiO_4) se destaca principalmente devido a sua alta capacidade de regeneração. Assim, neste trabalho, a cinética da captura de CO_2 do Li_4SiO_4 foi avaliada à pressão atmosférica, na faixa de temperatura de 500 ºC a 730 ºC. O adsorvente sólido foi caracterizado pelas análises de estrutura porosa, difração de raios X e microscopia eletrônica de varredura. Os resultados da cinética de adsorção mostraram que o aumento da temperatura favorece a reação e nas maiores temperaturas, é possível capturar até 35% de CO_2 em massa, valor muito próximo à capacidade teórica máxima. Ainda, foi encontrado que o modelo duplo exponencial representa muito bem os dados experimentais de adsorção do CO_2 no ortossilicato de lítio em diferentes temperaturas.

PALAVRAS-CHAVE: captura de CO_2; adsorção; cinética; ortossilicato de lítio; modelo duplo exponencial.

ABSTRACT: The carbonation reaction with inorganic solids is one of the most promising techniques for CO_2 capture at high temperatures. Among the most studied solids, the lithium orthosilicate (Li_4SiO_4) stands out mainly due to its high regeneration capacity. Therefore, in this work, the kinetics of CO_2 capture of Li_4SiO_4 was evaluated at atmospheric pressure, in the temperature range from 500 °C to 730 °C. The solid sorbent was characterized by the analysis of porous structure, X-ray diffraction and scanning electron microscopy. The results of the adsorption kinetics showed that the increase in temperature favors the reaction and that at high temperatures it is possible to capture up to 35% of CO_2 by mass, value close to the theoretical maximum capacity. Still, it was found that the double exponential model represents well the experimental data of CO_2 adsorption of lithium orthosilicate at different temperatures.

KEYWORDS: CO_2 capture; adsorption; kinetic; lithium orthosilicate; double exponencial model.

1. INTRODUÇÃO

Em temperatura ambiente e pressão atmosférica o dióxido de carbono é um gás incolor, inodoro e possui uma densidade 1,5 vezes maior que o ar. Ele está presente na atmosfera em baixas concentrações (370 ppmv ou 0,037%) e é um componente fundamental no ciclo de vida de plantas e animais (IPCC, 2005). Embora seja um constituinte do ar, inofensivo em pequenas

quantidades, o CO_2 é um dos principais gases causadores do efeito estufa.

O CO_2 é subproduto de inúmeras reações que ocorrem em processos industriais. A retirada deste composto de alguns desses processos, de acordo com o princípio de *Le Chatelier*, desloca o equilíbrio da reação no sentido dos produtos, elevando assim a conversão dos reagentes. Além de aumentar a geração de produtos, a captura de CO_2 gera uma corrente mais pura e concentrada dos compostos desejados aumentando a eficiência.

No setor de energia, em processos como a reforma a vapor do metano e a gaseificação de carvão mineral, realizados em altas temperaturas (700-900 °C), as melhorias de eficiência estão essencialmente relacionadas com a redução de emissões de CO_2 (Halabi *et al*., 2011). Neste caso, é necessário o desenvolvimento de métodos adequados para remover o dióxido de carbono em altas temperaturas.

A adsorção de CO_2 em sólidos inorgânicos é um processo que tem sido largamente estudado e apresenta resultados promissores (Nair *et al*., 2009). Sólidos tais como as hidrotalcitas e o óxido de cálcio (Oliveira *et al.*, 2008; Florin e Harris., 2009; Chanburanasiri *et. al.*, 2011; Cunha *et al.*, 2012) têm alta capacidade de captura. Entretanto, eles apresentam redução significativa dessa capacidade após vários ciclos de adsorção e exigem grande quantidade de energia para sua regeneração (Yin *et al*., 2010). As cerâmicas de lítio, por sua vez, têm recebido especial atenção devido ao seu potencial de adsorção em uma ampla faixa de temperatura (ambiente até 650-710 °C) (Rodríguez-Mosqueda e Pfeiffer, 2010).

Dentre os compostos a base de lítio, o ortossilicato de lítio apresenta vantagens como boa capacidade de captura (valor teórico de 36,7% em massa) de acordo com a reação de carbonatação $Li_4SiO_{4(s)} + CO_{2(g)} \leftrightarrow Li_2SiO_{3(s)} + Li_2CO_{3(s)}$, rápida cinética de carbonatação/descarbonatação, excelente estabilidade e boas propriedades mecânicas (Seggiani *et al*., 2011; Wang *et al*., 2011, Amorim *et al.*, 2015).

Neste trabalho, foi realizado um estudo cinético e a modelagem da reação de adsorção do CO_2 em uma amostra de ortossilicato de lítio comercial.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Materiais

O ortossilicato de lítio (Li_4SiO_4) utilizado neste estudo foi produzido pela *Chemetall* e apresenta-se na forma de um pó cristalino com pureza de 97,5%. Os gases utilizados nas análises termogravimétricas foram fornecidos pela *White Martins Ltda*: nitrogênio (99,996 vol.% de pureza) e dióxido de carbono industrial.

2.2. Métodos

A área superficial do sólido foi determinada pelo método BET, e, para tanto, a isoterma de adsorção/dessorção foi obtida utilizando o equipamento Nova 2200e (*Quantachrome*). O tamanho e a morfologia das partículas foram determinados na análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) utilizando um microscópio JEOL JSM-6390LV. As fases cristalinas presentes no sólido foram encontradas por meio da análise de difração de raios X (DRX), a qual foi conduzida em um Difratômetro X'Pert (*Philips)* com *scan* de 0,038/s e radiação de Cu Kα.

Os experimentos de captura de CO_2 foram realizados no analisador termogravimétrico DTG-60 (*Shimadzu)* em duas etapas. Primeiramente, o Li_4SiO_4 foi pré-tratado com o objetivo de eliminar possíveis impurezas presentes em sua superfície. O pré-tratamento consistiu em um aquecimento com taxa de 5 °C/min desde a temperatura ambiente até 750 °C em atmosfera de N_2. Na sequência, os experimentos isotérmicos de carbonatação foram conduzidos numa faixa de 500 a 730 ºC. O fluxo de alimentação no equipamento tanto de N_2 quanto de CO_2 foi mantido constante e igual a 200 mL/min. Cada ensaio foi realizado em duplicata.

Os dados obtidos foram ajustados ao modelo matemático semi-empírico duplo exponencial (Venegas *et al*., 2007; Rodríguez-Mosqueda e Pfeiffer , 2010; Wang *et al*., 2011; Qi *et al*., 2012) representado pela Equação (1).

$$y = A\, exp^{-k_1 t} + B\, exp^{-k_2 t} + C \qquad (1)$$

Sendo y a porcentagem de CO_2 capturado pelo Li_4SiO_4, t o tempo, k_1 é o fator exponencial que representa a reação química de carbonatação, k_2 é o fator exponencial que representa a reação

química controlada por processos difusivos, A e B são os intervalos em que cada processo (reação química ou transferência de massa intrapartícula) controla a captura de CO_2 e C é o parâmetro que somado a A e B no tempo igual a zero indica o ponto onde a curva intercepta o eixo y (Mosqueda, 2011; Wang *et al*., 2011; Qi *et al*., 2012).

O ajuste do modelo foi realizado através da regressão não-linear da Equação (1), utilizando a ferramenta Solver® do Microsoft Excel® (Esteves, 2012). O objetivo da regressão não-linear foi estimar os parâmetros do modelo (A, B, C, k_1 e k_2) de modo a minimizar o coeficiente de determinação (R^2). As estimativas iniciais para os parâmetros A, B, C, k_1 e k_2 foram retiradas do trabalho realizado por Mosqueda (2011) que estudou a carbonatação do ortossilicato de lítio nas mesmas condições deste trabalho.

Para analisar quantitativamente a dependência das constantes cinéticas com a temperatura utilizou-se a Equação (2), conhecida como Equação de Arrhenius.

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \qquad (2)$$

Sendo k a velocidade específica da reação, k_0 o fator pré-exponencial, E a energia de ativação, R a constante universal dos gases e T a temperatura absoluta. Fazendo a linearização a Equação (2) foi possível calcular a energia de ativação referente ao processo de carbonatação.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1. Caracterização

O ortossilicato de lítiou apresentou uma área superficial específica de aproximadamente 5,6 m²/g (Amorim *et al.*, 2016). Uma pequena área superficial pode ser um fator limitante na adsorção, uma vez que o CO_2 pode não ter acesso a toda área ativa do sólido, havendo a necessidade de difusão do gás através da camada de produto ou a difusão de íons de lítio e oxigênio até a superfície para que a reação prossiga.

De acordo com as análises de MEV mostradas na Figura 1, o Li_4SiO_4 possui densas partículas irregulares e em alguns pontos aglomeradas com diferentes tamanhos, que variam até aproximadamente 350 µm.

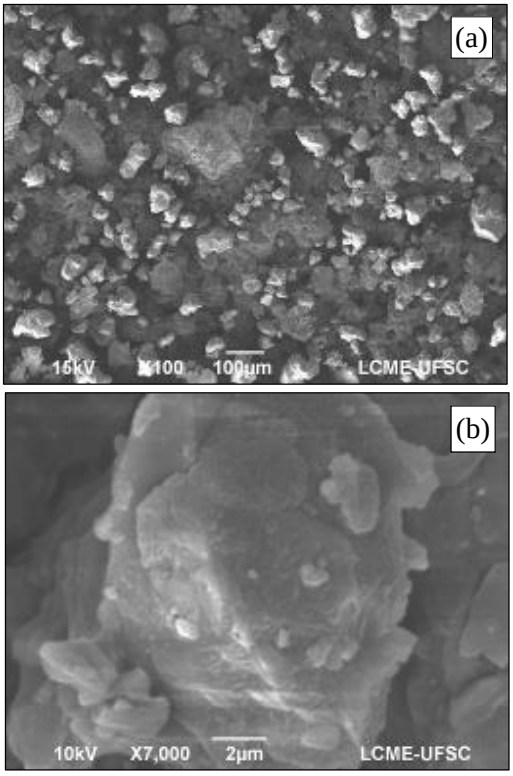


Figura 1. Análises de MEV do Li_4SiO_4 com aproximações de 100x (a) e 7000x (b). Fonte: Amorim *et al.* (2015).

Os difratogramas de raios X do ortossilicato de lítio bruto e após o pré-tratamento são apresentados na Figura 2. O sólido bruto apresentou picos característicos das fases cristalinas do material (Li_4SiO_4), metassilicato de lítio (Li_2SiO_3), carbonato de lítio (Li_2CO_3), hidróxido de lítio hidratado ($LiOH.H_2O$) e dióxido de silício (SiO_2). A presença dos compostos cristalinos $LiOH.H_2O$, Li_2CO_3 e SiO_2 pode ser explicada pela reação do Li_4SiO_4 com água na forma de vapor conforme foi estudado por Ortiz-Landeros *et al*. (2011) e com dióxido de carbono conforme foi estudado por Kato *et al*. (2005). As reações com água e dióxido de carbono ocorrem em temperatura ambiente e de forma lenta, portanto, a sua ocorrência pode ser atribuída ao tempo que a amostra ficou armazenada.

Após o pré-tratamento (Figura 2) o sólido apresenta somente os compostos cristalinos Li_4SiO_4 e Li_2SiO_3. As impurezas detectadas na análise de caracterização do ortossilicato de lítio comercial (CO_2 e H_2O) foram eliminadas durante o

pré-tratamento. O metassilicato de lítio que pode ter sido gerado durante o processo de síntese permanece na estrutura do sólido.

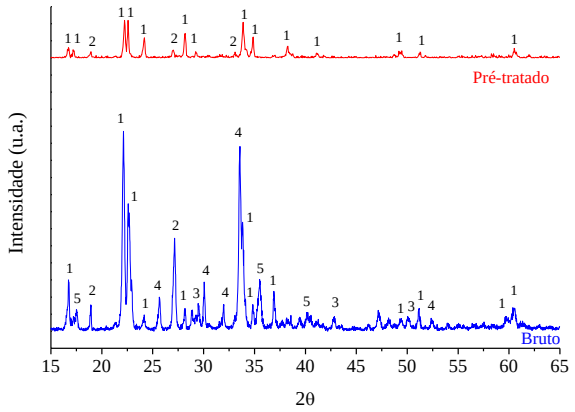


Figura 2. Difratogramas de raios X do Li_4SiO_4 bruto e pré-tratado. Fases cristalinas identificadas:(1) Li_4SiO_4, (2) Li_2SiO_3, (3) Li_2CO_3, (4) $LiOH{\cdot}H_2O$ e (5) SiO_2. Fonte: Amorim *et al.* (2016).

3.2. Cinética e modelagem

O ajuste do modelo semi-empírico duplo exponencial, Equação (1), aos dados experimentais é mostrado na Figura 3 e os parâmetros de ajuste bem como o coeficiente de determinação obtido para cada temperatura estão dispostos na Tabela 1.

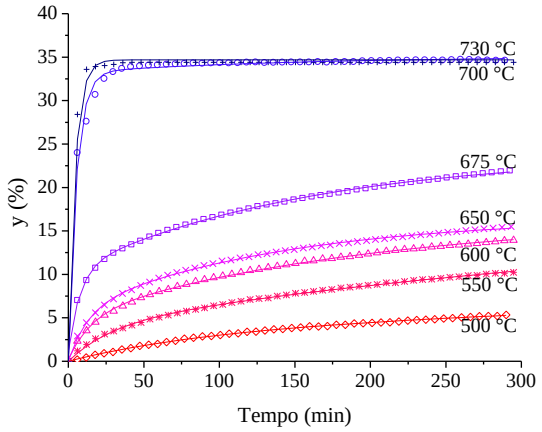


Figura 3. Ajuste do modelo duplo exponencial aos dados experimentais obtidos em diferentes temperaturas. Ajuste: linhas contínuas. Dados experimentais: símbolos.

Observa-se na Figura 3 que a cinética da reação de carbonatação é muito rápida no início, devido a reação do CO_2 na superfície do ortossilicato de lítio. À medida que a reação avança a velocidade da carbonatação diminui possivelmente devido a limitações difusivas (Mosqueda, 2011; Ortiz-Landeros *et al.*, 2012). Com o aumento da temperatura, a reação de carbonatação ocorre mais rapidamente e a limitação pelos processos difusivos é praticamente eliminada. A explicação para esse comportamento é a sinterização do carbonato de lítio que inicia em temperaturas próximas a temperatura de fusão deste composto cristalino. Acima de 718 °C, conforme determinado experimentalmente por Amorim *et al.* (2016), ocorre a fusão do carbonato de lítio.

Verifica-se que o modelo semi-empírico duplo exponencial representa muito bem o fenômeno de adsorção. Os valores obtidos para os parâmetros cinéticos estão de acordo com aqueles apresentados na literatura para a carbonatação do ortossilicato de lítio (Mejía-Trejo *et al.*, 2008; Rodríguez-Mosqueda e Pfeiffer, 2010; Wang *et al.*, 2011; Qi *et al.*, 2012). Comparando os valores das constantes dados na Tabela 1, é possível constatar que os valores de k_1 (reação química) possuem uma ordem de magnitude maior que k_2 (reação química controlada pela difusão), exceto na temperatura de 730 °C onde a camada de carbonato de lítio encontra-se fundida. A fusão do carbonato de lítio eliminaria por completo os efeitos difusivos na camada de produtos, uma vez que a difusão de íons através de uma camada líquida ocorreria muito mais rápido do que em uma camada no estado sólido (Fogler, 2009). Não só a difusão dos íons é mais rápida como uma camada líquida permite a difusão do dióxido de carbono gasoso até o Li_4SiO_4 não reagido conforme mecanismo proposto por Yamaguchi *et al*. (2007).

Os parâmetros *A* e *B* são os intervalos em que cada processo (reação química ou transferência de massa intrapartícula) controla a captura de CO_2. Portanto, como os valores de *B* em módulo são maiores que *A*, a etapa que controla adsorção do CO_2 no ortossilicato de lítio é a difusão através da camada de produto. Nas duas maiores temperaturas, a limitação dada pelos processos difusivos é praticamente eliminada, uma vez que

os valores de *A* aumentam significativamente enquanto os valores de *B* diminuem. Verifica-se também na Tabela 1 que as constantes k_1 e k_2 aumentam com a temperatura; e, para avaliar essa dependência utilizou-se a Equação de Arrhenius, Equação (2). Portanto, a Figura 4 é o gráfico de Arrhenius para as constantes k_1 (reação química) e k_2 (reação química controlada por processos difusivos) na faixa de temperatura entre 500 °C e 700 °C.

Tabela 1. Parâmetros de ajuste do modelo duplo exponencial.

T (°C)	k_1 (s^{-1})	k_2 (s^{-1})	A	B	C	R^2
500	$1,89 \times 10^{-4}$	$1,93 \times 10^{-5}$	-3,16	-7,84	11,00	0,9989
550	$5,78 \times 10^{-4}$	$3,13 \times 10^{-5}$	-4,12	-14,67	18,79	0,9986
600	$1,12 \times 10^{-3}$	$8,50 \times 10^{-5}$	-4,78	-11,51	16,56	0,9990
650	$1,35 \times 10^{-3}$	$1,21 \times 10^{-4}$	-5,61	-10,95	16,61	0,9991
675	$2,19 \times 10^{-3}$	$1,05 \times 10^{-4}$	-9,25	-13,52	23,93	0,9980
700	$3,08 \times 10^{-3}$	$1,17 \times 10^{-4}$	-33,18	-1,90	35,08	0,9998
730	$3,69 \times 10^{-3}$	$3,69 \times 10^{-3}$	-27,69	-6,99	34,69	0,9460

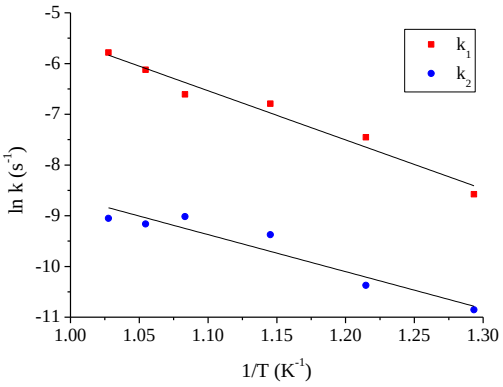


Figura 4. Gráfico de Arrhenius para as constantes k_1 e k_2.

As curvas apresentam um comportamento linear sendo k_1 mais dependente da temperatura que k_2, conforme reportado por Venegas *et al.* (2007), Mejía-Trejo *et al.* (2008) e Rodríguez-Mosqueda e Pfeiffer (2010). A energia de ativação, o fator pré-exponencial e o coeficiente de determinação obtidos a partir do gráfico de Arrhenius para cada constante são apresentados na Tabela 2.

A energia de ativação calculada para a reação de carbonatação foi de 80,60 $kJ.mol^{-1}$ e para a reação química controlada pelo processo de difusão foi de 60,72 $kJ.mol^{-1}$. Esses valores estão de acordo com dados publicados na literatura (Mejía-Trejo et al., 2008).

Tabela 2. Parâmetros de ajuste da Equação de Arrhenius.

Constante	E ($kJ.mol^{-1}$)	k_0 (s^{-1})	R^2
k_1	80,60	1,42	0,9693
k_2	60,72	0,29	0,9173

4. CONCLUSÕES

Neste trabalho estudou-se a aplicação de uma cerâmica de lítio comercial, o Li_4SiO_4, na captura de dióxido de carbono. A ampla faixa de temperatura de adsorção (500-730 °C) e a alta capacidade de captura deste sólido (36,7% em

massa de CO_2) o tornam competitivo para aplicações em altas temperaturas.

O aumento da temperatura na cinética de adsorção do Li_4SiO_4 em dióxido de carbono puro favoreceu a reação elevando a quantidade de CO_2 capturada. Nas maiores temperaturas (700 °C e 730 °C) os efeitos difusivos foram eliminados com uma quantidade de CO_2 capturada no equilíbrio de 35%, valor próximo a capacidade máxima teórica de 36,7%.

O modelo matemático semi-empírico duplo exponencial foi ajustado aos dados cinéticos de adsorção e representou muito bem o fenômeno que ocorre no ortossilicato de lítio, sendo que a energia de ativação calculada para a reação de carbonatação foi de 80,60 $kJ.mol^{-1}$ enquanto que para a reação química controlada pelo processo de difusão foi de 60,72 $kJ.mol^{-1}$. Esses valores estão de acordo com dados publicados na literatura por Mejía-Trejo *et al.* (2008).

5. AGRADECIMENTOS

Esta pesquisa foi apoiada pela Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq). Os autores gostariam de agradecer ao LCME - UFSC pelo apoio técnico durante o trabalho de microscopia eletrônica.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AMORIM, S. M.; DOMENICO, M. D.; DANTAS, T. L. P.; JOSÉ, H. J.; MOREIRA, R. F. P. M.. *Captura de dióxido de carbono em altas temperaturas por meio da reação de carbonatação do ortossilicato de lítio.* In: XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 2015, Florianópolis. Anais do XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química. v. 1. p. 9805-9812.

AMORIM, S. M.; DOMENICO, M. D.; DANTAS, T.L.P.; JOSÉ, H. J.; MOREIRA, R. F. P. M.. *Chem. Eng. J.*, v. 283, p. 388-396, 2016.

CHANBURANASIRI, N.; RIBEIRO, A. M.; RODRIGUES, A. E.; ARPORNWICHANOP, A.; LAOSIRIPOJANA, N.; PRASERTHDAM, P.; ASSABUMRUNGRAT, S.. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 50, n. 24, p. 13662-13671, 2011.

CUNHA, A. F.; WU, Y. J.; DÍAZ ALVARADO, F. A.; SANTOS, J. C.; VAIDYA, P. D.; RODRIGUES, A. E.. *Can. J. Chem. Eng.*, v. 90, n. 6, p. 1514-1526, 2012.

ESTEVES, E.. *Regressão não-linear utilizando a ferramenta Solver do Microsoft Excel.* Disponível em: <http://www.academia.edu/407608/Regressao_nao-linear_utilizando_a_ferramenta_Solver_do_Microsoft_Excel_>. Acesso em: 23 jan. 2012.

FLORIN, N. H.; HARRIS, A. T.. *Chem. Eng. Sci.*, v. 64, n. 2, p. 187–191, 2009.

FOGLER, H. S. *Elementos de engenharia das reações químicas*. 4 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2009.

HALABI, M. H.; CROON, M. H. J. M.; SCHAAF, J.; COBDEN, P. D.; SCHOUTEN, J. C.. *Chem. Eng. J.*, v. 168, n. 2, p. 872-882, 2011.

IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage. Working Group III do Intergovernmental Panel on Climate Change [Metz, B., O. Davidson, H. C. de Coninck, M. Loos, and L. A. Meyer]. Nova Iorque: Universidade de Cambridge, 2005.

KATO, M.; NAKAGAWA, K.; ESSAKI, K.; MAEZAWA, Y.; TAKEDA, S.; KOGO, R.; HAGIWARA, Y.. *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, v. 2, n. 6, p. 467-475, 2005.

MEJÍA-TREJO, V. L.; FREGOSO-ISRAEL, E.; PFEIFFER, H.. *Chem. Mater.*, v. 20, n. 22, p. 7171-7176, 2008.

MOSQUEDA, R. R.. *Análisis termocinético de la quimisorción de CO_2 en el Li_4SiO_4 usando diferentes velocidades de flujo de gas y diferentes tamaños de partícula*. 2011. 53 f. Dissertação (Mestre) - Curso de Química, Universidade Nacional Autônoma do México, 2011.

NAIR, B. N.; BURWOOD, V. J.; GOH, V. J.; NAKAGAWA, K.; YAMAGUCHI, T.. *Progr. Mater. Sci.*, v. 54, n. 5, p. 511-541. 2009.

OLIVEIRA, E. L. G.; GRANDE, C. A.; RODRIGUES, A. E.. *Chem. Eng. Sci.*, v. 66, n. 3, p. 342-354, 2011.

ORTIZ-LANDEROS, J.; MARTINEZ-DLCRUZ, L.; GÓMEZ-YÁÑES, C.; PFEIFFER, H.. *Thermochim. Acta*, v. 515, n. 1-2, p.73-78. 2011.

ORTIZ-LANDEROS, J.; ÁVALOS-RENDÓN, T. L.; GÓMEZ-YÁÑEZ, C.; PFEIFFER, H.. *J. Therm. Anal. Calorim.*, v. 108, n. 2, p. 647-655. 2012.

QI, Z.; DAYING H.; YANG, L.; QIAN, Y.; ZIBIN, Z.. *AIche J.*, v. 59, n. 3, p. 901-911. 2012.

RODRÍGUEZ-MOSQUEDA, R.; PFEIFFER, H.. *J. Phys. Chem. A*, v. 114, n. 13, p. 4535-4541, 2010.

SEGGIANI, M.; PUCCINI, M.; VITOLO, S.. *Int. J. Greenh. Gas Control*, v. 5, n. 4, p. 741-748, 2011.

VENEGAS, M. J.; FREGOSO-ISRAEL, E.; ESCAMILLA, R.; PFEIFFER, H.. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 46, n. 8, p. 2407-2412, 2007.

YAMAGUCHI, T.; NIITSUMA, T.; NAIR, B. N.; NAKAGAWA, K.. *J. Membr. Sci.*, v. 294, n. 1-2, p. 16-21, 2007.

YIN, X.; SONG, M.; ZHANG, Q.; YU, J.. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 49, n. 14, p. 6593-6598, 2010.

WANG, K.; GUO, X.; ZHAO, P.; WANG, F.; ZHENG, C.. *J. Hazard. Mater.*, v. 189, n.1-2, p. 301-307, 2011.

ADSORÇÃO DE ETILENO POR EMBALAGENS ATIVAS A BASE DE ZEÓLITAS INCORPORADAS EM FILMES DE QUITOSANA.

T. R. P Soares[1]; C. F. Silva[1]; C. M .P Yoshida[1]

Departamento de Ciências Químicas e Farmacêuticas – Universidade Federal de São Paulo
Rua São Nicolau, 210, 3° andar – CEP: 09913-030 – Diadema- SP – Brasil
Telefone: (11) 3319-3588 – Email: thalita.soares29@gmail.com

RESUMO: Um novo material de embalagem ativa foi desenvolvido baseado no revestimento e na interação da quitosana com a zeólita na superfície de folhas de papel Kraft, podendo atuar como um adsorvedor do fito-hormônio etileno. Zeolita Y e Zeolita Y-Ag foram incorporadas na matriz de quitosana formando um revestimento ativo na superfície de papel Kraft. A eficiência do material foi avaliada, usando um cartucho confeccionado com a folha de papel Kraft revestido com os filmes ativos para a embalagem de um fruto climatérico (tomates cereja). Folhas de papel Kraft não revestidas foram utilizadas como controle. Perda de massa, manutenção da textura, parâmetros de cor foram monitorados durante 7 dias. O revestimento mais adequado para prolongar a vida de prateleira do fruto climatérico, foi o de quitosana incorporado com a zeólita Y-Ag (menor perda de massa e manutenção da textura), que pode ser consequencia da redução da concentração de etileno no *headspace*.

PALAVRAS-CHAVE: Papel Kraft, Embalagem Ativa, Quitosana, Etileno, Fruto Climatérico

ABSTRACT: A new active material packaging was developed based on coating and zeolite interaction into chitosan on the surface of sheets of Kraft paper, and may act as a adsorber of phyto-hormone ethylene. Zeolite Y and Zeolite Y-Ag were incorporated on chitosan matrix forming an active coating applied onto Kraft paper. The performance of material was evaluated using a made-up box with the Kraft paper sheet coated with the active films for packaging a climacteric fruit (cherry tomatoes). Uncoated boxes were used as control.The weight loss, texture were monitored during 7 days. The most suitable coating to extend of the climacteric fruit shelf life, was using chitosan and zeolite Y-Ag (lowest weight loss and the maintenance of texture), which could suggest a reduction in ethylene concentration in the headspace.

KEYWORDS: Kraft paper, active packaging, chitosan, ethylene, climacteric fruit

1. INTRODUÇÃO.

Atualmente, qualquer produto necessita de uma embalagem para sua comercialização. A tecnologia de embalagem tem uma importância estratégica dentro de uma empresa, pois pode atender as necessidades do consumidor final, definir distribuição adequada, garantir a qualidade, segurança e integridade do produto, reduzir custos, e outros(BRODYL; STRUPINSKY; KLINE, 2001).

O papelão é um material muito utilizado como embalagem primária e secundária, possuindo como principal fonte de matéria-prima o papel Kraft, que é formado pelo entrelaçamento de fibras de celulose (polímero abundante na natureza) (ARDITO, 2000). As vantagens do papel Kraft são a total reciclabilidade, biodegradabilidade, diminuição nas perdas e custos no manuseio e armazenamento. A desvantagem é não apresentar barreira a gases e vapor d'água (MENDES, 2013). Desta forma, revestimentos plásticos ou ceras são

aplicados na superfície dos papéis, o que implica na perda da reciclabilidade total do material.

Uma alternativa mais sustentável seria a aplicação de um filme de quitosana, um polímero natural obtido a partir da desacetilação da quitina, que é um polissacarídeo abundante na natureza (JOHN; THOMAS, 2008). A quitosana forma filmes flexíveis, com potencial para incorporar biocompostos, além da fácil biodegradação (ELSABEE; ABDOU, 2013). A preocupação ambiental vem crescendo nos últimos anos, devido a grande quantidade de resíduos sólidos que estão acumulando na natureza. Os materiais de embalagens representam aproximadamente 70 % do total do lixo gerado no mundo. Novos materiais podem ser empregados com características de fácil biodegradação e/ou reciclagem (SOARES et al., 2009).

A função de proteção e conservação estão sendo o foco dos diversos estudos de tecnologias que vêm sendo desenvolvidas para preservar e garantir a qualidade e segurança dos alimentos, tais como as embalagens ativas (FERREIRA, 2012), que consistem em incorporar compostos bioativos, visando melhorar o seu desempenho nas funções principais da embalagem. A adição desses compostos promove uma modificação nas propriedades físico-químicas, atuando na superfície do material embalado (SOARES et al., 2009).

É importante lembrar que o Brasil está entre os principais produtores mundiais de frutas, proporcionando uma grande diversidade de cores e sabores. As exportações de frutas frescas e processadas representam 31% do total produzido, no entanto as perdas de frutas e vegetais ainda são consideráveis no pós-colheita, atingindo índices superiores a 35 % da produção total. As principais causas são associadas ao não consumo ou comercialização após colheita em tempo hábil, aceleração do processo de amadurecimento do fruto causado pelo etileno (KIEBER, 2004), processamento inadequado, danos mecânicos ocorridos durante o transporte e armazenagem e outros (MENDES, 2013); (CHITARRA; CHITARRA, 2005).

As zeólitas pertencem à uma família de minerais que são aluminosilicatos hidratados altamente cristalinos com estrutura porosa de diâmetro de poros que vão desde 3 a 20 Å. Essa estrutura microporosa faz com que a zeólita adquira propriedades de troca de íons e dessorção reversível de água. A zeólita contendo íon de prata possui grande atividade antimicrobiana. Este material é usado extensivamente para a conservação de alimentos, desinfecção de material médico, descontaminação de superfícies de materiais como brinquedos, utensílios de cozinha uma vez que possuem baixa toxicidade para humanos (GARZA et al., 2000).

Este trabalho teve como objetivo desenvolver um novo material de embalagem ativa a partir do revestimento de filmes de quitosana contendo zeólitas tratadas com prata em superfícies de papel Kraft com potencial aplicação como embalagem de frutos climatéricos (pós-colheita) com função de adsorver o etileno e assim, aumentar a vida-de-prateleira dos frutos.

2. MÉTODOS

As zeólitas usadas nesse trabalho foram zeólitas Y (sem tratamento) e zeólitas Y tratadas com prata (Ag-Y), procedente da Fábrica Carioca de Catalisadores S.A. (FCC S.A., Rio de Janeiro). A quitosana utilizada foi da marca Polymar (Ceará, Brasil).

2.1 Filmes de Quitosana e Revestimento em Papel Kraft

O método consistiu em preparar uma solução dee de quitosana em diferentes concentrações 2 e 3% (p/v) em solução ácida. O ácido acético foi adicionado estequiometricamente, de acordo com a massa e o grau de acetilação da quitosana (o que evita a adição em excesso de ácido), sob agitação contínua até solubilização total da mesma (YOSHIDA; OLIVEIRA-JUNIOR; FRANCO, 2009) . A zeólita (20, 30 e 40% da massa de quitosana) foi incorporada na solução de quitosana sob homogeneização rigorosa (ultrahomogeneizador Turrax, 20000 rpm, Tecnal, Brasil) por 10 min. Posteriormente, a solução foi dispersada sa uniformemente em folhas de papel Kraft (200g/m^2) utilizando extensor de 60 micrometros (Regmed, Brasil). As folhas revestidas foram secas em estufa em condições de 150-200° C

por 60-90s. Os sistemas papel-filme desenvolvidos estão listados na Tabela 1.

Tabela 1. Sistemas papel-filme desenvolvidos no projeto.

Nomenclatura	Descrição
SR	Papel Kraft sem revestimento
PQ	Sistema Papel-Filme de quitosana
PQY	Sistema Papel-Filme de quitosana com Zeólita Y
PQY-Ag	Sistema Papel-Filme de quitosana com Zeólita Y-Ag

2.2 Teste de Aplicação dos Sistemas Papel-Filme

Os sistemas foram aplicados como embalagem de tomates cereja (fruto climatérico) na forma de pequenas caixas, utilizando as folhas de papel revestido com o intuito de avaliar o tempo de vida-de-prateleira. Quatro sistemas foram avaliados: folha sem revestimento, folha revestida com filme de quitosana, folha revestida com filme de quitosana com incorporação de zeólita Y e folha revestida com filme de quitosana com incorporação de zeólita Y tratada com prata.

***2.2.1 Protótipo de Embalagens*:** Uma embalagem pequena (6,5 cm x 6,5 cm x 6,2 cm) foi elaborada, a partir da área de papel revestido conforme Figura 1. A colagem foi feita com cola hot melt, para garantir total vedação.

Figura 1. Caixa utilizada no teste de aplicação do sistema papel-filme

2.3 Etapas de Beneficiamento do Tomate Cereja.

Os tomates cereja foram adquiridos em supermercados locais e submetidos à 3 etapas de beneficiamento: seleção (padronização do estado de maturação, tamanho, integridade física), sanitização (tomates imersos por 10 min em solução de hipoclorito, em seguida lavados em água corrente) e armazenamento. Os tomates cereja foram distribuídos de forma aleatória nas caixas e acondicionados em incubadora a 25º C. O tempo de armazenamento dos tomates-cereja foi acompanhado pelo perfil de textura e a perda de massa em função do tempo de armazenamento, durante 7 dias.

2.3.1. Perda de Massa: A variação de perda de massa foi avaliada e calculada em porcentagem em base da massa do produto fresco, segundo literatura (AOAC, 2005). O resultado foi expresso em porcentagem (%).

2.3.2. Perfil de Textura: O perfil de textura avaliou a força necessária para comprimir o tomate cereja durante o tempo de armazenamento. O tomate-cereja foi apoiado em uma placa de Petri para realizar o ensaio. Esta placa foi colocada em todos os ensaios para padronizar a medida. A avaliação foi feita em um texturômetro CT3 TextureAnalyzer (Brokfield-EUA), utilizando as condições: célula de 50N, probe cilíndrico de 45mm, velocidade do teste de 5mm/s, utilizando deformação de 10%. O resultado foi expresso em N (LANDIM; SAMPAIO; BONOMO, 2015).

2.4 Análise Estatística dos Dados

Para comparação das médias obtidas nas análises utilizou-se o teste de Tukey ($p>0,05$)

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para poder estimar a eficiência deste novo material, propôs-se elaborar uma embalagem (caixa) com os sistemas papel-filme para acondicionar frutos climatéricos e analisar as propriedades do fruto em função do tempo de armazenamento. Para este estudo foram utilizadas as quatro condições de embalagem (SR, PQ, PQY, PQY-Ag).

O tomate cereja foi escolhido por ser um fruto climatérico, com velocidade moderada de amadurecimento, e tamanho compatível a caixa confeccionada a partir da área revestida do papel Kraft neste trabalho. O tomate cereja, por ser um fruto climatérico caracteriza-se pelo aumento significativo na taxa de respiração no início do amadurecimento, provocado pelo aumento da produção de gás etileno. Esse aumento resulta em uma série de transformações caracterizadas por alterações fisiológicas e bioquímicas no fruto. Essas alterações influenciadas pelo genótipo, maturidade na colheita e condições de armazenamento, determinam a vida- de-prateleira do mesmo (CHITARRA; CHITARRA, 2005).

No período pós-colheita do tomate cereja, quando os frutos são colhidos e rapidamente comercializados, as transformações são mais rápidas à medida que aumenta a temperatura de exposição dos frutos. Em temperatura ambiente, a vida-de-prateleira do tomate cereja é variada, dependendo do grau de maturação, cultivar, manejo pós-colheita e embalagem. Tendo conhecimento destas grandes variações optou-se de tomar o cuidado das embalagens serem muito bem vedadas e acondicioná-las em temperatura 25º C, além de usar 5 amostras em cada caixa, repetindo 3 caixas de cada, buscando minimizar essas variações.

3.2.1 Perda de Massa: A perda de massa dos tomates cereja foi avaliado em função do tempo de armazenamento nos diferentes sistemas de papel-filme, conforme Figura 2.

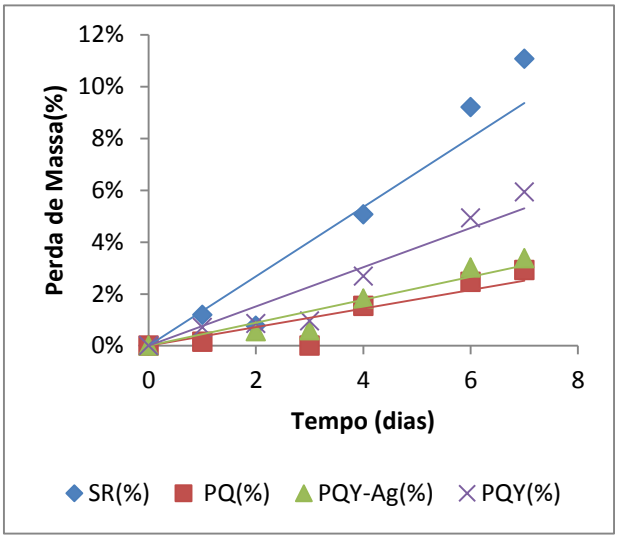


Figura 2. Gráfico da perda de massa versus tempo

Se considerarmos a massa inicial do SR e a massa após 7 dias, da sua massa inicial os tomates cereja perderam na ordem de 11,07% quando armazenados em caixas. Em caixas de folhas revestidas com filme de quitosana, quitosana contendo zeólita e quitosana contendo zeólita tratada com prata, a perda foi de 5,92%, 3,38% e 2,92%, respectivamente. Isto indica que houve um retardo na velocidade de amadurecimento dos tomates, o que poderia estar associado a adsorção de etileno pela zeólita. Estudos indicam que moléculas pequenas de gás são altamente adsorvidas em zeólitas com cátions bivalentes quando comparadas a cátions monovalentes. A diferença é muitas vezes atribuída maiores interações eletrostáticas associadas com os cátions bivalentes (HUANG, 1980).

Em todos os revestimentos podemos identificar uma redução na perda de massa do tomate cereja. Uma perda de massa equivalente de 3 a 6% já representa depreciação do produto (ANDRADE, 1999). Os resultados seguiram como o esperado, onde verificamos que os revestimentos PQ, PQY-Ag e PQY apresentaram-se iguais do ponto de vista estatístico, comprovando a eficiência dos revestimentos.

3.2.2 Perfil de Textura: A textura é um atributo de qualidade importante, pois está relacionada com a combinação de sensações olfativas, gustativas. Cada área é sensível a

diferenças de pressão com respostas diferentes para as características do produto. A perda da firmeza se relaciona com a composição da parede celular e sua estrutura, principalmente com a fração péctica que quando degradada provoca o amolecimento dos frutos de tomate (LANDIM; SAMPAIO; BONOMO, 2015). Considerou-se a textura como o valor de carga máxima verificada no limiar do rompimento. Os dados correspondentes as variações da textura ao longo dos dias estão demonstradas na Figura 3.

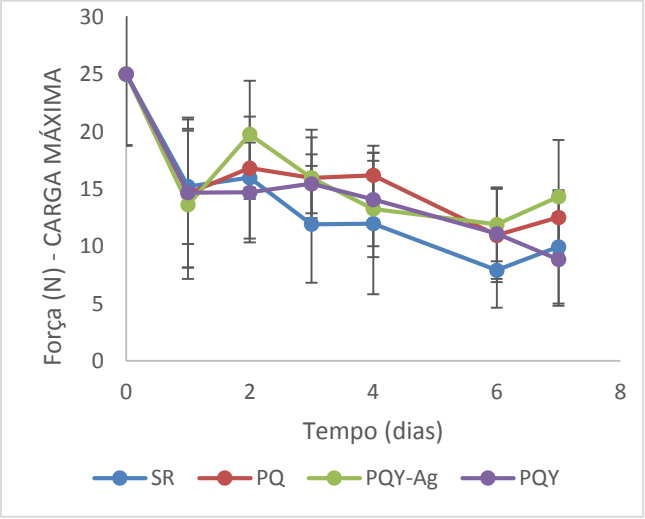


Figura 3. Perfil de textura dos tomates-cereja acondicionados em embalagens de papel Kraft revestidos ou não com filme de quitosana em função do tempo de armazenamento.

A força compressiva reduziu em função do tempo de armazenamento em todos os tipos de embalagens estudadas. O revestimento de PQY-Ag apresentou menor mudança no perfil de textura dos tomates cereja acondicionados durante o período de estocagem, e os que mais alteraram foram os embalados nos papéis SR. Isto confirma o indicativo encontrado na perda de massa, em que os tomates embalados no sistema papel-filme contendo zeólita Y-Ag promoveram um retardo na velocidade de amadurecimento dos tomates. Este resultado pode estar associado a uma adsorção do gás etileno pelas zeólita (HUANG, 1980).

4. CONCLUSÕES

A incorporação da zeólita Y tratada com Ag como composto ativo em filmes de quitosana para aplicação como revestimento em folhas de papel Kraft apresentou-se como uma possibilidade válida e viável para atuação direta na atividade metabólica de alimentos, como no caso de frutos climatéricos, caracterizando assim o estudo de um novo tipo de embalagem ativa. A zeólita Y-Ag indicou a característica de capacidade de adsorção de gás etileno, o fito-hormônio de maturação de frutos, e ainda pode considerá-la como agente antimicrobiano na embalagem ativa de alimentos.

Os papéis revestidos com filme ativo de quitosana apresentaram uma redução na capacidade de absorção de água e permeabilidade ao vapor d'água e uma maior rigidez da folha. O filme ativo de quitosana apresentou distribuição uniforme da zeólita Y-Ag na superfície do papel.

5. REFERÊNCIAS

ANDRADE, J. *Avaliação do potencial produtivo e da firmeza pós-colheita de frutos em híbridos de tomateiro.*Universidade Federal de Lavras, 1999.

AOAC. *Official Methods of Analysis. Association of Official Analytical Chemists***,** Washington, D. C.. p. 1058–1059, 2005

ARDITO, E. F. G. *Estudo do desempenho de papelão ondulado virgem e reciclado exposto a diferentes condições de umidade relativa***.** UNICAMP-Universidade Estadual de Campinas, 2000.

BRODYL, A. L.; STRUPINSKY, E. R.; KLINE, L. R. Active Packaging for Food Applications. *CRC Press LLC.*, 2001.

CHITARRA, M. I. F.; CHITARRA, A. B. Pós-colheita de frutos e hortaliças: fisiologia e manuseio. *Lavras: ESAL/FAEPE*, p. 320, 2005.

ELSABEE, M. Z.; ABDOU, E. S. Chitosan based edible films and coatings: A review. *Material Science and Engineering*, v. 33, n. 4, p. 1, 2013.

FERREIRA, M. P. F. *Embalagens Ativas para Alimentos***.**Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2012.

GARZA, R. M. et al. Silver supported on natural

Mexican zeolite as an antibacterial material. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 39, p. 431– 444, 2000.

HUANG, Y. Ethylene complexes in copper(I) and silver (I) Zeolites. **.***Journal of Catalysis*, v. 61, n. 2, p. 461–476, 1980.

JOHN, M. J. .; THOMAS, S. Biofibres and biocomposites. *Carbohydrate Polymers*, v. 71, p. 343–364, 2008.

KIEBER, J. Etileno: o hormônio gasoso. ***Fisiologia vegetal.***, v. 3, p. 541–559, 2004.

LANDIM, L. B.; SAMPAIO, V. S.; BONOMO, R. C. F. Avaliação de diferentes espessantes nas propriedades físicoquímicas, sensoriais e reológicas de bebida láctea. *Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais*, v. 17, n. 1, p. 87–96, 2015.

MENDES, L. H. *Exportações de frutas aumentam 6,2% em 2013.* Disponível em: <portosenavios.com.br/geral/22625-exportacoes-de-frutas-crescem-6-2-em-2013>.

SOARES, N. DE F. F. et al. Novos desenvolvimentos e aplicações em embalagens de alimentos. *Ceres*, v. 56, n. 4, p. 370–378, 2009.

YOSHIDA, C. M. P.; OLIVEIRA-JUNIOR, E. N.; FRANCO, T. T. Chitosan Tailormade films: The effects of additives on barrier and mechanical properties. *Packaging Technology Science*, v. 22, n. 3, p. 161–170, 2009.

THEORETICAL-EXPERIMENTAL STUDIES OF HYDROGEN ADSORPTION ON Ni-MODIFIED MCM-41 MESOPOROUS MATERIALS.

P. M. Carraro [1,2], A. A García Blanco [3], K. Sapag [3], G. A. Eimer [2], M. I. Oliva [1].

1- Instituto de Física Enrique Gaviola (IFEG UNC-CONICET), Medina Allende s/n, C. Universitaria, 5000, Córdoba, Argentina. Tel./fax: + 54 351 433 4051. Email: carraro@famaf.unc.edu.ar
2- Centro de Investigación en Tecnología Química (CITeQ UTN-CONICET), Maestro López esq. Cruz Roja Argentina, C. Universitaria, 5016, Córdoba, Argentina. Tel./fax: +54 0351 469 0585. Email: geimer@scdt.frc.utn.edu.ar
3- Laboratorio de Sólidos Porosos (INFAP CONICET- UNSL), Chacabuco, 917, 5700San Luis, Argentina. Tel./fax: +54 2652 436151, Email: sapag@unsl.edu.ar

ABSTRACT: MCM-41 mesoporous materials were prepared modified with different Ni contents, as promising materials for hydrogen storage. The final materials were reduced for studying the metallic nickel effect. The Ni/MCM-41 samples were characterized for different experimental techniques such as TPR, XRD and N_2 adsorption-desorption. The hydrogen storage capacity of the materials was evaluated at 77 K and room temperature, and at low and high-pressure conditions respectively. In this study, we focused on the role of dispersed nickel as a way of promoting the interaction with hydrogen as an alternative to improve hydrogen storage materials. The results obtained show that the amount of hydrogen stored was highly enhanced by the dispersion of small amounts of Ni nanoparticles both at 77 and 298 K, indicating that these materials could be used for hydrogen storage in cryogenic and room temperature conditions.

KEYWORDS: Hydrogen storage, nickel, MCM-41.

1. INTRODUCTION.

The limited fossil fuel resources and the environmental impact of their use, require a change to renewable energy sources in the near future (Hirscher 2010). In this context, the hydrogen unlike the fossil fuels is an abundant, clean, and renewable "green" energy carrier. Renewable hydrogen is being widely investigated as a future energy carrier in an effort to reduce greenhouse gas emissions and replace energy production from fossil fuels whose availability is projected to steadily decline in the next few decades. The development of safe and efficient hydrogen storage technologies for mainly vehicular applications is key for the establishment of a hydrogen-based economy (Yang et al. 2010). However, storing hydrogen efficiently and safely is still a major challenge to realize hydrogen economy. Currently, several methods, including compression method, liquefaction method, and storage in solid materials, have been proposed to store hydrogen. Among these methods, hydrogen storage in sorbents is the most promising technology with respect to efficiency and safety. The two major technologies to store hydrogen in solid materials are chemisorption in the form of metal hydrides and physisorption of hydrogen on porous materials with large specific surface areas (Jena 2011; Züttel 2004). The essential advantage of physical adsorption storage is reversibility and fast kinetics of hydrogen adsorption in comparison to chemical adsorptions. Nevertheless, it also has the problem of low adsorption enthalpy that results in low storage capacity at ambient conditions.

Mesoporous molecular sieves MCM-41, one member of the M41S mesoporous materials family,

has some attributes, such as their high specific surface area, that make them potential candidates for hydrogen storage applications (Park and Lee 2010; Ramachandran et al. 2007).

In this work, ordered mesoporous MCM-41 materials have been synthesized and modified with different Ni loadings by the wet impregnation method. In addition, hydrogen adsorption isotherms at room temperature and high pressures for reduced and un-reduced samples were measured. The characterization of the materials was used in order to interpret the hydrogen adsorption on Ni/MCM-41 materials.

2. MATERIAL AND METHODS

2.1. Synthesis

The pure siliceous mesoporous material (MCM-41) was synthesized as previously reported following the method B (Elías et al. 2009), using cetyltrimethylammonium bromide (CTAB, Merck 99% purity) as template and tetraethoxysilane (TEOS, Aldrich 98%) as silicon source. The MCM-41 material, previously calcined at 773 K for 9 h, was modified with different Ni loadings (2.5 and 10 wt.%) by the wet impregnation method. The MCM-41 was added to an aqueous solution of $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ with a concentration corresponding to the desired metallic loading. Then, the water was slowly removed by rotary evaporation at 323 K for about 30 min. The resulting powder was dried at 333 K and then calcined for 9 h at 773 K. The resulting materials were named Ni/MCM-41(x), where x indicates the nominal percentage of metal loading.

These samples were reduced in a H_2 flow. The Ni/MCM-41(2.5) sample was reduced with pure H_2 flow at 723 K and the Ni/MCM-41(10) sample at 873 K for 5 h with a heating rate of 1 K/min. The resulting materials were named: Ni/MCM-41(x)-H_2, where H_2 indicates that the sample was reduced.

2.2. Characterization

The N_2 adsorption-desorption isotherms at 77 K were measured in a Micromeritics ASAP 2000. The samples were previously degassed at 573 K for 6 h. The specific surface was calculated by the Brunauer-Emmett-Teller (BET) method in the pressure range of P/P_0: 0.01–0.25. The pore size distributions were determined by Nonlocal Density Functional Theory (NLDFT) method. The X-ray diffraction (XRD) patterns were recorded in a Philips PW 3830 diffractometer with Cu Kα radiation (λ=1.5418 Å) in the range of 2θ from 1.5 to 7º and from 10 to 80º. The Ni content was determined by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy (ICP) using a spectrophotometer VISTA-MPX CCD Simultaneus ICP-OES-VARIAN. The reducibility of the nickel catalyst was measured by Temperature-Programmed Reduction (TPR) experiments in the Micromeritic ChemiSorb 2720 Instruments. In these experiments, the samples were heated from 298 to 1073 K at a rate of 10 K/min in the presence of 5% H_2/N_2 gas mixture (20 mL/min STP), and the reduction reaction was monitored by the H_2 consumption with a built-in thermal conductivity detector (TCD).

2.3. Adsorption experiments

Hydrogen (99.999%) adsorption capacity at 77 K and pressures up to 10 bar were measured in an automated manometric system ASAP 2050 (Micromeritics Instrument Corporation). High-pressure adsorption isotherms of hydrogen (99.999%) were measured at 293 K in a high-pressure manometric system HPA 100 (VTI Corporation). Previous to all the adsorption experiments, the samples were degassed at 573 K during 5 h under vacuum conditions ($5x10^{-3}$ mmHg).

3. RESULTS AND DISCUSS

3.1. Characterization

The N_2 adsorption-desorption isotherms with their corresponding pore size distribution of the studied materials are shown in Figure 1. The isotherms of all the samples show a characteristic type IV shape according to the IUPAC (Carrott and Sing 1988), typical of well-defined mesoporous structures, with large pore volume and specific area. Moreover, a narrow pore size distribution (PSD) with an average size around 3.5 nm, indicates the uniformity of the pore arrangement (Corma 1997). In all samples, the steep increase of the amount

adsorbed at relative pressures around to 0.3 is related to the capillary condensation occurred within the primary mesopores, because the pore size of these materials is nearly 3 nm. All the isotherms show identical shapes, although the adsorption capacity decreased with the increase in the nickel loading on the support. This behavior can be attributed to the increased presence of clusters and/or small particles of metal oxides finely dispersed inside the channels as well as large particles on the external surface affects the pore structure and the textural properties of the materials.

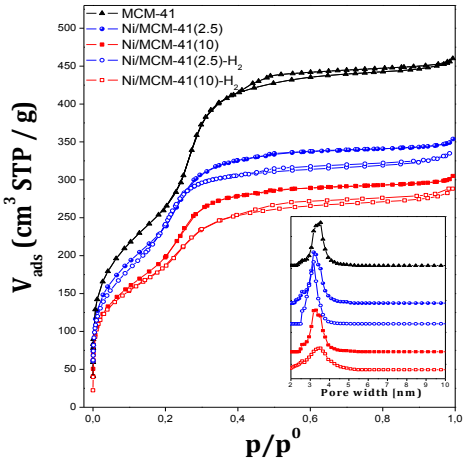


Figure 1. Nitrogen adsorption-desorption isotherms and NLDFT pore size distribution (inset).

Table 1 summarizes the chemical composition and the textural properties. The results show the high area (S_{BET}) of MCM-41, and the decrease of this parameter (as well as pore volume) due to the presence of nickel in the porous material.

The isotherms of the Ni/MCM-41(2.5)-H_2 and Ni/MCM-41(10)-H_2 samples are nearly similar to the ones of the unreduced samples. Therefore, the ordered pore structure of the unreduced samples is kept after the reductive treatment. A slight decrease in the adsorbed amount (and consequently in the S_{BET}) could suggest some aggregation of the nickel particles subjected to the reductive treatment.

Table 1.Textural properties and chemical composition of the synthesized samples.

Sample	Area (m^2/g)[a]	Ni (wt.%)[b]	V_{TP} (cm^3/g)[c]
MCM-41	940	-	0.70
Ni/MCM-41(2.5)	860	2.16	0.54
Ni/MCM-41(2.5)-H_2	695	8.10	0.46
Ni/MCM-41(10)	837	-	0.46
Ni/MCM-41(10)-H_2	650	-	0.41

[a] Determined by BET.
[b] Determined by ICP.
[c] Pore volume (V_{TP}) determined by N_2 adsorption–desorption

The low-angle X-ray diffraction patterns of the materials studied in this study are shown in Figure 2. All of the samples exhibit a main (100) peak and two weak reflections ascribed to (110) and (200), which are typical of the MCM-41 mesoporous structures (Do et al. 2005). Those results with N_2 isotherms indicate that the structure was preserved both after the nickel loading as well as after the reduction treatment.

The TPR profiles of the samples are shown in Figure 3, where two reduction regions can be distinguished, one at low-temperatures and other at high-temperatures, which can indicate the

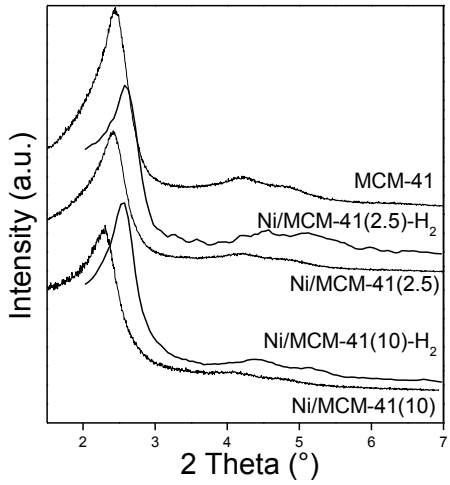


Figure 2. Low-angle XRD patterns of samples

reducibility of the metal oxide species with different dispersion and interaction with the support. A first peak appears about 613-673 K, which could be attributed to small amounts of NiO nanoparticles dispersed on the surface and weakly interacting with the framework (Liu et al. 2009). On the other hand, a second peak in the high-temperatures region appear at 753-893 K, which can be assigned to smaller NiO clusters or nanoparticles inside the mesoporous channels. Interaction of these NiO clusters or nanoparticles with the support is stronger

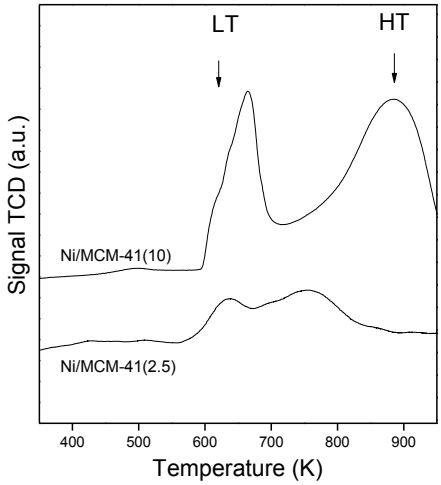


Figure 3. TPR profiles of samples

and would be finely dispersed inside the mesopores with respect of bigger NiO particles on the external surface (Wu et al. 2011). This peak in this region is more intense and shifts to higher temperature for the higher loaded samples, which would indicate the lower reducibility of these oxide nanoparticles more strongly interacting with the matrix.

3.3. Adsorption experiments

The hydrogen adsorption isotherms at 77 K and pressures up to 10 bar of the unreduced and reduced samples are depicted in Figure 4. Ni/MCM-41(2.5) sample presents the highest H_2 storage capacity, compared with the other samples, giving account of a favourable interaction between H_2 and the nickel species on the surface of that material. In addition, the fact that the reduction treatment did not affect the H_2 adsorption on that material, suggests that the nickel species, which are involved in the enhancement of H_2 adsorption, are perhaps not reducible, maybe because they are highly dispersed and stabilized by the high interaction between them and the SiO_2 surface. The sample modified with higher nickel loading, even after the reduction treatment, presented lower hydrogen storage capacity at 77 K. Therefore, the adsorption of H_2 at 77 K is not favoured for the high nickel loading (Carraro et al. 2014).

The Figure 5 shows the adsorption isotherms measured at 293 K and up to 40 bar. It can be observed that, the unreduced Ni/MCM-41 samples store less H_2 than the MCM-41, unlike the behavior shown at 77 K. In addition, the reduced Ni/MCM-41 samples show an important increase in H_2 storage. The fact that unreduced Ni/MCM-41 samples store less H_2 at these conditions could be attributed to an entropic effect due to the increase of the temperature of the system. Under these conditions, the increase of H_2 sorption at the surroundings of the low coordinated Ni sites, which could explain the behavior of the isotherms at 77 K, would not be favoured because of the high mobility of H_2 molecules at this temperature.

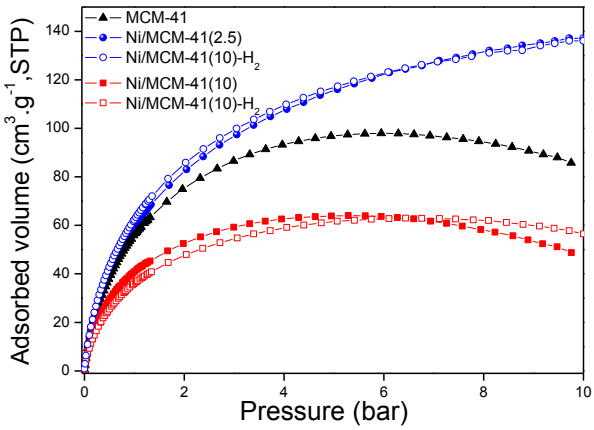


Figure 4. H_2 adsorption-desorption isotherms of the un-reduced and reduced samples, measured at 77 K.

In this case, the S_{BET} would be the determinant factor for H_2 storage, explaining why the order of H_2 storage is directly related with the S_{BET}, MCM-41 > Ni/MCM-41(2.5) > Ni/MCM-41(10), for the unreduced samples.

The reduced Ni/MCM-41 samples show an important increase in the H_2 storage capacity, indicating the appearance of a new mechanism that favours H_2 storage at 293 K in the samples with Ni in its metallic phase, which is not present at 77 K.

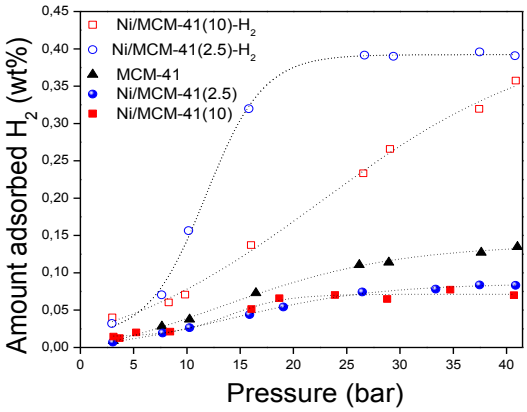


Figure 5. H_2 adsorption-desorption isotherms of the un-reduced and reduced samples at 293 K up to 40 bar.

At these conditions, the spillover effect could be possible. However, this phenomenon has not been demonstrated yet in samples of supported metals on non-reducible supports, such as silica (Prins 2012).

In order to explain the behavior of the Ni/MCM-41(2.5)-H_2 and Ni/MCM-41(10)-H_2 samples, one possible mechanism to be considered is the formation of nickel hydride between the reduced metal atoms and hydrogen molecules. This fact could explain the higher hydrogen stored on these samples than in MCM-41.

Finally, we propose that nickel, a relatively inexpensive metal, at low loadings and high dispersions could be used to increase the hydrogen storage capacity of silica materials at 77 K or 293 K (with different mechanisms involved). This fact opens the possibilities of obtaining inexpensive and easily obtainable materials to achieve high hydrogen storages.

4. CONCLUSIONS

Ni/MCM-41 molecular sieves have been successfully prepared by wet impregnation. All of the materials exhibited high specific surface, pore volume and structural regularity typical of the MCM-41 mesoporous materials. The hydrogen adsorption on Ni/MCM-41 mesoporous materials at 77K was favoured for the low Ni loading, could be also associated to the presence of these highly dispersed Ni^{+2} species which could give rise to hydrogen favorable sites. The reduced Ni/MCM-41 samples present higher H_2 storage at 293 K, which could be associated to the nickel hydrides formation.

Thus, MCM-41 mesoporous materials modified with nickel would be potentially suitable porous materials to H_2 storage.

5. REFERENCES

Carraro, P.M., Elías, V.R., García Blanco, A.A., Sapag, K., Moreno, S., Oliva, M.I., Eimer, G.A. *Microporous Mesoporous Mater*. v.191, p.103–111, 2014.

Carrott, P.J.M., Sing, K.S.W. *Surf. Sci. Catal*. v.39, p.77–87, 1988.

Corma, A. *Chem. Rev*. v.97, p.2373–2420, 1997.

Do, Y.J., Kim, J.H., Park, J.H., Park, S.S., Hong, S.S., Suh, C.S., Lee, G.D. *Catal. Today*. v.101, p.299–305, 2005.

Elías, V.R., Crivello, M.E., Herrero, E.R., Casuscelli, S.G., Eimer, G.A. *J. Non. Cryst. Solids*. v.355, p.1269–1273, 2009.

Hirscher, M.: Handbook of Hydrogen Storage. 2010.

Jena, P. *J. Phys. Chem. Lett*. p.206–211, 2011.

Liu, D., Lau, R., Borgna, A., Yang, Y. *Appl. Catal. A Gen*. v.358, p.110–118, 2009.

Park, S., Lee, S.Y. *J. Colloid Interface Sci.* v.346, p.194–198, 2010.

Prins, *R. Chem. Rev.* v.112 (5), p. 2714-2738, 2012.

Ramachandran, S., Ha, J.H., Kim, D.K. *Catal. Commun.* v.8, p.1934–1938, 2007.

Wu, C., Wang, L., Williams, P.T., Shi, J., Huang, J. *Appl. Catal. B Environ.* v.108-109, p.6–13, 2011.

Yang, J., Sudik, A., Wolverton, C., Siegel, D.J. *Chem. Soc. Rev.* v.39, p.656–75, 2010.

Züttel, A. *Sci. Nat.* v.91, p.157–72, 2004.

REFINAMENTO DE RIETVELD APLICADO À SORÇÃO DE Hg^0(v) EM HIDROXIAPATITA

C.L.M. Camargo[1]; C.A.C. Perez[1]; A.G. Oliveira[1]; N.S. Resende[1]; F. W. Tavares[2]; V.M.M. Salim[1]

1-Programa de Engenharia Química/COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro
Cidade Universitária, CEP: 21941-972 - Rio de Janeiro – RJ – Brasil
Telefone: (21) 3938-8186 – Fax: (21) 3938-8300 – Email: cmanske@peq.coppe.ufrj.br
2-Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro
Cidade Universitária, CEP: 21949-900 - Rio de Janeiro – RJ – Brasil
Telefone: (21) 2562-7650 – Fax: (21) 2562-7567

RESUMO:

A fases cristalinas formadas no processo de sorção de mercúrio (Hgº) de correntes gasosas em adsorventes com base numa hidroxiapatita (HAp) foram investigadas pelo método de refinamento de Rietveld. Os resultados do refinamento de dados experimentais de difração de Raios-X (DRX) de uma HAp não-estequiométrica modificada por cobre (Cu-HAp) indicam a incorporação do metal na matriz cristalina. A avaliação do adsorvente exaurido (Hg-CuS-HAp) mostra a formação da fase cristalina de metacinábrio (HgS) durante o teste de adsorção em leito fixo.Além das informações sobre a estrutura cristalina, o refinamento de Rietveld permite a quantificação de fases presentes e o cálculo do tamanho de cristalito.

PALAVRAS-CHAVE: hidroxiapatita; refinamento de Rietveld; XRD; sorção de Hg.

ABSTRACT:

Crystalline phases on mercury (Hg^0) sorption from gaseous streams by hydroxyapatite-based adsorbents were investigated by Rietveld refinement method. Refinement results of experimental X-Ray diffraction patterns of non-stoichiometric hydroxyapatite modified with copper show the metal incorporation inside the crystalline solid matrix. Evaluation of used adsorbent (Hg-CuS-HAp) shows the formation of a metacynnabar phase (HgS) during the fixed-bed adsorption process. Besides the crystalline structure information, Rietveld refinement method allows the phase quantification and calculation of crystallite size.

KEYWORDS: hydroxyapatite; Rietveld refinement; XRD; Hg sorption.

1. INTRODUÇÃO

A hidroxiapatita (HAp), de fórmula $Ca_{10-x}(HPO_4)_x(PO_4)_{6-x}(OH)_{2-x}$ $[0 \leq x \leq 1]$, é um material muito utilizado para o desenvolvimento de sólidos com propriedades específicas, devido à possibilidade de controle da estequiometria pela criação de vacância em determinados sítios e/ou substituição de íons (Resende *et al.*, 2006). Na HAp estequiométrica, a razão molar é de 1,67, mas este valor pode chegar até 1,5 em hidroxiapatitas sintéticas (Faria *et al.*, 2008).

São encontrados na literatura diferentes estudos nos quais a HAp é utilizada como adsorvente de cátions de metais pesados (Mobasherpour *et al.*, 2012, Sandrine *et al.*, 2007, Sheba *et al.*, 2007).

Diversos autores utilizaram o refinamento de Rietveld no estudo de hidroxiapatitas precipitadas e substituídas (Wilson, *et al.*, 2005, Karpov *et al.*, 2003, El Feki *et al.*, 1999). O método de Rietveld (Young, 1993) consiste na obtenção de informações sobre a estrutura cristalina, tais como parâmetros de célula, ocupação de sítios, posições atômicas e tamanho de cristalito, a partir de dados experimentais de difração de raios-X (DRX). Neste método, o padrão de difração experimental é ajustado por um modelo usando a minimização do erro entre os pontos experimentais e os pontos calculados. Os parâmetros são modificados iterativamente durante a minimização de forma a encontrar os valores ótimos, que incluem as informações sobre a estrutura cristalina do material.

No presente trabalho, a estrutura cristalina de uma HAp sintética é investigada utilizando dados experimentais de DRX refinadas pelo método de Rietveld. O refinamento é também utilizado para a investigação de mecanismos de incorporação de metais na estrutura da HAp e no processo de remoção de Hg^0 de correntes gasosas (Camargo *et al.*, 2014, Camargo *et al.*, 2015).

2. METODOLOGIA

2.1.Preparação do Adsorvente

2.1.1. Preparação da HAp: O método direto de precipitação é utilizado na síntese da HAp (Faria *et al.*, 2008). Neste trabalho, uma HAp não-estequiométrica foi utilizada, para favorecer a etapa posterior da preparação: a incorporação de metais na estrutura da HAp. A amostra foi denominada HAp-NE.

2.1.2. Modificação com cobre: Para esta etapa foi utilizado o método da troca iônica: a HAp foi mantida em contato com solução salina, contendo quantidade desejada de cobre, sob agitação. Após tempo suficiente, a suspensão foi filtrada e o sólido obtido foi seco em estufa e calcinado. A amostra foi denominada Cu-HAp.

2.1.3. Sulfetação: A HAp modificada foi submetida à reação de sulfetação, pela exposição a uma corrente de H_2S. Esta etapa é realizada imediatamente antes da utilização da HAp como adsorvente. A amostra foi denominada CuS-HAp.

2.2.Testes de Adsorção

O adsorvente (CuS-HAp) foi utilizado em testes de adsorção em leito fixo, para remoção de Hg^0 de uma corrente de gás natural simulado (Camargo *et al.*, 2014). A concentração de Hg^0 na entra do leito foi mantida em 12,1ng.mL^{-1} e a duração do teste foi de aproximadamente 40 dias. A amostra foi denominada Hg-CuS-HAp.

2.3.Caracterização Físico-Química

2.3.1.Composição química: A análise por fluorescência de raios-X (FRX) foi utilizada para determinar a composição química dos adsorventes. Aproximadamente 0,2 g de amostra foram utilizados em cada medição. Os espectros foram obtidos em um equipamento Rigaku modelo RIX 3100 com fonte de rutênio para geração de raios-X.

2.3.2.Padrões de DRX: As análises por difração foram realizadas em um equipamento Rigaku modelo Miniflex TG, empregando radiação CuKα gerada a 30 kV e 15 mA. As medidas foram feitas no intervalo de ângulo de Bragg de $10° \leq 2\theta \leq 100°$, com passo de 0,02° e tempo de contagem fixo de 1,2 s por passo.

2.3.3. Determinação do teor de Hg: O teor de mercúrio no adsorvente exaurido foi determinado utilizando um analisador de Hg com detector de absorção atômica Zeeman (RA-915+ LUMEX) acoplado a um dispositivo pirolítico (RP-91C).

2.2.Refinamento de Rietveld

As informações sobre a estrutura cristalina das amostras (HAp-NE, Cu-HAp, CuS-HAp e Hg-CuS-HAp) foram determinada a partir dos resultados de DRX, através do refinamento de Rietveld, com auxílio do *software FULLPROF SUITE*. A estrutura experimental de Wilson *et al.* (1999) foi utilizada como estimativa inicial para os parâmetros de célula e posições atômicas dentro da célula unitária da HAp. Parâmetros refinados incluem parâmetros de célula, posições atômicas e fatores de ocupação de sítios.

Além da obtenção das informações sobre a estrutura cristalina, o refinamento de Rietveld permite a quantificação de fases presentes e o cálculo do tamanho de cristalito.

A fração mássica da fase *i* (W_i) é calculada conforme a Equação 01, em que S_i é o fator de escala de Rietveld e V_i é o volume da célula unitária desta fase *i*.

$$W_i = \frac{S_i \cdot ATZ_i \cdot V_i}{\sum_{i=1}^{n} \left(S_i \cdot ATZ_i \cdot V_i \right)} \cdot 100\% \qquad (01)$$

O valor de ATZ_i, fornecido diretamente pelo software FULLPROF, é definido como mostrado na Equação 02.

$$ATZ_i = \frac{Z \cdot M_w \cdot f^2}{t}$$

(02)

Nesta equação, *Z* é o número de unidades de fórmula por célula, M_w é a massa molecular e *t* é o coeficiente de Brindley, que se relaciona com os efeitos de micro-absorção. A definição de *f* é mostrada na Equação 03, em que *Occ* é o número de ocupação, *M* é a multiplicidade dos sítios e o valor de *m* é dado pela relação estequiométrica.

$$f = \frac{Occ \cdot M}{m} \qquad (03)$$

O tamanho de cristalito é calculado conforme a Equação 04, em que *K* é o fator de forma, λ é o comprimento de onda, θ é o ângulo de incidência e *FWHM* é a largura à meia altura do pico relativo ao plano *hkl*.

$$D_{hkl} = \frac{K \cdot \lambda}{FWHM \cdot \cos(\theta)} \qquad (04)$$

3.RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados de FRX da HAp-NE revelaram uma estrutura deficiente em cálcio (razão molar Ca/P = 1,56), apresentando traços de cobre (0,2%p/p). Em termos de vacâncias nos sítios de cálcio, estes resultados representam um valor de 6% de vacância em mol, em relação à quantidade total de HAp.

Os resultados de DRX referentes ao material base (HAp-NE), à Hap modificada com cobre (Cu-HAp), ao adsorvente sulfetado (CuS-HAp) e ao adsorvente exaurido (Hg-CuS-HAp), após o teste de adsorção, bem como o ajuste dos padrões calculados com o método de Rietveld, estão na Figura 1. Nela, os pontos são os dados experimentais e as linhas contínuas, localizadas abaixo dos perfis de DRX, representam a diferença entre os dados experimentais e os perfis de DRX calculados pelo método de Rietveld.

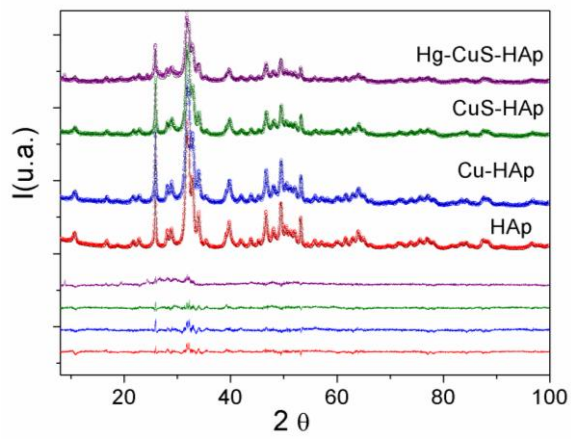


Figura 1. Padrões de DRX das amostras de HAp (HAp-NE), HAp modificada com cobre (Cu-HAp), HAp sulfetada (CuS-HAp) e do adsorvente exaurido (Hg-CuS-HAp).

Os difratogramas das amostras HAp-NE, Cu-Hap e CuS-HAp revelaram a presença de uma única fase, com picos típicos da fase de HAp (principais picos em 2Θ = 31,773º, 32,196º, 32,902º, 49,486º, 25,879º, 46,711º, 64,078º, 34,078). Estes resultados indicam que durante a modificação com cobre e a sulfetação não há formação de nova fase em quantidade significativa ou a fase formada é amorfa.

Para o adsorvente exaurido (Hg-CuS-HAp), a variação na linha que representa a diferença entre o padrão experimental e o padrão calculado (contínua na cor roxa) indica a presença de outra fase. Os dados para esta amostra foram novamente refinados, considerando a formação de uma fase adicional de metacinábrio (HgS), tendo como estimativa inicial a estrutura experimental de Wyckoff (1963).

Uma comparação entre os perfis obtidos pode ser vista na Figura 2 considerando a presença: i) apenas da fase HAp e ii) das duas fases (HAp e HgS). Observa-se que a inclusão da fase adicional de HgS aproxima os dados calculados dos dados experimentais, mostrando que uma nova fase cristalina de HgS é formada durante o teste de adsorção em leito fixo.

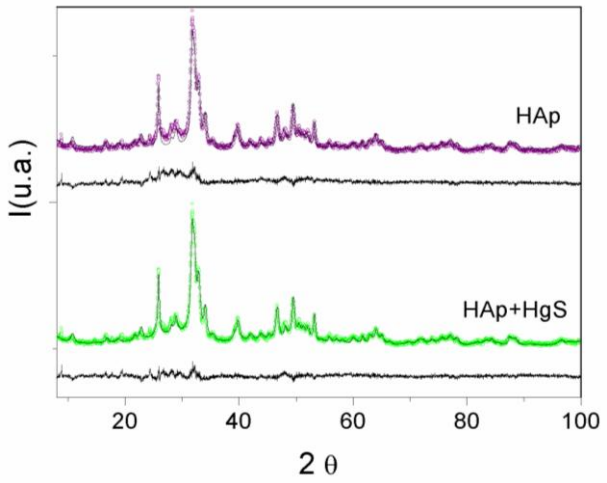


Figura 2. Resultados do refinamento de Rietveld para o adsorvente exaurido (Hg-CuS-HAp) com uma (HAp) e duas fases (HAp+HgS).

Na Tabela 1 estão os valores do fator de Bragg, relacionado ao erro relativo aos parâmetros que representam a estrutura cristalina. Novamente pode ser constatada a maior confiabilidade do refinamento considerando ambas as fases (HAp e HgS), dado os menores valores do fator de Bragg obtidos para as duas fases HAp e HgS, comparativamente ao de apenas uma fase (HAp).

Tabela 1. Valores do fator de Bragg obtidos ao final do refinamento dos dados de DRX

		Fator de Bragg
HAp-NE		3,56
Cu-HAp		4,18
CuS-HAp		4,69
Hg-CuS-HAp (HAp)		30,5
Hg-CuS-HAp	Hap	4,67
	HgS	4,34

Os parâmetros de célula obtidos no refinamento podem ser visualizados na Tabela 2.

Tabela 2. Valores dos parâmetros de célula obtidos no refinamento de Rietveld

	a (Å)	**c (Å)**
Wilson *et al.* (1999)	9,4081	6,8857
HAp-NE	9,43042± 0,00019	6,88258± 0,00013
Cu-HAp	9,41881± 0,00026	6,878666± 0,00018
CuS-HAp	9,42355± 0,00030	6,8812957± 0,00021
Hg-CuS-HAp	9,42383± 0,00046	6,88324± 0,00032

Com os valores obtidos, observa-se que os parâmetros da célula unitária da HAp-NE são maiores que os valores de Wilson *et al.* (1999). A diminuição destes valores com a incorporação do cobre pode ser explicada pela presença do mesmo na estrutura: o raio atômico do Cu é maior que o do Ca, ocasionando a contração nos parâmetros de rede. Na Tabela 3 estão os valores de ocupação de sítios obtidos durante o refinamento de Rietveld. Estes resultados também indicam a incorporação do cobre na estrutura do HAp. Além da incorporação nas vacâncias de cálcio, o cobre também pode substituí-lo, o que levaria a maiores valores de ocupação, devido à maior quantidade de elétrons do cobre em relação ao cálcio. Observa-se que a incorporação ocorre preferencialmente nos sítios do cálcio tipo (II).

Após a sulfetação os valores dos parâmetros de rede aumentam e os fatores de ocupação diminuem indicando a ocorrência de um mecanismo de saída do cobre da estrutura. Após o teste de adsorção, os valores dos parâmetros de célula permanecem constantes.

Tabela 3. Valores da ocupação de sítios obtidos no refinamento de Rietveld

	Ca(I)	**Ca(II)**
Wilson et al. (1999)	0,33333	0,50000
HAp-NE	0,35939± 0,00143	0,53736± 0,00178
Cu-HAp	0,36845± 0,00156	0,56288± 0,00183
CuS-HAp	0,36373± 0,00290	0,55215± 0,00398

*Os valores de ocupação de sítios foram mantidos constantes durante o refinamento dos dados de DRX do adsorvente exaurido (Hg-CuS-HAp)

Os resultados do refinamento mostram, para a HAp, cristalitos com formato de agulha. O tamanho médio calculado foi de 15 e 40 nm nas direções *x* e *z*, respectivamente, para os planos *030* e *002*. Este resultado poderá ser posteriormente utilizado como parâmetro na modelagem fenomenológica do processo.

A quantificação das fases presentes no adsorvente exaurido (Hg-CuS-HAp) foi outra informação extraída durante o refinamento de Rietveld. O resultado obtido foi de 93,0% da fase de HAp e 7,0% da fase de HgS. Este valor está na mesma ordem de grandeza do resultado da determinação do teor de Hg por pirólise (4,6%).

4. CONCLUSÃO

O método de refinamento de Rietveld mostrou-se uma ferramenta adequada na determinação das transformações ocorridas na estrutura cristalina da HAp durante a síntese do adsorvente e no processo de sorção de Hg^0 de correntes gasosas.

Os resultados mostraram a incorporação do cobre na matriz cristalina da HAp e a formação de uma nova fase de HgS durante o teste de adsorção em leito fixo.

Os valores da fração mássica de Hg, no adsorvente exaurido, obtidos, tanto no refinamento de Rietveld, como pela determinação pirolítica ficaram na mesma ordem de grandeza, dando maior confiabilidade à metodologia empregada.

5. REFERÊNCIAS

CAMARGO, C.L.M.; OLIVEIRA, A.G.; RESENDE, N.S.; BISCAIA JR., E.C.; SECCHI, A.R.; TAVARES, F.W.; SALIM, V.M.M. *Adsorpt. Sci. Technol.* , v 33(2), p. 175-190, 2015.

CAMARGO, C.L.M.; RESENDE, N.S.; OLIVEIRA, A.G.; SALIM, V.M.M.; TAVARES, F.W. *Fuel*, v 129, p. 129-137, 2014.

EL FEKI, H.; SAVARIAULT, J.M.; BEN SALAH, A. *J. Alloy Compd.* v 287, p. 114-120, 1999.

FARIA, R.M.B.; CÉSAR, D.V.; SALIM, V.M.M. *Catal. Today*, v 133-135, p. 168–173, 2008.

FULLPROF SUITE. Crystallographic Tools for Rietveld, Profile Matching & Integrated Intensity Refinements of X-Ray and/or Neutron Data. Disponível em: <http://www.ill.eu/sites/fullprof/>.

KARPOV, A.S.; NUSS, J.; JANSEN, M.; KAZIN, P.E.; TRETYAKOV, Y.D. *Solid State Sci.*, v 5, p.1277-1283, 2003.

MOBASHERPOUR, I.; SALAHI, E.; PAZOUKI, M., *Arabian J. Chem.*, v. 5(4), pp. 439– 446, 2012.

RESENDE, N.S.; NELE, M.; SALIM, V.M.M. *Thermochim. Acta*, v. 451(1–2), pp. 16-21, 2006.

SANDRINE, B.; ANGE, N.; DIDIER, B.A., CHAMPION, E.; PATRICK, S. *J. Hazard. Mater*. v. 139(3), p. 443–446, 2007.

SHEHA, R.R., *J. Colloid Interface Sci.*, v 310, p.18-26, 2007.

WILSON, R.M.; ELLIOT, J.C.; DOWKER, S.E.P. *Am. Mineral.*, v 84, p.1406-1414, 1999.

WILSON, R.M.; ELLIOTT, J.C.; DOWKER, S.E.P.; RODRIGUEZ-LORENZO, L.M. *Biomater.*, v 26, p. 1317-1327, 2005.

WYCKOFF, R.W.G. *Crystal Structures 1 Second edition*. New York: Interscience Publishers, 1963.

YOUNG, R.A. *The Rietveld method*, Oxford: Oxford University Press, 1993.

PERFORMACE DO WO_3 E $Na_2W_4O_{13}$ DOPADOS COM PRATA NA FOTODEGRADAÇÃO DO CORANTE RBBR

F. X. Nobre[1]; L. M. Nobre[1]; R. S. Bindá[1]; H. S. Rodrigues[1]; G. R. Caresto[1]; M. Q. C. Santos[1;]
P. R. C. Couceiro[1]; A. L. C. França[2]; G. C. S. Souza[2]; A. S. Brandim[2]; J. M. E. Matos[2]

1-Departamento de Química – Universidade Federal do Amazonas
Av. General Rodrigo Otávio, n° 6200 – CEP: 69077-000 – Manaus- AM – Brasil
Telefone: (86) 99985-4144 – E-mail: Francisco.nobre@ifam.edu.br
2- Departamento de Química – Universidade do Piauí
Campus Universitário Ministro Petrônio Portela, s/n – CEP: 64049-5513 – Teresina- PI – Brasil
Telefone: (86) 99985-4144 – E-mail: jmematos@ufpi.edu.br

RESUMO: No presente trabalho, realizou-se a síntese e caracterização da mistura de fases composta por WO_3 e $Na_2W_4O_{13}$, dopadas com prata. Na obtenção das amostras X1; X2 e X3, utilizou-se do método de ultrassonificação, seguido da calcinação a 500 °C por 2 h. Mediante análise elementar percentual por FRX e caracterização estrutural por DRX, empregando o refinamento Rietveld, confirmou-se as estruturas e a composição das amostras, resultando na presença de prata em X2 (Ag = 0,62%) e X3 (Ag = 1,15%). As caracterizações por espectroscopia FTIR, RAMAN e Reflectância Difusa, contribuíram com as informações obtidas nas demais técnicas, confirmando a presença dos principais picos e bandas referente aos modos de vibração dos polimorfos. O menor *gap* foi verificado para a amostra X3 (2,30 eV), como também, o menor tempo de meia vida (11,9 min) no ensaio de fotodegradação na presença do corante RBBR.

PALAVRAS-CHAVE: mistura de fases; *gap*; fotocatálise.

ABSTRACT: In this paper was synthesized and characterization of the phase mixture composed of WO_3 and $Na_2W_4O_{13}$, doped with silver. All samples, X1, X2 and X3, was obtained by ultrassonification method, followed by calcination at 500 ° C for 2 h. The study by XRD using Rietveld refinement and XRF analysis, it was confirmed the structure and composition of all the samples, resulting the presence of silver in the X2 (Ag = 0,62%) and X3 (Ag = 1,15%). The characterization by FTIR, Raman and Diffuse Reflectance Spectroscopy, contributed to the information obtained in others techniques, analysing the peaks and bands to the all vibration active modes. Lowest *gap* was to the obtained for the sample X3 (2,30 eV). The photocatalytic tests with dye RBBR revealed better results for the sample X3, obtaining the lowest half-life (11,9 min).

KEYWORDS: phases mixtures; gap; photocatalysis.

1. INTRODUÇÃO

A busca por processos e técnicas aplicáveis na reutilização de resíduos oriundos da indústria têxtil, têm impactado na quantidade expressiva de estudos envolvendo a purificação de efluentes proviniente do manufaturamento de fibras têxteis. Os impactos ecológicos gerados no descarte incorreto de efluentes, comprometem os afluentes, flora, fauna e micro-organismos, devido ao nível relevante de toxicidade (Rossiter *et al.* 2012).

Nas últimas décadas, surgiram diversas técnicas de purificação de efluentes, destacando-se o mecanismo de adsorção por carvão ativado (Kunz *et al.* 2002), processos eletroquímicos (Lucas *et al.* 2008), anaeróbicos combinados e ozônio (Harrelkas

et al. 2008), fotocatálises homogênea e heterogênea (Subash *et al.*, 2013).

O emprego da fotocatálise heterogênea apresenta certas vantagens quando comparado com as demais técnicas, havendo a possibilidade de: reutilização dos catalisadores em vários cilclos; degradação das moléculas orgânicas, envolvendo pouca ou nenhuma seletividade química e formação de produtos não tóxicos.

A fotocatálise em solução aquosa, consiste geralmente na adição de um catalisador, que na maioria dos casos, são semicondutores na forma de óxidos metálicos (TiO_2, WO_3, MoO_3, Ag_2WO_4, Fe_2O_3 e ZnO) junto do efluente a ser tratado. Ao irradiar artificialmente o sistema utilizando energia de valor igual ou maior ao do *gap* do semicondutor, ocorre o processo de excitação/recombinação no interior da estrutura cristalina, resultando nos pares: elétron (e^-)/buraco (h^+) (Li *et al.* 2013). Em solução aquosa, a interação das moléculas de água com os buracos presentes na Banda de Valência (BV) resulta na formação dos radicais hidroxílos ($HO^\bullet$).

A instabilidade apresentada por estes radicais, levam ao ataque das ligações nas moléculas orgânicas, resultando geralmente na formação de moléculas de gás carbônico (CO_2) e água (H_2O), ou seja, produtos não tóxicos (Zhang *et al.* 2014).

Devido as propriedades ópticas, eletrônicas, semicondutoras e de fácil obtenção, os trióxidos de tungstênio (WO_3), são amplamente empregrados como sensores de gás e humidade (Pandey *et al.* 2011), *lasers* e diodos (Maciel *et al.* 2003). Estudos recentes relatam à eficiência do WO_3, na conversão de metanol e tratamento de efluentes contaminados, por fotocatálise heterogênea (*Naik et al. 2013*).

A obtenção das estruturas cristalinas do WO_3, envolve, dentre outros fatores, a elevação da temperatura de síntese, obedecendo a transição de fase na seguinte ordem: monoclínica (fase ε), triclínica (fase δ), monoclínica (fase γ), ortorrômbica (fase β), e tetragonal (fase α) respectivamente (Lu *et al. 2007*).

Hammed *et al*. (2014) estudando a performance da fase monoclínica (fase γ), impregnada com prata, descreve que o aumento da quantidade de prata impregnada, implicou na diminuição do *gap* e no aumento de atividade catalítica.

No presente estudo, buscou-se estudar a performance fotocatalítica das estruturas de *m*-WO_3 e $Na_2W_4O_{13}$ impregadas com prata, obtidas por ultrassonificação e seguida de tratamento térmico a 500 °C. As caracterizações empregadas foram: DRX (método de Rietveld), FRX, RAMAN, FTIR e Reflectânica Difusa. Nos ensaios fotocatalíticos foram utilizadas soluções do corante RBBR.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Método de síntese dos catalisadores

A rota de síntese empregada na obtenção dos catalisadores foi realizada modificando os parâmetros descritos no método utilizado por MATAI *et al*. (2014).

As soluções preparadas nas concentrações de 0,1 mol L^{-1} de $Na_2WO_4.2H_2O$ (Vetec, 99 %) e 0,2 mol L^{-1} $AgNO_3$ (Dinâmica, 97 %), foram adicionadas em um copo béquer com capacidade de 100 mL, utilizando para cada amostra, 50 mL da solução 0,1 mol L^{-1} de $Na_2WO_4.2H_2O$. Para as amostras X1, X2 e X3, foram utilizados os volumes de 0,0, 0,25 e 2,5 mL de solução 0,2 mol L^{-1} de $AgNO_3$, respectivamente.

Para cada amostra foi adicionado 3,0 mL de HNO_3 concentrado (Químis), sob agitação magnética levando a formação de uma suspensão de cor amarela.

Após o período reacional, as amostras foram submetidas à ultrassonificação (SCHUSTER, modelo L-110, frequência de 42 MHz) por 30 min sob banho térmico à 60 °C. Em seguidas, foram centrifugadas e lavadas por três vezes, sob rotação de 3500 rpm, sendo duas destas lavagens, realizadas utilizando água destilada e a última com álcool etílico absoluto, seguida de filtração e secagem em estufa por 24 h a temperatura de 100 °C.

O precipitado de cor amarela foi submetido a tratamento térmico a 500 °C por 2 h, utilizando taxa de aquecimento de 10 °C min^{-1}, obtendo os pós que foram armazenados para caracterização e atividade fotocatalítica.

2.2. Caracterização dos catalisadores

2.2.1. Espectroscopia RAMAN: os espectros foram obtidos em um equipamento Bruker, modelo SENTERRA, utilizando linha de laser de 785 nm, com potência de 10 mW, sob varreduras de 10 co-adições, abrangendo intervalo de 85 a 1100 cm^{-1}.

2.2.2. Espectroscopia no FTIR: os espectros foram obtidos em um espectrômetro Bruker, modelo Vertex FTIR 70V. A instrumentalização operou em vácuo com varredura de 32 scanners, utilizando o método da pastilha de brometo de potássio (KBr). A resolução de 4 cm^{-1} com varreduras no intervalo de 4000 a 400 cm^{-1}, sob módulo de transmitância.

2.2.3. Difração de Raios X (XRD, método do pó) e Florescência de Raios X (FRX): Os difratogramas das amostras foram obtidos em um difratômetro PANalytical, modelo X'Pert Pro MPD X-ray Diffractometer, com fonte de cobre ($K\alpha = 1{,}54184$ Å), sob tensão de 40 kV e 40 mA. Os dados compreenderam intervalo 2θ de 20 a 75 ° e velocidade do passe do goniômetro de 2 ° min^{-1}. Nas medidas semiquantitativas por FRX foi utilizado um equipamento PANalytical, modelo EPSILON 3, utilizando o método de pastilhas prensadas.

2.2.4. Atividade fotocatalítica e Reflectância Difusa: Os ensaios fotocatalíticos foram realizados utilizando uma lâmpada vapor de mercúrio com potência de 125 W, inserida em um tubo de quartzo em 400 mL de solução 10^{-4} mol L^{-1} do corante Azul Brilhante de Remazol R (RBBR), adicionando 200 mg do catalisador, que permaneceram durante 10 min sob agitação constante na ausência de radiação. Durante a fotocatálise, alíquotas de 6,0 mL foram coletadas, centrifugadas e analisadas na região do Ultravioleta Visível (UV-Vis), verificando o máximo de absorbância no comprimento de onda em 593 nm, operando o espectrofotômetro SHIMADZU, modelo UV-3600. Nas medidas de Reflectância Difusa, utilizou-se de pastilhas de sulfato de bário ($BaSO_4$), como branco, com a finalidade de homogeneizar 5 mg da amostra a ser analisada, coletando os espectros na região do UV-Vis, operando o mesmo equipamento utilizado nos ensaios fotocatalíticos.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

O mecanismo de formação das estruturas envolve a hidrólise do sal de tungstato ($Na_2WO_4.2H_2O$), nitrato de prata ($AgNO_3$) e diluição do ácido nítrico, seguido da formação dos polimorfos com a redução do pH (Cavalcante *et al*., 2013; Hameed *et al*. 2014)

A difração de raios X (XRD) realizada com as amostras X1, X2 e X3, confirmaram a presença da mistura de fases, com planos de difração característicos das fases de WO_3 e $Na_2W_4O_{13}$.

O estudo mais detalhado das estruturas cristalinas foi realizado pelo método de Rietveld (Kumar *et al*. 2015), utilizando o software ReX 0.7.2, verificando o perfil de qualidade do refinamento por meio da concordância nos valores de R (R_{wnb}, R_{exp}, R_{wp} e σ), refinando os parâmetros referente as coordenadas atômicas (x, y e z); espaciais (a, b e c) e ângulos (α, β e γ), como também, as frações das fases presentes.

Os parâmetros adicionais, definidos pelo fator de escala, *background*, microestrutura e funções de *half-widht* (U, V e W), assim como os descritos no parágrafo anterior, foram computadas pelo algoritmo tendo como base a função Pseudo-Voigt (Cavalcante *et al*. 2015).

Na figura 1, encontra-se disposto o resultado da análise para a amostra X1, resultando na presença de 75,6 % da fase cristalina de trióxido de tungstênio (WO_3), de sistema monoclínico pertencente ao grupo espacial $P121/n1$, com parâmetros de rede a = 7,3000 Å, b = 7,5300 Å e c c = 7.6800 Å, respectivamente, correspondente ao cartão ICSD de número 014332. A segunda fase presente, representou 24,4 %, e correspondeu a fase de tetratungstato de sódio ($Na_2W_4O_{13}$), sistema triclínico, de grupo espacial $P1$, com parâmetros de rede a = 11,163 Å, , b = 3,894 Å e c = 8.255 Å, respectivamente, concordando com os dados contidos no cartão ICSD de número 006141.

A análise dos picos de difração da amostra X2 (Figura 2), resultaram nas mesmas fases cristalinas observadas na amostra X1, no entanto, a composição das fases presentes, revelou ser de 72 % de WO_3 e 28 % de $Na_2W_4O_{13}$, ambos de mesmo números ICSD da fase X1.

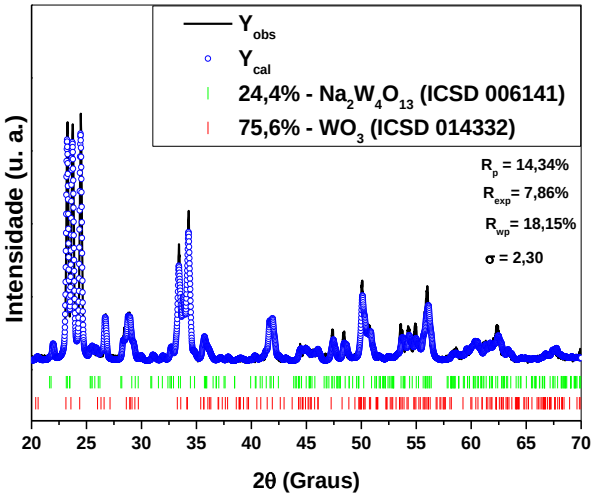


Figura 1. Refinamento Rietveld para a fase X1.

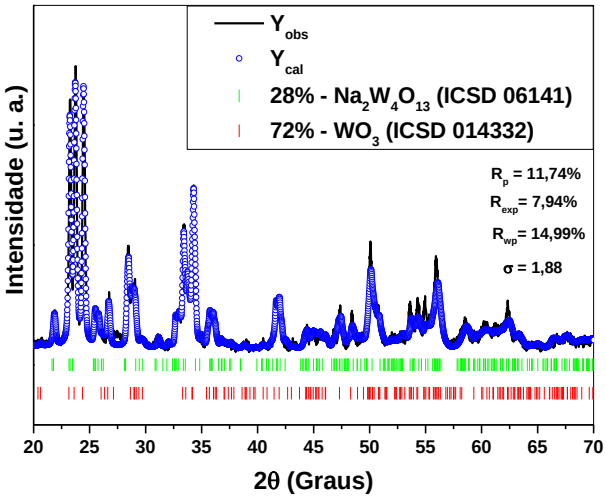


Figura 2. Refinamento Rietveld para a fase X2.

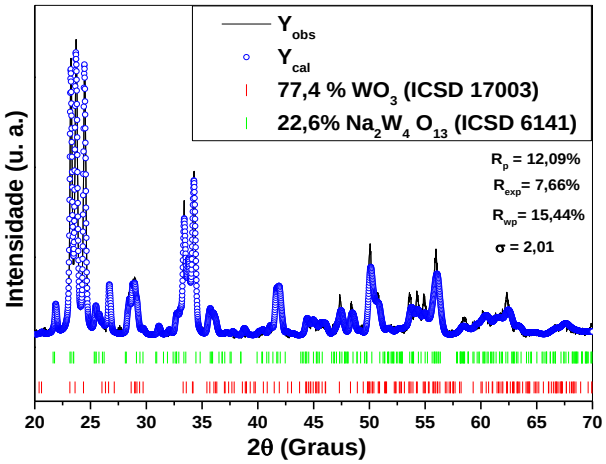


Figura 3. Refinamento Rietveld para a fase X3.

A análise pelo método de Rietveld para a amostra X3, resultou nas mesmas fases das amostras anteriores, 77,4 % destes, referente a fase de WO_3 e os 22,6 % restantes, composto pela fase de $Na_2W_4O_{13}$.

A análise realizada por Florescência de Raios X (FRX), apresentada na Tabela 1, confirma a presença de átomos de prata em pequenas porcentagens nas amostras X1 (Ag = 0 %), X2 (Ag = 0,62 %) e X3 (Ag = 1,15 %).

Hammed *et al.* (2014) reportaram a formação de óxido de prata (Ag_2O), com sistema hexagonal, verificando o surgimento de reflexões de difração nos ângulos 2θ no intervalo de 25 a 32 °, analisando amostra com razão Ag/W de 10 %, mas não verificou alteração nos difratogramas na proporção de 1 %. Esta observação, sugere-se que a pequena quantidade de prata na superfície dos polimorfos, não tenha sido suficiente para promover modificações perceptível na caracterização por DRX.

Tabela 1. Teores dos elementos, em porcentagem, nas amostras X1, X2 e X3.

Amostra	Elemento	Teor/%
X1	W	98,40
	Ca	0,70
	P	0,54
X2	W	98,99
	Ag	0,62
	Ca	0,26
X3	W	98,20
	Ag	1,15
	Ca	0,34
	P	0,29

Na caracterização vibracional realizada por Espectroscopia RAMAN, disposta na Figura 4, buscou-se investigar os modos vibracionais inerentes ao tipo de simetria das estruturas propostas na caracterização por XRD.

Em todas as amostras os modos ativos característicos da fase monoclínica (*m*-WO_3) foram evidenciados em 801 e 712 cm^{-1}, correspondentes aos estiramentos simétrico W-O e deformações W-O nos clusters octaédricos, respectivamente (Shapovalov *et al.* 2014).

O modo vibracional presente em 773 cm^{-1} é o resultado dos estiramentos antissimétricos dos oxigênios ligados aos átomos de tungstênio que compõem os sítios octaédricos, podendo ser verificando também, que este manteve-se ausente na amostra X1 e presente nas amostras X2 e X3, confirmando a diminuição da simetria dos clusters octaédricos, resultando no maior nível de distorção dos clusters, promovidos pelo método de síntese empregado (Horsley *et al.* 1987).

O aumento de intensidade no número de onda 950 cm^{-1} confirma a presença de ligações do tipo W=O, favorecidos pelo número de vacâncias provocadas pelo método de ultrassonificação, devido ausência de átomos de oxigênio nos "*corners*" terminais dos clusters octaédricos WO_6, havendo a formação de clusters do tipo WO_5 (Naik *et al*., 2013; Zhai *et al*. 2004).

Estudos realizados por Regragui *et al*. (2008), analisando filmes de WO_3, reportaram a presença de modos vibracionais em 131, 256 e 316 cm^{-1}, próximo dos valores encontrados no presente trabalho (132 cm^{-1}, 267 cm^{-1} e 326 cm^{-1}), sendo estes, atribuídos às vibrações do tipo W-O-W, provenientes da rede cristalina.

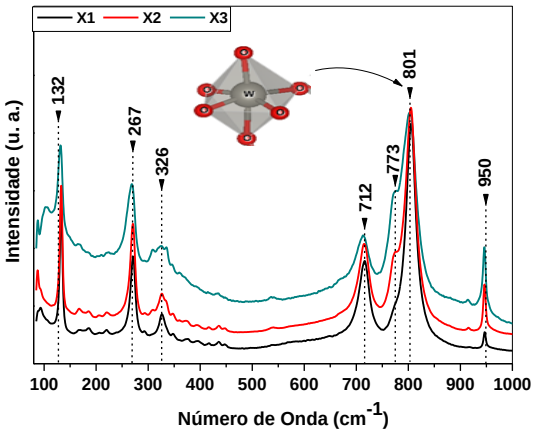


Figura 4. Espectros RAMAN das amostras X1, X2 e X3.

Com os valores dos parâmetros obtidos no refinamento Rietveld das amostras, modelou-se as moléculas e clusters das estruturas de WO_3 e $Na_2W_4O_{13}$, utilizando o software VESTA, versão 4.2.0, de disponibilidade gratuita. Visualizando a Figura 5, verifica-se a presença dos clusters octaédricos WO_6 e clusters tetraédricos WO_5, formados mediante ao processo de ultrassonificação das amostra, descrevendo que houve a presença de vacâncias principalmente nas amostras X2 e X3.

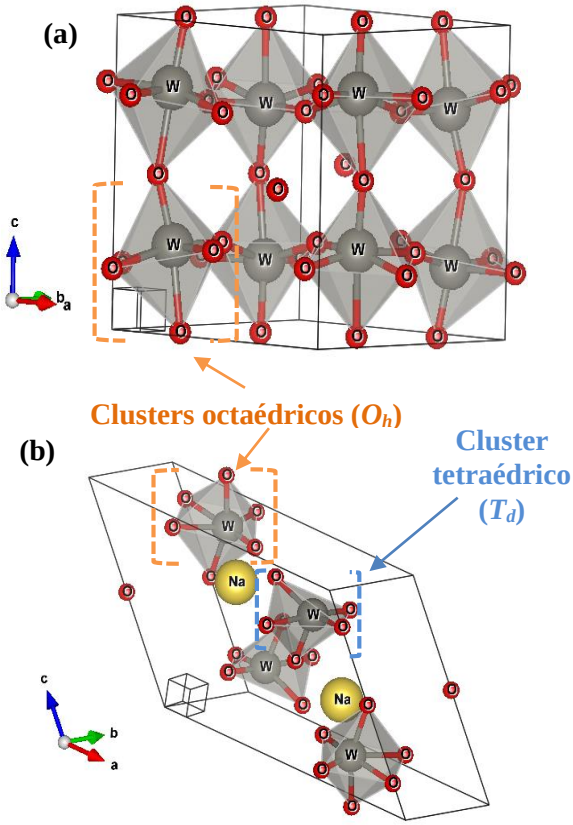


Figura 5. Clusters presentes na estruturas cristalinas da célula unitária (a) WO_3 e (b) $Na_2W_4O_{13}$.

Os espectros de vibração molecular na região do Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), estão apresentados na figura 6. Os principais picos referentes aos modos de vibrações das estruturas obtidas, corroboram com as informações obtidas na espectroscopia RAMAN, confirmando a presença em 657, 670, 814, 1045 e 1260 cm^{-1}, pertinentes aos modos de vibração dos grupos W-O-W, ν(W-O-W), $\nu(W_3O_9)$, (W=O) e (W-O···H_2O), respectivamente (Shapovalov *et al*. 2014).

Na figura 7, encontra-se disposto o gráfico de Reflectância Difusa, juntamente com os valores de *band gap* óptico dos materiais, calculados a partir o modelo de Kubelka-Munk (Cavalcante *et al*. 2012).

Os valores de *gap* obtidos no presente trabalho, confirmam para a amostra X1, o menor valor dentre todos os catalisadores (2,57 eV), em

concordância com as discussões anteriores. As amostras X2 e X3, apresentaram valores de 2,53 e 2,30 eV, respectivamente, devido a contribuição dos defeitos cristalinos e a fotossensibilidade acrescentada pela presença de átomos de prata ancorados na superfície dos polimorfos (Silva *et al.*, 2013).

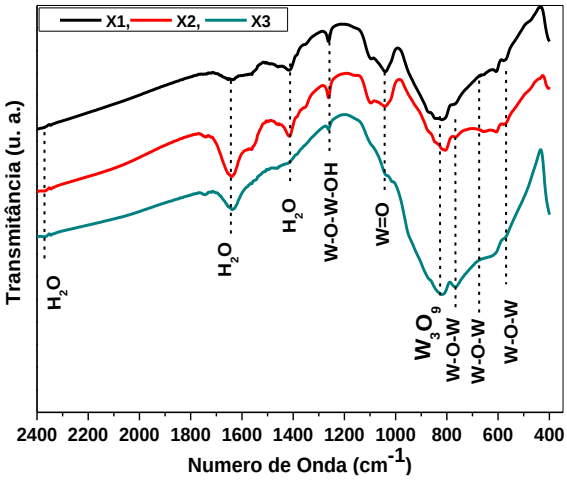


Figura 6. Espectros FTIR das amostras X1, X2 e X3.

Na figura 8 estão dispostos a evolução dos ensaios fotocatalíticos realizados com o corante RBBR, na presença dos pós sintetizados (amostras X1, X2 e X3. A análise do máximo de absorbância do grupo cromóforo do corante, foi realizada no comprimento de onda de 592 nm.

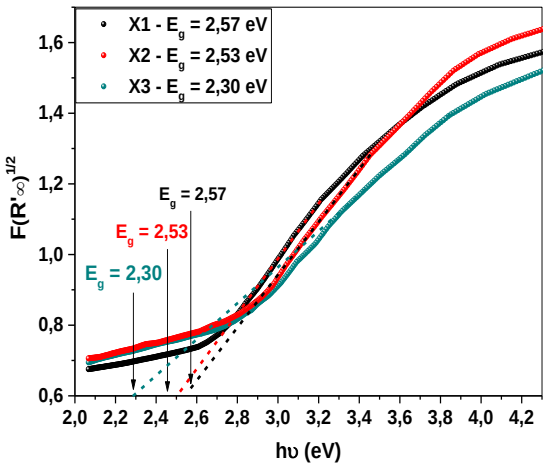


Figura 7. Espectros de Reflectância Difusa das amostras X1, X2 e X3.

A interação da radiação eletromagnética com os polimorfos, em solução aquosa, ocasionou o mecanismo de absorção do fóton de energia ($h\nu$), resultando portanto, na formação de buracos (h^+) na BV, como também, na excitação de elétrons (e^-) para a Banda de Condução (BC). Este processo permite que o oxigênio diluído na solução capture os elétrons dispostos na BC, e as moléculas de água, sejam oxidadas pelos buracos gerados na BC, gerando radicais hidroxilos ($HO^\bullet$) na solução e impedindo a recombinação (Maia *et al.* 2014).

Os defeitos promovidos no interior dos cristais, seja pela existência de vacâncias dos oxigênio nos clusters ou pelo efeito dopante promovido pelos átomos de prata ancorados na superfície dos cristais, levaram ao aumento da eficiência catalítica, acrescido nas amostra na seguinte relação: X1 < X2 < X3. Concordando com o aumento da porcentagem de prata nas amostras e diminuição do *gap*.

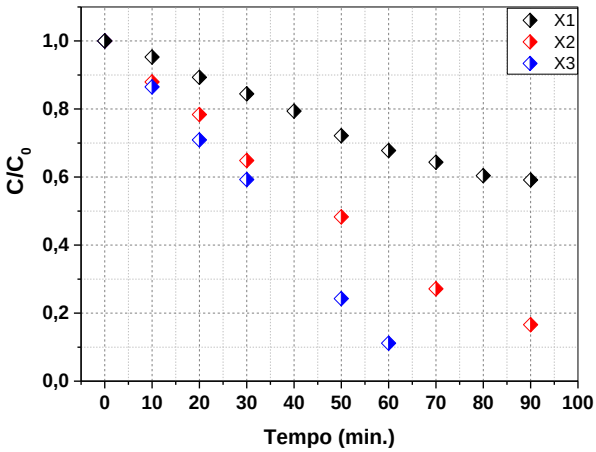


Figura 8. Evolução do perfil de fotodegradação do corante RBBR em função do tempo, catalisado pelas amostras X1, X2 e X3.

A eficiência catalítica da amostra X1 diminuiu a performance no tempo próximo de 90 min de reação, mediante a análise observada, que o máximo absorção da banda de absorção, tornou-se praticamente constante após os 80 min de atividade.

O valor do *band gap* da amostra X1 (2,57 eV), auxilia na interpretação do comportamento fotocatalítico, sugerindo portanto, que a ausência de átomos de prata e o menor nível de desordem no cristal, seja substancialmente

menor ao comparado com os demais catalisadores, implicando na dificuldade de realizar o processo de recombinação na estrutura interna do cristal.

As amostras X2 e X3, denotaram perfil fotocatalítico diferenciado, com diminuição maior do máximo de absorção da banda do cromóforo quando comparados com a amostra X1, verificando para a amostra X3, que no tempo de 50 min houve o total desaparecimento do máximo de absorção, destacando-se como um catalisador de alta eficiência.

Os valores de *gap* das amostras X2 (2,53 eV) e X3 (2,30 eV), contribuíram com a performance na atividade catalítica, que devido a facilidade de realizar o processo de excitação a presença de defeitos nos clusters octaédricos WO_8 e tetraédricos WO_4 (Feltrin *et al*. 2014).

A eficiência na fotodegradação do corante foi estudada tomando como modelo cinético as reações de pseudo-primeira ordem, descritas pelo modelo Lagmuir-Hishelwoold (Qamar *et al*. 2009).

Analisando o gráfico, observasse que a linearidade obtida entre os dados sugere a maior aproximação de reações do tipo pseudo-primeira ordem com reações de primeira ordem propriamente ditas (Cavalcante *et al*. 2013).

O tempo de meia-vida ($t_{1/2}$) das reações estudadas foram calculadas a partir da obtenção da constante de velocidade aparente (k_{ap}), como sendo o valor do confidente angular do gráfico disposto na figura 10.

Os resultados apresentam-se dispostos na tabela 2, podendo ser visualizado que o valor de k_{ap} para a amostra X1 é o menor dentre todas, como havia de se esperar, tendo em vista a baixa eficiência catalítica. O maior valor da constante k_{ap} foi verificado para a amostra X3. Os resultados contribuem consequentemente no maior valor de $t_{1/2}$ para a amostra X1 e o menor para a amostra X3.

Tabela 2. Valores de k_{ap}, $t_{1/2}$ para as reações catalisadas pelas amostras X1, X2 e X3.

Amostra	$k_{ap} \times 10^{-3}$ (min^{-1})	$t_{1/2}$ (min)
X1	6,2	110,9
X2	35,0	19,8
X3	58,0	11,9

Os valores de k_{ap} e $t_{1/2}$ para a amostra X2 foram próximos dos valores obtidos para a amostra X3, ao ser verificado que a proporção das fases cristalinas e incremento de átomos de prata na superfície dos catalisadores nas duas amostras, houve portanto, um perfil pouco diferenciado entre as duas amostras, quanto a atividade catalítica.

4. CONCLUSÕES

Em vista aos resultados apresentados, pode-se inferir na eficiência da síntese proposta, que mediante as caracterizações, estrutural e elementar por, DRX e FRX, respectivamente, identificou-se as fases de WO_3, com sistema monoclínico e $Na_2W_4O_{13}$ com estrutura triclínica. As caracterizações vibracionais por FTIR e RAMAN, confirmaram a presença dos principais modos ativos das estruturas.

O estudo óptico por Reflectância Difusa foi de grande importância para compreensão dos mecanismos de excitação e recombinação nos clusters dos materiais estudados.

A atividade catalítica das amostras revelou que o aumento da quantidade de prata na superfície das estruturas e a presença de defeitos promovidos pela síntese realizada por ultrassom, contribuíram na performance de degradação do RBBR, obtendo o melhor resultado para a amostra X3, com tempo de meia-vida de 11,9 min.

AGRADECIMENTOS

Ao Laboratório Interdisciplinar de Materiais Avançados (LIMAV) da Universidade Federal do Piauí, pelo suporte físico. Ao Laboratório de Raios X (LRX), da Universidade Federal do Ceará e todo o grupo coordenado pelo Prof. Dr. José Marcos Sassaki, pelas medidas de DRX e FRX. Ao Laboratório de Materiais do Programa de Pós-graduação em Engenharia de Materiais (LABMAT) do IFPI, pelo suporte físico.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ARUL, N. S.; MANGALARAJ, D.; HAN, J. I.; CAVALCANTE, L. S. *RSC. Adv*., v. 5, p. 70558-70565, 2015.

CAVALCANTE, L. S.; LONGO, V. M.; SCZANCOSKI, J. C.; ALMEIDA, M. A. P.;

BATISTA, A. A.; VARELA, J. A.; ORNALDI, M. O.; LONGO, E.; LI, M, S. *CrysEngComm*., v. 14, p. 853-868, 2012.

CORRÊA, H. P. S.; CAVALCÂNTE, I. P.; MARTINEZ, L. G.; ORLANDO, C. G. P.; ORLANDO, M. T. D. *Braz. J. Phys.*, v. 34, p. 208-210, 2004.

FELTRIN, J.; SARTO, M. N.; NONI Jr, A De.; BERNARDIN, A. M.; HOTZA, D.; LABRINCHA, J. A. *Cerâm.*, v. 59, p. 620-623, 2013.

HAMEED, AL.; ISMAIL, I. M. I.; SLAM, M.; GONDAL, M. A. *Applied Cat. A: General*, v. 470, p. 327-335, 2014.

HARRELKAS, F.; PAULO, A.; ALVES, M. M.; KHADIR, L. E.; ZAHRAA, O.; PONS, M. N.; DER ZEE, F. P.; *Chemosphere*, v. 72, p. 1816-1822, 2008.

HOSLEY, J. A.; WACHS, I. E.; BRAWN, J. M.; VIA, G. H.; HARDCASTLE, F. D. *J. Phys. Chem.*, v. 91, p. 4014-4020, 1987.

KUMAR,V.; KUMARI, S.; KUMAR, P.; KAR, M.; KUMAR, L. *Adv. Mater. Lett*., v. 6, p. 139-147, 2015.

KUNZ, A.; ZAMORA, P. P.; GOMES, S.; DURÁN, N. *Quim. Nova*, v. 25, p. 78-82, 2002.

LI, J.; LIU, Y.; ZHANG, G.; ZOU, T.; ZOU Z.; ZHANG, S.; ZENG, D.; XIE, C. *Scientific Reports*, v. 3, p. 1-6, 2013.

LUCAS, M.; JEREMIAS, P. F. P.; ANDREAUS, J.; BARCELLOS, I. O.; ZAMORA, P. P. *Quim. Nova*, v. 31, p. 1362-1366, 2009.

MACIEL, A. D.; LONGO, E.; LEITE, E. R. *Quim. Nova*. v. 26, p. 855-862, 2003.

MAIA, C. G.; OLIVEIRA, A. S.; SEGGIORO, E. M.; MOREIRA, J. C. *Reac. Kinet. Mech. Cat.*, v. 113, p. 305-320, 2014.

MATAI, I.; SANCHDEV, A.; DUBEY, P.; KUMAR, U.; BHUSHAN, GOPINATH, P. *Colloid Surfaces B.*, v. 115, p. 359-367, 2014.

NAIK, A. J. T.; WARWICK, M. E. A.; MONIZ, S. J. A.; BLACKMAN, C. A. S.; PARKIN, I. P.; BINIONS, R. *J. Mater. Chem. A*, v. 1, p. 1827-1833, 2013.

PANDEY, N. K.; TIWARI, K.; ROY, A. *IEEE SENSORS JOURNAL*, v. 11, p. 2911-2918, 2011.

QAMAR, M.; GONDAL, M. A.; YAMANI, Z. H.; *Catal. Commun.*, v. 10, 1980-1984, 2009.

REYES, J. D.; GARCÍA, V. D.; BENITEZ, A. P.; LÓPEZ, A. J. B. *Superficies y Vacío.* v. 21, p. 12-17, 2008.

ROCHA, O. R. S.; NASCIMENTO, G. E.; CAMPOS, N. F.; SILVA, V. L.; D, M. M. M. B. *Quim. Nova*, v. 35, p.1369-1374, 2012.

SHAPOVALOV, V. I.; LAPSHIN, A. E.; GAGARIN, A. G.; EFIMENKO, L. P. *Glass Phycics and Chemistry*, v. 40, p. 553-569, 2014.

SILVA, W. L.; LANSARIN, M. A.; MORO, C. C. *Quim. Nova*, v. 36, p. 382-386, 2013.

SUBASH, B.; SENTHILRAJA, A.; DHATSHANAMURTHI, P.; SWAMINATHAN, M.; SHANTHI, M. *Spectrochim. Acta Mol. and Biomol. Spectrosc.*, v. 115, p. 175-182, 2013.

ZHAI, H. J.; KIRAN, B.; CUI, L. F.; LI, X.; DIXON, D. A.; WANG, L. S. *JACS*, v. 126, p. 16134-15141, 2004.

EVALUACTION OF TWO MEMBRANES LOADED WITH ZEOLITE "POLVO DE CICLÓN" FOR CO_2 CAPTURE

M. González [1], G. Autié Castro [2], M. Reinoso [1], J. A Cecilia.[3], E. Rodríguez Castellón [3], P. A. S. Moura [4], C. L. Cavalcante Jr [4]

1-Engineering and Chemical Research Center,Via Blanca s/n entre Infanta y Palatino, 10600 Havana, Cuba. Email: mayragonzalez.gonzalez19@gmail.com
2-Institute of Science and Technology of Materials (IMRE), University of Havana, 10400 Havana, Cuba. Email: gautie@imre.oc.uh.cu
3-_Department of Inorganic Chemistry, Crystallography and Mineralogy, Faculty of Sciences, University of Malaga, Campus de Teatinos, 29071, Malaga, Spain. Email: castellon@uma.es, jacecilia@uma.es
4- Federal University of Ceará, Department of Chemical Engineering, GPSA-Group of Research in Separations by Adsorption, Campus do Pici, Fortaleza, Ceará, 6045760 Brazil. E-mail: pedroasmoura@gmail.com, celio@gpsa.ufc.br

ABSTRACT: Membrane environmental applications are directly related to the adsorption and separation properties for combustion gases capture, such as CO_2. In that sense, the use of membrane obtained from polyvinyl alcohol (PVA) loaded with zeolite is quite attractive. In this work two membranes of PVA synthesized by solvent evaporation method were loaded with different amounts of zeolite “Polvo de Ciclón” at granulometry of 0.63 mm from San Andrés, Holguín, Cuba bed. Adsorption isotherms of CO_2 until 10 bar at 80 °C were obtained. Membranes were characterized by SEM and TG analysis, whereas elemental composition of zeolite is known. Results showed that it is possible the use of polyvinyl alcohol membranes loaded with zeolites for CO_2 adsorption. Adsorption uptake values are directly toward modifying the zeolite in view of improving the membrane adsorption capacity.

KEYWORDS: membrane; zeolite; adsorption.

1. INTRODUTION

CO_2 capture and storage is one of the three main alternatives for reducing CO_2 emissions; the other two alternatives are based on improving energy efficiency and the promotion of carbon-free energy sources (renewables, nuclear and others). The greenhouse effect, global warming and acid rain; are the main effects of CO_2, SO_2 and NO_x in the atmosphere. In that sense, the uses of novel materials which show better adsorption levels are particularly attractive. Membranes for separating CO_2 from other gases are an active area of research currently (Pera-Titus, 2014), being permeability and selectivity the main characteristics for their use. Membrane environmental applications are directed towards to the adsorption and separation properties for combustion gases capture, such as CO_2.

In this work, two polyvinyl alcohol membranes are evaluated according to CO_2 adsorption. Membranes are loaded with zeolite "Polvo de Ciclón" at granulometry of 0.63 mm, from San Andrés, Holguín, Cuba bed. The aim of the study is to evaluate these membranes for using in Cuban industries fireplaces. Membranes were characterized by SEM and TG analysis, whereas elemental composition of zeolite is known.

2. EXPERIMENTAL

2.1. Samples Synthesis

Membranes were obtained by solvent evaporation method. Polyvinyl alcohol (PVA, Aldrich) was dissolved in a (0.5: 2) ethanol/water mixture. Subsequently zeolite "Polvo de Ciclón" (0.18 g and 0.23 g) at granulometry of 0.63 mm from San Andrés, Holguín, Cuba bed was added to the dissolution. The mixture was placed on a magnetic stirrer during 40 minutes and then in an ultrasound bath for 10 minutes, to improve the zeolite particles dispersion inside the membrane. Finally the mixture was placed in a Petri dish and leads into an oven for 5 hours at 60 °C.

2.2. Thermogravimetric Analysis (TGA)

TGA experiments were performed using a TA thermal analyzer Q50 at heating rate of 20 K/min under nitrogen atmosphere. TGA profiles were recorded at temperature range of 303-1073 K. The used sample weight was about 9–11 mg in all the cases.

2.3. Scanning Electron Microscopy (SEM)

Morphology was analyzed by scanning electron microscopy (SEM JEOL-5600 LV) at 20 kV Samples were coated with layer of gold of approximately 20 nm using an EMS 550 sputter coating.

2.4. CO_2 Adsorption Experiments

CO_2 adsorption experiments were carried out using a magnetic suspension balance Rubotherm (Bochum, Germany). Adsorption measurements were performed at 25 and 80 °C. Regeneration of the sample was at 100 °C under vacuum. Because of data were obtained gravimetrically was necessary to take into account the drag force effects during the experiments. For a given pressure P of CO_2, the adsorbed phase concentration in excess could be obtained according to the equation [1].

3. FIGURES

Figure 1 (A and B) shows the CO_2 adsorption isotherms at 80 °C until 10 bar for both membranes A and B, respectively. Inset appears the obtained adjustment using Freundlinch model. The achieved adsorption uptake was 0.13 mmol/g and 0.19 mmol/g in membranes of 0.18 and 0.23 g of zeolite loading respectively.

Scanning Electron Microscopy (SEM) showed in Figure 2. SEM micrographs showed the presence of zeolite particle clusters inside the membranes.

Figure 3 showed thermogravimetric study of the two evaluated membranes. TGA curves showed an initial weight loss of about 7 % until 200 °C which could be related to water and alcohol used in their synthesis. Membranes remained stable until 250 °C.

4. TABLES

Table 1 resumes Freunlich parameters for the obtained CO_2 isotherms in the two studied membranes (A and B). Isotherms were adjusted by using Freundlich model (Masel, 2014) as well as the constants values: *1/n* and *m* were estimated. *1/n* constant is related to the adsorbate saturation rate. On the other hand, *m* indicates the adsorption capacity and the adsorbate-adsorbent affinity.

Table 1: Freundlich contants (K_F), *1/n* and *m* values for CO_2 adsorption at 80 °C in membrane samples loaded with zeolite "Polvo de Ciclón".

Freundlich Parameters	A	B
1/n	0.34	0.51
m	0.06	0.06
r^2	0.956	0.979

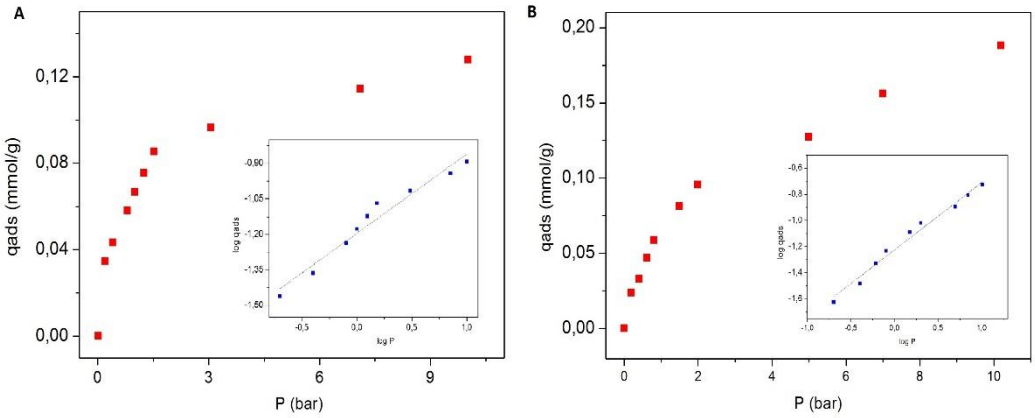


Figure 1: CO_2 adsorption isotherms at 80°C in A: Membrane A (0.18 g of zeolite), B: Membrane B (0.23 g of zeolite). Inset are the graphs obtained from Freundlich model.

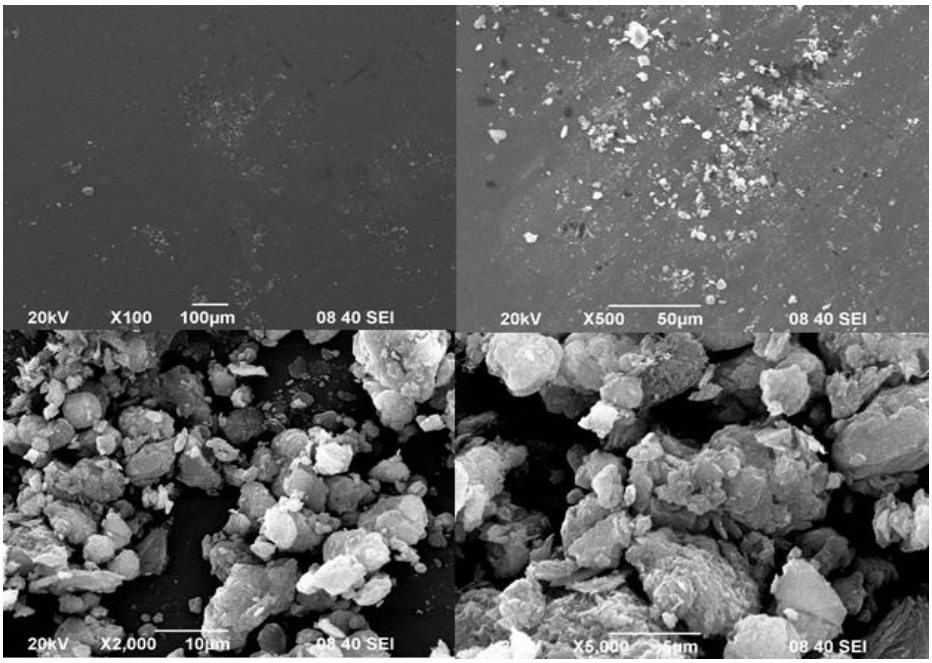


Figure 2: SEM micrographs for left: Membrane A (0.18 g of zeolite) and right: Membrane B (0.23 g of zeolite).

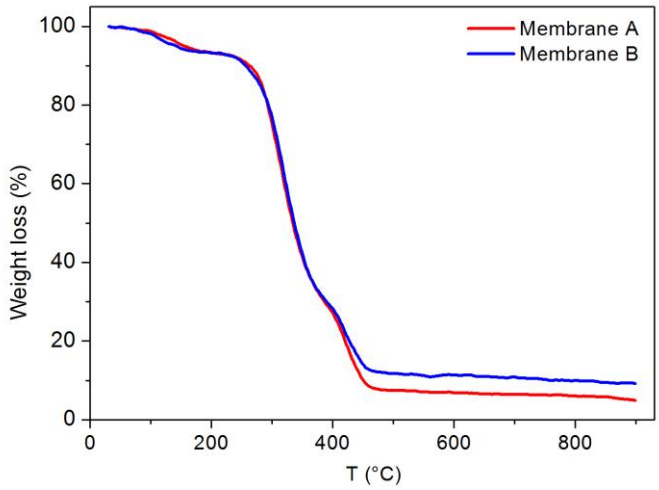


Figure 3: TG curves for the two evaluated membranes.

Results show that polyvinyl alcohol membranes loaded with zeolites are promising for CO_2 adsorption. Further studies should analyze the application of these materials in largescale Cuban industries. Besides, it was proven that adsorption values are directed toward modifying the zeolite in view of improving the membrane adsorption capacity.

5. EQUATIONS

$$m_{ex}(P,T) = \Delta m(P,T) + (V_b + V_S) \times \rho(P,T)$$

where:

m_{ex}: excess amount (g/g of sample)
Δm: mass difference recorded by the equipment (g/g of sample)
V_b: specific volume of the balance suspended components (cm^3/g of sample)
V_s: specific volume of the solid sample (cm^3/g of sample)
ρ: gas density (g/cm^3)
P: pressure (bar)
T: temperature (K)
$(Vb+Vs) \times \rho(P,T)$: push contribution to the balance reading Δm

6. REFERENCES

[1] Pera-Titus M., *Chem. Rev.*, v 114 (2), pp 1413–1492, 2014.
[2] Masel, R. I.Principles of Adsorption and Reaction on Solid Surfaces 1. Edition April 1996, ISBN 978-0-471-30392-3-John Wiley & Sons.

APRESENTAÇÃO PÔSTER

SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DE BIOCOMPÓSITO À BASE DE ALGINATO-GOMA XANTANA PARA LIBERAÇÃO CONTROLADA DE OLANZAPINA

A. S. Oliveira[1*]; A. C. S. Alcântara[1,2]; S. B. C. Pergher[1]

1- LABPEMOL-Laboratório de Peneiras Moleculares – Instituto de Química – Universidade Federal do Rio Grande do Norte
Campus Universitário – CEP: 59078-970 – Natal-RN – Brasil
Telefone: (84) 3215-3883 – *Email: arturso9@gmail.com
2- INTERMAT-Laboratório de Química de Interfaces e Materiais – Departamento de Química – Universidade Federal do Maranhão
Av. dos Portugueses, 1966 – CEP: 65080-805 – São Luís-MA – Brasil
Telefone: (98) 3272-8020

RESUMO: A Olanzapina (OLZ) é um fármaco que atua no tratamento da esquizofrenia e outras psicoses pertencente à classe da tienobenzodiazepina. A OLZ apresenta baixa solubilidade em meios aquosos dificultando o tratamento das enfermidades. Além de pertencer à classe II, conforme classificação biofarmacêutica, são relatados inúmeros efeitos adversos quando administrado via oral. Assim, se faz necessário a liberação controlada da OLZ para que esses fatores sejam amenizados. O sistema de liberação controlada deste trabalho propõe a incorporação do fármaco em um suporte orgânico à base de biopolímeros de Alginato e Goma Xantana. Após a síntese do biocompósito, estes foram caracterizados por IR-ATR, TG-DTA, MEV e HPLC. As caracterizações comprovaram a intercalação do fármaco na biocompósito. O teste de liberação foi capaz de mostrar em diferentes pH que o sistema proposto apresenta uma liberação mais controlada do fármaco do que quando dissolvido apenas o comprimido comercial, indicando que o material ALG-GX-OLZ pode atuar como um sistema de liberação controlada para o fármaco OLZ.

PALAVRAS-CHAVE: Alginato, Goma Xantana, Biocompósito, Olanzapina, Liberação controlada de fármacos

ABSTRACT: Olanzapine (OLZ) is a drug that acts in treating schizophrenia and other psychoses, which belongs to the thienobenzodiazepine class. The OLZ has a low solubility in aqueous media hindering the treatment of illnesses. Besides belonging to Class II as biopharmaceutical classification, are reported numerous adverse effects when administered orally. Thus, it is necessary to have a controlled delivery system for OLZ in order that these factors are minimized. The controlled release system of this work proposes the incorporation of the drug into an organic support based on biopolymers alginate and xanthan gum. After the synthesis of biocomposite, these were characterized by ATR-IR, TG-DTA, SEM and HPLC. The characterizations confirm the incorporation of the drug in the composite. The release test was able to show in different pH that the system proposed presents a drug more controlled than when dissolved release only the commercial tablet, indicating that the ALG-GX-OLZ material can act as a controlled delivery system for OLZ drug.

KEYWORDS: Alginate, Xathan Gum, Biocomposite, Olanzapine, Controlled Drug Delivery

1. INTRODUÇÃO.

O fármaco Olanzapina (OLZ) pertencente à classe da tienobenzodiazepina, é um antipsicótico atípico, que atua no tratamento da esquizofrenia e outras psicoses. (Edlinger et al., 2009; Srivastava and Ketter, 2011; Tollefson et al., 1994; Wood et al., 1994). A OLZ pertence à classe II, conforme classificação biofarmacêutica apresentando alta permeabilidade em membranas biológicas, porém baixa solubilidade em meios aquosos (Altamura et al., 2003; Dixit et al., 2011). Esta baixa solubilidade em água prejudica o tratamento de certas doenças devido à dificuldade de dissolução e absorção no organismo (Wawrzycka-Gorczyca et al., 2007), sendo mostrado até como possível fator de intoxicação fatal no organismo (Nagasawa et al., 2014). Geralmente a absorção da OLZ é realizada pelo trato gastrointestinal, mas sofre considerável efeito de primeira passagem, diminuindo assim a quantidade de fármaco biodisponível para ação (Kassahun et al., 1997). A administração via oral prejudica essa quantidade disponível devido ao acesso à circulação sistêmica, em consequência ao sistema hepático. A fim de evitar a cinética de liberação inicial e seus possíveis efeitos colaterais faz-se necessário desenvolver um novo sistema liberação controlada para este tipo de fármaco (David et al., 2000; Leucht et al., 1999). Tem sido reportado alguns trabalhos com sistemas de liberação de fármacos para Olanzapina, utilizando *core-shell* por via Nasal para ultrapassar a barreira BBB (*Blood-Brain Barrier*) (Abdelbary and Tadros, 2013), complexação com ciclodextrinas (Freitas et al., 2012), Nanopartículas de PLGA por via Nasal (Seju et al., 2011) Microesferas e Nanopartículas Lipídicas sólidas (Fini et al., 2010; Sood et al., 2013) e empregando argilominerais do tipo montmorillonita (Oliveira et al., 2015).

Os sistemas de liberação controlada de fármacos têm como objetivo atingir concentrações plasmáticas adequadas, pois é preciso manter a concentração do fármaco liberado na faixa terapêutica evitando que ultrapasse a faixa tóxica ou decaia para a faixa sub-terapêutica. Este objetivo é alcançado através da maximização da biodisponibilidade do fármaco, ou seja, o controle da velocidade de liberação e absorção. (Manadas et al., 2002; Yun et al., 2015).

O interesse em buscar materiais que apresentem funcionalidade contendo propriedades tecnológicas, baixo custo e que seja sustentável, tornou os biocompósitos em materiais de grande importância ao longo do tempo (Darder et al., 2007; Ribeiro et al., 2014; Yun et al., 2015; Zeng et al., 2005). Biocompósitos são constituídos de espécies orgânicas de origem natural ou biológica (ex.: biopolímeros) (Darder et al., 2007; Ruiz-Hitzky et al., 2010). A combinação destas espécies, dá lugar à compostos que combinam as características de ambos materiais, melhorando assim propriedades mecânicas, estabilidade térmica, resistência à meios aquosos, além de outras propriedades funcionais (Darder et al., 2007).

O Alginato (ALG), é um polissacarídeo extraído a partir de algas marrons que apresenta propriedades não-tóxica e biodegradável (George and Abraham, 2006; Hamidi et al., 2008; Hu et al., 2015; Tonnesen and Karlsen, 2002). Devido à boa biocompatibilidade e biodegradabilidade, o ALG tem sido amplamente utilizado como um material de liberação de fármacos (Alcântara et al., 2010; Iliescu et al., 2014). No entanto, em sistemas monofásicos de Alginato, há desvantagens na atuação desse biopolímero por não apresentar estabilidade e conter uma estrutura macroporosa na rede do gel, o que pode dar origem à baixa eficiência de retenção e uma liberação súbita dos fármacos (George and Abraham, 2006). Assim, a modificação química pode ser adotada para melhorar essas propriedades, através de mistura com outras macromoléculas para produzir sistemas impenetráveis e controlar melhor a liberação do fármaco (Bae and Kim, 1993; Wang et al., 2009).

A Goma Xantana (GX) é um polissacarídeo extracelular de elevado massa molecular. Por apresentar biocompatibilidade e biodegradabilidade, como o ALG, também tem sido utilizado em sistemas de liberação controlada de fármacos (Chen et al., 2006; Sinha et al., 2004). A GX é bastante eficaz em prolongar a liberação de fármacos solúveis e fracamente solúveis, e é ocasionado pela diminuição do tamanho das partículas. Porém, em meios ácidos, a liberação ocorre por erosão, não deixando de difundir fármacos em diferentes pHs (Bhardwaj et al., 2000),

se fazendo necessário de um sistema mais complexo para que além de retardar a liberação do fármaco, o biocompósito mantenha o nível plasmático constante.

Nesta perspectiva, este trabalho se objetiva no desenvolvimento de um biocompósito a base de uma mistura biopolimérica de ALG-GX, para que possa atuar como um sistema híbrido de liberação controlada para a OLZ.

2. MATERIAIS E MÉTODOS.

2.1. Materiais

A OLZ foi fornecida pelo NUPLAM-UFRN (Núcleo de Pesquisa em Alimentos e Medicamentos) na qual foi adquirida pela USP® (Lote: GOL368). O álcool etílico, HCl, NaOH, Alginato, Goma Xantana, Cloreto de Sódio, Cloreto de Cálcio, Fosfato de Sódio Monohidratado, Citrato de Sódio e o Ácido Cítrico foram comprados da Sigma-Aldrich, os solventes Metanol e Acetronitrila grau HPLC foram adquiridos da Merck e a água ultrapura foi obtida do sistema de purificação de água Merck Milli-Q®.

2.2. Preparação dos biocompósitos

Os biocompósitos foram preparados a partir da adição de 100mg do fármaco OLZ às soluções dos biopolímeros Alginato (ALG) 2% (m/v) e Goma Xantana (GX) 0,5% m/v na proporção de 1:1. Após a mistura, os biocompósitos foram gotejados em uma solução 10% de $CaCl_2$ (m/v) sob baixa agitação durante 30 minutos com o auxílio de um agitador magnético para a formação das esferas. Em seguida, as esferas dos bionanocompósitos foram secas à temperatura ambiente.

2.3. Caracterizações

Os biocompósitos foram analisados pela técnica de Infravermelho (IV) sendo realizadas no espectrômetro da marca Perkin Elmer, modelo SPECTRUM65, a partir do método de refletância total atenuada (do inglês, ATR). O comportamento térmico dos materiais foi avaliado a partir de TG-DTA da marca Shimadzu, modelo TG-DTA 60AH utilizando aproximadamente 5mg dos materiais. As condições de análises foram realizadas sob atmosfera inerte (N_2) com uma curva de aquecimento desde temperatura ambiente (~22ºC) até 1000ºC em uma taxa de aquecimento de 10ºC/min. Foi possível avaliar a concentração de OLZ como também a eficiência de encapsulação se dissolvendo por completo a esfera de biocompósito formada em meio aquoso quantificando através de um cromatógrafo da marca Shimadzu, modelo Prominence, ajustado no comprimento de onda de 260 nm e com o auxílio das equações 01 e 02:

$$\%\ Incoporação\ do\ Fármaco = \frac{Massa\ de\ OLZ\ na\ Esfera}{Massa\ da\ Esfera} \quad (01)$$

$$\%\ Eficiência\ de\ Incorporação = \frac{\%\ Incorporação\ do\ Fármaco}{Incorporação\ teórica} \quad (02)$$

Os biocompósitos foram ainda submetidos à análise de MEV para visualização morfológica dos materiais com um microscópio Hitachi MT300 à 15 kV preparadas sob partículas aderentes sobre uma fita de carbono sem a necessidade de um revestimento condutor de ouro na superfície.

Os estudos dos experimentos *in vitro* da liberação de OLZ foi avaliada mediante suspensão de uma massa do biocompósito equivalente à 50 mg de OLZ em 900 mL do meio de liberação, sendo mantido a 37˚C em agitação de 100 rpm no Dissolutor Erweka-DT6. Em intervalos de tempos predeterminados, foram retiradas alíquotas e analisadas por HPLC-DAD, em um comprimento de onda de λ=260 nm. Para a preparação da fase móvel foi necessário preparar um tampão de pH 5,9 utilizando 8,8 g de citrato de sódio di-hidratado em 1000 mL de água ultrapura, após a mistura, o pH foi ajustado para 5,9 utilizando ácido cítrico preparado a partir da solubilização de 1,8g de ácido cítrico PA em 100 mL de água. A fase móvel para utilização no HPLC foi preparada a partir da mistura de 640 mL do tampão citado anteriormente com 190 mL de acetonitrila e 170 de metanol, na qual foi utilizada em fluxo de 1,5 mL/min. A coluna cromatográfica utilizada foi uma RP18 15 cm x 4,6 mm e diâmetro de partícula de 5µm sendo deixada à 35ºC com volume de injeção de amostra de 20 µL. Para quantificar a quantidade de fármaco liberada no meio foi realizado a integração do pico encontrado em aproxidamente 4,8 minutos após a separação cromatográfica de um tempo total de análise de 9 minutos. As dissoluções utilizadas simulando o fluido gastrointestinal e seus pHs foram os seguintes:

i) pH 1,2, simulando o fluido estomacal: dissolução de 1 g de NaCl, 70 mL de HCl em 1000 mL de água ultrapura

ii) pH 6,8, simulando a primeira zona do fluído intestinal: 0,3 g de NaOH, 4 g de NaH2PO4.H2O e 6,2 g de NaCl em 1000 mL de água ultrapura

iii) pH 7,4, simulando a segunda zona do fluido intestinal mediante ajuste da dissolução de pH 6,8, adicionando NaOH 1 mol/L.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO.

3.1. Espectroscopia de Infravermelho

A análise de infravermelho permitiu observar as bandas das espécies estudadas como também a interação entre as espécies. O espectro do fármaco (Figura 1) é caracterizado por bandas a 1044, 1560 e 759 cm^{-1} correspondente ao modo de vibração de δOH, υC=N e δC-S, respectivamente (Ayala et al., 2006; Freitas et al., 2012; Varsányi, 1969).

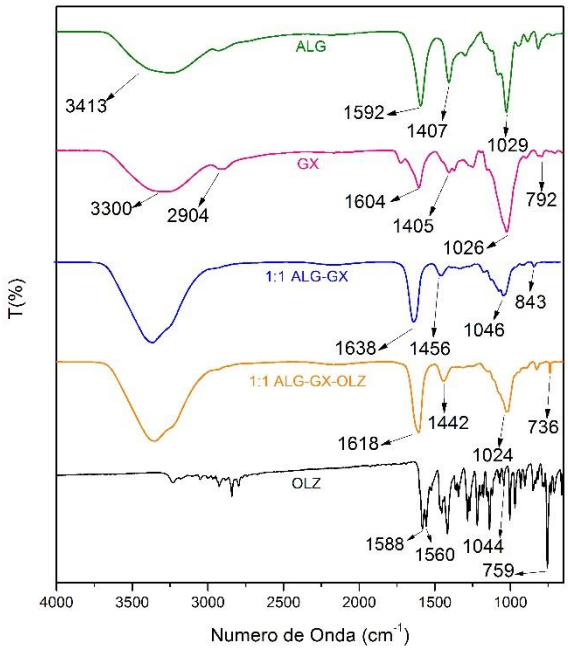


Figura 1. Espectroscopia de Infravermelho (IV-ATR) dos biopolímeros ALG e GX, do biocompósito ALG-GX, do biocompósito ALG-GX-OLZ e do fármaco OLZ

No espectro da GX (Figura 1) mostra características de absorção com número de onda em 3300 cm^{-1} devido ao υOH. A banda em 2094 cm^{-1} representa υOH de alcanos, enquanto a banda 1604 cm^{-1} representa o grupo carboxil presente na molécula de GX. As bandas de absorção da GX em 1405, 1026 e 792 são atribuídas a δCH, de metil, υCOC de éter cíclico e δCH cíclico (Fareez et al., 2015; Pongjanyakul and Puttipipatkhachorn, 2007). Já no espectro do Alginato (ALG) as bandas 3435, 1615, 1418 e 1031 cm^{-1} mostram as deformações das ligações υOH, υCOO- (assimétrico), υCOO- (simétrico) e υCOC, respectivamente (Alcântara et al., 2010; Pongjanyakul and Puttipipatkhachorn, 2007). Quando se observa o espectro da mistura polimérica entre o ALG e a GX, as bandas se deslocam de seus valores iniciais para maiores valores de número de onda, indicando a interação química entre essas moléculas. Quando se tem o espectro do biocompósito já com a OLZ incorporada é visto que as bandas características do fármaco estão sobrepostas pelas bandas dos biopolímeros com exceção da banda 759 cm^{-1} que aparece no biocompósito em 736 cm^{-1} indicando assim a interação entre a mistura biopolimérica e a OLZ.

3.2. Comportamento Térmico

O comportamento térmico da OLZ e dos biocompósitos foram realizados por análise térmica em fluxo. É observado que na molécula de OLZ a perda de massa acontece em duas etapas (Figura 2), tendo perda de massa de 100% em aproximadamente 635ºC, consegue observar ainda que diversos eventos no sinal do DTA foram registrados, podendo indicar as diferentes fusões dos polimorfos (Thakuria and Nangia, 2011; Wawrzycka-Gorczyca et al., 2007).

Os termogramas dos biopolímeros (Figura 2) são semelhantes com os encontrados na literatura (Fareez et al., 2015; Iliescu et al., 2014; Pongjanyakul and Puttipipatkhachorn, 2007), contendo pouca estabilidade térmica. Ao final da análise, o ALG apresentou uma massa residual de 3,5%, enquanto que a GX apresentou percentual de 13,2%. Quando é observado o termograma do biocompósito já com a OLZ incorporada tem-se

uma curva mais estável termicamente, como também a massa residual com maior percentual, em torno de 31,1%. Logo, é nítida a melhora na estabilidade térmica dos biopolímeros quando estão juntos no formato de esfera.

3.4. Análise Morfológica

As esferas formadas apresentaram morfologias semelhantes (Figura 3A e 3B), entretanto numa maior ampliação (Figuras 3C e 3D) observa-se modificações na superfície da esfera. Antes na esfera de ALG puro (Figura 3C), sua superfície apresenta porosidades, já no biocompósito contendo os dois biopolímeros ALG-GX-OLZ (Figura 3D) essa porosidade diminui, indicando uma possível diminuição na rugosidade dos materiais, deixando assim para o híbrido uma característica possível de menor susceptibilidade de difusão do fármaco para os meios.

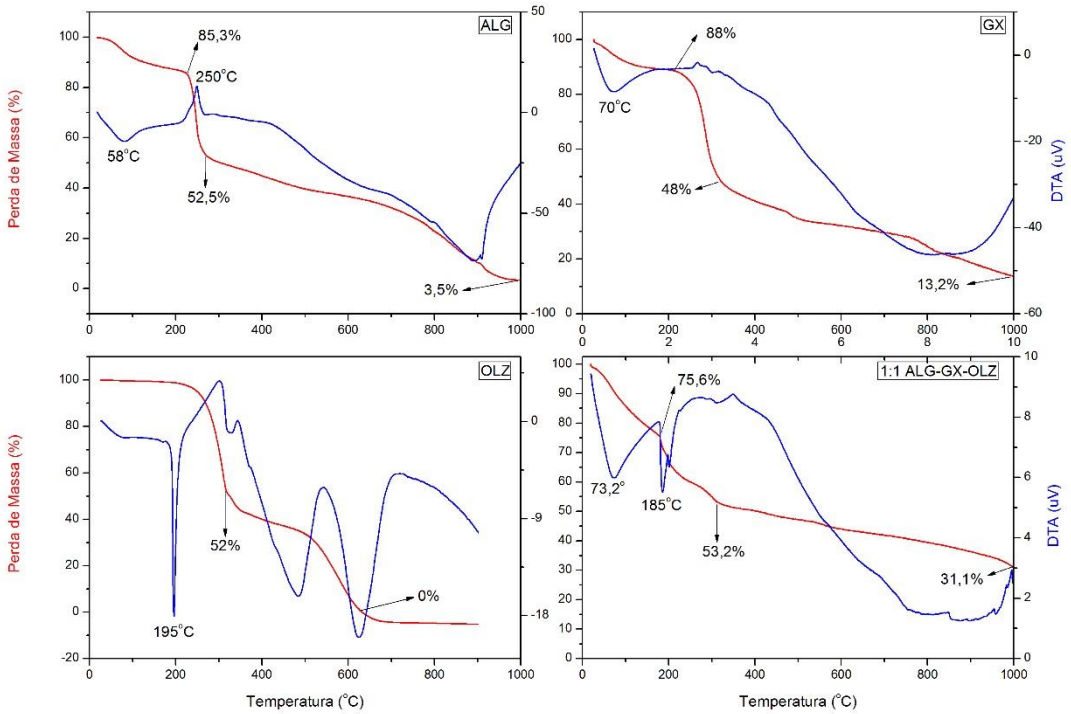


Figura 2. Curvas de TG-DTA da Olanzapina, dos biopolímeros e do biocompósito. Medidas realizadas em atmosfera inerte (N2) empregando um fluxo de 100 mL/min

3.3. Eficiência de Incorporação e Encapsulação

A partir de 50mg das esferas foi detectada uma quantidade de 3,89mg de OLZ com o auxílio do HPLC-DAD. Calculando-se o percentual de incorporação como descrito no item 2.3, tem-se uma incorporação de 7,78%. A partir disso, é possível estimar a eficiência de encapsulação encontrando o valor de 77,8%.

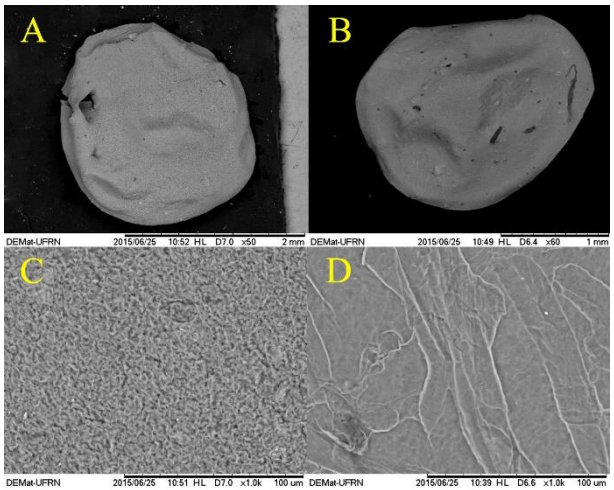


Figura 3. Micrografias da Esfera de ALG puro (A) Esfera de ALG-GX-OLZ (B) Superfície da esfera de ALG puro (C) Superfície da esfera de ALG-GX-OLZ (D).

3.4. Liberação controlada *in-vitro* da Olanzapina

Uma vez o material caracterizado, o biocompósito foi testado quanto à capacidade de liberação controlada, a fim de se obter um perfil inicial de como se comporta o fármaco nos meios de dissolução que simulam o trato gastrointestinal. É percebido que no pH de 1,2 ocorre uma liberação do fármaco de aproximadamente 20% para o meio de simulação. Esse percentual baixo torna o sistema estável frente a zonas ácidas do estômago. Mesmo com um pH ácido, o biocompósito se manteve rígido não ocorrendo a desfragmentação e consequentemente a liberação completa da OLZ. Quando o pH é aumentado para 6,8 há uma liberação mais rápida para o meio de dissolução, visto que a presença de sais em maior concentração pode ter causado uma maior dissolução do material, ocorrendo assim a liberação de aproximadamente 70% após 6h do início do teste. No pH 7,4 a liberação ao final do teste se dá por completo, deixando disponível para a absorção no organismo todo o fármaco que estava incorporado, conforme apresentado na Figura 4.

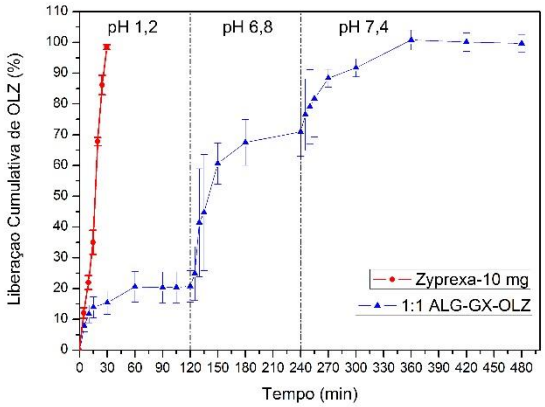


Figura 4. Curva de liberação controlada da OLZ comercial (Zypreza 10mg) e do biocompósito ALG-GX-OLZ na proporção de 1:1.

Assim, se faz a necessidade de se ter um material complexo a partir da presença da mistura biopolimérica do ALG e GX com a OLZ incorporada para que se tenha uma liberação mais controlada diminuindo os possíveis efeitos adversos encontrados atualmente na administração deste fármaco, como também uma maior absorção no organismo para o tratamento mais efetivo da esquizofrenia e outras psicoses.

4. CONCLUSÃO

O desenvolvimento de um sistema biocompósito a partir da incorporação da Olanzapina na mistura biopolimérica foi obtido com sucesso. A análise de infravermelho do biocompósito ALG-GX-OLZ permitiu confirmar a presença do fármaco no biocompósito devido as bandas encontradas e a quantificação de OLZ incorporada foi quantificada a partir da análise de HPLC-DAD. A análise de TG-DTA confirmou uma melhoria da estabilidade térmica do biocompósito frente aos materiais isolados. O ensaio de liberação do biocompósito mostrou-se bastante satisfatório, por trazer um perfil com maior controle na liberação, diminuindo os efeitos adversos causados e aumentando a capacidade de absorção no organismo. O biocompósito apresentou ao final da dissolução uma liberação de quase 100% e com bastante seletividade frente aos pHs.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

Abdelbary, G.A., Tadros, M.I., 2013. Brain targeting of olanzapine via intranasal delivery of core–shell difunctional block copolymer mixed nanomicellar carriers: In vitro characterization, ex vivo estimation of nasal toxicity and in vivo biodistribution studies. International Journal of Pharmaceutics 452, 300-310.

Alcântara, A.C.S., Aranda, P., Darder, M., Ruiz-Hitzky, E., 2010. Bionanocomposites based on alginate–zein/layered double hydroxide materials as drug delivery systems. J. Mater. Chem. 20, 9495.

Altamura, A.C., Sassella, F., Santini, A., Montresor, C., Fumagalli, S., Mundo, E., 2003. Intramuscular Preparations of Antipsychotics. Drugs 63, 493-512.

Ayala, A.P., Siesler, H.W., Boese, R., Hoffmann, G.G., Polla, G.I., Vega, D.R., 2006. Solid state characterization of olanzapine polymorphs using vibrational spectroscopy. International Journal of Pharmaceutics 326, 69-79.

Bae, Y.H., Kim, S.W., 1993. Modern Hydrogel Delivery Systems Hydrogel delivery systems based on polymer blends, block co-polymers or interpenetrating networks. Advanced Drug Delivery Reviews 11, 109-135.

Bhardwaj, T., Kanwar, M., Lal, R., Gupta, A., 2000. Natural gums and modified natural gums as sustained-release carriers. Drug Dev. Ind. Pharm. 26, 1025-1038.

Chen, H.B., Chang, X.L., Du, D.R., Li, J., Xu, H.B., Yang, X.L., 2006. Microemulsion-based hydrogel formulation of ibuprofen for topical delivery. International Journal of Pharmaceutics 315, 52-58.

Darder, M., Aranda, P., Ruiz-Hitzky, E., 2007. Bionanocomposites: A new concept of ecological, bioinspired, and functional hybrid materials. Adv. Mater. 19, 1309-1319.

David, S.R., Taylor, C.C., Kinon, B.J., Breier, A., 2000. The effects of olanzapine, risperidone, and haloperidol on plasma prolactin levels in patients with schizophrenia. Clinical Therapeutics 22, 1085-1096.

Dixit, M., Kini, A.G., Kulkarni, P.K., 2011. Enhancing the aqueous solubility and dissolution of olanzapine using freeze-drying. Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences 47, 743-749.

Edlinger, M., Hofer, A., Rettenbacher, M.A., Baumgartner, S., Widschwendter, C.G., Kemmler, G., Neco, N.A., Fleischhacker, W.W., 2009. Factors influencing the choice of new generation antipsychotic medication in the treatment of patients with schizophrenia. Schizophrenia Research 113, 246-251.

Fareez, I.M., Lim, S.M., Mishra, R.K., Ramasamy, K., 2015. Chitosan coated alginate–xanthan gum bead enhanced pH and thermotolerance of Lactobacillus plantarum LAB12. International Journal of Biological Macromolecules 72, 1419-1428.

Fini, A., Cavallari, C., Ceschel, G., Rabasco, A.M., 2010. Bimodal Release of Olanzapine from Lipid Microspheres. J. Pharm. Sci. 99, 4251-4260.

Freitas, M.R.d., Rolim, L.A., Soares, M.F.d.L.R., Rolim-Neto, P.J., Albuquerque, M.M.d., Soares-Sobrinho, J.L., 2012. Inclusion complex of methyl-β-cyclodextrin and olanzapine as potential drug delivery system for schizophrenia. Carbohydrate Polymers 89, 1095-1100.

George, M., Abraham, T.E., 2006. Polyionic hydrocolloids for the intestinal delivery of protein drugs: Alginate and chitosan - a review. J. Control. Release 114, 1-14.

Hamidi, M., Azadi, A., Rafiei, P., 2008. Hydrogel nanoparticles in drug delivery. Advanced Drug Delivery Reviews 60, 1638-1649.

Hu, Y., Chen, T., Dong, X.Y., Mei, Z.N., 2015. Preparation and characterization of composite hydrogel beads based on sodium alginate. Polym. Bull. 72, 2857-2869.

Iliescu, R.I., Andronescu, E., Ghitulica, C.D., Voicu, G., Ficai, A., Hoteteu, M., 2014. Montmorillonite–alginate nanocomposite as a drug delivery system – incorporation and in vitro release of irinotecan. International Journal of Pharmaceutics 463, 184-192.

Kassahun, K., Mattiuz, E., Nyhart, E., Jr., Obermeyer, B., Gillespie, T., Murphy, A., Goodwin, R.M., Tupper, D., Callaghan, J.T., Lemberger, L., 1997. Disposition and biotransformation of the antipsychotic agent olanzapine in humans. Drug metabolism and disposition: the biological fate of chemicals 25, 81-93.

Leucht, S., Pitschel-Walz, G., Abraham, D., Kissling, W., 1999. Efficacy and extrapyramidal side-effects of the new antipsychotics olanzapine, quetiapine, risperidone, and sertindole compared to

conventional antipsychotics and placebo. A meta-analysis of randomized controlled trials. Schizophrenia Research 35, 51-68.

Manadas, R., Pina, M.E., Veiga, F., 2002. A dissolução in vitro na previsão da absorção oral de fármacos em formas farmacêuticas de liberação modificada. Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas 38, 375-399.

Nagasawa, S., Yajima, D., Torimitsu, S., Abe, H., Iwase, H., 2014. Fatal water intoxication during olanzapine treatment: A case report. Legal Medicine 16, 89-91.

Oliveira, A.S., Alcântara, A.C.S., Pergher, S.B.C., 2015. Synthesis of new bio-hybrid materials for controlled release of olanzapine, in: Elsevier (Ed.), Fourth International Conference on Multifunctional, Hybrid and Nanomaterials. Elsevier, Sitges, Spain.

Pongjanyakul, T., Puttipipatkhachorn, S., 2007. Xanthan–alginate composite gel beads: Molecular interaction and in vitro characterization. International Journal of Pharmaceutics 331, 61-71.

Ribeiro, L.N.M., Alcântara, A.C.S., Darder, M., Aranda, P., Araújo-Moreira, F.M., Ruiz-Hitzky, E., 2014. Pectin-coated chitosan–LDH bionanocomposite beads as potential systems for colon-targeted drug delivery. International Journal of Pharmaceutics 463, 1-9.

Ruiz-Hitzky, E., Aranda, P., Darder, M., Rytwo, G., 2010. Hybrid materials based on clays for environmental and biomedical applications. J. Mater. Chem. 20, 9306-9321.

Seju, U., Kumar, A., Sawant, K.K., 2011. Development and evaluation of olanzapine-loaded PLGA nanoparticles for nose-to-brain delivery: In vitro and in vivo studies. Acta Biomaterialia 7, 4169-4176.

Sinha, V.R., Mittal, B.R., Bhutani, K.K., Kumria, R., 2004. Colonic drug delivery of 5-fluorouracil: an in vitro evaluation. International Journal of Pharmaceutics 269, 101-108.

Sood, S., Jawahar, N., Jain, K., Gowthamarajan, K., Nainar Meyyanathan, S., 2013. Olanzapine Loaded Cationic Solid Lipid Nanoparticles for Improved Oral Bioavailability. Current Nanoscience 9, 26-34.

Srivastava, S., Ketter, T.A., 2011. Clinical Relevance of Treatments for Acute Bipolar Disorder: Balancing Therapeutic and Adverse Effects. Clinical Therapeutics 33, B40-B48.

Thakuria, R., Nangia, A., 2011. Polymorphic form IV of olanzapine. Acta Crystallographica Section C 67, o461-o463.

Tollefson, G.D., Beasley, C.M., Tran, P.V., Sanger, T., 1994. Olanzapine: A novel antipsychotic with a broad spectrum profile. Biological Psychiatry 35, 746-747.

Tonnesen, H.H., Karlsen, J., 2002. Alginate in drug delivery systems. Drug Dev. Ind. Pharm. 28, 621-630.

Varsányi, G., 1969. Vibrational Spectra of Benzene Derivatives. Academic Press, New York.

Wang, Q., Zhang, J., Wang, A., 2009. Preparation and characterization of a novel pH-sensitive chitosan-g-poly (acrylic acid)/attapulgite/sodium alginate composite hydrogel bead for controlled release of diclofenac sodium. Carbohydrate Polymers 78, 731-737.

Wawrzycka-Gorczyca, I., Borowski, P., Osypiuk-Tomasik, J., Mazur, L., Koziol, A.E., 2007. Crystal structure of olanzapine and its solvates. Part 3. Two and three-component solvates with water, ethanol, butan-2-ol and dichloromethane. Journal of Molecular Structure 830, 188-197.

Wood, A.J., Beasley, C.M., Tollefson, G.D., Tran, P.V., 1994. Efficacy of olanzapine in the positive and negative symptoms of schizophrenia. European Neuropsychopharmacology 4, 224-225.

Yun, Y.H., Lee, B.K., Park, K., 2015. Controlled Drug Delivery: Historical perspective for the next generation. Journal of controlled release : official journal of the Controlled Release Society.

Zeng, Q.H., Yu, A.B., Lu, G.Q., Paul, D.R., 2005. Clay-based polymer nanocomposites: Research and commercial development. J. Nanosci. Nanotechnol. 5, 1574-1592.

6. AGRADECIMENTOS

Ao LABPEMOL e o NUPLAM pela disponibilização dos materiais e do espaço físico para realização deste trabalho.

Ao CNPq pelo projeto 406184/2013-5.

À Capes pela fornecimento da bolsa de doutorado.

Ao PPGQ/UFRN pela oportunidade de realização do doutorado.

AÇÃO QUELANTE DE MICROPARTICULAS DE QUITOSANA NA REMOÇÃO DE ÍONS DE COBRE NA PRESENÇA DE HISTIDINA.

D.N. Sena[1]; L.K.M.A. Leal [2]; M.M.Beppu[3]; R. S. Vieira[1]

1- Departamento de Engenharia Quimica – UniversidadeFederal do Ceará Campus Universitário do Pici, Bloco 709 60455-760 Fortaleza – CE. Telefone: (85) 3366-9611– Fax: (85) 3366-9610 – Email: deborasnascimento@gmail.com
2- Faculdade de Farmácia, Odontologia e Enfermagem Endereço: Rua Capitão Francisco Pedro, 1210 Rodolfo Teófilo - CEP 60430-160 - Fortaleza – CE. Telefone: (85) 3366-9611– Fax: (85) 3366-9610 – Email: kalyneleal@gmail.com
3- Departamento de Engenharia de Materiais e Bioprocessos -Faculdade de Engenharia Química – Universidade Estadual de Campinas Av. Albert Einstein, 500 - CEP 13083-852 - Campinas - SP - Telefone: (19) 3521-3900 - Fax: (19) 3521-3910 – Email: beppu@feq.unicamp.br

RESUMO: Diversos estudos mostram que doença de Alzheimer está relacionada à ligação anômala que ocorre entre o peptídeo β- amilóide (βA) e o íon cobre. Logo, agentes quelantes podem ser usados farmacologicamente no tratamento da intoxicação com metais pesados. Neste estudo, verificou-se a ação quelante da quitosana atuando na remoção de íons cobre, na presença de β-amilóide ou de um composto equivalente que contenha histidinas (conhecidos como os responsáveis pela ligação com o íon cobre). Inicialmente, microparticulas de quitosana foram preparadas por spray-dryer, para utilização na adsorção de íons cobre, com e sem a presença de histidina. Estudos da cinéticas de adsorção foram realizados, e a partir desses constatou-se, que a histidina compete com a quitosana pelos íons cobre, levando a uma diminuição na capacidade de adsorção.

PALAVRAS-CHAVE: adsorção; quitosana; doença de alzheimer.

ABSTRACT: Several studies show that Alzheimer's disease is related to the anomalous binding that occurs between the peptide β- amyloid (βA), and the copper ion. Therefore, chelating agents may be used pharmacologically in the treatment of heavy metal poisoning. This study verified the chelating action of chitosan acting on the removal of copper ions in the presence of β-amyloid, or an equivalent compound containing histidines (known as being responsible for binding to the copper ion), so, due to limitations the use of βA, it was decided to use histidine. Initially, chitosan microparticles were prepared by spray-dryer for use in the adsorption of copper ions, with and without the presence of histidine. The adsorption kinetics studies were carried out and from these it was found that histidine and chitosan competes for copper ions , leading to a decrease in the adsorption capacity.

KEYWORDS: adsorption; chitosan; alzheimer's disease.

1. INTRODUÇÃO.

Estudos recentes têm revelado uma forte influência da homeostase de determinados metais na evolução de doenças neurodegenerativas, como as doenças de Alzheimer (DA) e de Parkinson, particularmente os que possuem atividade redox (KOZLOWSKI et. al., 2009). Assim, a DA é caracterizada pela elevação do nível de ferro no cérebro, além da acumulação de cobre e zinco nas βA cerebrais (BUSH e TANZI, 2008). Logo, uma homeostase disfuncional de metais de transição parece desempenhar um papel crucial na patogénese desta doença (BUSH, 2012). O acúmulo de íons de metais, como um resultado do envelhecimento ou da doença, conduzem à desregulação dessa homeostase do metal e, consequentemente, a agregação de βA e deposição.

Vários estudos mostraram uma correlação entre os metais pesados, a biologia celular da APP (proteína percussora da amiloide) e a neurodegeneração da doença de Alzheimer. Existem estudos que mostram que o cobre foi capaz de promover a agregação da substância βA, formando um complexo de alta afinidade, sendo que a neurotoxicidade desse composto depende do peróxido de hidrogênio formado pelo complexo βA-cobre in vitro (CHERNY et. al., 2001). Além do cobre, metais como o zinco e o ferro foram encontrados em depósitos amiloidais de cérebros de pacientes portadores da doença de Alzheimer (LOWELL et. al., 1998).

Assim, estudos mostram que o uso de agentes quelantes (Quais?) do zinco e do cobre são capazes de solubilizar essas fibras βA em amostras de tecido *post mortem* de pacientes portadores da doença de Alzheimer (CHERNY et. al., 1999). Estes agentes quelantes solubilizaram as placas amiloidais in vivo.

A adsorção é uma das poucas alternativas promissoras que existem para remoção de metais em solução. Vários estudos têm objetivado a busca de um material adsorvente natural que seja de baixo custo e que tenha boa eficiência para remover metais em meio aquoso (LAUS et. al., 2006).

A quitosana é um polissacarídeo amino, derivado da quitina, que por sua vez, constitui a maior fração dos exoesqueletos de insetos e crustáceos. Sendo o segundo composto orgânico mais abundante da natureza, ficando atrás apenas da celulose (ASSIS e SILVA, 2013).

Além de abundante e de baixo custo, a quitosana é um ótimo adsorvente de metais pesados por ser uma fonte de matéria-prima altamente renovável e

economicamente viável, além de possuir alta capacidade para formar complexos com íons de metais de transição. Esta capacidade se deve à presença de grupos amino em sua estrutura, expostos após a reação de desacetilação da quitina. Nesse caso o poder quelante da quitosana é da ordem de 5 a 6 vezes acima da quitina, sendo então maior que 1mmol do cátion metálico/g de quitosana para a maioria dos íons metálicos (JANEGITZ et. al., 2007).

O objetivo desse trabalho foi estudar a ação quelante de micropartículas de quitosana, atuando na remoção dos íons cobre, na presença histidina, de modo a mimetizar a β-amilóide.

2. METODOLOGIA.

Foram preparadas microparticulas de quitosana pelo método de secagem por aspersão, *Spray-dryer*, a partir de solução de quitosana 2%. A solução de quitosana foi inicialmente diluída em etanol 50%, na proporção de 1:10 e adicionada de aerosil (30% p/p). As condições de operação do spray-dryer utilizadas foram: velocidade de entrada 0.31L/min, temperatura de entrada de 413.15 K e temperatura de saída de 403.15 K. Tais partículas tiveram a morfologia da sua superfície analisada por microscopia eletrônica de varredura. As análises foram realizadas nos microscópios do Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração (LRAC- FEQ/UNICAMP) com um microscópio eletrônico de varredura *LEO Electron Microscopy/Oxford* (Leo440i, Inglaterra).

Logo em seguida, foi simulado os diagramas de especiação do Cu em função do pH utilizando o software HYDRA (HydrochemicalEquilibrium-Constan Database, Suécia) de modo a se conhecer o comportamento das diferentes espécies em meio aquoso. Através dessa simulação é possível determinar o sal a ser utilizado como fonte do metal e a melhor faixa de pH para se realizar os ensaios de adsorção. O Sulfato e o Nitrato dos respectivos metais foram utilizados na simulação.

Foram estudadas a cinética de adsorção em dois sistemas. No sistema 1 (QUIT+Cu), 3mL de solução de cobre 20ppm foi posta em contato com 30mg das microparticulas de quitosana. No sistema 2 (QUIT+Cu+HIST), 3mL de solução de cobre 20ppm foi pasta em contato com

30mg das microparticulas de quitosana e 4mg de histidina. Em intervalos de tempo específicos, alíquotas destas soluções foram retiradas, e sua concentração era medida utilizando um espectrômetro de absorção atômica Perkin Elmer AA Analyst 100 com chama oxidante de ar-acetileno e a quantidade de íons cobre adsorvida em cada tempo específico calculada.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO.

A morfologia da superfície das esferas porosas de quitosana também foi analisada, usando-se microscopia eletrônica de varredura, que pode ser vista na Figura 3.1.

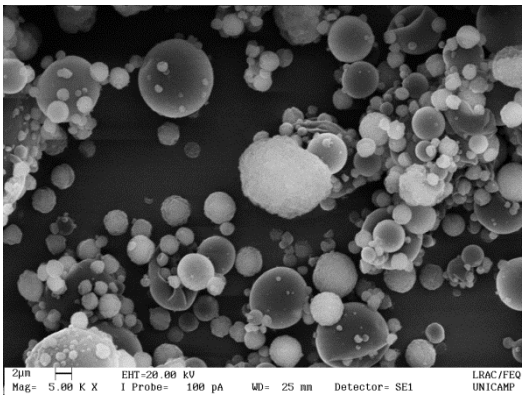
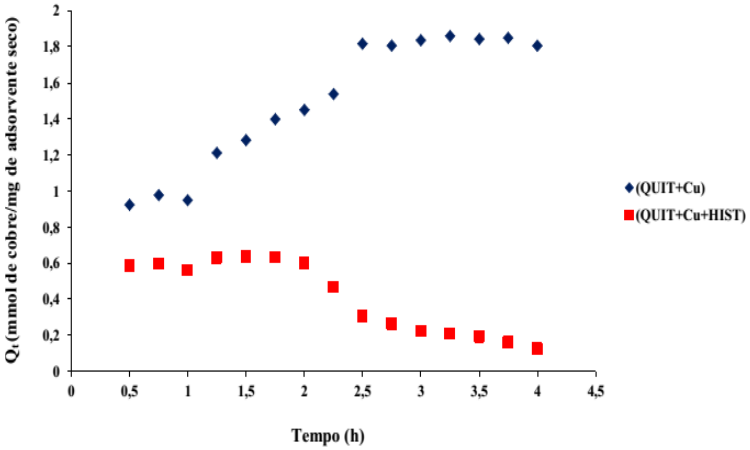


Figura 3.1- Microscopia eletrônica de varredura das microparticulas de quitosana.

Pode-se observar através da Figura 3.1, que as esferas de quitosana apresentam superfície lisas com pequenas irregularidades. Há a presença de alguns pontos brancos, que se devem a resquícios de aerosil, agente de secagem utilizado no preparo das micropartículas.

O estudo da cinética foi realizado em banho finito para duas concentração inicial de cobre de 20 ppm. Os resultados obtidos para os sistemas (QUIT+Cu) e (QUIT+Cu+HIST) estão expostos na Figuras 3.2.

Figura 3.2 - Cinética de adsorção para os sistemas (QUIT+Cu) e (QUIT+Cu+HIST).



A cinética de adsorção e também a eficiência do processo é determinada pela taxa pela qual os íons metálicos são transferidos do soluto para superfície do adsorvente. O estudo da

cinética promove uma ideia do possível mecanismo de adsorção juntamente com os caminhos da reação até que ocorra o equilíbrio. O tempo de residência do soluto na superfície do adsorvente é importante para determinar se o processo chegou ao fim e também para estimar a adsorção total que ocorreu no processo.

No presente estudo o tempo de equilíbrio para o sistema (QUIT+Cu) e foi em torno de 2,5 hjá para o sistema (QUIT+Cu+HIST) apresentou cinética muito rápida, não sendo possivel quantificar o tempo de equilíbrio dele no entanto, sabe-se que este é inferior a 0,5h.

Os valores encontrados são bem inferiores aos encontrados por Mahl e Beppu (2014), utilizando macroesferas de quitosana como adsorvente de íons cobre na presença de β-amilóide ou histidina encontraram um tempo de equilíbrio de 100 h. Provavelmente, isso se deve ao fato de partículas com diâmetro menor apresentam maior superfície de contato e portanto maior capacidade de adsorção. Lucena *et al.* (2015) em estudo sobre a capacidade de adsorção da quitosana quaternizada na remoção de íons Cu e Cr acharam tempo de equilíbrio de 2 h, valor semelhante ao encontrado nesse estudo

No equilíbrio os sistemas (QUIT+Cu) e (QUIT+Cu+HIST) apresentam Qe de 1,84 e 0,64 mmol/mg de adsolvente, respectivamente. Assim, a adição da histidina diminuiu a capacidade de adsorção da quitosana. Segundo Deschamps (2005), o pka da histidina possui um valor de 6,0 e dependendo do pH em que a solução se encontra, a carga da histidina pode variar. Quando se tem uma faixa de pH de 2 a 6, os grupos amino e imidazol da histidina encontram-se protonados, este fato impede que exista uma coordenação entre o íon cobre a histidina, logo, a histidina pode estar interagindo com a quitosana, em vez de atuar como quelante de íons cobre.

As amostras foram avaliadas através dos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, e pseudo-segunda ordem. Os resultados para cada sistema se encontram na Tabela

3.1 e 3.2 e nas Figuras 3.3; 3.4; 3.5 e 3.6.

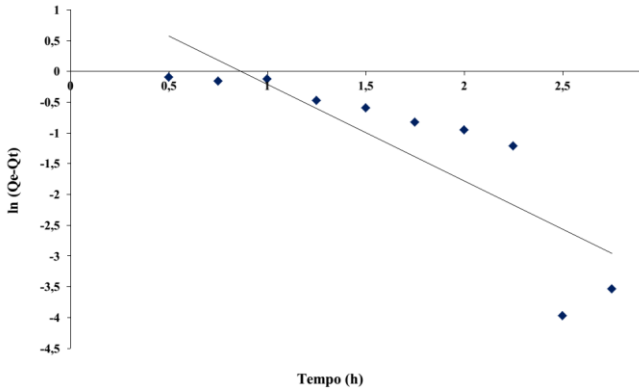


Figura 3.3 - Ajuste linear do sistemas (QUIT+Cu) para o modelo cinético de pseudo-primeira ordem.

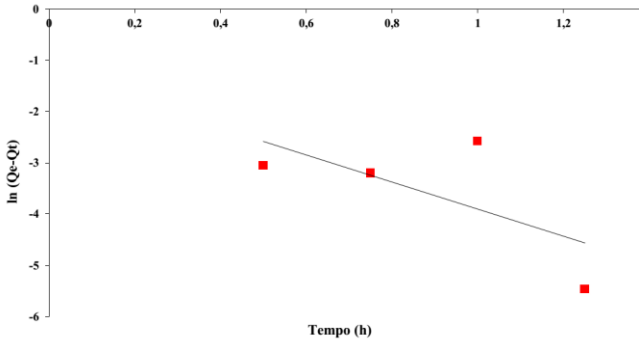


Figura 3.4 - Ajuste linear do sistema (QUIT+Cu+HIST) para o modelo cinético de pseudo-primeira ordem.

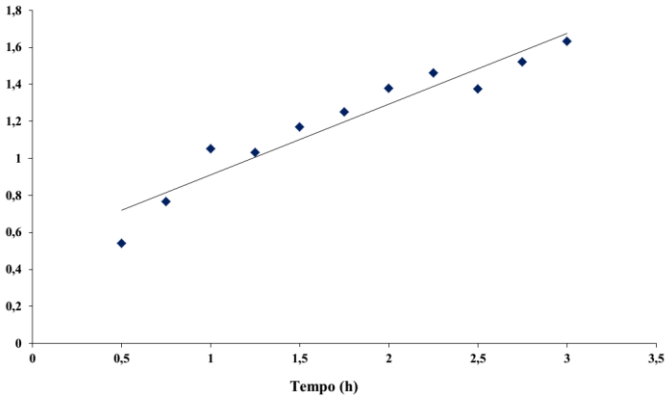


Figura 3.5 - Ajuste linear do sistemas (QUIT+Cu) para o modelo cinético de pseudo-segunda ordem.

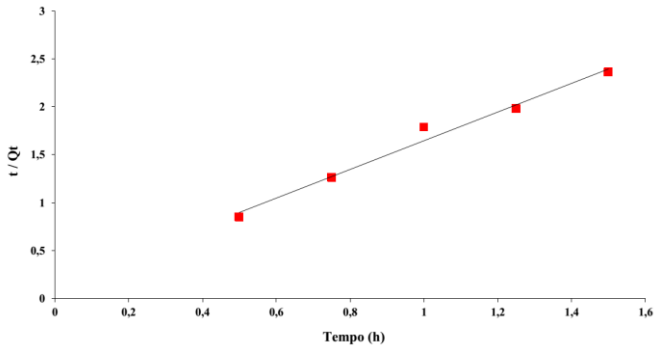


Figura 3.6 - Ajuste linear do sistema (QUIT+Cu+HIST) para o modelo cinético de pseudo-segunda ordem.

As As Tabelas 3.1 e 3.2 apresentam os parâmetros encontrados para os modelos cinéticos de adsorção de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem. Observa-se que para o sistema (QUIT+Cu) os valores] estimados pelo modelo cinético de

pseudo-primeira ordem se mostram significativamente diferentes dos valores determinados experimentalmente. Já para o (QUIT+Cu+HIST) esse modelo foi o mais adequado. Assim, podemos concluir que no primeiro sistema a etapa limitante no processo de adsorção dos íons cobre é predominantemente a adsorção química.

Tabela 3.1 - Ajuste linear dos sistemas (QUIT+Cu) e (QUIT+Cu+HIST) para o modelo cinético de pseudo-primeira ordem.

Sistema	Qe	K_1	R^2
QUIT + Cu	2,30	0,68	0,7187
QUIT + Cu + HIST	0,05	1,15	0,4387

Q_e: mmol de Cu/mg de adsolvente;
K_1: h^{-1}.

Tabela 3.2 - Ajuste linear dos sistemas (QUIT+Cu) e (QUIT+Cu+HIST) para o modelo cinético de pseudo-segunda ordem.

Sistema	Qe (mmol de Cu/mg de adsolvente)	K_2	R^2
QUIT + Cu	1,89	2,61	0,9157
QUIT+Cu+HIST	6,59	0,67	0,9823

Q_e: mmol de Cu/mg de adsolvente;
K_1: mg/mmol min.

Nas amostras, o coeficiente de correlação é menor que 1, sendo melhores para o modelo cinético de pseudo-segunda ordem. Este resultado para o coeficiente de correlação sugere que a adsorção de íons cobre nestes dois sistemas ocorra pela cinética de pseudo-segunda ordem.

4. CONCLUSÃO.

A partir dos resultados obtidos por este trabalho pode-se entender melhor como ocorre a interação quitosana-cobre-histidina e concluir que na presença de histidina, ocorre uma competição pelos íons cobre entre quitosana e histidina, comprovado pelos resultados de adsorção. Essa competição leva a uma diminuição na capacidade de adsorção da quitosana, apesar disso, ainda pode-se considera-la um efetivo adsorvente.

5. BIBLIOGRAFIA.

ASSIS,O.B.G.; SILVA,V.L. Caracterização Estrutural e da Capacidade de Absorção de Água em Filmes Finos de Quitosana Processados em Diversas Concentrações. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 13, nº 4, p. 223-228, 2003.

BUSH, AI,; TANZI, R.E. Therapeutics for Alzheimer's disease based on the metal hypothesis. **Neurotherapeutics** v. 5, p.421–432, 2008.

BUSH, A.I. The Metal Theory of Alzheimer's Disease. **Journal Alzheimers Disease**, v.30, p.1-5, 2012.

CHERNY, R.A.; LEGG, J.T.; MCLEAN, C.A.; FAIRLIE, D.P.; HUANG, X.; ATWOOD, C.S.; et al. Aqueous dissolution of Alzheimer's disease abeta amyloid deposits by biometal depletion. **Neuroscience**, v. 23, n. 2, 1999.

CHERNY, R.A.; ATWOOD, C.S.; XILINAS,M.E.; GRAY, D.N.; JONES, W.D.; MCLEAN,C.A.; et al. Treatment with a copper-zinc chelator markedly and rapidly inhibits beta-amyloid accumulation in Alzheimer's disease transgenic mice. **Neurosciences,** v. 30, n.3, p. 665-676, 2001.

DESCHAMPS, P. et al. The saga of copper(II)-L-histidine. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 249, n. 9-10, p. 895-909, 2005.

JANEGITZ,B.C.; LOURENÇÃO, B.C.; LUPETTI, K.O.; FATIBELLO-FILHO, O. Desenvolvimento de um método empregando quitosana para remoção de íons metálicos de águas residuárias. **Quimica Nova**, v. 30, n. 4, p.879-884, 2007.

LUCENA,G.L.; SILVA,A.G.; HONÓRIO,L.M.C.; SANTOS,V.D. Avaliação da Capacidade de Adsorção da Quitosana Quaternizada na Remoção de Íons Cu^{2+} e Cr^{3+}. **Revista Virtual de Química**, v.7, n.6, p. 2166-2179, 2015.

KZLOWSKI, H.; JANICKA-KLOS, A.; BRASUN, J.; GAGGELLI, E.; VALENSIN, D.; VALENSIN, G.; COORDIN. Cooper, iron and zinc ions homeostasis and their role in neurodegenerative desorders (metal uptake, tranport, distribution and regulation). **Chemistry**, v. 259, 2009.

LAUS,R. LARANJEIRA, M. C. M.; MARTINS, A.O.; FÁVERE, V. T.; PEDROSA, R. C.; BENASSI,J.C.; GEREMIAS,R. Microesferas de quitosana reticuladas com tripolifosfato utilizadas para remoção da acidez, ferro(iii) e manganês(ii) de águas contaminadas pela mineração de carvão. **Quimica Nova**, v. 29, n. 1, p.34-39, 2006

MAHL, C.R.A.; BEPPU, M.M. Atuação da quitosana como adsorvente de íons cobre na presença de β-amilóide ou histidina. In: **X Encontro brasileiro sobre Adsorção**. Guarujá, SP. Abril de 2014.

ESTUDO DA LIBERAÇÃO DO CIPROFLONAX EM HÍBRIDOS DE Fe_3O_4@SiO_2 e $CoFe_2O_4$@SiO_2

P. M. A. G. Araújo[1]; I. A. Santos[2]; S. B. F. Santos[3]; A. S. Lima[4]; L. S. Conrado[5]; A. C. F. M. Costa[6]

1,6-Departamento de Engenharia de Materiais – Universidade Federal de Campina Grande
Avenida Aprígio Veloso, 882– CEP: 58109-970 – Campina Grande- PB – Brasil
Telefone: (83)9188-8962/8399186948 – Fax: +8321011178 – Email: pascally.guerra@gmail.com
4- Universidade Tiradentes-Campus II-Avenida Murilo Dantas, 300 – CEP: 49032-490 – Aracaju- SE – Brasil.Telefone: (79) 2182-190 – Fax: (79) 2182-190
2,3,5- Departamento de Engenharia Química – Universidade Federal de Campina Grande
Avenida Aprígio Veloso, 882– CEP: 58109-970 – Campina Grande- PB – Brasil
Telefone: (83) 9618-1862 – Fax: +8321011178 – Email: libiaconrado@yahoo.br

RESUMO: Este trabalho visa avaliar a liberação do fármaco ciproflonax em solução isotônica adsorvido em nanopartículas magnéticas híbridas de magnetita e de ferrita de cobalto. Para tanto, as nanopartículas magnéticas foram sintetizadas por reação de combustão e revestidas com TEOS e APTS precursores da sílica (SiO_2) de acordo com a metodologia de Stöber após modificações. Após a obtenção dos híbridos foi adicionado 10% do fármaco ciproflonax e agitado por meio da mistura física em uma placa de agitação magnética, posteriormente os híbridos foram caracterizados por DRX, FTIR e submetidos a testes de liberação de fármaco, em um sistema descontínuo, o qual permitiu avaliar o perfil de liberação. Por meio dos resultados de DRX, observou-se a presença da fase principal da magnetita e como segunda fase a hematita para o sistema Fe_3O_4@SiO_2 e ferrita de cobalto como fase principal e hematita como segunda fase para o sistema $CoFe_2O_4$@SiO_2. Pelo espectro de FTIR observou-se para ambos os sistemas a presença das bandas características das nanopartículas magnéticas, da sílica e do fármaco. Quando comparados os dois sistemas de liberação nas nanopartículas magnéticas observou-se que a liberação do fármaco ciproflonax no híbrido $CoFe_2O_4$@SiO_2 ocorreu de forma mais rápida que para o Fe_3O_4@SiO_2 que apresentou maior absorção do fármaco e uma liberação mais controlada, sendo este mais promissor como carreador de fármaco no tratamento de doenças.

PALAVRAS-CHAVE: nanopartículas magnéticas; ciproflonax; carreador de fármaco.

ABSTRACT: This study aims to evaluate the release of ciprofloxacin drug in isotonic solution adsorbed on hybrid magnetic nanoparticles of magnetite and cobalt ferrite. To do so, the magnetic nanoparticles were synthesized by combustion and coated with TEOS and APTS precursors of silica (SiO_2) according to the Stöber method after modifications. After the hybrids was added 10% ciproflonax drug and agitated by physical mixing on a magnetic stir plate, then the hybrids were characterized by XRD, FTIR and subjected to drug release testing. in a batch system, which allowed us to assess the release profile. Through the XRD results, it was observed the presence of the main phase magnetite and the second phase and hematite Fe_3O_4 @ SiO_2 for the system and cobalt ferrite as a main phase and second phase of hematite as to $CoFe_2O_4$@SiO_2 system. For the FTIR spectrum observed for both systems the presence of characteristic bands of magnetic nanoparticles of silica and the drug. Relating to the two delivery systems of the magnetic nanoparticles was observed that the drug release in ciproflonax $CoFe_2O_4$@SiO_2 hybrid occurred in a faster way than for Fe_3O_4@SiO_2 system that showed increased absorption of the drug and a more controlled delivery. Thus, Fe_3O_4@SiO_2 the system is most promising as a drug

carrier in the treatment of diseases. Relating the two delivery systems of the magnetic nanoparticles it was observed that the release of ciproflonax drug in $CoFe_2O_4@SiO_2$ hybrid occurred in a faster way than for $Fe_3O_4@SiO_2$ system systems showed higher drug absorption and a more controlled delivery systems and most promising as a drug carrier in the treatment of diseases.
KEYWORDS: magnetic nanoparticles; ciproflox; drug delivery

1. INTRODUÇÃO

As partículas de óxidos de ferro com comportamento superparamagnético têm se mostrado adequadas para aplicações in vivo, pois são biocompatíveis, sendo que o ferro em excesso é eliminado do organismo de forma eficiente, não causando estresse oxidativo nem alterações importantes nos níveis de enzimas hepáticas em ratos (Kunzmann et al., 2011). Neste contexto, a utilização das nanopartículas magnéticas (NPM's) em liberação controlada de fármaco se torna adequada para tal aplicação devido a estas determinadas características. Entretanto, estes materiais apresentam como desvantagem a sua hidrofobicidade, e a falta de grupos funcionais para conexão direta com biomoléculas (Gnach e Bednarkiewicz, 2012). Além do que, as NPM's usadas como carreadores de fármacos devem apresentar suas superfícies adequadamente revestidas para diminuir a toxidade e evitar o reconhecimento destas pelo sistema mononucleares fagocitárias (Liu et al., 2011).

Diante disso, existe uma necessidade de modificar adequadamente a superfície destas NPM's com amino silanos, para que as NPM's possam apresentar melhores propriedades de adesão e dispersão estável sob condições fisiológicas (Kango et al., 2013), gerando assim, novos materiais híbridos que possam ser aplicadas na biomedicina.

O ciproflonax (ciprofloxacina) tem despertado interesse na liberação controlada de fármaco por ser um antibiótico pertencente ao grupo das quinolonas, que tem como princípio ativo o cloridrato de ciprofloxacino (ácido 3-quinolino-1-ciclopropil-6-flúor-1,4-dihidro-4-oxo-7-(1 piperazinil) carboxílico). Este age através do bloqueio da DNA girase, enzima essencial à sobrevivência bacteriana. É um antibiótico altamente eficaz visto que apresenta efeito bactericida contra amplo espectro de bactérias gram-positivas e gram-negativas. Apresenta também uma boa tolerabilidade, com baixa incidência de efeitos colaterais. (Huneault et al., 2004)

Assim, este trabalho reporta o estudo do acompanhamento cinético da liberação do fármaco ciproflonax, em solução isotônica adsorvido em nanopartículas magnéticas híbridas de magnetita ($Fe_3O_4@SiO_2$) e de ferrita de cobalto ($CoFe_2O_4@SiO_2$).

2. METODOLOGIA

As nanopartículas magnéticas utilizadas neste trabalho como adsorvente para a liberação controlada do fármaco ciproflonax, Fe_3O_4 e $CoFe_2O_4$, foram obtidas por reação de combustão e revestidas com tetraetil orto silicato e 3-aminopropiltrimetoxisilano, ambos precursores da SiO_2 de acordo com a metodologia proposta por Stöber et al (1968) com modificações. Ambos os híbridos foram conjugados como o fármaco Ciproflonax de acordo com a metodologia proposta por Sadighian *et al.*, (2014) quando obtiveram um carreador de fármaco formado por NPM's de $Fe_3O_4@SiO_2$-Doxorrubicina para tratamento do câncer.

As NPM's híbridas de magnetita e ferrita de cobalto após conjugadas com o fármaco foram chamadas de FY e CY, respectivamente. A massa do fármaco que foi incorporada corresponde a 10% da massa das NPM's híbridas.

2.1 CARACTERIZAÇÃO

2.1.1 Difração de Raios X – DRX

A determinação das fases presentes foram determinados a partir dos dados de difração utilizando um difratômetro de raios-X da BRUKER (modelo D2 Phaser, radiação Cu K).

2.1.2 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier - FTIR

Os espectros foram obtidos na região do infravermelho médio obtidos num espectrofotômetro por tranformada de Fourier (FTIR), modelo 660-IR da marca VARIAN, usando o método de transmissão com porta amostra da Pike e KBr como agente dispersante.

2.2 SISTEMA DESCONTÍNUO *IN VITRO* PARA LIBERAÇÃO DO FÁRMACO

Foi construída uma curva de calibração e a correlação na faixa linear da lei de Lambert-Beer, Absorbância vs Concentração, foi a utilizada para quantificar a concentração do fármaco nos experimentos de liberação.

Para a cinética de liberação do fármaco Ciproflonax (adsorbato) foi montado um sistema descontínuo, Figura 1 onde um becker de 1L foi agitado mecanicamente sob uma agitação de 300-360 rpm.

Ao becker foram adicionados 100 mL de solução isotônica com 0,2g do compósito (adsorventes). Coletas sucessivas no tempo de 5 até 110 minutos foram realizadas para as amostras. Conforme os valores referentes a quantidade mássica de fármaco especificada na Tabela 01 foi calculado a quantidade máxima de fármaco que deverá ser liberada. Para o volume de 100 mL de solução isotônica e 0,2 g de compósito, deverá ser liberado uma massa de 0,0182 g de fármaco.

Foram construídas curvas cinéticas da massa com o tempo para avaliar a liberação do fármaco.

As nanopartículas magnéticas atendem à lei de Coulomb e podem ser manipuladas por um gradiente de campo magnético externo, desta forma, suas propriedades magnéticas permitem o controle da sua posição em um determinado meio através do posicionamento de um campo magnético externo, desta forma, com o auxílio de um imã foi possível realizar a separação das partículas sólidas da solução do fármaco, como ilustrado na Figura 2, nos diferentes tempos de coleta.

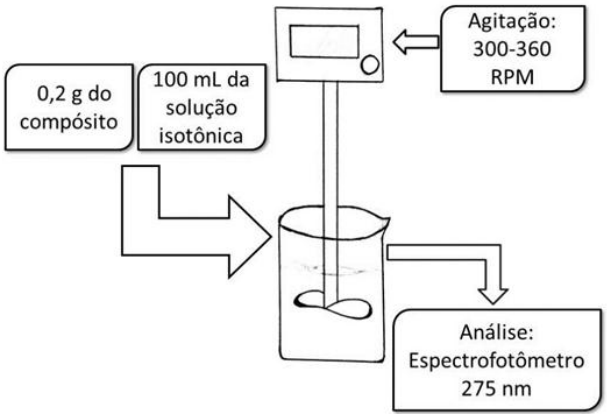


Figura 1. Sistema descontínuo para estudo da liberação controlada do fármaco Ciproflonax in vitro

Figura 2. Separação do compósito com o fluido que contém o fármaco liberado

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nas Figuras 3 e 4 encontram-se ilustrados os difratogramas de raios X das NPM's de $CoFe_2O_4$ (Co) e Fe_3O_4 (Fe), revestidas com o TEOS (CoT e FeT) e com o TEOS e APTS (CoS e FeS) e conjugadas com o fármaco CY e FY.

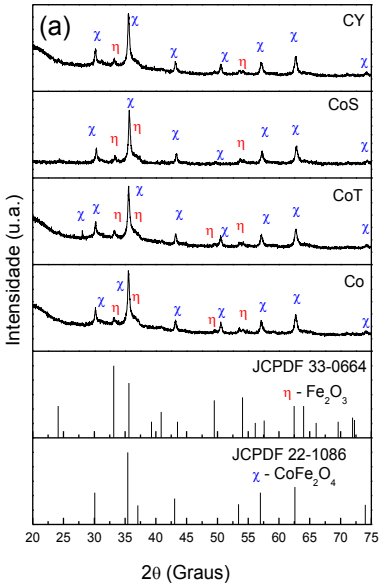


Figura 3. DRX padrão da $CoFe_2O_4$, e DRX das amostras Co, CoT, CoS e CY

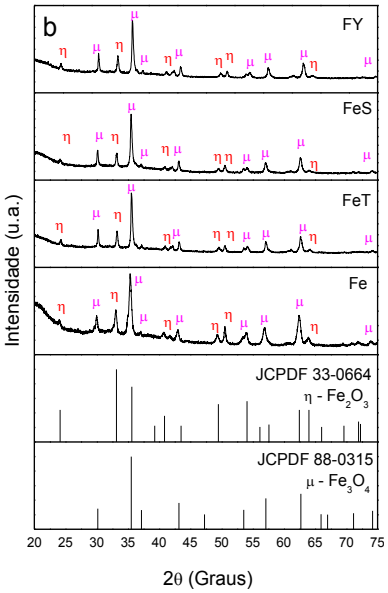


Figura 4. DRX padrão da Fe_3O_4 e da Fe_2O_3, e DRX das amostras Fe, FeT, FeS e FY

Mediante os difratogramas de raios X das NPM's de $CoFe_2O_4$ (Co), revestidas com o TEOS (CoT), com o TEOS e APTS (CoS) e com o TEOS e APTS conjugada ao fármaco ciproflonax (CoY), Figura 3, observa-se a formação da fase da ferrita $CoFe_2O_4$ e traços de Fe_2O_3 (hematita) identificados mediante as fichas cristalográficas JCPDF 22-1086 e JCPDF 33-0664, respectivamente. Pode-se observar para todos os difratogramas a presença de picos com alta intensidade e elevada largura basal para todas as reflexões, demonstrando a cristalinidade das amostras e sua característica nanoestrutural. Verifica-se também que a presença do TEOS ou mesmo do TEOS associado ao APTS como fonte e de SiO_2 usado para revestir as NPM's não interferiu na sua estrutura.

Mediante análise da Figura 4 para as NPM's de Fe_3O_4 sintetizadas (Fe), revestidas com o TEOS (FeT) e com o TEOS e APTS (FeS) e com o TEOS e APTS conjugada ao fármaco ciproflonax (FY) observa-se a formação da fase principal referente a Fe_3O_4 (μ) identificada mediante a ficha JCPDF 88-0315 e picos de traços da segunda fase referente a hematita Fe_2O_3 (η) identificada pela ficha padrão JCPDF 33-0664. Pode-se observar para todos os difratogramas a presença de picos com alta intensidade e elevada largura basal para todas as reflexões, demonstrando a cristalinidade das amostras e sua característica nanoestrutural. Verifica-se também que a presença do TEOS ou mesmo do TEOS associado ao APTS como fonte de SiO_2 usado para revestir as NPM's não interferiu na sua estrutura. Observou-se ainda que, a adição do fármaco ciproflonax não alterou a estrutura das NPM's revestidas com TEOS e APTS, ou seja, dos sistemas (Fe_3O_4@SiO_2 e $CoFe_2O_4$@SiO_2).

Na Figura 5 encontram-se os espectros vibracionais na região do infravermelho, na faixa de 4000 – 400 cm^{-1}, das NPM's de $CoFe_2O_4$ (Co) e Fe_3O_4 (Fe), revestidas com o TEOS (CoT e FeT) e com o TEOS e APTS (CoS e FeS) e dos sistemas híbridos conjugados com o fármaco ciproflonax (CY e FY). De acordo com a Figura 5, verifica-se para as NPM's de $CoFe_2O_4$ (Co) duas bandas fracas de absorção atribuídos ao estiramento do grupo O-H, devido à água livre e/ou absorvida por volta de 1630 e 3660 cm^{-1}.

As bandas de O-H em torno de 1630 cm^{-1} referente às amostras (CoT e CoS) também é atribuída ao grupo Si-OH, pois o grupo O-H livre se liga ao silício do TEOS e APTS. Outra banda fraca de absorção pode ser observada em volta de 1370 cm^{-1} atribuída à vibração da ligação N-O

decorrente do nitrato usado para obtenção das NPM's, grupo este presente no produto da reação de combustão. As bandas em torno de 2913 e 2841 cm^{-1} observados no espectro para a amostra (CY) são atribuídas ao estiramento simétrico do grupo CH_3 e CH_2 características do fármaco.

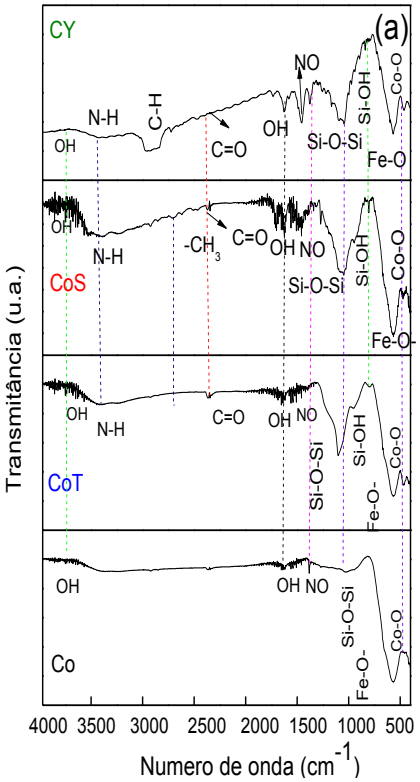
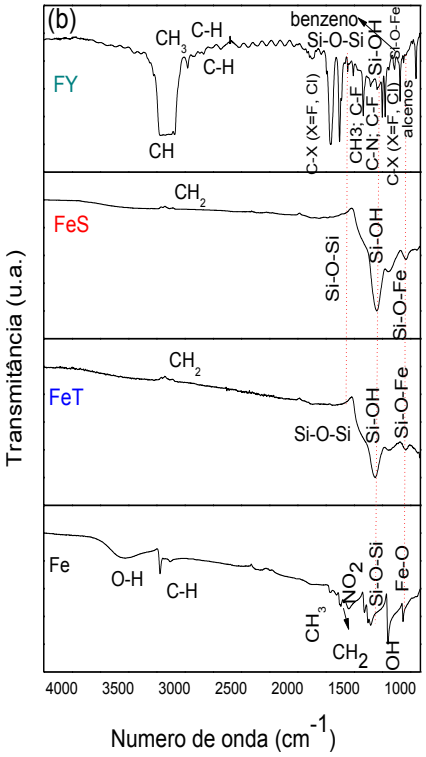


Figura 5. FTIR: (a) amostras Co, CoT, CoS e CY e (b) amostras Fe, FeT, FeS e FY.

Para as amostras revestidas com TEOS e APTS (FeT e FeS) pode-se observar que além das bandas visualizadas para as NPM's como sintetizadas (Fe) Figura 5b, observou-se a presença de grupos que comprovam a presença da Fe_3O_4 e de grupos reativos tais como: Si-OH, CH_2 e O-SI-O em torno de 1085 e 1300 cm^{-1} capazes de promover a conjugação entre as NPM's ao fármaco e a biomoléculas. No espectro da amostra FY, formada pelo híbrido Fe_3O_4@SiO_2 conjugado ao fármaco observou-se a presença das bandas que comprovam o revestimento das NPM's de Fe_3O_4 pela presença dos grupos Si-OH, CH_2 e O-SI-O, a presença de bandas concernentes ao fármaco ciproflonax tais como: estiramento assimétrico e simétrico de grupos CH em torno de 2900- 1800 cm^{-1}, alongamento de grupos C-X (X=F, Cl) em torno de 1419-1398-1398-1385 cm^{-1} e 986-962-944 cm^{-1}, alongamento e flexão de grupos CH_3 e C-F em torno de 130-1200 cm^{-1}, alongamento dos grupos C-N e C-F em torno de 1100 cm^{-1}.



A Tabela 1, expressa os valores da quantidade de fármaco em gramas dessorvidos nos diferentes tempos de coleta das amostras CY e FY.

Tabela 1. Dados da quantidade de fármaco dessorvido nos diferentes tempos de coleta das amostras CY e FY.

Tempo (min)	FY (g)	CY (g)
0	0	0
5	0,0073	0,0141
10	00083	0,0135
30	0,0109	0,0147

50	0,0144	0,0127
70	0,0133	0,0147
90	0,0136	0,0142
110	0,0143	0,0138

Na Figura 6, encontram-se os dados que correspondem ao perfil cinético da liberação do fármaco ciproflonax das amostras CY e FY.

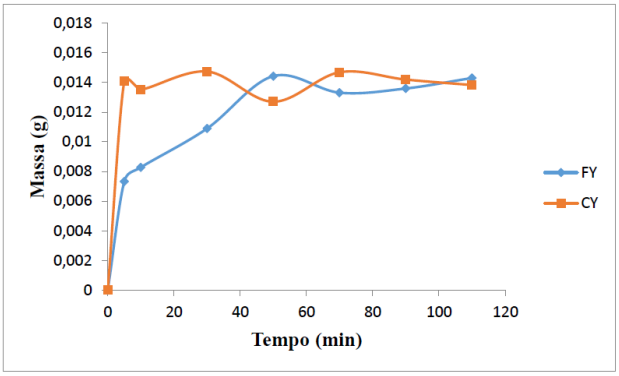


Figura 6. Perfil cinético da liberação do fármaco ciproflonax nas amostras CY e FY.

Pode-se observar por meio do perfil cinético do sistema CY que o processo de liberação do fármaco se deu de forma rápida, ou seja, a velocidade inicial obtida pela inclinação da reta quando o tempo tende à zero é elevado. Já o sistema FY apresentou uma velocidade de dessorção mais lenta quando comparada a amostra CY, ou seja, no tempo de 5 minutos a quantidade de fármaco dessorvido para CY foi de 0,0073g enquanto que para o FY foi de 0,0141g, de um total de 0,0182g. Assim, pode-se concluir que o sistema formado pelas NPM's de cobalto revestidas com a sílica e conjugada ao fármaco gerou uma liberação mais rápida do fármaco quando comparado ao sistema híbrido das NPM's de magnetita revestidas com a sílica e conjugadas com o mesmo fármaco ciproflonax.

4. DISPOSIÇÕES GERAIS

a. Mediante os difratogramas de raios X das NPM's de $CoFe_2O_4$ (Co) e $Fe3O_4$, pode-se comprovar que o resvestimento com o TEOS eTEOS e APTS não alterou a característica estrutural;

b. Pelos espectros de FTIR foi confirmado o revestimento das nanopartículas magnéticas (NPM's);

c. O uso do sistema descontínuo em sistema in vitro foi importante para avaliar o comportamento da liberaçãodo fármaco ciproflonax;

d. Os trabalhos serão avaliados por um Comitê Cientifico designado para esta finalidade, segundo critérios próprios e inquestionáveis;

e. O híbrido formado pelas NPM's de cobalto apresenta maior velocidade de liberação quando comparado ao sistema constituído pelas NPM's de magnetita, ambos conjugados ao mesmo fármaco ciproflonax isso deve ter ocorrido devido a maior conjugação do fármaco ao híbrido $Fe3O_4@SiO_2$, fato este observado pelas bandas do espectro de FTIR, Figura 5b.

4. REFERÊNCIAS

CORCHERO, J. L.; VILLAVERDE, A. Biotechnol., v. 27, p.468-476,2009.

GNACH, A.; BEDNARKIEWICZ, A. Nano Today, v. 7, p 532-563, 2012.

HUNEAULT, L. M.; LUSSIER, B.; DUBREUIL, P.; CHOUINARD, L.; DÉSÉVAUX, C. Journal of Orthopaedic Research, 22, 1351-1357.

KANGO, S.; KALIA, S.; CELLI, A.; NJUGUNAD, J.; HABIBI, Y.; KUMAR. RAJESH. Progress in Polymer Science, v.38, p. 1232– 126, 2013.

KUNZMANN, A.; ANDERSSON, B. THURNHERR, T. Biochim Biophyns Acta, v.3, p. 361-373, 2011.

LIU, G.; WANG, Z.Y.; LU, J.; XIA, C.C.; GAO, F. B.; GONG, Q.Y.; SONG, B.; ZHAO, X.N.;

SADIGHIAN, S.; ROSTAMIZADEH. K.; HOSSEINI-MONFARED. H.; HAMIDI. M. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces. v.117, p.406–413, 2014.

SHUAI, X.T. Chen, X.Y.; Ai, H.; Gu, Z.W. Biomaterials, v.32 p. 528–537, 2011.

STÖBER, W.; FINK, A.; BOHN, E. Controlled growth of monodisperse silica. spheres in the micron size range. J. .Colloid aInterface Sci., v.26, p.62-69,1968.

REMOÇÃO DE COR E TURBIDEZ COM ARGILA ORGANOFÍLICA DE VINHAÇA PRÉ-TRATADA

R. P. Nippes[1]; N. R. C. Fernandes[1]; F. H. Silva[1]; L. D. Cremon[1]; S. K. F. Stofela[2]; M. G. A. Vieira[2]; M. L. Gimenes[1]

1 – Departamento de Engenharia Química – Universidade Estadual de Maringá
Avenida Colombo, 5790 – CEP: 87020-900 – Maringá – PR – Brasil
Telefone: (44) 3011-4040 – Fax: (44) 3261-4780 – E-mail: ramiro_picoli@yahoo.com.br
2 – Departamento de Engenharia Química – Universidade Estadual de Campinas
Cidade Universitária Zeferino Vaz – Distrito de Barão Geraldo – CEP: 13083-970 - Campinas – SP
Telefone: (19) 3521-7000

RESUMO: A disposição final da vinhaça ao longo dos anos tem sido feita com a fertirrigação de lavouras da cana-de-açúcar. Essa prática, porém, pode acarretar em alguns problemas ao solo, como alteração do pH, lixiviação e erosão. Com isso, este trabalho focaliza no tratamento da vinhaça visando diminuir o impacto deste efluente. Após tratamentos primários de coagulação, objetiva-se avaliar a capacidade da argila organofílica para remoção de cor e turbidez da vinhaça. Para isso, foram realizados testes de adsorção em batelada, utilizando vinhaça previamente tratada com o coagulante tanfloc. Os testes de adsorção foram realizados à temperatura constante, variando a massa de argila durante 72 h. A argila organofílica apresentou percentuais de redução de cor e turbidez satisfatórias, demonstrando assim ser uma boa alternativa para o tratamento deste resíduo.

PALAVRAS-CHAVE: vinhaça; argila organofílica; clarificação da vinhaça.

ABSTRACT: The final disposition of vinasse along the years has been made with the sugarcane crops fertigation. This practice, however, may result in some soil problems, like pH change, leaching and erosion. Thus, this work focuses on vinasse treatment aiming to reduce this effluent impact. After primary coagulation treatments, it is objectified to evaluate the organophilic clay capacity for removal of color and turbidity of vinasse. For this, it was performed batch adsorption tests, using vinasse previously treated with the coagulant Tanfloc. The adsorption tests were carried out at constant temperature, varying the clay mass for 72 h. The organophilic clay showed satisfactory removal percentage of color and turbidity, showing this way to be a good alternative for this residue treatment.

KEYWORDS: vinasse; organic affinity clay; vinasse clarification.

1. INTRODUÇÃO.

Proveniente da destilação alcoólica, a vinhaça é o principal resíduo das usinas de álcool e açúcar. Atualmente, a disposição mais utilizada para a vinhaça é a sua aplicação na fertirrigação dos canaviais. Neste caso a vinhaça é despejada *in natura* no solo com o objetivo de irrigar e fertilizar a lavoura. Porém, esta prática ainda não foi adequadamente avaliada. A vinhaça possui alto valor fertilizante e elevado poder poluente, que chega a ser cem vezes maior que o do esgoto doméstico, essa característica decorre da sua riqueza em matéria orgânica, baixo pH, elevado potencial corrosivo e altos

índices de demanda bioquímica de oxigênio (DBO), além de elevada temperatura na saída dos destiladores Freire e Cortez (2008).

Quando disposta em excesso no solo, a vinhaça pode causar alteração na qualidade das águas subterrâneas, tais como salinização, lixiviação de metais presentes no solo, desequilíbrio de nutrientes e redução da alcalinidade do solo prejudicando a germinação das sementes e a plantação, Navarro *et al* (2000).

Diante deste parâmetro muitas técnicas estão em estudo de modo a amenizar esses problemas e viabilizar o tratamento para a vinhaça, como os processos de fotocatálise (Santana, 2008), tratamento biológico (Carrocci, 2009), e os processos de adsorção utilizando carvão ativado (Seixas 2014). Nesse contexto, surge a perspectiva atual da adsorção utilizando argila organofílica. Elas são argilas que contém moléculas orgânicas intercaladas entre as camadas estruturais, como o surfactante catiônico brometo de cetiltrimetilamônio. Possuem uma grande afinidade por compostos orgânicos devido ao seu caráter hidrofóbico e podem ser preparadas facilmente. Apresentam baixo custo por ser um material que se encontra em abundância (Alves *et al*., 2012).

Uma das principais aplicações das argilas organofílicas é na adsorção e retenção de efluentes contendo moléculas orgânicas, como os compostos da gasolina, óleo diesel, petróleo e indústria têxtil. Assim, o objetivo deste trabalho é a remoção de cor e turbidez da vinhaça tratada com coagulação utilizando argila organofílica.

2. MATERIAIS E MÉTODOS.

2.1.Caracterização da Argila

A argila utilizada neste trabalho é a Argila Organofílica comercial Spectrogel, tipo C, da empresa SpectroChem, Joinville-SC, Brasil. Para caracterização da argila comercial as análises realizadas foram difração de raios X (DRX), análise de área específica e distribuição de tamanho de poros, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e energia dispersiva de raios X (EDS) e medida do ponto de carga zero (pH_{ZPC}), porosimetria de He.

As análises foram realizadas no Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração (LRAC) na FEQ/UNICAMP. As condições e os equipamentos utilizados nesta caracterização estão sumarizados na Tabela 1.

Tabela 1. Técnicas utilizadas na caracterização com seus respectivos equipamentos e parâmetros de funcionamento

Técnica	Equipamento (Marca/Modelo)	Parâmetros
Fissiosorção de N_2	Gemini III 2375 Surface Area Analyser, Micromeritics.	Metódo de BET, Gás N_2 a 77 K.
Difração de raios X (DRX)	Philips Analytical X Ray, modelo X'Pert-MPD.	Radiação Cu λ=1,54 Å, 40 kV, 40 pA, passo de 0,02°, velocidade 0,02°.s^{-1}.
Microscopia eletrônica de varredura e Energia dispersiva de raios X (MEV/EDS)	LEO Electron Microscopy/Oxford, modelo do MEV LEO 440 e modelo do EDS 6070	20 kV, 200 pA para obtenção das micrografias 20 kV e 600 pA para obtenção dos espectros de raio X e recobrimen-to metálico de ouro.

2.2. Clarificação por Coagulação/Floculação

Inicialmente a vinhaça passou por um processo de coagulação utilizando o tanfloc SG da empresa Tanac. Uma solução do coagulante foi preparada na proporção de 115 g/L de água e adicionada a 5 L de vinhaça, em um misturador com controle rotacional. A mistura foi agitada a 100 rpm por 1 min, de modo a se obter completa dispersão do coagulante na amostra. Posteriormente a amostra permaneceu a 40 rpm por 30 min para promover a formação dos flocos. A suspensão permaneceu em repouso, em uma proveta, até a máxima compactação do lodo e o sobrenadante foi separado com o auxílio de uma pipeta (Seixas 2014).

2.3. Clarificação por Adsorção

Os testes de clarificação da vinhaça previamente tratada por coagulação/floculação foram conduzidos em erlenmeyers de 125 mL fechados com filme plástico, com agitação lenta em banho termostático. 20 mL de vinhaça foram transferidos para os erlenmeyers contendo adsorvente. Os experimentos foram realizados variando-se a massa da argila (0,25; 0,50; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0 g). As temperaturas foram variadas em 30, 40 e 50°C, com duração de 72 h.

Ao final do tempo de contato o material adsorvente foi separado por filtração, em papel quantitativo com poros de 25 µm. A avaliação da eficiência de clarificação da vinhaça foi realizada por meio da análise dos seguintes parâmetros: cor e turbidez. Foi verificada a capacidade de remoção destes parâmetros a partir das medidas da vinhaça *in natura*, comparadas às medidas tomadas após os processos de tratamento.

A cor e a turbidez das amostras foram determinadas de acordo com os procedimentos especificados pelo Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (APHA, 1995). As análises foram realizadas em espectrofotômetro Hach DR/2010, com os seguintes comprimentos de onda: Cor em 455 nm e turbidez em 860 nm. Os resultados das leituras de cor e turbidez foram expressos em mg PtCo L^{-1} e FTU (Unidade Nefelométrica de Turbidez), respectivamente. Antes das leituras, as amostras foram diluídas em água destilada na razão de 1:100. A diluição prévia é necessária para que a faixa de leitura do equipamento não seja extrapolada.

2.4. Isotermas de Adsorção

A partir dos resultados dos testes de adsorção, para a vinhaça, foram preparadas as isotermas de adsorção de acordo com a leitura de cor. Os dados foram ajustados de acordo com as isotermas de Langmuir (Equação 01) e Freundlich (Equação 02):

$$q_e = \frac{q_m \cdot b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e} \qquad (01)$$

Em que: q_e é a quantidade adsorvida na concentração de equilíbrio, qm é a quantidade máxima adsorvida, b é uma constante de equilíbrio e C_e é a concentração de adsorvato no fluido (Ruthven, 1984). Neste estudo C_e é dado pelo parâmetro de remoção de cor.

$$q_e = K \cdot C_e^{1/n} \qquad (02)$$

Onde: q_e é a quantidade adsorvida na fase sólida; C_e a concentração na fase líquida no equilíbrio, sendo k e n os parâmetros empíricos de Freundlich.

A partir das constantes foi calculado o valor de ΔH a partir da Equação de Van't Hoff (Equação 03):

$$\ln b = \ln b_0 - \frac{\Delta H}{R} \cdot \frac{1}{T} \qquad (03)$$

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1. Caracterização da argila

3.1.1. Área superficial e características dos poros

O valor da área superficial e volume de poros pelo método BET da argila organofílica estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2. Área Superficial e volume de poros.

Área Superficial ($m^2.g^{-1}$)	R^2	V_{mi} ($cm^3.g^{-1}$)	V_{mes} ($cm^3.g^{-1}$)
3	0,8556	0,284	2,298

A isoterma de adsorção-dessorção da amostra de argila organofílica apresentada na Figura 1 pode ser classificada por Brunauer, Emmet e Teller (1938) como isoterma de adsorção do tipo II, característico de multicamadas, a qual ocorre em sólidos não porosos ou macroporosos (Wang *et al.*, 2004).

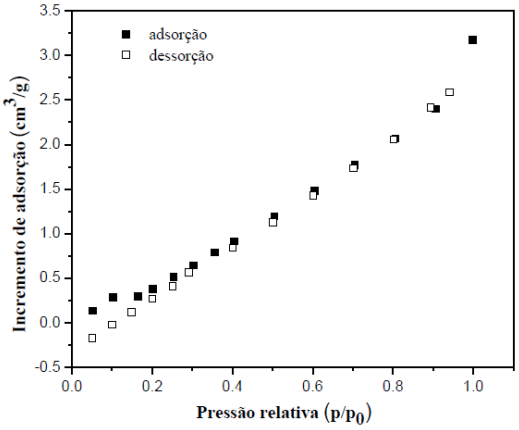


Figura 1. Distribuição do diâmetro de poros para argila organofílica comercial

Os valores de porosidade e densidade aparente e real da partícula são apresentados na Tabela 3:

Tabela 3. Densidade aparente, densidade real e porosidade da partícula.

ρ_{ap} ($g.cm^{-3}$)	ρ_{real} ($g.cm^{-3}$)	ε_p (%)
1,0474	1,6516	36,58

3.1.2 Morfologia

A Figura 2 ilustra as micrografias eletrônicas de varredura para argila comercial. Pode-se observar que as partículas não são homogêneas, pois apresentam grãos de diversos tamanhos. Apresentam espaçamentos, ou seja, uma estrutura mais aberta e possuem ondulações que indicam o empilhamento das camadas. A partir das micrografias não foi possível identificar a presença de poros.

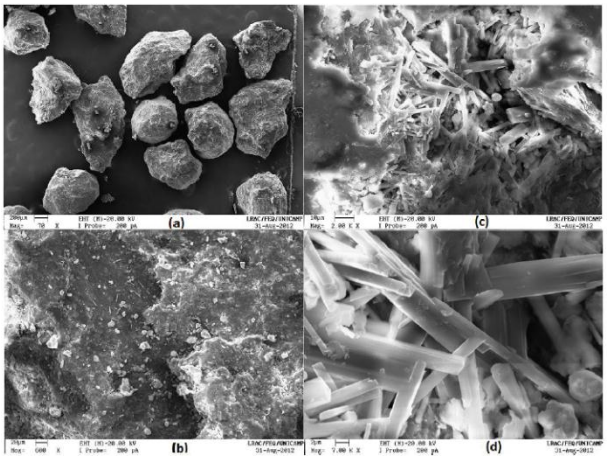


Figura 2. Micrografias eletrônicas de varreduras para argila comercial com aumento: (a) 70x; (b) 600x; (c) 2000x e (d) 7000x.

3.1.3. Difração de raios X

Os difratogramas da argila comercial e das argilas contaminadas encontram-se na Figura 3. Observa-se que a argila não se caracteriza por uma estrutura altamente cristalina, o que é típico de argilominerais.

O pico referente ao plano 001 para argila comercial está localizado em = 4,51°, o que fornece uma distância basal de 21,74 Å.

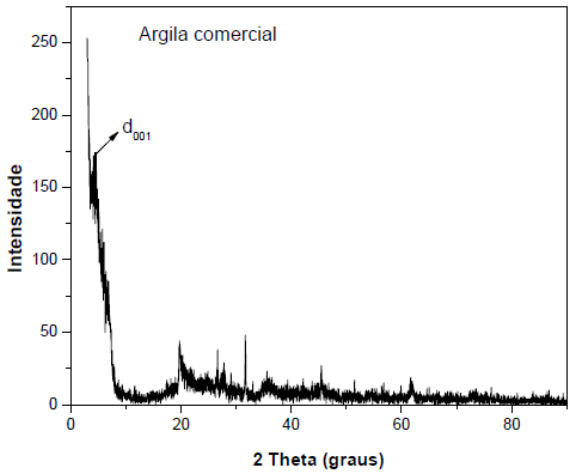


Figura 3. DRX da argila organofílica comercial

3.1.4. Ponto de carga zero

A partir da Figura 4.40 foi determinado o ponto de carga zero da superfície de argila. Este é indicado pelo valor de intersecção das curvas de 1 N e 2 N que primeiro interceptar o eixo x.

Analisando a Figura 4 observa-se que o pH_{ZPC} está entre 7 e 7,5. Nessa região a superfície da argila encontra-se neutra. Em pH menor que 7, ela será positiva e para valores maior que 7,5, negativa.

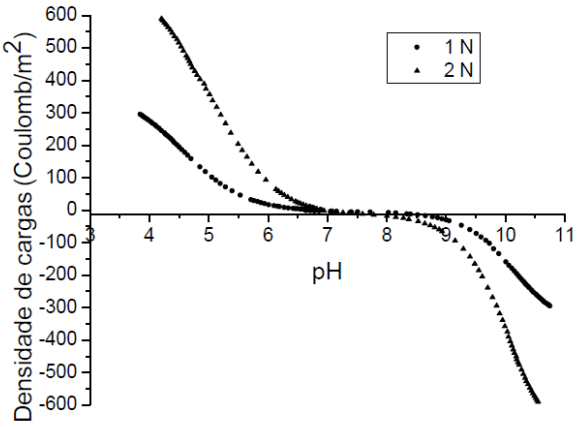


Figura 4. Ponto de carga zero para argila organofílica comercial.

3.2. Tratamento combinado de coagulação/floculação seguido de adsorção

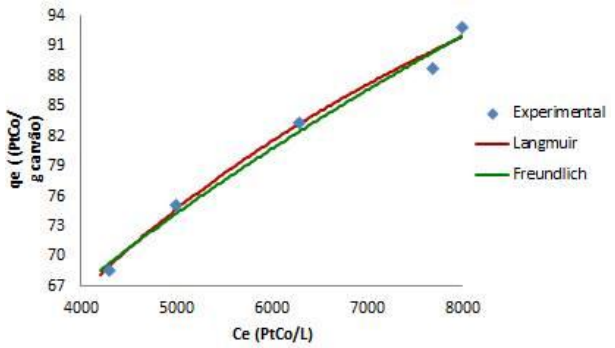
Devido a grande quantidade de sólidos suspensos, presente na vinhaça, que dificultam o processo de adsorção, foi necessária a realização do processo de coagulação/floculação. Os valores de cor e turbidez da vinhaça in natura e após o processo de coagulação/floculação são apresentados na tabela 4.

Tabela 4. Valores de Cor e Turbidez Antes e Depois do Tratamento de Coagulação/Floculação

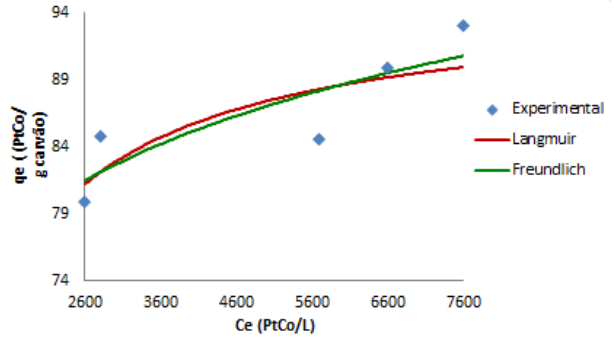
Efluente	Cor (mg PtCo L^{-1})	Turbidez (FTU)
Vinhaça in natura	40 600	10 756
Vinhaça tratada	14 592	2 468

O processo mostrou-se capaz de remover aproximadamente 64% da cor e 77% da turbidez. Esses resultados são considerados satisfatórios quando comparados ao trabalho de Seixas (2014) que obteve remoção de 89% da cor e 68,29% da turbidez utilizando a mesma concentração de tanfloc para 1L de vinhaça. As variações decorrem do fato de diferentes amostras apresentarem características distintas.

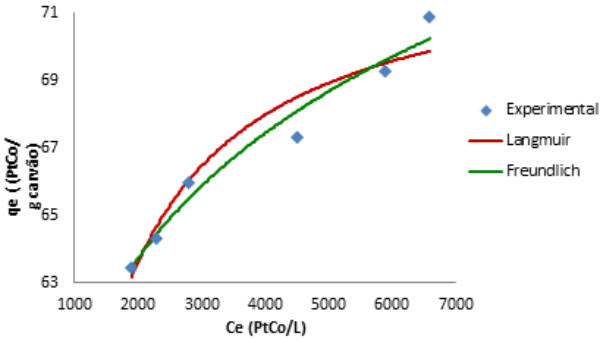
A seguir são apresentados os dados de remoção de cor e o ajuste das isotermas de Langmuir e Freundlich para as temperaturas de 30, 40 e 50°C (Figuras 5a, 5b e 5c, respectivamente):



(a)



(b)



(c)

Figura 5. Quantidade de cor adsorvida em função da concentração residual de cor a 30°C (a); 40°C (b); 50°C (c).

Na tabela 5, são apresentados os valores obtidos para as constantes dos ajustes de Langmuir e Freundlich com base nas equações (01) e (02):

Tabela 5. Valores das constantes de Langmuir e Freundlich para cada temperatura

Temp (°C)	Langmuir			Freundlich		
	q_m (mg. g^{-1})	b (L. mg^{-1})	R^2	K	n	R^2
30	149,26	0,0002	0,9925	1,5370	2,1963	0,9878
40	95,238	0,0022	0,6901	36,949	9,9403	0,7277
50	72,993	0,0033	0,9413	34,300	12,270	0,969

Os dados se ajustaram de forma satisfatória aos modelos utilizados, com exceção da temperatura de 40°C, que mesmo com a repetição do ensaio mostrou o mesmo comportamento. Por outro lado, isso é positivo, pois evidencia a reprodutibilidade do experimento.

A partir dos valores da constante b, obtidos com as isotermas de adsorção para cada uma das temperaturas, e da equação (03), foi possível plotar um novo gráfico de ln b x 1/T (Figura 6) e com a equação da reta resultante calcular o valor de ΔH, que representa a energia liberada ou consumida no processo.

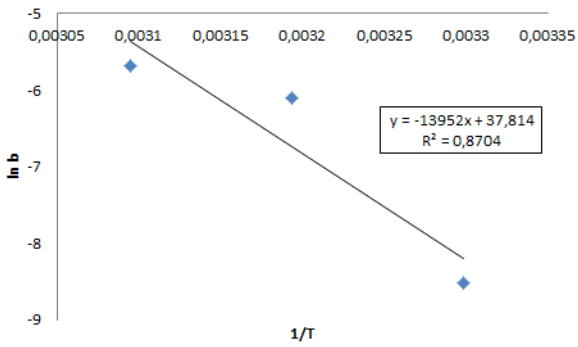


Figura 6. Gráfico de ln b x 1/T

Neste caso o valor obtido foi de ΔH=116 kJ/mol, o que indica a ocorrência de

uma adsorção endotérmica favorecida pelo aumento de temperatura, porém este comportamento não é comum em processos de adsorção, quando na verdade, se espera um valor de ΔH negativo resultante da diminuição de entropia. Isso ocorreu mesmo com os valores de q_m diminuindo com o aumento da temperatura, como esperado. Outro fator incomum é a diminuição dos valores de q_m com o aumento da temperatura. Essas irregularidades podem ser justificadas, devido às características da vinhaça, que possui em sua composição inúmeras substâncias, tanto orgânicas, quanto inorgânicas, o que acarretaria em um processo de adsorção peculiar. Como observado por Moreno-Castilla (2004), que afirma que isotermas construídas a partir de soluções contendo mais de um adsorvato podem exibir um comportamento não ideal não somente por causa das interações entre as moléculas de adsorvato, mas também devido a não idealidade da solução.

Na tabela 6 são apresentados os percentuais de remoção de cor e turbidez do processo combinado de coagulação/floculação e adsorção com a argila organofílica. O valor foi obtido considerando os valores de cor e turbidez iniciais da vinhaça (*in natura*).

Tabela 6. Percentual de remoção de cor e turbidez após o processo combinado de coagulação/ floculação e adsorção

Temperatura	% Cor	% Turbidez
30	89,65	99
40	93,60	99
50	95,32	99

A partir desses valores é possível notar que a remoção de cor foi favorecida pela maior temperatura, e a turbidez não foi afetada por esse parâmetro.

Não foi encontrado na literatura trabalhos utilizando argila organofílica para o tratamento da vinhaça, assim, a eficiência do tratamento, com a argila, será comparada com trabalhos que utilizaram outros adsorventes. Como o de Seixas (2013), que utilizou um processo combinado de coagulação/floculação, seguido de adsorção com carvão ativado de bagaço de cana e obteve percentual de remoção de 96% da cor e 73% da turbidez, assim como Lima et al. (2013), que conseguiram a impressionante remoção de 99% de cor e de turbidez, também com carvão ativado de bagaço de cana.

Para fins de comparação foi realizado um ensaio com carvão comercial de osso nas mesmas condições, e este apresentou um percentual de remoção de 83% de cor e 96% de turbidez. Isso comprova a eficácia do uso da argila organofílica na remoção de cor e turbidez da vinhaça e seu elevado potencial como adsorvente.

4. CONCLUSÃO

Após a realização das etapas do trabalho, foi possível afirmar que a utilização de argila organofílica, como adsorvente, no tratamento da vinhaça, mostrou-se uma alternativa eficaz e promissora. Com isso, torna-se necessário, a realização de novas pesquisas a fim de ampliar o conhecimento a cerca do comportamento da argila organofílica como adsorvente no tratamento da vinhaça e de outros efluentes.

5.REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALVES, A. P. M.; MANIÇOBA, E. G.L.; DANTAS, T. C.M.; BATISTA, L. M.B.; ARAUJO, A. S.; FONSECA, M. G. *Obtenção de argilas organofilicas visando aplicações adsortivas.* In: Encontro Brasileiro sobre Adsorção (EBA), 9° e Simpósio Ibero-Americano sobre Adsorção (IBA), 1°, Recife-PE, 2012. CD-ROM do 9° Encontro Brasileiro

de Adsorção e 1° Simpósio Ibero-Americano sobre Adsorção, 2012.

BAÇAOUI, A., YAACOUBI, A., DAHBI, A., BENNOUNA, C., PHAN TAN LUU, R., MALDONADO-HODAR, F.J., RIVERA-UTRILLA, J., MORENO-CASTILLA, C. *Optimization of conditions for the preparation of activated carbons from olive-waste cakes*. Carbon 39, 425–432, 2001.

BRUNAUER, S., EMMETT, P. H., TELLER, E. *Adsorption of Gases in Multimolecular Layers*. Journal of the American Chemical Society **60** (2): 309–319, 1938.

CARROCI, J. S., *Aplicação de Catálise Heterogênea com TiO_2 Fotoirradiada por Luz Solar como Pré-tratamento da Vinhaça para Posterior Tratamento Biológico.* Dissertação (Mestrado em Engenharia Química)- Universidade de São Paulo, Escola de Engenharia de Lorena, Lorena, 2009.

FREIRE, W. J., CORTEZ, L. A. B. *Vinhaça de cana-de-açúcar*. Guaíba: Agropecuária, Fundamentos de química do solo. Porto Alegre, Genesis, p 151-156, 2000.

LIMA, H. H. S.; BEZERRA, A. F.; RODRIGUES, E. G. S.; JAGUARIBE, E. F.; SENA, R. F. *Tratamento Físico-Químico da Vinhaça com Uso de Carvão Ativado do Bagaço da Cana de Açúcar*. Encontro Nacional de Educação, Ciência e Tecnologia (ENECT). João Pessoa-PB, 2013.

NAVARRO, A. R., SEPÚLVEDA, M. del C., RUBIO, M. C., *Bio-Concentration of Vinasse from the Alcoholic Fermentation of Sugar Cane Molasses.* Waste Management 20, pp. 581-583, 2000.

SANTANA, V. S., FERNANDES-MACHADO, N. R. C., *Photocatalytic degradation of the vinasse under solar radiation.* Catalysis Today 133–135, pp 606–610, 2008.

SEIXAS, F. L. *Produção de carvão ativado de bagaço de cana-de-açúcar e sua aplicação na clarificação da vinhaça.* Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2014.

WANG, C.-C.; JUANG, L.-C.; LEE, C.-K.; HSU, T.-C.; LEE, J.-F.; CHAO, H.-P. *Effects of exchanged surfactant cations on the pore structure and adsorption characteristics of montmorillonite.* J. of Colloid and Interface Science, v.280, p.27-35, 2004.

6. AGRADECIMENTOS

A empresa Tanac, por ceder amostras do Tanfloc SG, para o processo de floculação/coagulação.

A empresa SpectroChem, Joinville-SC, por ceder amostras de Argila Organofílica comercial Spectrogel, tipo C.

A Usina Santa Terezinha pelas amostras cedidas de vinhaça.

Este trabalho foi financiado pela fundação CAPES.

REMOÇÃO DO CORANTE VERMELHO REATIVO 4B UTILIZANDO O RESÍDUO DE MANDIOCA COMO ADSORVENTE ALTERNATIVO

A.Grahl[1]; A. N. P.Moraes[1]; S. C. Bedin[1]; L. M. P. Crespão[1]; A. G. Rosenberger[1]; D. C. Dragunski[1]; J. Caetano[1]

1-Centro de Engenharias e Ciências Exatas – Universidade Estadual do Oeste do Paraná
Rua da Faculdade, 2550 – CEP: 85903-000-000 – Toledo - PR – Brasil
Telefone: (45) 9806-8131 – Email: aliine_grahl@hotmail.com; amanda.npm@outlook.com; sarilabedin@hotmail.com; laiannemayara@hotmail.com; andressa_rosenberger@hotmail.com; dcdragunski@gmil.com; caetanojosi@hotmail.com;

RESUMO: Com o passar dos anos o setor têxtil tem sido aprimorado conforme as exigências do mercado, contudo este avanço tem ocasionado grandes impactos ambientais devido a grande liberação de efluentes contendo níveis elevados de corantes. Logo, com a realização deste trabalho, buscou-se verificar a adsorção do corante vermelho reativo 4B utilizando como adsorvente o resíduo da mandioca, a partir de estudos cinéticos e isotérmicos das soluções sobre o efeito do pH. Os resultados obtidos nas análises foram promissores em pH igual a 2, e em 260 minutos o equilíbrio de adsorção foi atingido. Ambos os modelos de isotermas utilizados, Freundlich e Langmuir, explicam os dados apresentados num nível superior à 90%, possuindo uma capacidade de adsorção de aproximadamente 13 mg g^{-1}.

PALAVRAS-CHAVE: Vermelho 4B, adsorção, mandioca, efluentes.

ABSTRACT: Over the years the textile industry has been enhanced as the market demands, yet this advancement has caused major environmental impacts due to large release of wastewater containing high levels of dyes. Then, with this work, we sought to verify the adsorption of reactive red dye 4B using as adsorbent the residue of cassava from kinetic and isothermal studies of solutions on the effect of pH. The results obtained in this study are promising at pH equal to 2, and 260 minutes adsorption equilibrium was reached. Both isotherms models used, Freundlich and Langmuir explain the data presented on a higher level than 90%, having an adsorption capacity of about 13 mg g^{-1}.

KEYWORDS: Red 4B, adsorption, manioc, effluents.

1. INTRODUÇÃO

Um grande problema causado pelas indústrias têxteis é a liberação de um elevado volume de efluentes que contém grandes quantidades de produtos industriais, principalmente corantes que não foram fixados nos tecidos. Estes corantes além da coloração forte, possuem uma difícil degradação, uma alta toxicidade, sua permanência no ambiente pode causar dificuldade na passagem de radiação solar o que prejudica os seres vivos que habitam estes ecossistemas aquáticos (KUNZ et al, 2002), pois os corantes são compostos químicos orgânicos que absorvem luz visível devido a presença de grupos cromóforos (KIMURA et al, 1999).

Aproximadamente 80% dos corantes reativos apresentam em sua composição o grupo cromogênio azo (N=N) e o corante vermelho reativo além dos grupos azo, possuem também grupos sulfônicos, que fazem que o corante seja solúvel em água (KIMURA, 2001).

Um método que pode ser aplicado para a remoção de corantes artificiais de efluentes é a técnica físico-química de adsorção. Esta técnica consiste na transferência do corante, em solução aquosa, para a superfície do adsorvente (FOUST *et al*, 1982). Muitos materiais são utilizados como adsorventes, sendo o carvão ativo o mais utilizado, porém devido ao seu alto custo não se tornam viáveis para o processo em grandes escalas. Por esse motivo crescem os estudos por adsorventes alternativos, visando um menor custo e a possibilidade de regeneração do corante (DELLAGO *et al*, 2005).

Na busca de um adsorvente alternativo, vêm surgindo interesse em resíduos agroindustriais, que possuem baixo custo e alta disponibilidade, entre estes resíduos encontra-se o de mandioca, por ser uma raiz muito consumida em todas as regiões do Brasil, estando sempre em abundância.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

O corante vermelho reativo 4B foi disponibilizado pela Krindges Industrial que fica localizado em São Miguel do Iguaçu – PR. O resíduo da mandioca foi disponibilizado pela Fecularia Zadimel, esta localizada em Toledo – PR.

2.1. Tratamento do resíduo

O resíduo de mandioca "*in natura*" foi seco em estufa com temperatura controlada a 85 °C durante aproximadamente 24 horas. Após a secagem, o adsorvente foi triturado e peneirado (peneira Bertel, 45 mesch) a fim de se obter uma granulometria mais homogênea.

2.2. Curva de calibração

A curva analítica foi preparada no intervalo de concentração variando de 2,5 a 60 mg/L do corante vermelho reativo 4B. As leituras da concentração foram realizadas no espectrofotômetro UV-Vis para cada solução.

2.3. Influência do pH

Para análises de pH, foram usados 0,4g do resíduo para 40 mL do corante na concentração de 40 mg/L. Os pH's estudados foram: 2,0; 4,0; 7,0; 9,0 e as soluções foram colocadas em um agitador orbital por 24 horas. Para o ajuste de pH, utilizou-se HCl ou NaOH, ambos com concentração de 0,5 mol/L.

2.4. Cinética

As análises de cinética foram realizadas usando 40 mL da solução do corante (40 mg/L) no pH 2,0, definido no experimento anterior. Os tempos de estudo foram: 10, 40, 80, 120, 160, 200, 260, 320, 400, 500 e 700 min.

2.5. Isoterma

Para avaliar a concentração de equilíbrio para o corante, utilizou-se 40 mL da solução do corante nas diferentes concentrações: 20, 40, 60, 80, 100, 200, 400, 600, 800, 1000, 1200 e 1400 $mg.L^{-1}$. Colocou-se em agitador orbital por 260 min (tempo definido pela cinética).

Todas as análises foram realizadas em duplicata a 25 °C e as concentrações lidas usando um espectrofotômetro Shimadzu UV-1601PC no λ = 522 nm. Antes de cada leitura as soluções foram centrifugadas para a retirada dos resíduos.

Os dados obtidos foram usados para calcular a quantidade de corante obtido por grama de resíduo (q_{eq}) em função do pH (Equação 1).

$$q_{eq} = \frac{(C_i - C_f)}{m}.V \qquad (1)$$

Onde: C_i é a concentração inicial, C_f é a concentração final, m é a massa do resíduo da mandioca e V é o volume da solução.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Inicialmente foi construída uma curva analítica para avaliar as concentrações obtidas antes e após a adsorção com o resíduo. Esta apresentou a equação da reta y=0,0184x + 0,0047 com coeficiente de determinação (R^2) de 0,9995, indicando um bom modelo de ajuste, aplicando-se a 99,95% dos dados.

O pH é um dos fatores que mais influenciam a adsorção, pois promovem alteração na superfície do material adsorvente. A Figura 1 mostra a capacidade de adsorção (q_{eq}) do resíduo de mandioca em função do pH para o corante reativo 4B.

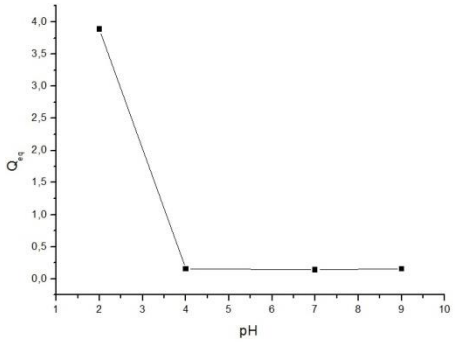


Figura 1. Influência do pH na adsorção.

Pode-se observar que o pH 2,0 apresentou melhor capacidade de adsorção, isso pode ter ocorrido, pois quanto menor o pH, mais protonado encontram-se os grupos do adsorvente, ou seja, possui cargas parcialmente positivas, auxiliando na interação com as cargas negativas do corante.

Com o pH definido, realizou-se o estudo da cinética para analisar o tempo de equilíbrio de adsorção. Fez-se o gráfico da cinética relacionando o q_{eq} com o tempo de equilíbrio em minutos (Figura 2).

Pode-se observar que após 260 min (4h:20min), não houve alteração significativa na capacidade de adsorção, desta forma, este foi o tempo definido para realizar os estudos da isoterma.

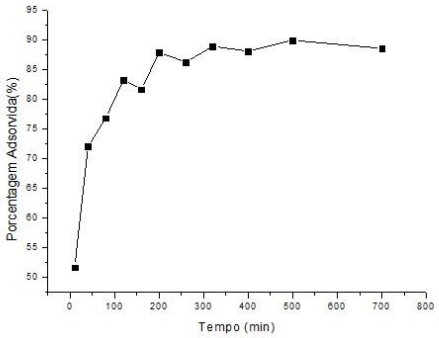


Figura 2. Gráfico da cinética.

A partir destes dados obtidos, aplicou-se os modelos matemáticos cinéticos com a finalidade de avaliar o mecanismo de adsorção. Os resultados destes modelos estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Parâmetros cinéticos dos modelos de pseudo 1ª ordem, pseudo 2ª ordem, Elovich e Difusão Intra-Particula para os resíduos da mandioca.

Pseudo 1ª Ordem $\log(q_{eq} - q_t) = \log q_{eq} \frac{K_1 xt}{2,303}$	K_1 (min^{-1}) q_{eq}($mg\ g^{-1}$) R^2	$2,3E^{-3}$ 0,601 0,304
Pseudo 2ª Ordem $\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_{eq}^2} + \frac{t}{q_{eq}}$	K_2 (10^{-3}) ($g\ mg^{-1}\ min^{-1}$) q_{eq}(mg g-¹) R^2	0,023 4,273 0,999
Elovich Qt = A + B ln t	A B R^2	1,755 0,412 0,907
Difusão Intra –Particula $qt = K_{id}\, t^{1/2} + C_i$	K_{id}($mg\ g^{-1}\ min^{-1/2}$) C_i($mg\ g^{-1}$) R^2	0,062 2,936 0,672

q_{eq} e q_t - Quantidade de adsorvato adsorvida em um determinado tempo (t); K_1 e K_2 - Constante pseudo primeira e segunda ordem respectivamente; A e B - Constantes de Elovich; K_{id} - Taxa constante de difusão intra-partícula; C - Constante que indica o efeito da camada limite

Pode-se observar que o modelo que melhor se ajustou foi o de pseudo 2ª ordem (R^2=0,999), indicando um caráter químico do processo de biossorção, com uma forte interação entre o biossorvente e o corante. Definido o tempo, realizou-se o estudo da isoterma usando o pH = 2 e agitação mecânica por 260 min. O gráfico de capacidade de adsorção com a concentração do corante pode ser visto na Figura 3.

Com a finalidade de avaliar o mecanismo de adsorção, aplicou-se os modelos mais utilizados: Freundlich, Langmuir, Temkin e Dubine (DER) para analisar qual descreve melhor a isoterma do corante (Tabela 2).

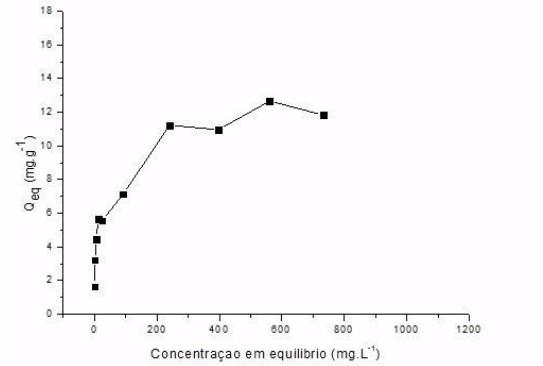


Figura 3. Gráfico da isoterma de adsorção.

Tabela 2. Parâmetros dos modelos de Langmuir, Freundlich, Temkin e Dubinine (DER) para adsorção do vermelho reativo 4B para o resíduo da mandioca.

Constante de Langmuir	q_m(mg g^{-1})	13,889
	b(L mg-¹)	0.020
$\frac{C_{eq}}{q_{eq}} = \frac{1}{q_m b} + \frac{C_{eq}}{q_m}$	R^2	0.972
Constante de Freundlich	K_f (mg g^{-1})	2,564
	N	4,016
$\log q_{eq} = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_{eq}$	R^2	0.923
Temkin	k_t(K.J mg^{-1})	2,520
	B_1 (dm^3 mg^{-1})	1,755
$q_{eq} = B_1 \ln k + B_1 \ln c$	R^2	0.897
Dubinini (DER)	q_d	62,427
$\ln q_e = \ln q_d - B_d E^2$	B_d	$-6E^{-8}$
	R^2	0.737

b - Constante de equilíbrio de adsorção; qm - Quantidade máxima de adsorvato por unidade de massa do biossorvente; Kf e n - Constantes de Freundlich; K - Constante de equilíbrio de ligação, correspondente à energia de ligação máxima; B1 - Calor da adsorção, Bd - Constante relacionada à energia livre média de adsorção por mols do adsorvato; qd - Capacidade da saturação teórica.

Ao observar a Tabela 2, constatou-se que a adsorção segue o modelo de Langmuir, pois o coeficiente de determinação foi o que mais se aproximou de 1, indicando que o mecanismo acontece em monocamada, no entanto, os valores de R^2 para a isoterma de Frendlich também está próximo de 1. Desta forma, pode-se observar que esta adsorção ocorre em uma superfície heterogênea, portanto têm os

dois comportamentos, o de monocamada (Langmuir) e o de multicamada (Freundlich). A capacidade de adsorção foi de aproximadamente13 mg g^{-1}.

4. CONCLUSÃO

O resíduo da mandioca apresentou resultados promissores quando testado como adsorvente do corante vermelho reativo 4B, com uma capacidade de adsorção de 13 mg g^{-1}, em pH 2, mostrando ser um adsorvente alternativo, visando o tratamento de efluentes contaminados com corantes.

5. REFERÊNCIAS

DALLAGO, R. M.; SMANIOTTO, A.; OLIVEIRA, L. C. A.. *Resíduos sólidos de curtumes como adsorventes para a remoção de corantes em meio aquoso,* Química Nova, v. 28, nº 3, p. 433 – 437, 2005.

DIAS, N. M. P.; ALLEONI, L. R. F.; CASAGRANDE, J. C.; CAMARGO, O. A.. *Isotermas de adsorção de cádmio em sólidos ácricos,* Química Nova, p. 22, 2001.

FOUST, S. A.; WENZEL, A.; CLUMO, W. C.; MAUS, L.; ANDERSEM, B. L.. *Princípios das operações unitárias,* Rio de Janeiro: Editora LTC, 1982.

KIMURA, I. Y.; GONÇALVES JR., A. C.; STROLBERG, J.; LARANJEIRA, M. C. M.; FÁVERE, V. T.. *Efeito do pH e do tempo de contato na adsorção de corantes reativo por microesferas de quitosana,* Ciência Tecnológica, v. 9, nº 3, p. 51 – 57, 1999.

KIMURA, I. Y.. *Remoção de corantes reativos contendo grupos vinilsulfona e triazina por adsorção e coagulação/floculação com quitosana,* Universidade Federal de Santa Catarina, 2001.

KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P.; DE MORAES, S. G.; DURÁN, N.. *Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis,* Química Nova, p. 78 – 86, 2002.

SCHIMMEL, D.. *Adsorção dos corantes reativos azul 5G e azul turquesa em carvão ativo comercial,* Dissertação, 2008.

ADSORÇÃO DO CORANTE AZUL DE METILENO EM RESÍDUO DE CANA-DE-AÇÚCAR *IN NATURA* E MODIFICADO COM *Pleurotus ostreatus*

A. L. Rampasi [1]; J. Caetano[2], D. C. Dragunski[2]

[1] Centro de Engenharias e Ciências Exatas-Universidade Estadual do Paraná-Rua da Faculdade, 645 - Jardim Santa Maria - CEP - 85903-000 - Toledo –PR- Telefone: 45 3379-7142 - Fax: 45 3379-7002- Email: amandahdelara@outlook.com

[2] Centro de Engenharias e Ciências Exatas-Universidade Estadual do Paraná-Rua da Faculdade, 645 - Jardim Santa Maria - CEP - 85903-000 - Toledo –PR- Telefone: 45 3379-7142 - Fax: 45 3379-7002- Email:caetanojosi@gmail.com; dcdragunski@gmail.com

RESUMO: Utilizou-se o bagaço da cana-de-açúcar *in natura* e modificado com o fungo *Pleurotus ostreatus* como adsorvente alternativo na remoção do corante azul de metileno. A fim de obter condições favoráveis para remover este corante, verificou-se a influência do pH e do tempo de contato entre os resíduos e o corante. Ao examinar a influência do pH, observou-se que a maior quantidade de corante adsorvido pelos dois resíduos foi em pH 7. Os resultados da cinética ajustaram-se ao modelo de pseudo-segunda ordem, pois este resultou em um coeficiente de determinação (r^2) igual a 0,99 para ambos. Devido à modificação, o resíduo com o fungo deveria apresentar melhores resultados quando comparado ao *in natura*, entretanto, os valores de adsorção foram similares, mostrando que nestas análises, a modificação com o fungo foi ineficiente na concentração utilizada de corante. Apesar disso, ambos os resíduos podem ser utilizados na remoção do corante azul de metileno.

PALAVRAS-CHAVES: Tratamento de efluentes, adsorção, bagaço da cana-de-açúcar, *Pleurotus ostreatus*, azul de metileno.

ABSTRACT: Was used bagasse from sugarcane *in natura* and modified with the fungus *Pleurotus ostreatus* as an alternative adsorbent in the removal of methylene blue dye. In order to obtain favorable conditions to remove this dye, was checked the influence of pH and contact time between the waste and the dye. By examining the influence of pH, it was observed that the greater amount of dye was adsorbed by two residues at pH 7. The results of the kinetic model to the set of pseudo-second order, because this resulted in a coefficient of determination (r^2) of 0.99 for both. Due to the modification with the residue fungus should provide better results when compared to *in natura*, however, adsorption values were similar, showing that these analyzes, the modification with the fungus was ineffective in dye concentration used. However, both residues may be used in the removal of methylene blue dye.

KEYWORDS: Effluent treatment, adsorption, sugarcane bagasse, *Pleurotus ostreatus*, methylene blue.

1. INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, a poluição das águas por efluentes provenientes de indústrias que usam corantes na fabricação de seus produtos, como as de cosméticos, alimentícias e têxteis, vêm causando preocupações tanto no âmbito científico, quanto no social, já que o descarte de forma inadequada destes efluentes é prejudicial para o meio ambiente e os seres humanos (Almeida *et al.*, 2010).

Para tratar o meio contaminado e remover os corantes têxteis rejeitados no mesmo, pode-se utilizar métodos como a coagulação, a floculação, a oxidação, a precipitação química e a adsorção, sendo este último o mais empregado devido seu baixo custo, alta eficiência e fácil execução (Phukan *et al.*, 2015).

Dentre os corantes descartados por indústrias está o azul de metileno (Figura 1), corante catiônico que é usado no tingimento de algodões, lãs, sedas e couros. Apesar deste corante não apresentar alto grau de periculosidade, ele pode ocasionar o aumento dos batimentos cardíacos, vômitos, cianose, icterícia, tetraplegia e em seres humanos, pode causar ainda a necrose dos tecidos (Yi e Zhang, 2008).

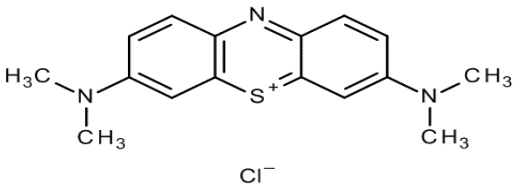


Figura 1. Estrutura do corante azul de metileno.

No processo de adsorção, o carvão ativo é o adsorvente mais utilizado, pois possui alta capacidade de adsorção (Garg *et al.*, 2004). Porém, este tem alto custo de aquisição, o que fez com que resíduos naturais, como cascas de trigo, de laranja e de amêndoa, miolo de coco e bagaço da cana-de-açúcar, fossem testados como adsorventes alternativos e estes vem se mostrando eficazes (Xu *et al.*, 2015).

O bagaço da cana-de-açúcar é um adsorvente natural viável para se realizar uma adsorção, pois é um resíduo encontrado em grandes quantidades (Mulinari *et al.*, 2009), possui baixo custo e possui em sua estrutura grupos funcionais hidroxilas (Nascimento, 2007). Além disso, este resíduo também pode ser utilizado no cultivo de cogumelos como substrato, sendo considerado um produto biotecnológico devido suas propriedades nutricionais e medicinais.

Entre os cogumelos que podem ser cultivados com o bagaço da cana-de-açúcar está o *Pleurotus ostreatus*, conhecido também como cogumelo ostra, um fungo comestível cultivado em grande escala (Zhang *et al.*, 2007) e destaca-se pelo seu sabor e alto teor de proteínas, carboidratos, minerais e vitaminas, mas baixo teor de gordura, possui também propriedades antioxidantes e reduz o colesterol (Islam *et al.*, 2012). Este fungo utiliza como fonte de carbono e nutrientes, entre outras substâncias, a lignina, que é encontrada no bagaço da cana (Maciel, 2012). Com isso, após a colheita do corpo de frutificação, o micélio e o resíduo são destinados para a produção de adubo. No entanto, a superfície do resíduo após o cultivo deste fungo pode sofre alterações, devido a sua ação lignocelulósica (Bittencourt, 2007), aumentando a capacidade do resíduo em adsorver o corante.

Desta forma, o presente trabalho teve como objetivo verificar a capacidade de

adsorção do corante industrial azul de metileno utilizando como adsorvente o bagaço da cana-de-açúcar *in natura* e modificado com o fungo *Pleurotus ostreatus*, por meio das análises da influência do pH e do tempo de contato entre os resíduos e o corante.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Preparação da biomassa e modificação com *Pleurotus ostreatus*

O bagaço da cana-de-açúcar foi obtido na Usina de Santa Terezinha-Cidade Gaúcha, PR e para utilizá-la como material biossorvente, realizou-se a preparação em duas etapas, sendo a primeira etapa a trituração do bagaço e a segunda o peneiramento do mesmo (peneira Bertel, 24 mesch).

Para a modificação do bagaço, utilizou-se como inóculo a linhagem U6-1 de *Pleurotus ostreatus* proveniente da micoteca do Laboratório de Biologia Molecular da Universidade Paranaense, Umuarama – PR.

Grãos de trigo foram utilizados como substrato do inóculo para o cultivo micelial de *Pleurotus ostreatus*. Os grãos foram lavados em água corrente e em água ultrapura por 1 minuto e imersos em água ultrapura a 90 ºC por 45 minutos em recipiente fechado. Em seguida, retirou-se o excesso de água e os grãos foram inseridos em tubos tipo Falcon de 50 mL e autoclavados a 121 ºC por 90 minutos.

Após atingir temperatura ambiente, em câmara de fluxo laminar, os grãos receberam um disco de meio de cultivo de ágar extrato de malte (2%) contendo micélio do fungo em cada tubo e incubado a 25 ºC ± 1 ºC, no escuro, até total colonização do micélio. Fibras de bagaço de cana-de-açúcar foram adicionadas em sacos de polipropileno com filtro. Em seguida, foram autoclavadas a 121 ºC por 120 minutos. Após atingir temperatura ambiente, em câmara de fluxo laminar, cada saco com substrato *foi inoculado com dez grãos contendo micélio do fungo e incubado em* sala de cultivo a 27 °C ± 5 ºC, com umidade de 70%, até total colonização do micélio.

2.2. Adsorção em função do pH

Para verificar qual pH é o mais adequado na remoção do corante azul de metileno, analisou-se a eficiência na adsorção variando os pHs entre 3 e 11, ajustando-o com soluções de ácido clorídrico 0,1 mol/L e hidróxido de sódio 0,1 mol/L. Os experimentos foram realizados com o resíduo de cana-de açúcar *in natura* (RN) e com o modificado com o fungo *Pleurotus ostreatus* (RM), em duplicata.

Foi preparada uma solução do corante para cada pH com concentração de 30 mg/L, que foram em seguida, colocadas em frascos de polietileno juntamente com o resíduo, em uma concentração de 0,01 g de resíduo por mL de solução. Em seguida, foram levados ao agitador por 24 horas. Logo após o fim da agitação, as amostras foram centrifugadas e posteriormente analisadas no espectro UV-vis.

Para o cálculo da quantidade de corante adsorvido por grama de resíduo (q), utilizou-se a Equação 1.

$$q = \frac{(C_i - C_f) \times V}{M} \qquad (01)$$

Em que, C_i corresponde as concentrações iniciais, C_f corresponde as concentrações finais do corante em solução (ambas em mg L^{-1}), V é o volume da solução

em litros e M a massa do resíduo em gramas (Santos *et al.*, 2010).

2.3. Cinética de adsorção

No ensaio cinético, colocou-se em um frasco a solução do corante com concentração de 30 mg/L e pH defino na primeira etapa, os resíduos em uma concentração de 0,01 g de resíduo por mL de solução. Posteriormente foram colocados em agitação com o tempo de contato variando entre 10 a 1400 minutos, sendo que para cada tempo de agitação fez-se em duplicata para cada resíduo. Depois, as amostras foram centrifugadas e analisadas no espectro UV-vis.

Para calcular a quantidade de corante adsorvida foi utilizada a Equação (1). A partir dos dados obtidos avaliou-se os mecanismos de adsorção das moléculas de corante na superfície do resíduo, aplicando os modelos matemáticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, Elovich e difusão intra-partícula (Zhang *et al*., 2009).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Adsorção em função do pH

O pH está fortemente relacionado com a eficiência da adsorção, pois o pH altera a carga superficial do adsorvente, o grau de ionização e as espécies do adsorvato (Elliott e Huang, 1981). Os resultados obtidos estão mostrados na Figura 2.

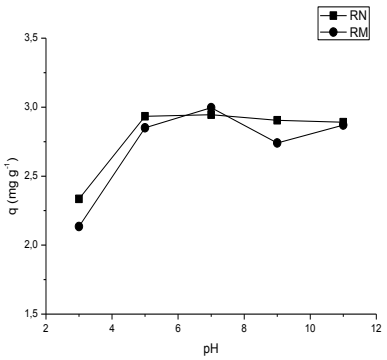


Figura 2. Efeito do pH sobre a adsorção dos resíduos *in natura* (RN) e modificado (RM).

Com base na figura 2, é possível ver que ambos os resíduos apresentaram maior adsorção em pH 7, o que era esperado já que o azul de metileno é um corante catiônico e por isso, possui maior adsorção em maiores valores de pHs (Chattopadhyaya *et al.*, 2011).

Isso porque, em pH menor que 7 os íons H^+ e os cátions presentes na solução decorante competem entre si para ocupar os sítios disponíveis do adsorvente, causando a diminuição da adsorção do corante (Srinivasan e Viraraghavan, 2010).

Já em pH 7, a superfície do adsorvente estava carregada negativamente em toda a sua extensão, devido ao ponto de carga zero destes resíduos ser menor que 7 (Chattopadhyaya *et al.*, 2011). Isto favorece a adsorção do azul de metileno, já que há um aumento eletrostático da força de atração. (Chattopadhyaya *et al*., 2011).

Ainda com base na Figura 2, pode-se constatar que apesar do resíduo modificado ter adsorvido um pouco mais que o *in natura*, não houve grande diferença na quantidade de corante adsorvida entre eles.

3.2 Cinética de adsorção

Após verificar que o pH mais adequado para prosseguir com as análises, pH 7, fez-se o estudo do tempo necessário para que o sistema entre em equilíbrio e os resultados obtidos são visualizados na Figura 3.

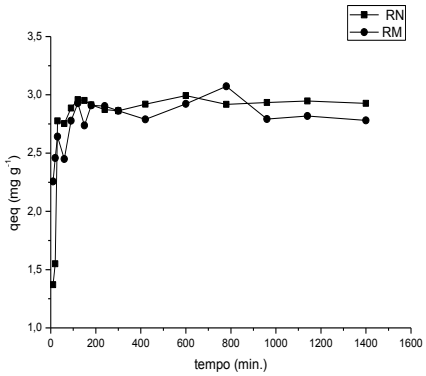


Figura 3. Evolução da adsorção com tempo.

A partir desta Figura, pode-se afirmar que por volta de 150 minutos o sistema entrou em equilíbrio, para o resíduo sem modificação, e depois deste tempo considera-se constante a adsorção para ambos os resíduos. Também é possível analisar com base na Figura 3, o resíduo modificado adsorve maior quantidade de corante até 20 minutos. A partir deste tempo, a quantidade adsorvida pelo resíduo modificado passa a ser semelhante a do *in natura*, que começa a se estabilizar em tempos mais próximos de 150 min.

Para realizar o estudo do mecanismo de adsorção, aplicou-se a equação de quatro modelos matemáticos, sendo eles de pseudo-primeira ordem (Equação 2), pseudo-segunda ordem (Equação 3), Elovich (Equação 4) e difusão intra-partícula (Equação 5) (Zhang *et al.*, 2009).

$$log(q - q_t) = logq - \frac{k_1}{2{,}303}t \quad (02)$$

Em que q_t é a quantidade de corante adsorvida (mg g^{-1}) no tempo t e k_1 é a constante de velocidade de pseudo-primeira ordem.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q^2} + \frac{t}{q} \quad (03)$$

Em que k_2 a constante de velocidade de pseudo-segunda ordem.

$$q_t = A + B\ ln\ (t) \quad (04)$$

Em que A e B são constantes de Elovich.

$$q_t = k_d t^{1/2} + C_i \quad (05)$$

Em que K_{id} corresponde à taxa de difusão intra-partícula e C_i a constate que da ideia sobre a espessura da camada limite.

Com base nestas equações, calcularam-se os parâmetros cinéticos que estão expostos na Tabela 1. Nesta tabela é possível verificar também o valor de q exp, que corresponde a quantidade máxima de corante adsorvida experimentalmente.

Tabela 1. Parâmetros cinéticos obtidos da linearização dos modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, Elovich e difusão intra-partícula.

		RN	RM
	q exp. (mg g^{-1})	2,95	2,74
	k_1 10^{-3} (min^{-1})	1,30	0,34
Pseudo 1ª Ordem	q (mg g^{-1})	0,20	0,33

	r^2	0,20	0,01
Pseudo 2ª Ordem	k_2 (g mg^{-1} min^{-1})	0,07	-0,16
	q (mg g^{-1})	2,96	2,83
	r^2	0,99	0,99
Elovich	A	1,44	2,20
	B	0,25	0,11
	r^2	0,51	0,54
Difusão Intra-Partícula	K_d (mg g^{-1} $min^{-1/2}$)	0,02	0,01
	C_i (mg g^{-1})	2,31	2,56
	r^2	0,23	0,23

O coeficiente de determinação (r^2) corresponde ao valor que indica qual modelo se ajusta melhor aos valores obtidos experimentalmente, quando este está mais próximo de 1. Com isso, pode-se afirmar observando a Tabela 1, que esta adsorção segue uma cinética de pseudo-segunda ordem, pois este modelo apresentou os melhores valores de r^2, sendo de 0,99 tanto para o resíduo *in natura* quanto para o modificado. Além disto, os valores de qeq calculados por este modelo estão próximos dos obtidos experimentalmente.

O modelo de pseudo-segunda ordem admite que a adsorção sofre influência da quantidade de corante na superfície do adsorvente e da quantidade de íons adsorvidos no equilíbrio, o que indica que a taxa de reação é diretamente proporcional ao número de sítios de ligação da superfície do material adsorvente (Massocatto *et al.*, 2013). Este modelo também mostra que no processo de adsorção ocorre uma forte interação entre o corante os resíduos *in natura* e modificado, o que classifica a adsorção deste trabalho como química (Santos *et al.*, 2010).

4. CONCLUSÃO

Neste trabalho constatou-se que tanto o bagaço da cana-de-açúcar (natural) quanto o modificado com o fungo *Pleurotus ostreatus* mostraram-se eficientes na remoção do corante azul de metileno, sendo que entre os resíduos não houve diferença elevada na quantidade de adsorção. Em ambos os resíduos, o pH 7 mostrou-se mais adequado na remoção do corante e o modelo de adsorção seguido pelos mesmos é o de pseudo-segunda ordem, entrando em equilíbrio em aproximadamente 150 minutos. Não houve diferença significativa entre os dois resíduos utilizados porque a quantidade e uniformidade de fissuras na superfície do material foram inferiores a necessária para aumentar a adsorção.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao SESu/MEC pelo apoio financeiro, a Usina de Santa Terezinha por ceder o bagaço da cana-de-açúcar, a Universidade Paranaense pelas linhagens de fungos e a Universidade Estadual do Oeste do Paraná, onde a pesquisa foi realizada.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BITTENCOURT, C. N. V. *Cultivo Axênico de Shiitake (Lentinula Edodes) em resíduos do processamento da Palmeira-Real-da-Austrália (Archontophoenix Alexandrae)*

(dissertação). Blumenau: Universidade Regional de Blumenau, 2007.

BORAH, L.; GOSWAMI,M.; PHUKAN, P. *Adsorption of methylene blue and eosin yellow using porous carbon prepared from tea waste: Adsorption equilibrium, kinetics and thermodynamics study*. Journal of Environmental Chemical Engineering 3, 2015, p. 1018-1028.

CHATTOPADHYAYA,M.C.; KUSHWAHA, A. K.; GUPTA, N. *Removal of cationic methylene blue and malachite green dyes from aqueous solution by waste materials of Daucus carota.* Journal of Saudi Chemical Society 18, 2014, p. 200–207

ELLIOTT, H.A.; HUANG, C.P. *Adsorption characteristics of some Cu(II) complexes on alumino silicates*. Water Research 15, 1981, p. 849–854.

GARG, V.K.; AMITA, M.; KUMAR, R.; GUPTA, R. *Basic dye (Methylene Blue) removal from simulated wastewater by adsorption using Indian rosewood sawdust.* Dyes Pigments, 2004, p. 63, 243–250.

HAN, R.; ZHANG, L.; SONG, C.; ZHANG, M.; ZHU, H.; ZHANG, L.J. *Characterization of modified wheat straw, kinetic and equilibrium study about copper ion and methylene blue adsorption in batch mode.* Carbohydrate Polymers, 2010, v.79, p. 1149–1140.

MACIEL P.W. *Cultivo de Lentinula edodes em diferentes condições de substrato e temperatura* [dissertação]. Lavras: Universidade Federal de Lavras, 2012.

MASSOCATTO, C.L.; ANDRADE, D.M.; HONORATO, A.C.; CAETANO, J.; TARLEY, C.R.T.; JÚNIOR, A.G.; COLAUTO, N.B.; COLAUTO, G.A.L.; DRAGUNSKI, D.C. *Biosorption Of Pb^{2+}, Cr^{3+} And Cu^{2+} By Peach Palm Sheath Modified Colonized By Agaricus Blazei* [dissertação]. Umuarama: Universidade Paranaense, 2013.

MULINARI, D. R.; VOORWALD, H. J. C.; CIOFFI, M.O. H.; SILVA, M. L. C. P.; LUZ, S. M. *Preparation and properties of HDPE/sugarcane bagasse cellulose composites obtained for thermokinetic mixer*. Carbohydrate Polymers, 2009, p. 75, 317–321.

NASCIMENTO, R. A. A. *Caracterização da lignina de bagaço de cana pré-tratado por explosão a vapor: identificação dos compostos de degradação e reações envolvidas.* (dissertação), Lorena: Universidade de São Paulo, 2007.

PATRA , S.; PATRA P.; MAITY, K. K.; MANDAL, S.; BHUNIA, S. K.; DEY B.; DEVI, K. S. P.; KHATUA, S.; ACHARYA, K.; MAITI, T. K.; ISLAM S. S. *A heteroglycan from the mycelia of Pleurotus ostreatus: structure determination and study of antioxidant properties.* Carbohydrate Research 368, 2013, p. 16–21.

SANTOS, V.C.G.; TARLEY, C.R.T.; CAETANO, J.; DRAGUNSKI, D.C. *Assessment of chemically modified sugarcane bagasse for lead adsorption from aqueous medium.* Water Science & Technology—WST, 2010, n 62, p. 457-465.

SRINIVASAN, A.; VIRARAGHAVAN T. *Decolorization of dye wastewaters by biosorbents: a review.* J. Environ. Manage. 2010, p. 1915–1929.

VARGAS, A. M.M.; CAZETTA, A. L.; KUNITA, M. H.; SILVA, T. L.; ALMEIDA, V. C. *Adsorption of methylene blue on activated carbon produced from flamboyant pods (Delonix regia): Study of adsorption isotherms and kinetic models*. Chemical Engineering Journal 168, 2011, p. 722–730.

VILAR, V.J.P.; BOTELHO, C.M.S.; BOAVENTURA, R.A.R. *Methylene blue*

adsorption by algal biomass based materials: biosorbents characterization and process behaviour, J. Hazard. Mater. 2007, p. 120–132.

XU, Q; FU, J; CHEN, Z; WANG, M; LIU, S; ZHANG, J; ZHANG, J; HAN, R. *Adsorption of methylene blue by a high-efficiency adsorbent (polydopamine microspheres): Kinetics, isotherm, thermodynamics and mechanism analysis.* Chemical Engineering Journal 259, 2015, p. 53-61.

O USO DE ENSAIOS DE ECOTOXICIDADE COMO PARÂMETRO DE EFICIÊNCIA DO PROCESSO DE ADSORÇÃO PARA MONITORAMENTO AMBIENTAL.

A. G. Kieling[1]; M. O. Caetano[1,2]; R. L. Raimondi[2]; T. Mendel[1]

1- Departamento de Engenharia Ambiental – Universidade do Vale do Rio dos Sinos
Avenida Unisinos, 950 – CEP: 93022-750 – São Leopoldo- SRS – Brasil
Telefone: (51) 3591-1244 – Fax: (51) 3590-8162 – Email: amandag@unisinos.br
2- Departamento de Engenharia Civil – Universidade do Vale do Rio dos Sinos

RESUMO: O processo de adsorção é amplamente utilizado no tratamento de efluentes e águas contaminadas com metais pesados e hidrocarbonetos, visto que parâmetros preconizados pela legislação limitam o lançamento destes contaminantes. No entanto, somente a remoção da poluição não garante que o efluente está totalmente adequado para ser lançado no ambiente. O controle da toxicidade do efluente pode garantir a sua compatibilidade com a qualidade do corpo receptor. Neste sentido, este trabalho apresenta uma abordagem teórica sobre a importância de incluir ensaios de ecotoxicidade na determinação da eficiência do processo de adsorção para o monitoramento ambiental. A aplicação de testes de toxicidade após o processo de adsorção permite verificar a eficiência de remoção do composto em estudo e avaliar se há outras contaminações provenientes do próprio adsorvente utilizado.

PALAVRAS-CHAVE: ecotoxicidade; adsorção; contaminação hídrica.

ABSTRACT: The adsorption process is used in wastewater treatment and water contaminated with heavy metals and hydrocarbons, to comply with parameters for legislation. However, only the removal of pollution, it is not enough to ensure the quality of the effluent for release into the environment. The control of effluent toxicity is important to ensure compatibility with the quality of the receiving water. Thus, this work presents an overview of the importance of including ecotoxicity tests in determining the efficiency of the adsorption process for environmental monitoring. The application of toxicity tests after the adsorption process allows checking the removal efficiency of the compound and evaluate the presence of other contaminants from the adsorbent itself.

KEYWORDS: ecotoxicity; adsorption; water contamination.

1. INTRODUÇÃO

Durante as últimas décadas, verifica-se o aumento significativo da poluição das águas, bem como o estresse hídrico severo em várias regiões do mundo. Estes fatos, em grande parte dos casos, são motivados pelo grande crescimento populacional, e pelo consequente incremento pela demanda de recursos hídricos para uso doméstico e industrial (Connor *et al*., 2015; Tiburtius *et al*., 2004).

Com isso, vários setores da sociedade vêm buscando maneiras de conciliar o crescimento econômico e o avanço da produção com a preservação do meio ambiente. Dentre eles, a indústria possui papel relevante, pois é a maior consumidora de recursos e geradora de resíduos e poluição (Santos, 2005).

A contaminação da água utilizada pelas indústrias ocorre durante o seu uso, uma vez que entra em contato com diversos poluentes. Dessa

forma é preciso que o efluente seja tratado antes de ser despejado. Caso não passe por um tratamento eficiente, o efluente pode alterar a qualidade dos corpos receptores e aumentar a poluição nesta área (Giordano, 2007).

Desta forma, é importante que sejam desenvolvidos novos processos de tratamento de efluentes considerando critérios técnicos e econômicos. Entre as tecnologias existentes, a adsorção tem ganhado destaque devido à simplicidade de operação e ganhos na eficiência de remoção. Por seu desempenho reconhecido, utiliza-se em grande escala o carvão ativado (CA) como adsorvente. Contudo, devido ao impacto ambiental gerado pela sua produção industrial, observam-se estudos sobre adsorventes alternativos como alguns resíduos industriais e agrícolas.

Neste sentido, destaca-se um grande número de pesquisas que avaliam a adsorção de um determinado resíduo na remoção de contaminantes aquosos como metais pesados e hidrocarbonetos, considerando os parâmetros preconizados pela legislação para lançamentos de efluentes. No entanto, apenas atender aos parâmetros a partir de técnicas de tratamento empregadas não significa que o efluente está totalmente adequado para ser despejado na natureza. Para que isso ocorra, deve existir o controle da toxicidade do efluente para garantir sua compatibilidade com a qualidade do corpo receptor, não causando efeitos tóxicos à natureza (Silva, 2002). De acordo com Cesar *et al*. (1997), os testes de toxidade são fundamentais para se conhecer os efeitos que as substâncias presentes no efluente podem causar à vida aquática.

Considerando o exposto, este trabalho visa apresentar, através de uma abordagem teórica, a importância de incluir ensaios de ecotoxicidade na determinação da eficiência do processo de adsorção aplicado em tratamentos de efluentes e águas contaminadas.

2. CONTAMINAÇÃO HÍDRICA

O crescimento industrial juntamente com as novas tecnologias utilizadas têm trazido grandes benefícios a todos, mas também é o causador da maior parte da poluição ambiental gerada, elevando a preocupação com estes problemas ambientais (Barcellos *et al*., 2009).

Os impactos ambientais causados pelas atividades industriais vêm se tornando mais intensos e diversificados. É possível notar um uso indiscriminado de recursos naturais como fonte de energia e matéria-prima, além de problemas como a alteração da qualidade do solo, da água e do ar que são os principais impactos ambientais negativos gerados pela evolução das indústrias (Santos, 2005).

Além disto, as indústrias têm utilizado a água de maneira descontrolada em seus processos, causando a falta de água potável para diversos fins, inclusive para a produção de alimentos. Juntamente, o lançamento de efluentes não tratados de forma correta tem causado a poluição das águas superficiais, diminuindo ainda mais a porção de água de boa qualidade existente (Cunha, 2011).

O Brasil, assim como outros países, possui um grave problema ambiental relacionado à contaminação de solo e de água com materiais tóxicos. Há diversas áreas contaminadas, principalmente por contaminantes químicos que são o principal problema do ecossistema por serem considerados mutagênicos e/ou carcinogênicos, podendo causar não apenas desequilíbrios na natureza, mas também danos à saúde da população quando esses poluentes tóxicos se acumulam na cadeira alimentar (Silva, 2009). Dentre os poluentes incluem-se os metais pesados e os hidrocarbonetos.

2.1. Contaminação por metais pesados

A contaminação das águas por metais pesados tem se tornado um problema crescente ao meio ambiente e à saúde das pessoas em função da alta toxicidade e não biodegradabilidade destas espécies, mesmo em baixas concentrações (Baroni *et al*., 2005). A poluição dos solos torna-se acentuada, pois os metais pesados podem ser adsorvidos pelas argilas nos solos. Por esse motivo, a contaminação pode durar centenas de milhares de anos (Alloway e Ayres, 1993).

Os efluentes gerados durante os processos de galvanoplastia são grandes causadores da contaminação das águas com metais pesados, gerando sérios problemas à saúde humana por serem tóxicos em altas concentrações. Essas indústrias utilizam grandes volumes de águas nos processos, consequentemente, geram um volume ainda maior de efluentes com concentrações de metais pesados acima da legislação (Moreira, 2010).

Indústrias extrativistas de metais, de tintas, curtumes e metalúrgicas são as principais causadoras da contaminação de águas por metais pesados devido aos lançamentos de seus efluentes. Estes contaminantes nas águas inviabilizam os sistemas de água, pois os tratamentos tradicionais não são eficientes na remoção destes metais e tratamentos específicos são muito caros. Dessa forma, os metais pesados por serem tóxicos precisam ser removidos dos efluentes antes de serem lançados em corpos d'água (Hernandes *et al*., 2011).

2.2. Contaminação por hidrocarbonetos

Uma grande questão ambiental da atualidade refere-se à contaminação dos recursos hídricos por hidrocarbonetos. Os constituintes da gasolina benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno (BTEX) são frequentemente encontrados em solos e águas subterrâneas devido aos vazamentos provocados por rachaduras e corrosão dos tanques de armazenamento dos postos de combustíveis (Kieling *et al*., 2010).

Neste contexto, atividades relacionadas principalmente à indústria petrolífera possuem grande potencial poluidor do meio ambiente por suas manufaturas, quer esta poluição dê-se na extração, refino, armazenamento ou transporte. A complexidade deste passivo ambiental, em particular, é ainda agravada por tratar de substâncias tóxicas e de grande variedade dos compostos poluidores (Corseuil e Marins, 1997; Fernandes, 2005; Freire *et al*., 2000).

Embora o destaque midiático dê-se aos grandes e também preocupantes derramamentos de petróleo, estima-se que sejam os pequenos e contínuos vazamentos de combustível de tanques de armazenamento, as principais causas de contaminação dos solos e das águas subterrâneas por estes agentes (Tiburtius *et al*., 2005).

Segundo Finott *et al*. (2001), a contaminação por estes compostos é grave, pois os motivos são cumulativos: postos de combustíveis são cada vez mais incorporados à realidade urbana, espalhados em vários locais e em números crescentes; a necessidade cada vez maior de usufruir das reservas subterrâneas de água doce, dada a grande contaminação das águas superficiais brasileiras; e a dificuldade em detectar a poluição das reservas subterrâneas, de modo que ao haver indícios externos de poluição, muito provavelmente haja também comprometimento significativo do meio ambiente no entorno, e quase impossibilidade de limpeza completa.

3. PROCESSO DE ADSORÇÃO

Diante de uma política ambiental cada vez mais severa, na qual se busca o estabelecimento de padrões de concentração cada vez menores para os poluentes presentes nos efluentes, as indústrias têm sido levadas a ajustar os processos existentes. Estes ajustes ocorrem por meio da adoção de procedimentos que visam a menor geração ou a remoção de elementos tóxicos dos seus efluentes industriais (Jimenez *et al*., 2004).

Conforme Crini (2005) e Wang e Peng (2010), a adsorção consiste em uma técnica simples, eficaz e econômica, razão pela qual tornou-se uma das mais populares para tratamento de efluentes e águas residuais. A qualidade dos resultados obtidos depende, em grande parte, da qualidade do material utilizado como adsorvente.

A adsorção é uma operação unitária que envolve o contato entre uma fase fluida (adsorbato) e uma sólida (adsorvente), originando uma transferência de massa da fase fluida para a superfície do sólido ocorrendo uma tendência de acumulação de uma substância sobre a superfície da outra (Francischetti, 2004). Segundo Pino (2005), a adsorção é um fenômeno físico-químico de grande importância devido a suas múltiplas aplicações na indústria.

O carvão ativado é o adsorvente mais utilizado para filtrar produtos químicos nocivos oriundos da contaminação de água e/ou ar. O tempo de tratamento pode levar de poucos dias até muitos anos, dependendo de fatores como: 1) quantidade de poluente; 2) tipo e quantidade de produtos químicos nocivos presente; 3) tamanho e número de colunas e/ou filtros do sistema (EPA, 2001).

No entanto, seu custo elevado contribui para o desenvolvimento de novas pesquisas (Basílio *et al*., 2005). Segundo Santiago *et al*. (2005), isto ocorre porque os processos de produção industrial de carvão ativo consistem em projetos de alto investimento envolvendo ativação física e química a elevadas temperaturas e pressão, sob condições

controladas. Chaves *et al.* (2009) salientam que o este alto custo é um empecilho para o uso em escala industrial. Com isso há necessidade de buscar materiais adsorventes alternativos que cumpram esta função, levando em consideração a sustentabilidade do sistema.

As características mais procuradas num adsorvente são: capacidade, seletividade, regenerabilidade, compatibilidade e baixo custo. Raramente um adsorvente será ótimo em todos estes aspectos. Desta forma, muitos materiais de baixo custo têm sido estudados devido às suas vantagens econômicas (Cossich, 2000). Alguns exemplos são: cinza de casca de arroz, alumina ativada, serragem, lodo clarificado, fibra de casca de coco, madeira, etc (Srivastava *et al*., 2008).

No entanto, é importante destacar que o aproveitamento adequado de resíduos como matéria-prima secundária requer pesquisas bem estruturadas que garantam: conhecimento aprofundado da composição do resíduo, avaliação da viabilidade técnica e econômica, avaliação ambiental ao longo do uso e do pós-uso do produto, responsabilidade técnica e logística operacional (Bonet, 2002). Neste sentido, durante o processo de adsorção, substâncias presentes no resíduo podem contaminar o efluente que está sendo tratado e contribuir para o aumento da sua toxicidade.

Desta forma, a aplicação de testes de toxicidade é de grande importância após o processo de adsorção tanto para verificar a eficiência de remoção do composto em estudo quanto para avaliar se há outras contaminações provenientes do próprio adsorvente.

4. TOXICIDADE

Devido a variabilidade da composição do efluente é preciso caracterizá-lo física e quimicamente, além disso é necessário que sejam realizados testes biológicos. Com isso, os testes de toxicidade têm se tornado análises indispensáveis para se controlar de forma eficaz a poluição das águas, pois assim é possível determinar o potencial tóxico presente no efluente a partir dos efeitos causados em determinados organismos vivos (Silva, 2002).

De acordo com Pereira *et* al. (1987), os testes toxicológicos são utilizados para avaliar:

• a toxicidade de diferentes efluentes e substâncias sobre determinadas espécies;
• a qualidade da água necessária à manutenção da vida aquática e o grau de tratamento de um efluente para que preencha requisitos determinados por órgãos de controle de poluição;
• a eficiência de diferentes métodos de tratamento de efluentes;
• concentrações máximas permissíveis de agentes químicos e efluentes líquidos, tratados ou não, em um corpo receptor;
• controle de fatores ambientais como pH, salinidade, temperatura, teor de oxigénio dissolvido, luminosidade, turbidez adequados à vida aquática e a toxicidade de agentes tóxicos em função destes fatores;
• a toxicidade de um efluente líquido, resultado das interações entre as diversas substâncias presentes.

4.1. Legislação

Segundo Magdalena (2010), diversos países têm criado leis que visam o controle da poluição, dentre eles a Alemanha e a França já possuem leis em que constam limites de toxicidade estabelecidos. Outros países da Europa como Inglaterra, Portugal, Suécia, Holanda e Itália possuem outros programas de monitoramento ambiental que utilizam testes toxicológicos com organismos testes.

No Brasil há a Resolução do Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA) de nº 357/2005, complementada pela Resolução nº 430/2001, que exige que o efluente não deve causar ou possuir potencial poluidor para causar efeitos tóxicos nos organismos do corpo receptor, conforme critérios da toxicidade. Para isso, devem ser realizados ensaios toxicológicos em pelo menos dois níveis tróficos diferentes.

Já a Resolução CONAMA n° 420/2009 estabelece critérios e valores orientadores de qualidade do solo e das águas subterrâneas, quanto à presença de substâncias químicas, além de estabelecer diretrizes para gerenciamento ambiental dessas áreas poluídas em razão de atividades antrópicas.

Apesar de existirem algumas legislações, muitas empresas ainda não conseguiram atingir os limites de toxicidade. Essa dificuldade acontece em função da variabilidade dos resultados, já que os testes utilizam organismos vivos. Além disso, o alto

custo para a realização dos testes por empresas também contribui, uma vez que estes organismos precisam ser cultivados em condições ideais para que fatores externos não interfiram nos resultados.

Devido a estes problemas, testes ecotoxicológicos alternativos estão sendo estudados em substituição aos métodos *in vivo* utilizados atualmente.

4.2. Ensaios de Ecotoxicidade

As técnicas apropriadas para ensaios de ecotoxicidade são distintas e diversas. As metodologias partem do uso de softwares para estimar a qualidade da água, até a aplicação de biomarcadores e análise pelo biomonitoramento. Cada metodologia possui particularidades e diretrizes que se adequam a situações específicas. Indiferentemente do método apropriado, o objetivo consiste em identificar os efeitos para resolver estes problemas em específico (Newman, 1998).

Métodos mais acessíveis para estudos ecotoxicológicos partem de testes utilizando organismos vivos representativos de diferentes níveis tróficos, como grande variedade de espécies aquáticas, terrestres e de aves. Os testes têm o objetivo de caracterizar, de maneira controlada, os efeitos potenciais diretos para os quais a substância de interesse causa sobre os componentes individuais dos sistemas biológicos utilizados como biomarcadores (Di Giulio e Newman, 2012).

Segundo Di Giulio e Newman (2012), os organismos teste são selecionados considerando a facilidade quanto ao seu uso como organismo de laboratório, além de considerar também sua relevância ecológica. Este fator é um empecilho para harmonizar os ensaios ecológicos em escala global, frente ao uso, por vezes, de um organismo animal vivo em testes de toxicidade.

Outra dificuldade refere-se a bioensaios que utilizam animais de laboratório ou técnicas *in vitro* a partir do uso de mamíferos ou células microbianas, o que implica em técnicas e/ou tecnologias avançadas para execução e, por consequência, restringem-se apenas a países com tecnologias modernas (Sandhu *et al*., 1994).

Desta forma, surge oportunamente a utilização de espécies vegetais como opção de organismo indicador. A utilização de plantas como sistema biológico para testes implica em uma série de vantagens como: plantas são facilmente obtidas, armazenadas e manuseadas; possuem frequentemente boas condições cromossômicas; custo relativamente menor e boa correlação com outros sistemas, além de não requererem equipamentos sofisticados. Logo, indicadores desta natureza são adequados para caracterizar o risco biológico por contaminantes químicos no ecossistema aquático e terrestre (Fiskesjö,1985; Newman, 1998).

4.3. A Allium Cepa como Organismo Indicador

A utilização de *Allium cepa* (cebola comum) em ensaios foi introduzida pelo sueco Albert Levan, no ano de 1938. Seu uso deu-se no desenvolvimento de estudos do pesquisador sobre os efeitos da colchicina na mitose das raízes desta espécie vegetal (Fiskesjö, 1985; O'Connor, 2008).

Além das vantagens citadas para espécies de plantas, a *Allium cepa* utilizada nestes ensaios, em geral, possui bulbos pequenos, com diâmetro médio de 1,5cm a 2,0cm, característica que as mantêm encaixadas de maneira razoável à extremidade superior dos tubos de ensaio utilizados, permitindo que a extremidade inferior do bioindicador permaneça em contato integralmente com a substância analisada. Além disso, a *Allium cepa* (Figura 1) tem sido sugerida como material de teste padrão por alguns estudos (Fiskesjö,1985).

Figura 1. *Allium cepa*.

Todavia, a utilização deste indicador não é um consenso entre os pesquisadores. Segundo Leme e Marin-Morales (2009), alguns estudos concluem que esta espécie vegetal apresenta razoável insensibilidade para a detecção de hidrocarbonetos aromáticos, enquanto outros estudos revelam o contrário.

Rank e Nielsen (1994) concluíram que, em comparação a outros ensaios aplicáveis para detecção de potencial mutagênico e carcinogênico em compostos encontrados em efluentes industriais, o uso da *Allium cepa* como indicador possui maior sensibilidade do que os demais ensaios comparados em parâmetros microscópicos celulares.

Para parâmetros macroscópicos de análise, considerando o crescimento das raízes em cada um dos biomarcadores, Fiskesjö (1981) menciona que a inibição do crescimento das raízes da *Allium cepa* foi mais facilmente identificada em diluições mais severas de componentes. Segundo o autor, a toxicidade de um efluente pode ser mensurada pela inibição no crescimento das raízes deste vegetal, de modo que os resultados positivos obtidos a partir dos testes que utilizam desta metodologia, devem ser interpretados como um alerta de que o agente químico testado apresenta risco potencial à saúde humana e ao ambiente ao qual está inserido.

Ainda no âmbito toxicológico, conforme Arraes e Longhin (2012), pesquisas para a análise da toxicologia de efluentes com vegetais superiores têm considerado que avaliações por meio de parâmetros como o desenvolvimento da raiz ou a inibição do crescimento por determinado nutriente, tem se provado de grande utilidade.

Para a avaliação da inibição do crescimento, utiliza-se comumente o indicador EC50 (Effect Concentration 50%), que apresenta a concentração de efeito para a qual ocorre 50% da inibição do crescimento da raiz, em relação ao controle (Rank e Nielsen, 1998).

Aliado à inibição do crescimento, a análise do índice de germinação também pode ser utilizada como parâmetro avaliativo da toxicidade do meio de cultura. Neste caso, segundo Silva e Villas Bôas (2007), baixos índices de germinação da planta em relação ao efluente de controle podem estar associados à presença de metais pesados, elementos inorgânicos e orgânicos. Para estas substâncias possivelmente responsáveis pelos índices baixos, diz-se que são elementos fitotóxicos. Índices de germinação acima de 50% permitem assumir que o meio de cultura não é fitotóxico, devendo assim, não causar danos às plantas.

O *Allium* teste é usualmente aplicado para identificar os efeitos de substâncias químicas nos cromossomos da planta, com base de estudo macro e microscópica das raízes. A *Allium cepa* também possui características genéticas favoráveis à identificação de efeitos citogenéticos pelos compostos analisados. Testes desta natureza foram aplicados nos solos da Ucrânia, por exemplo, em locais afetados pelo acidente de Chernobyl (Maluszynska e Juchimiuk, 2005)

Kruger (2009), afirma que os testes de toxicidade com *Allium cepa* podem ser considerados eficientes para o monitoramento da toxicidade e da genotixicidade de poluentes ambientais. Para os índices de toxicidade foi utilizado o comprimento das raízes como parâmetro macroscópico. Os parâmetros microscópicos utilizados foram as frequências de micronúcleos e de anormalidades da anáfase-telófase, utilizados como indicadores de genotoxicidade.

Rinaldi (2015) apresenta a eficácia do sistema de adsorção de BTEX com cinza de casca de arroz através de testes de ecotoxicidade, utilizando bulbos de *Allium cepa*. Os resultados mostraram uma remoção de 76,53% de benzeno; 91,54% de tolueno; 95,50% de etilbenzeno; 100% de p-xileno; 96,80% de m-xileno; e 97,49% de o-xileno. Para os testes de germinação, Rinaldi (2015) destaca a única amostra que apresentou fitotoxinas para a *Allium cepa*, foi justamente o efluente bruto da amostra não tratada. Com relação à inibição do crescimento das raízes, o efluente bruto da amostra não tratada, foi também a única amostra com índice de inibição superior aos 50% (EC_{50}), nível crítico considerado pela pesquisa. Por fim, o autor conclui que o tratamento por adsorção se mostrou eficiente quanto à remoção dos hidrocarbonetos, permitindo nesta situação, o enquadramento dos dados para com a legislação que regulamenta o lançamento de efluentes em corpos d'água receptores, estando de acordo também com níveis críticos de índice de germinação e percentual de inibição do crescimento das raízes da *Allium cepa.*

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os impactos ambientais causados pelas atividades industriais e antrópicas vêm se tornando mais intensos e diversificados. Percebe-se, porém, dificuldades econômicas e técnicas no atendimento aos padrões de lançamentos de efluentes propostos pela legislação.

Este trabalho apresenta uma análise teórica de dois aspectos relevantes: a tecnologia de tratamento por adsorção que pode utilizar adsorventes alternativos e, a necessidade de um controle ambiental levando em consideração, além dos parâmetros físicos, químicos e biológicos tradicionais, parâmetros ecotoxicológicos.

O ponto de destaque sobre a toxicidade refere-se à aplicação e utilização destes testes para monitoramento da eficiência do tratamento do efluente. Um dos aspectos é a metodologia de ensaio atualmente empregada. Pela complexidade de cultivo dos organismos testes, os custos destes ensaios são usualmente elevados. Adicional a isto, a comparação dos resultados obtidos com as normas técnicas e legislações vigentes no país são subjetivas e de difícil entendimento.

Desta forma, novos mecanismos devem ser desenvolvidos para monitorar a qualidade ambiental do solo, do ar e da água. A metodologia utilizando *Allium cepa* apresenta potencial para ensaios de toxicidade. Pesquisas relatam facilidade de cultivo dos organismos testes, custos adequados para execução dos ensaios e eficiência na determinação dos resultados.

6. REFERÊNCIAS

ALLOWAY. B.J.; AYRES. D.C. *Chemical principles of environmental pollution***.** London; New York: Blackie Academic & Professional, 1993.

ARRAES, A. I. O. M.; LONGHIN, S. R. *Enciclopédia Biosfera, v.*8, n. 14, p. 1958-2012, 2012.

BARCELLOS, I.O.; GIOVANELLA, R. F.; CHIARELLO, L. M.; BLOSFELD, A. M. *Dynamis revista tecno-científica*, v.15, n. 2, p. 1-6, 2009.

BARONI, P.; VIEIRA, R.S.; DA SILVA M.G.C.; BEPPU, M.M. Adsorção de cromo em coluna de leito fixo, utilizando quitosana natural e reticulada. *In*: VI Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica, UNICAMP, Campinas, 2005.

BASILIO, M.S.; FRIESE, K.; LENA, J.C.; NALINI Jr, H. A.; ROESER, H.M.P. *Química Nova*, v. 28, p. 822-828, 2005.

BONET, I. I. Valorização do resíduo de areia de fundição (R.A.F.) incorporação nas massas asfálticas do tipo concreto betuminoso usinado a quente. (Dissertação). UFSC, Florianópolis, 2002. 131 p.

CESAR, A; SILVA, S.L R.; SANTOS, A. R. *Teste de toxicidade aquática no controle da poluição*. 4. Ed. São Paulo: Santos, 1997.

CHAVES, T. F.; QUEIROZ, Z. F.; SOUZA, D.N. R.; GIRÃO, J. H. S. Química Nova, v. 32, n. 6, p.1378-1383, 2009.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (CONAMA). Resolução n° 420, de 28 de dezembro de 2009.

_____Resolução nº 357, de 17 de março de 2005.

_____Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011.

CONNOR, R.; COSGROVE,W.; GOOIJER, G.; HUGHES, D.; VALLEE,D. *The United Nations world water development report 2015: water for a sustainable world*. Paris: UNESCO, 2015.

CORSEUIL, H. X.; MARINS, M. D. M. *Revista Engenharia Sanitária e Ambiental*, v. 2, n. 2, p. 50-54, 1997.

COSSICH, E. S. Biossorção de Cromo(III) pela Biomassa da Alga Marinha Sargassum sp. (Tese). UNICAMP, Campinas, 2000, 139 p.

CRINI, G. *Elsevier*, v. 30, p. 38-70, 2005.

CUNHA, B.M. Avaliação ecotoxicologica de distintos tipos de efluentes mediante ensaios de toxicidade aguda utilizando Artemia Salina e Lactuca Sativa. Trabalho de Conclusão de Curso, UFRGS, Porto Alegre, 2011, 79p.

DI GIULIO, R. T.; NEWMAN, M. C. *Ecotoxicologia*. Porto Alegre: AMGH, 2012.

EPA – UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTONS AGENCY. A Citizen´s Guide to Activated Carbon Treatment. EPA 542-F-01-020. December, 2001. 2p.

FERNANDES, R. Adsorventes alternativos para remoção de fenol em soluções aquosas. (Dissertação), UFSC, Florianópolis. 2005, 78p.

FINOTTI, A. R.; CAICEDO, N. O. L.; RODRIGUEZ, M. T. R. *Revista Brasileira de Recursos Hídricos*, v. 6, n. 2, p. 29-46, 2001.

FISKESJÖ, G. *Hereditas*. v. 95, p. 155-162, 1981.

FRANCISCHETTI, J. Remoção de metais pesados em efluentes líquidos através da filtração adsortiva. (Dissertação), UFSC, Florianópolis. 2004, 81p.

FREIRE, R. S.; PEGEGRINI, R.; KUBOTA, L.T.; DURAN, N.; PERALTA-ZAMORA, P. *Química Nova*, v. 23, n. 4, p. 504-511, 2000.

GIORDANO, G. Tratamento e controle de efluentes industriais. Apostila de Curso. Departamento de Engenharia Sanitária e do Meio Ambiente/UERJ, 2004. Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

HERNANDES, A. C.; NUNES, W. A.; ALMEIDA, M. T. Síntese de zeólidas a partir de cinzas da casca do arroz e aplicação como adsorvente de Zn (II). XX Congresso de Iniciação Científica. 2011

JIMENEZ, R.S.; DAL BOSCO, S.M.; CARVALHO, W.A. 2004.*Química Nova*, v. 57, n. 5, p. 734-738.

KIELING, A.G.; CAETANO, M. O.; SCHNEIDER, J.B.; BREHM, F.A. Avaliação de Operações do processo de remediação aplicadas em áreas contaminadas por hidrocabonetos provenientes de postos de combustíveis. *In:* XII Engema. São Paulo, 2010.

KRUGER, R.A. Análise da Toxicidade e da Genotoxicidade de Agrotóxicos Utilizados na Agricultura Utilizando Bioensaios com *Allium Cepa. (*Dissertação) Feevale, Novo Hamburgo, 2009, 58p.

PEREIRA, D. N.; GOLDSTEIN, E. G.; ZAGATTO, P. A; SASSI, R. *Revista Ambiente***,** v.1,n. 1,p. 32-36,1987.

PINO, G.A.. Biossorção de metais pesados utilizando pó da casca de coco verde (cocos nucifera). (Dissertação), PUC, Rio de Janeiro, 2005, 113 p.

LEME, D. M.; MARIN-MORALES, M. A. *Mutation Research*, v. 682, p. 71-81, 2009.

MAGDALENA, C.P. Adsorção de corante reativo remazol vermelho rb de solução aquosa usando zeólita de cinzas de carvão e avaliação da toxicidade aguda *com Daphnia Similis*. (Dissertação de Mestrado), Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010,151p.

MALUSZYNSKA, J.; JUCHIMIUK, J. *Arh Hig Rada Toksikol*, v. 56, n. 2, p. 177-184, 2005.

MOREIRA, D. R. Desenvolvimento de adsorventes naturais para tratamento de efluentes de galvanoplastia. (Dissertação), PUC, Porto Alegre, 2010, 79p.

NEWMAN, M. C. *Fundamentals of ecotoxicology*. 1. ed. Chelsea: Ann Arbor, 1998.

O'CONNOR, C. Human chromosome number. *Nature Education*, [Cambridge], 2008.

RANK, J.; NIELSEN, M. H. *Mutation Research*, v. 312, p. 17-24, 1994.

RINALDI, R.L. Avaliação da ectoxicidade em águas subterrâneas contaminadas por BTEX. Trabalho de Conclusão de Curso. UNISINOS, São Leopoldo, 2015. 129p.

SANDHU, S. S.; DE SERRES, F.J.; GOPALAN, H.N.B.; GRANT, W.F.; VALEMÍNSKY, J.; BECKING, G.C. *Mutation Research*, v. 310, p. 169-173, 1994.

SANTOS, C. Prevenção à poluição industrial: Identificação de oportunidades, análise dos benefícios e barreiras. (Tese) UFSCar, São Carlos, SP, 2005, 304p.

SANTIAGO, B.H.S.; FRANÇA, G.H.C.; FERNADES, R.; SELVAM, P.V.P. *Revista Analytica*, v. 17, p.52-55, 2005.

SILVA, Alessandra Cristina. Tratamento do percolado de aterro sanitário e avaliação da toxicidade do efluente bruto e tratado. (Dissertação), UFRJ, Rio de Janeiro, 2002, 126p.

SILVA, F. A. M.; VILLAS BÔAS, R. L. *Revista Energia na Agricultura*, v. 22, n. 3, p. 63-73, 2007.

SILVA, Janice da. Estudo da eficiência e aplicabilidade de carvão ativado resultante de pirólise de casca de arroz em barreiras reativas na remoção de contaminantes em solos. (Tese), UFRGS, Porto Alegre, 2009, 204p.

SRIVASTANA, V.C.; MALL, I.D.; MISHRA, I. M. *Coloids and Surfaces A: Physicochem*. v. 32, p.172-178, 2008.

TIBURTIUS, E. R. L.; PERALTA-ZAMORA, P.; LEAL, E. S. *Química Nova*, v. 27, n. 3, p. 441-446, 2004.

TIBURTIUS, E. R. L.; PERALTA-ZAMORA, P.; EMMEL, A.; LEAL, E. S. *Química Nova*, v. 28, n. 1, p. 61-64, 2005.

WANG, S.; PENG, Y. *Chemical Engineering Journal*, v. 156, n. 1, p. 11-24, 2010.

ADSORÇÃO DO ÍON COBRE COM ADSORVENTES A BASE DE CASCAS DE MANDIOCA MODIFICADOS QUIMICAMENTE.

A. G. Rosenberger[1]; D. Schwantes[1]; A. C. Gonçalves Jr[2]; L. M. P. Crespão[3]; A.Grahl[3]; A. N. P.Moraes[3]; S. C. Bedin[3]

1- Pontifícia Universidade Católica do Paraná, Campus Toledo. Avenida da União, 500. CEP: 85902-532, Toledo - PR - Brasil. Telefone: (45) 9937-4732, email: andressa_rosenberger@hotmail.com, daniel.schwantes@pucpr.br.
2- Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Campus Marechal Cândido Rondon. Rua Pernambuco, 1777. CEP: 85960-000, Marechal Cândido Rondon - PR - Brasil. Telefone: (45) 3284-7924, email: affonso133@hotmail.com.
3- Centro de Engenharia e Ciências Exatas – Universidade Estadual do Oeste do Paraná – Rua da Faculdade, 2550 – CEP: 85903-000– Toledo- PR – Brasil – Telefone: (45) 9839-6333 – Email: laiannemayara@hotmail.com; aliine_grahl@hotmail.com; amanda.npm@outlook.com; sarilabedin@hotmail.com.

RESUMO: Este trabalho visa analisar a utilização de resíduos sólidos provenientes do processamento industrial da mandioca (*Manihot esculenta Cranz*) como adsorventes quimicamente modificados com H_2O_2, H_2SO_4, NaOH, na remoção de cátions metálicos Cu. Para tanto, foram realizados testes, a fim de determinar as melhores condições de massa adsorvente, pH da solução contaminante, e tempo de contato entre adsorvato/adsorvente. A partir dos resultados obtidos, sugere-se que a adsorção de cátions metálicos é favorecida em pH's superiores ao pH_{PCZ}. O tempo de equilíbrio ajusta-se próximo a 40 minutos e modelo cinético que melhor se ajusta a este processo refere-se ao modelo pseudosegunda-ordem. Portanto, os resíduos avaliados apresentam boa capacidade adsorvente, bem como, elevada disponibilidade, baixo custo, tornando-se uma alternativa viável para a remoção de metais.

PALAVRAS-CHAVE: Biossorventes modificados; subprodutos agroindustriais; modificação química, tratamento de água.

ABSTRACT: This work aimed to evaluate the use of solid wastes from cassava root processing (*Manihot esculenta* Cranz) as adsorbents modified with H_2O_2, H_2SO_4, NaOH, in the removal of Cu metallic ions. For that, tests were performed in order to determine the best conditions of adsorbent mass, pH of contaminant solution, and contact time between adsorbate/adsorbent. By the obtained results, it is suggested that metallic ions adsorption are favored by pH higher than pH_{PCZ}. The equilibrium time founded is around 40 min and the kinetics model that best adjust for the process is pseudo-second order. In this way, the evaluated wastes present good adsorption capacity, as well as high availability, low cost, becoming a viable alternative for the removal of Cu.

KEYWORDS: Modified biosorbents, agroindustrial coproducts, chemical modification, water treatment.

1. INTRODUÇÃO.

A degradação de ambientes aquáticos intensificada pelo acelerado crescimento populacional e industrial, gera quantidades significativas de resíduos industriais e

agrícolas (Goulart et al, 2012; Boas et al, 2012). Dentre estes resíduos os metais pesados impactam tanto a saúde humana quanto a biota aquática devido às suas características toxicológicas, resistência à degradação e potencial acumulação ao longo da cadeia alimentar (Ribeiro et al, 2012; Espinoza-Quiñones et al, 2013).

O cobre, amplamente utilizado em muitos processos industriais e agrícolas é um oligoelemento essencial em muitas funções fisiológicas, no entanto, em concentrações elevadas, pode tornar-se tóxico ao meio ambiente e aos seres humanos (Boas et al, 2012; Barcelos, 2008; Fraga, 2005).

Usualmente as metodologias empregadas para a remoção de íons metálicos, envolvem precipitação, redução, coagulação e aplicação de membranas filtrantes, cujas remoções não são eficazes em concentrações relativamente baixas (HE e CHEN, 2014).

Logo, a remoção efetiva, a partir de tecnologias acessíveis torna-se fundamental. Desta forma, a utilização de adsorventes de origem biológica apresenta-se como uma forma bastante promissora para a remoção de íons metálicos.

Matouq et al (2015), salienta que os biossorventes apresentam elevada eficiência, seletividade, afinidade com íons metálicos, metodologia simples e minimização de resíduos secundários, além disso, encontram-se amplamente disponíveis no meio ambiente e apresentam baixo custo, sendo esta variável determinante, já que, o carvão ativado, amplamente utilizado apresenta elevado custo, restringindo seu uso (Lin e Juang, 2009; Mata et al, 2010).

Apesar das inúmeras vantagens dos biossorventes, a bibliografia já demonstra que se pode potencializar a capacidade adsortiva destes materiais lignocelulósicos, por meio de tratamentos químicos. Neste sentido, há um grande esforço não só para desenvolver novos adsorventes, como também melhorar as propriedades dos já existentes (Demirbas, 2008).

Ao considerar, portanto o processamento industrial da mandioca, quantidades significativas de resíduos sólidos e líquidos são produzidos (Felipe, Rizato e Wandalsen, 2009). Dentre estes resíduos, a fração sólida (casca e bagaço) não possui muitos destinos ou usos, sendo comumente empregada na complementação animal (Souza et al, 2015.

Visando mitigar o descarte inadequado destes resíduos, torna-se relevante transformá-los, de forma que resulte em novos produtos, tal como, biossorventes alternativos.

O presente trabalho tem como objetivo determinar as características da casca de mandioca quimicamente modificadas com peróxido de hidrogênio (H_2O_2), ácido sulfúrico (H_2SO_4) e hidróxido de sódio (NaOH), e seu uso na adsorção de íons cobre, avaliando os fatores que influenciam no processo de adsorção: massa de adsorvente, pH da solução contaminante e tempo de contato entre adsorvente/adsorvato.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1. Preparo do biossorvente

As cascas de mandioca foram obtidas em uma agroindústria no município de Toledo – PR e inicialmente secas a 60 ºC durante 48 horas. Após, o material foi triturado e peneirado (material retido entre 14 e 65 mesh) visando obter uma granulometria homogênea. Foram realizadas modificações químicas no material selecionado, a fim de otimizar características favoráveis à adsorção, submetendo a matéria-prima (cascas de mandioca) a lavagens com soluções 0,1 mol L^{-1} de H_2O_2, H_2SO_4 e NaOH (Dos Santos et al 2011; Wan Ngah e Hanafiah 2008; Argun e Dursun 2006)

O ponto de carga zero (pH_{PCZ}) consiste em determinar o pH em que a superfície

adsorvente apresenta carga nula (Mimura et al., 2010).

2.2. Experimentos de Adsorção

Os ensaios de biossorção foram realizados em função do pH, massa de adsorvente modificada e tempo de contato entre o adsorvente/adsorvato para o processo de remoção do íon cobre.

Para avaliar a influência entre a massa de biossorvente modificada e o pH da solução monoelementar de Cu, utilizou-se o Delineamento Central de Composto Rotacional (DCCR), que permite avaliar a interação entre as variáveis, bem como a influencia de cada uma, gerando um modelo matemático empírico, quadrático, com validade na faixa testada experimentalmente (Barros, et al 2010). Foram avaliadas as massas dos adsorventes no intervalo de 250 a 1250 mg e o pH no intervalo 3 a 7.

As soluções preparadas, foram acondicionadas em erlenmeyers (125 mL) contendo as massas dos biossorventes modificados e submetidas ao sistema Dubnoff termostatizado com agitação constante à 125 rpm.

Após, foram retiradas alíquotas filtradas para determinação do metal (Cu) por EAA/Chama (Welz e Sperling, 1999).

Para determinar a quantidade de metal adsorvido por grama de biossorvente no quilíbrio, utilizou-se a Equação (1).

$$q_{eq} = \frac{(C_o - C_{eq}) * V}{M} \qquad (01)$$

Sendo, C_0 e C_{eq} as concentrações inicial e final do íon cobre em solução (mg L^{-1}), respectivamente, V é o volume da solução (L) e M a massa seca do biossorvente em solução (mg L^{-1}).

Para avaliar a cinética de adsorção, massas constantes de 200 mg de adsorventes modificados foram acondicionadas em erlenmeyers (125 mL) contendo 50 mL de solução monoelementar na concentração de 10 mg L^{-1}, pH 5,0 e temperatura constante de 25 ºC, mediante os seguintes tempos de contato entre o biossorvente modificado e adsorvato: 10, 20, 30, 40, 50, 60, 80, 100, 120, 140, 160 e 180 minutos. Os resultados obtidos foram avaliados pelos modelos matemáticos de pseudoprimeira-ordem, pseudosegunda-ordem, Elovich e difusão intrapartícula.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Determinação do ponto de carga zero

O potencial hidrogênionico no ponto de carga zero, refere-se a variação de pH, no qual o balanço entre as cargas positivas e negativas na superfície do material é nulo (MIMURA et al. 2010). Marin et al. (2015), destaca o quão importante é determinar esta variável no que se refere às aplicações dos materiais como adsorventes, visto que estes desenvolvem cargas na interface sólido-líquido, devido à dissociação ou adsorção de íons em solução

O resultado do pHpcz para o adsorvente a base de cascas de mandioca *in natura* e modificadas, pode ser observado na Figura 1:

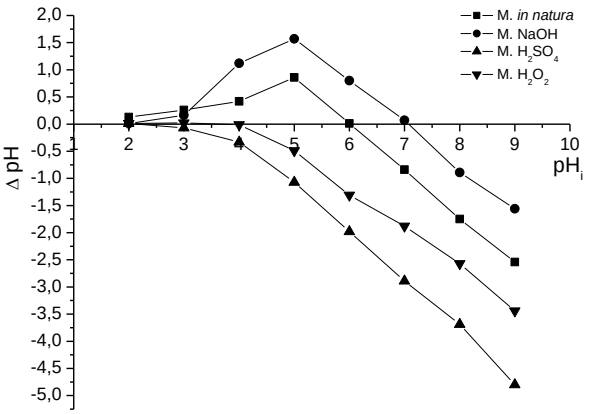


Figura 1. Determinação do potencial de carga zero (pH_{pcz}) para o adsorvente a base de cascas de mandioca *in natura* e modificadas (H_2O_2, H_2SO_4 e NaOH).

Pode-se verificar os seguintes pontos de carga zero: 6,0 para M. *in natura;* 7,0 para M. NaOH; 2,0 para M.H_2SO_4; e 4,0 para M. H_2O_2.

Deste modo, a aproximação de cátions metálicos deve ser favorecida para valores de pH superiores ao pH_{pcz}, pois neste caso ocorre a predominância de cargas negativas sobre a superfície do adsorvente (Mimura et al. 2010; Tagliaferro et al. 2011; Casarin 2014).

3.2. Influência do pH e da quantidade de biossorvente

Na Figura 2, são ilustradas, as superfícies de resposta para a adsorção de Cu por meio dos adsorventes M. H_2O_2, M.H_2SO_4 e M.NaOH respectivamente.

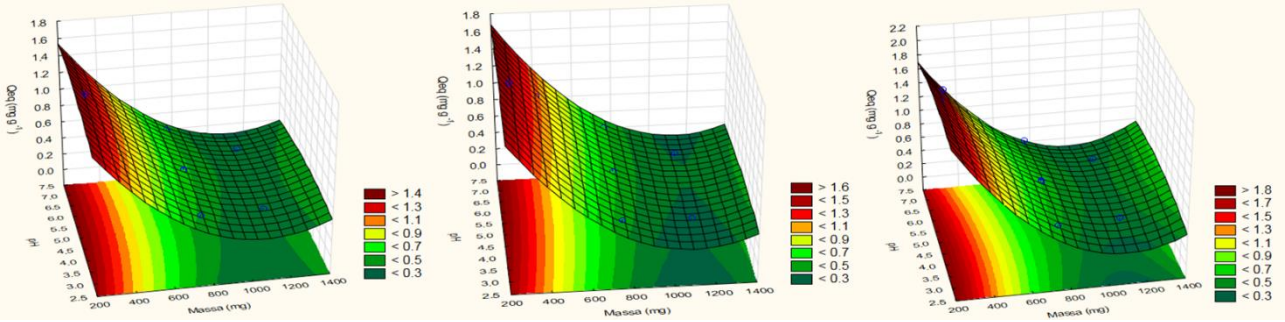


Figura 2. Superfícies de resposta obtidas na adsorção de Cu pelos adsorventes modificados.

3.3. Cinética de adsorção

Na Figura 3, são apresentados os resultados obtidos para a remoção de Cu pelos adsorventes M. H_2O_2, M.H_2SO_4 e M.NaOH e o efeito do tempo de contato entre adsorvato/adsorvente.

Observa-se que o equilíbrio ocorre após 40 minutos de agitação, para os adsorventes M. H_2O_2, M.H_2SO_4 e M.NaOH.

Estes resultados, foram linearizados para serem melhor compreendidos, pelos modelos matemáticos de pseudoprimeira-ordem, pseudosegunda-ordem, Elovich e difusão intrapartícula, e estão apresentados na Tabela 1.

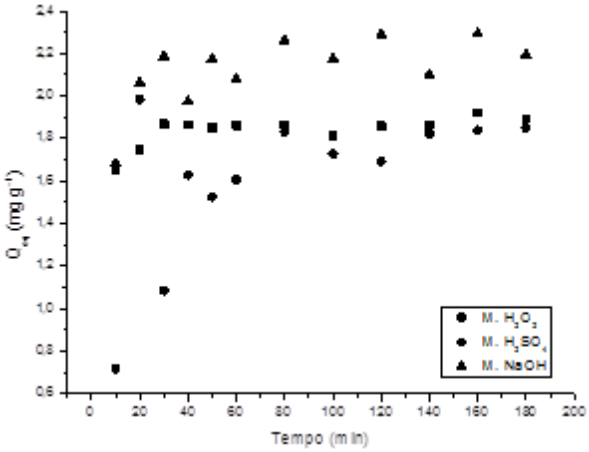


Figura 3. Tempo de equilíbrio físico-químico entre os adsorventes modificados e solução monoelementar de Cu.

Tabela 1. Parâmetros cinéticos obtidos através da linearização dos modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, Elovich e Difusão intra-particula.

Parâmetros/Adsorventes	$M.H_2O_2$	$M.H_2SO_4$	M.NaOH
Pseudoprimeira-ordem $\log(q_{eq} - q_t) = \log q_{eq} \frac{K_1 xt}{2,303}$			
K_1	-0,00769202	-0,01144591	-0,01152
Q_{eq} (cal.) (mg g^{-1})	0,130061872	0,852903703	0,26415
R^2	0,0013	0,7765	0,0328
Pseudossegunda-ordem $\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_{eq}^2} + \frac{t}{q_{eq}}$			
K_2	0,313318224	0,039699357	0,16663
Q_{eq} (cal.) (mg g^{-1})	1,904109067	1,971259043	2,25301
R^2	0,9993	0,9876	0,9961
Elovich $Qt = A + B \ln t$			
A	1,57169	0,4844	1,52731
B	0,0647	0,27334	0,14478
R^2	0,6431	0,4555	0,5892
D. Intrap. $qt = K_{id} t^{1/2} + Ci$			
K_{id}	1,7063	1,03634	1,82876
C_i (mg g^{-1})	0,01548	0,06736	0,03461
R^2	0,5107	0,384	0,4673

q_{eq} e q_t = quantidade de adsorvato adsorvida em um determinado tempo (t), K_1 e K_2 = constante pseudo primeira e segunda ordem respectivamente, A e B = constantes de elovich, K_{id} = taxa constante de difusão intra-partícula, c = constante que indica o efeito da camada limite.

Dentre, os modelos cinéticos aplicados aos resultados, o modelo pseudosegunda-ordem apresentou bons ajustes matemáticos para todos os adsorventes estudados ($M.H_2O_2$, $M.H_2SO_4$ e M.NAOH) na remoção de Cu. Ademais, os valores de $Q_{eq\ calc.}$ obtidos pelo modelo, estão muito próximos dos valores de $Q_{eq\ exp.}$. Satisfazendo portanto, as premissas básicas, que demonstram um excelente ajuste e precisão do modelo (Febrianto et al., 2009).

O modelo de pseudosegunda-ordem sugere que o processo de adsorção é de natureza química, o qual implica em atividades de forças de valência, ou troca de elétrons entre o adsorvente e o adsorvato (Ho e McKay, 1999). Comumente, os processos de adsorção desempenham melhores precisões no modelo de pseudosegunda-ordem (Ho e McKay, 1999).

4. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos sugerem que a adsorção de cátions metálicos como o cobre por adsorventes a base de cascas de mandioca modificadas quimicamente é favorecida em pH's superiores ao $pH_{PCZ..}$ O equilíbrio de adsorção ocorre em 40 min e o modelo cinético que apresenta bons ajustes corresponde ao modelo de pseudosegunda-ordem que sugere adsorção química. O uso de adsorventes modificados, oriundos de processos agroindustriais, pode torna-se uma alternativa viável, pois além de agregar valor a um resíduo sólido comumente descartado, surge como uma alternativa para a produção de adsorventes, tornando o processo de tratamento de efluentes menos oneroso.

5. AGRADECIMENTOS

A Pontifícia Universidade Católica Do Paraná (PUCPR), Campus Toledo e ao Grupo de Estudos em Solo e Meio Ambiente (GESOMA) da Universidade Estadual do Oeste do Paraná (UNIOESTE), Campus Marechal Cândido Rondon.

6. REFERÊNCIAS

ARGUN M. E.; DURSUN S. Removal of heavy metal ions using chemically modified adsorbents. *Journal of International Environmental Application & Science*, v.1, n.1-2, p.27-40, 2006.

BARCELOS, T. D. J. Cobre: Vital ou prejudicial para a saúde humana. 2008. Tese de Doutorado. Dissertação]. Covilhã, Universidade da Beira Interior.

BARROS NETO B.; BRUNS, R. E.; SCARMINIO, I. S.; Como fazer experimentos - Aplicações na ciência e na indústria. 4.ed. Editora Bookman, 2010.

BOAS, Naiza V. et al . Biossorção de cobre utilizando-se o mesocarpo e o endocarpo da macadâmia natural e quimicamente tratados. Rev. bras. eng. agríc. ambient., Campina Grande , v. 16, n. 12, p. 1359-1366, Dec. 2012 . Available from <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1415-43662012001200014&lng=en&nrm=iso>. access on 06 Jan. 2016. http://dx.doi.org/10.1590/S1415-43662012001200014.

CASARIN, Juliana. Adsorção de íons metálicos utilizando a casca da semente de castanha do Brasil (Bertholletia excelsa H.B.K)como biossorvente. 2014. 150 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Programa de Pós Graduação em Agronomia, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Marechal Cândido do Rondon, 2014.

DEMIRBAS, Ayhan. Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: a review. Journal of hazardous materials, v. 157, n. 2, p. 220-229, 2008.

ESPINOZA-QUIÑONES, F. R. et al. Thin and thick target PIXE analyses to assess the mechanism of Cu 2+ removal by Egeria densa. Applied Radiation and Isotopes, v. 82, p. 1-6, 2013.

FRAGA, Cesar G. Relevance, essentiality and toxicity of trace elements in human health. Molecular aspects of medicine, v. 26, n. 4, p. 235-244, 2005.

FEBRIANTO, Jonathan et al. Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: a summary of recent studies. Journal of Hazardous Materials, v. 162, n. 2, p. 616-645, 2009.

FELIPE, F. I.; RIZATO, M. ; WANDALSEN, J. V. . Potencial econômico dos resíduos de mandioca provenientes de fecularias no Brasil. In: 47º Congresso da Sociedade Brasileira de Economia, Administração e Sociologia Rural, 2009, Porto Alegre. Anais do 47º Congresso da Sociedade Brasileira de Economia, Administração e Sociologia Rural. Porto Alegre, 2009.

GOULART, C. M. ; MESQUITA, A. R. ; SILVA, V. L. ; SOUZA, M. M. ; MARINHO, I. M. L. . Estudo da Remoção de Metais Pesados Utilizando como Biossorventes Resíduos Agrícolas. In: XIII UFMG Jovem, 2012, Belo Horizonte - MG, 2012, Belo Horizonte - MG. XIII UFMG Jovem - Mostra de Trabalhos/ Diversidade de Conhecimento, 2012.

HE, Jinsong; CHEN, J. Paul. A comprehensive review on biosorption of heavy metals by algal biomass: materials, performances, chemistry, and modeling simulation tools. Bioresource technology, v. 160, p. 67-78, 2014.

HO, Y. S.; McKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. Process Biochemistry, v.34, p.451-465, 1999.

LIN, S. H..; JUANG, R. S. Adsorption of phenol and its derivatives from water using synthetic resins and low-cost natural adsorbents: A review. Journal of Environmental Management, v.90, n.3, p.1336-1349, 2009.

MARIN, Pricila et al. Avaliação do efeito da temperatura, ph e granulometria do adsorvente na adsorção do corante azul reativo 5g. ENGEVISTA, v. 17, n. 1, p. 59-68, 2014.

MATA, Y. N. et al. Studies on sorption, desorption, regeneration and reuse of sugar-beet pectin gels for heavy metal removal. Journal of hazardous materials, v. 178, n. 1, p. 243-248, 2010.

MATOUQ, Mohammed et al. The adsorption kinetics and modeling for heavy metals removal from wastewater by Moringa pods. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2015.

MIMURA, Aparecida Maria Simões et al. Aplicação da casca de arroz na adsorção dos íons Cu^{2+}, Al^{3+}, Ni^{2+} e Zn^{2+}. Química Nova, v. 33, n. 6, p. 1279-1284, 2010.

RIBEIRO, Elizêne Veloso et al. Metais pesados e qualidade da água do Rio São Francisco no segmento entre Três Marias e Pirapora-MG: Índice de contaminação. Revista Geonomos, v. 20, n. 1, 2012.

SOUZA, S. de O. et al. RESÍDUOS DE CASAS DE FARINHA DO AGRESTE ALAGOANO: PERSPECTIVAS DE UTILIZAÇÃO/WASTE OF FLOUR HOUSES OF ALAGOAS STATE: USE AND PERSPECTIVES.Revista Brasileira de Engenharia de Biossistemas/Brazilian Journal of Biosystems Engineering, v. 9, n. 1, p. 65-73, 2015.

TAGLIAFERRO, Gerônimo V. et al. Adsorção de chumbo, cádmio e prata em óxido de nióbio (V) hidratado preparado pelo método da precipitação em solução homogênea. Química Nova, v. 34, n. 1, p. 101-105, 2011.

SCHWANTES, Daniel. Cinética, Equilíbrio e termodinâmica do processo de adsorçao de íons metálicos utilizando resíduos da indústria de mandioca como biossorventes. 2013. 103 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Programa de Pós Graduação em Agronomia, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Marechal Cândido do Rondon, 2013.

WAN NGAH W. S.; HANAFIAH M. A. K. M. Removal of heavy metal ions from wastewater by chemically modified plant wastes as adsorbents: A review. Bioresource Technology, v.99, p.3935-3948, 2008.

WELZ, B.; SPERLING, M. Atomic absorption spectrometry. 2 ed. Weinheim: Wiley-VCH, 1999, 941p.

CHARACTERIZATION OF CATTLE HAIR WASTE AS ADSORBENT OF DYE TANNERY

B. Mella[1]; P. de Aquim.[2]; M. Gutterres[1]

1- Chemical Engineering Post-graduated Program (PPGEQ) - Federal University of Rio Grande do Sul (UFRGS)
Av. Luiz Englert s/n°, CEP: 90040-040 - Porto Alegre – RS – Brazil
Telefone: (51) 3308-3954 - Email: bianca@enq.ufrgs.br

2- University of Feevale (FEEVALE)
RS 239, 2755 – CEP: 93525-075 - Novo Hamburgo – RS – Brazil
Telefone: (51) 3586-8800 – E-mail: patriceaquim@gmail.com

ABSTRACT: During the dyeing step in leather processing some chemicals are added to impart characteristics such as color and uniformity of surface appearance in the leather, consequently wastewaters are generated with colored substances that are not easily treated in conventional wastewater treatment plants. Among various methods adsorption occupies a prominent place in dye removal. The growing demand for efficient and low-cost treatment methods and the importance of adsorption has given rise to low-cost alternative adsorbents. In this work, surface of novel sorbent (cattle hair waste) was characterized and its dye removal ability on aqueous medium. The isoelectric point (pHpzc), functional groups and morphology were investigated. Sorbent surface and chemical composition were characterized using scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS). The specific surface area and the pore size distribution were determined using BET and BJH method. The functional group onto CHW was investigated using Fourier transform infra-red spectroscopy (FTIR).

KEYWORDS: adsorption; wastewater; cattle hair residual; dye.

1. INTRODUCTION

The processing of hides involves three main phases, namely beam-house, tanning, and finishing, which are further subdivided into several steps. Beamhouse operations are mainly responsible of clean-ing the hide and preparing it for subsequent tanning steps (Mella *et al.*, 2015a). Each of these operations gives rise to characteristic pollutant loads, as high biological oxygen demand (BOD), high chemical oxygen demand (COD) and high concentrations of suspended solids, organic nitrogen, sulfide and chromium (Thorstensen, 1997; Gutterres *et al.*, 2015).

Most of the steps in these processes are carried out with fresh water, which is used as a vehicle for the diffusion of chemical products and the extraction of undesirable materials from the hide (Gutterres *et al.*, 2015).

During beamhouse steps, basically, there are two types of hair removal process: one with hair destruction and another with total or partial hair preservation. The unhairing process use amount of chemical reducing agent to ensure the removal and subsequent dissolution of keratin are also known as hair burning process (Valeika *et al.*, 2009). The most common reducing agent used is sodium sulfide, because it is cheaper and efficient in the process, however the organic matter of the effluent is increased due to the hair that can no longer be removed by filtration (Souza, 2013).

Tanneries are among the oldest industries, transforming hides into leather through a cascade of several unit operations. To date, the unhairing steps use sulfides and a large amount of chemical

products. According to Jian *et al.*, (2011), the conventional lime-sulfide process leads to the destruction of the hair, causing emissions with high chemical oxygen demand (COD), biological oxygen demand (BOD), and total suspended solid (TSS) loads in the effluent of these industries. Moreover, the use of lime in the unhairing process requires its removal, usually by the addition of ammonium salts, which represents high amounts of nitrogen in the stream of wastewater, one of the main contaminants of liquid effluents (Gutterres *et al.*, 2011).

During leather processes, especially after tanning by the wet end steps, many dyes are used for dyeing in water system usually dissolved and remains are released in wastewater. Despite being a contaminant that significantly contributs to the elevation of chemical oxygen demand of wastewaters, at low concentrations they may change significantly the color of the water, causing aesthetic problems in water bodies polluted with industrial effluents. Moreover, in wastewater treatment plants the biological treatment systems may not be efficient for the removal of color, when the objective is the wastewater reuse, especially in tanneries that perform only the leather finishing, because in these cases the wastewater has higher dye concentrations (Piccin *et al.* 2013).

Adsorption is a process that transfers pollutants from the effluent to a solid phase thereby reducing the bioavailability of toxic species to living organisms (Prola *et al.*, 2013). It is one of the most effective methods used for removal of dyes and other soluble substances from wastewater. The use of industrial waste as alternative adsorbents has been considered and solid wastes generated in the leather processing operation has been used as alternative adsorbents for the removal of dyes, metals, oils, and surfactants (Zhang *et al.*, 2004; Gammoun *et al.*, 2007; Oliveira *et al.*, 2007; Oliveira *et al.*, 2008; Piccin *et al.*, 2013; Mella *et al.*, 2015b)

In this context, the use of leather processing waste, especially cattle hair from unhairing step represents a new alternative adsorbent to remove leather dye in wastewater treatment. The objective of this study was to investigate the adsorption of Acid Blue 161 using the solid waste from tannery, the recovered hair (CHW). The adsorbent was characterized by SEM, EDS, BET, BJH, FTIR, TGA, DSC and determination of the point of zero charge (pHpzc).

2. MATERIALS AND METHODS

2.1. Adsorbent preparation

The cattle hair (CHW) was collected from a tannery that performs unhairing with hair saving way. Previously, the samples were extensive washing out with aqueous, and then oven dried at 372 K for 12 h.

2.2. Adsorbent characterization

To verify the textural properties, thermal stability and morphology analyses were performed to characterize the CH:

Surface morphology was analyzed using scanning electron microscopy (SEM) (Hitachi, Tabletop microscope model TM3000).

Elementary analyses were performed with energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) (Oxford Instruments, model SwiftED3000).

The specific surface area were determined from the Brunauer, Emmett and Teller (BET) (Jaques *et al.*, 2007) multipoint method and the pore size distribution were obtained using Barret, Joyner, and Halenda (BJH) method (Arenas *et al.*, 2007).

The adsorbent was also characterized using Fourier transform infra-red spectroscopy (FTIR) (PerkinElmer, Spectrum Two model) to identify compounds present in the sample.

Following procedure was used for determination of the point of zero charge (pHpzc): 20.00 mL of 0.050 mol L^{-1} NaCl solution was added to various 50 mL Falcon tubes containing 50.0 mg of the adsorbent and were covered immediately. The pH (pHi) values of the solutions were adjusted from 1.0 to 10.0 using a 0.10 mol L^{-1} of HCl and 0.10 mol L^{-1} NaOH. The suspensions were agitated and equilibrated in a thermostatic shaker at 298 K for 48 h. The suspensions were centrifuged at 35,000 rpm for 10 min. The pHi of the solutions without adsorbent and pHf of the supernatant after contact with the adsorbents were recorded. The value of pHpzc is the point where the plot of ΔpH (pHf - pHi) versus pHi crosses a

line equal to zero (Prola *et al.*, 2013; Lima *et al.*, 1998).

2.3. Solutions and reagents

The leather dye, C.I. Acid Blue 161 (AB-161; C.I. 15706; CAS: 12392-64-2; $C_{20}H_{13}N_2O_5SNaCr$, 394.40 g mol-1, λmax = 578 nm) at 77% purity, was supplied by Lanxess (São Leopoldo, RS, Brazil). Fig. 1 shows its chemical structure. The preparation of stock solution of the dye (5.00 g L^{-1}) was done by accurately weighing a calculated amount of the dye and dissolving it in distilled water. The pH of the solutions was adjusted using the Digimed DM-22 pH meter with a 0.10 mol. L^{-1} NaOH and 0.10 mol. L^{-1} HCl.

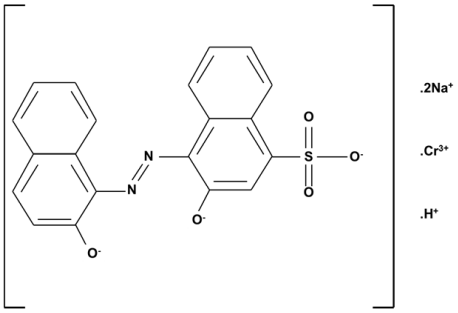


Fig. 1. Chemical structure of Acid Blue 161
Source: Lanxess, 2015.

2.4. Batch adsorption experiments

The adsorption trials for evaluation of CHW adsorbent for removal of AB-161 dye from aqueous solutions were carried-out in triplicate using the batch contact adsorption. In the trials fixed amounts of adsorbents (1.0 g) were placed in Schott flasks containing 100.0 mL of dye solutions (100 mg L^{-1}) that were prepared in pH from 1.0 to 10.0. The mixtures were agitated (150 rpm) by a suitable time (24 h) from 298 K to 323 K in a thermostatic shaker (NT 715, Novatecnica). Subsequently, in order to separate the adsorbents from the aqueous solutions, the solutions were filtered with aid of a vacuum pump (Model 132, Prismatec).

UV/visible spectrophotometer (T80 UV–VIS spectrophotometer, PG Instruments, Leicester, LEC, UK) was used to quantify the residual of AB-161 dye in solution after adsorption at a maximum wavelength of 578 nm. When necessary, aliquots of the supernatant were diluted with distilled water before spectroscopic measurement.

The amount of the dye uptake and percentage of removal of dye by the adsorbents were calculated by applying Eqs. (1) and (2), respectively:

$$q = \frac{(C_o - C_f).V}{m} \quad (1)$$

$$\%removal = \frac{(C_o - C_f)}{C_o}.100 \quad (2)$$

where q is the amount of dye taken up by the adsorbents (mg g^{-1}), Co is the initial AB-161 concentration put in contact with the adsorbent (mg L^{-1}), Cf is the dye concentration (mg L^{-1}) after the batch adsorption procedure, V is the volume of dye solution (L) put in contact with the adsorbent and m is the mass (g) of adsorbent.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Point of zero charge (pHpzc)

The interaction between sorbate and sorbent is affected by the pH of an aqueous medium in two ways: firstly, since dyes are complex aromatic organic compounds having different functional groups and unsaturated bonds, they have different ionization potentials with the pH, resulting in the pH-dependent net charge on dye molecules. Secondly, the surface of sorbent has many functional groups, so the net charge on sorbent, which could be measured in the form of zeta potential or isoelectric point, is also pH-dependent. Therefore, the interaction between dye molecules and sorbent is basically a combined result of charges on dye molecules and the surface of sorbent (Aksu *et al.*, 2008).

The pH of the adsorbate solution is one of the influential factors by the adsorption of dye on an adsorbent (Cardoso *et al.*, 2012; Silva *et al.*, 2011; Cardoso *et al.*, 2011). Different dyes have different ranges of suitable pH of adsorption depending on the type of adsorbent used (dos Santos *et. al.*, 2014).

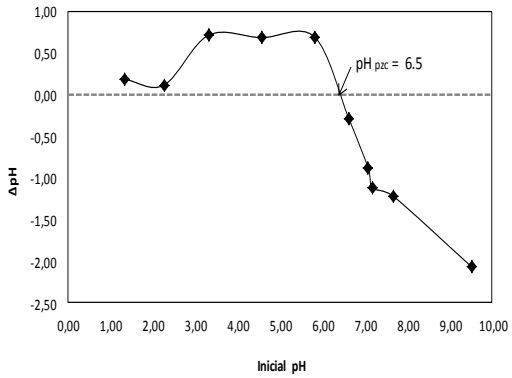


Fig. 2. Point of zero charge for CHW

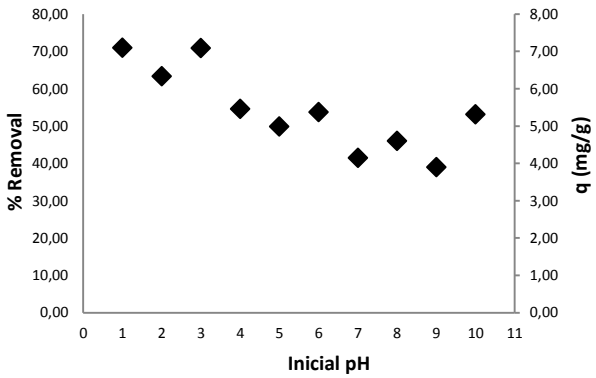


Fig. 3. Dependence of pH on AB-161 sorption capacity.

The effects of initial pH on percentage removal of AB-161 dye solutions (100 mg L−1) using CHW adsorbent were investigated within the pH range of 1 and 10 (see Fig. 3). The pHPZC for CHW was 6.5 (Fig. 2). For pH values lower than pHPZC the adsorbent presents a positive surface charge (Calvete et al. 2010). The dissolved AB-161 dye is negatively charged in water solutions, so the adsorption of the AB-161 dye takes place when the adsorbent present a positive surface charge, therefore, the electrostatic interaction occurs at pH < 6.5 for CHW. This behavior explains why the best removal efficiency in sorption process for CHW occurs at pH 3.

It is observed in Fig.6 that the best removal with CHW adsorbent were in the range from pH 1.0 to 3.0. The percentage of AB-161 dye removal on CHW was 70.91 % (pH 1.0) and 70.82 % (pH 3.0) with maximum amounts of AB-161 dye adsorbed were 7.09 (pH 1.0) and 7.08 mg g^{-1} (pH 3.0). Although pH 1.0 has presented a better removal efficiency, it was decided pH 3 in future testing because the difference on removal efficiency was minimal and also pH 3.0 is closer to the pH of the wastewater dyes which range from 3.0 <pH <4.0 (Gutterres *et al.*, 2005).

3.2. Scanning electron microscopy (MEV)

Figure 4 shows scanning electron micrographs (SEM) of CHW sorbent before (a) and after (b) adsorption process. It is clear from Fig. 4(a) that the surface texture of the sorbent before sorption was rough and uneven, with cavities of different sizes in the CHW structure. After sorption, there was a decrease in the number of cavities on the sorbent surface (Fig. 4(b)) and appear blank spots on it. This difference indicates the coverage of the cavities by AB-161 dye.

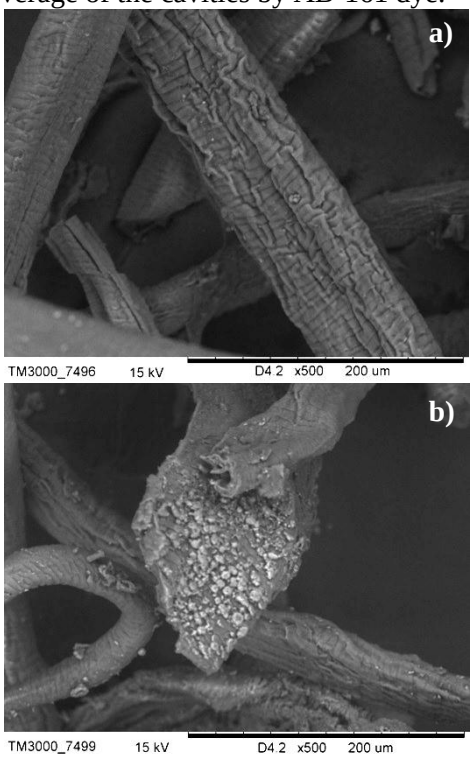


Fig. 4. SEM characterization of the sorbents: (a) 500 × magnification CHW, (b) 500 × magnification CHW + AB-161.

3.3. Energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS)

The hairs are keratinized structures and its main characteristic is the existence of high sulfur content due to the presence of cystine residues

which provides chemical and physical stability to the keratin. Its structure is shown in Fig. 5.

According to White *et al.*, (1991), a typical analysis of the 'waste hair' after a "hair saving" unhairing process using sodium sulphide/lime supported by an unhairing amine/mercaptan agent in moisture free is: total solids: 25-30%, fat 2-4%, total nitrogen 11- 15%, Ca 2-3%, Na 1-2%, S 3-5%. These elements present in the structure of CHW were detected in the EDS (see Fig. 6 a)), and in presence of Cr, after the sorption process with AB -161 dye (see Fig. b)).

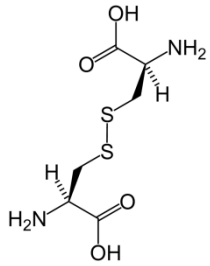


Fig. 5 Cystine structure
Source: Gutterres, 2004.

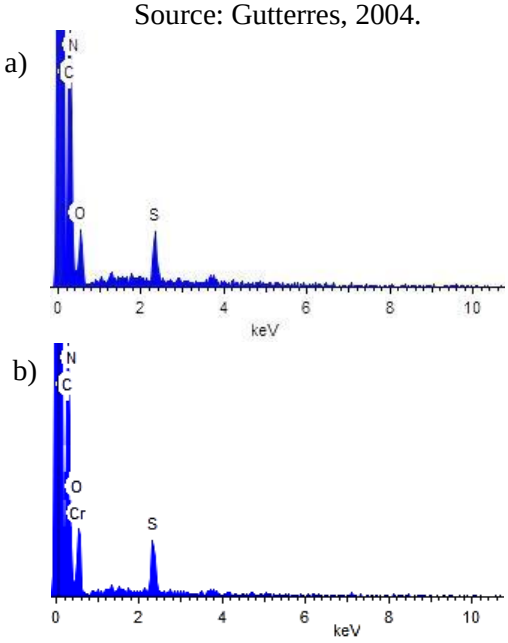


Fig. 6. EDS characterization: a) CHW and b) CHW + AB-161

3.4. Specific surface area and pore size distribution (BET/BJH)

The hair is very resistant to degradation because during the keratinization process, the cortex keratin is enhanced by disulphide bridges between adjacent cysteine residues leading to the cystine amino acid as final product and generating greater cross-linking. This process adds greater stability to the hair increasing its fibrous properties and consequently, its resistance to hydrolysis (Galarza *et al.*, 2010). This resistance to degradation and high stability contributed for the CHW not to have significantly altered structure as can be seen in the Table 1, with low values of specific surface area, average pore volume and pore diameter if compared with commercially activated carbon (Cardoso *et al.*, 2012).

Table 1. Physical and chemical properties of the adsorbents

	CHW
Specific surface area - BET ($m^2\ g^{-1}$)	0.9491
Average pore volume ($cm^3\ g^{-1}$)	0.0007
BJH average pore diameter (nm)	2.9100

3.5. Fourier transform infra-red spectroscopy (FTIR)

Figure 7 shows FT-IR analysis of CHW adsorbent before and after adsorption of AB-161 dye. The spectra (Fig. 7.) taken from the two samples (CHW and CHW+B161) are very similar and are typical of hair, with the presence of the absorption bands of lipids, amides and cystine residues.

Spectra of CHW before and after sorption process exhibit no great difference. Spectra show the characteristic absorption bands of keratin proteins: (i) C–H stretching bands of amides A and B at about 3270,3 and 3050 cm-1, (ii) υ(C=O) and υ(C–N) stretching, and δ(N–H) and υ (O=C=N) deformation bands of amides I, II and III at about 1630, 1520 and 1230 cm -1, (iii) absorption bands due to cystine residues at 1046 and 1072 cm-1, according to the oxidation state of the cystine (Cotte *et al.*, 2004; Zhang *et al.*, 2008; E. Wojciechowska *et al.*, 2004)

Additionally, visible changes are observed in peaks of (1716 and 1730) cm−1. Such behaviors are caused by changes in the molecular composition of the groups possibly by dye

electrostatic interaction with the amino group of the leather sorbent, proving the chemical nature of adsorption.

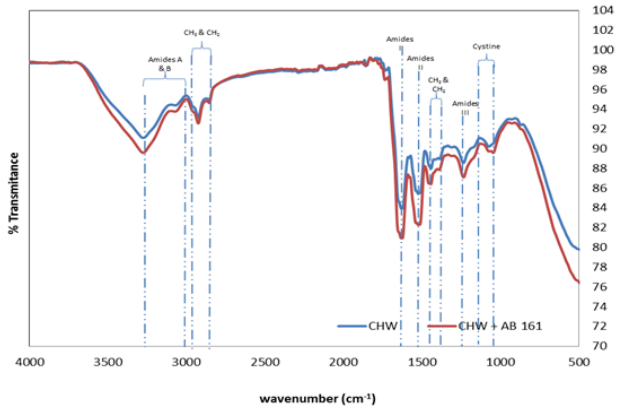


Fig. 7. FT-IR spectra of: (a) CHW; (b) CHW + AB-161.

4. CONCLUSIONS

Through SEM, EDS, BET, BJH, FTIR, TGA, DSC and pHpzc analysis was possible to characterize the proposed adsorbent. Although the analyzes of BET/BJH showed values considered low when compared to commercial activated carbon, through SEM analysis, EDS and FTIR was observed the presence of the dye in the adsorbent tested.

The point of zero charge (pHpzc) for CHW was 6.5 and the adsorbent showed a good interaction between the AB-161 dye in pH from 1.0 to 3.0. The percentage of AB-161 dye removal on CHW was 70.91 % (pH 1.0) and 70.82 % (pH 3.0) with maximum amounts of AB-161 dye adsorbed were 7.09 (pH 1.0) and 7.08 mg g^{-1} (pH 3.0).

The obtained results open a promising via to use cattle hair (CHW) as efficient eco-friendly sorbent for the treatment of leather industrial effluents containing dyes.

5. ACKNOWLEDGMENTS

We would like to thank to the scholarships provided by Brazilian Federal Agency for the Scholarship (CAPES) and to Financier of Studies and Projects (FINEP) – public call MCTI/FINEP CT-HIDRO 01/2013. We are also grateful to Tannery Fridolino Ritter Ltda for the samples of cattle hair waste.

6. REFERENCES

AKSU, Z., TATLI, A. I., TUN, O., A comparative adsorption/biosorption study of Acid Blue 161: Effect of temperature on equilibrium and kinetic parameters, *Chemical Engineering Journal*, 142, 23–39, 2008.

ARENAS, L.T., LIMA, E.C., A.A., SANTOS-JUNIOR, DOS J.C.P, VAGHETTI, T.M.H., BENVENUTTI E.V. COSTA, Use of statistical design of experiments to evaluate the sorption capacity of 1,4-diazoniabicycle[2,2,2]octane/silica chloride for Cr(VI) adsorption, *Colloids Surf. A*, 297, 240–248, 2007.

CALVETE, T., LIMA, E.C., CARDOSO, N.F., VAGHETTI, J.C.P., DIAS, S.L.P., PAVAN, F.A., Application of carbon adsorbents prepared from Brazilian-pine fruit shell for the removal of reactive orange 16 from aqueous solution: kinetic, equilibrium, and thermodynamic studies, *J. Environ. Manage*., 91, 1695–1706, 2010.

CARDOSO, N.F., LIMA, PINTO, I.S., AMAVISCA, C.V., ROYER, B., PINTO, R.B., ALENCAR, W.S., PEREIRA, S.F.P., Application of cupuassu shell as biosorbent for the removal of textile dyes from aqueous solution, *J. Environ. Manage.*, 92, 1237–1247, 2011.

CARDOSO, N.F., LIMA, E.C., ROYER, B., BACH, M.V., DOTTO, G.L., PINTO, L.A.A., CALVETE, T., Comparison of Spirulina platensis microalgae and commercial activated carbon as adsorbents for the removal of Reactive Red 120 dye from aqueous effluents, *J. Hazard. Mater*., 241–242, 146–153, 2012.

COTTE, M., Développement de la microscopie infrarouge avec rayonnement syn-chrotron pour l'étude de pratiques pharmaceutiques anciennes – Exemples des emplâtres de plomb et des tissus humains, (Thèse de doctorat), Université Paris 6, 2004.

DOS SANTOS, D. C.; ADEBAYO, M. A.; PEREIRA, S. F. P.; PROLA, L. D. T.; CATALUÑA, R.; LIMA, E. C.; SAUCIER, C.; GALLY, C. R.; MACHADO, F. M.; New carbon

composite adsorbents for the removal of textile dyes from aqueous solutions: Kinetic, equilibrium, and thermodynamic studies, *Korean J. Chem. Eng*., 31, 1470, 2014.

GALARZA, B. C.; CAVELLO, I.; GRECO, C. A.; HOURS, R.; SCHULDT, M. M. AND CANTERA, C., Alternative Technologies for Adding Value to Bovine Hair Waste, *J. Society of Leather Technologists and Chemists (JSLTC)*, 94, 26-32, 2010.

GAMMOUN, A., TAHIRI, S., ALBIZANE, A., AZZI, M., DE LA GUARDIA, M., Decontamination of water polluted with oil through the use of tanned solid wastes, *J. Environ. Eng. Sci.*, 6, 553–559, 2007.

GUETTERRES, M; PASSOS, J. B.; FRIEDRICH, D., Uso da água e caracterização das correntes parciais residuais de curtumes, *Tecnicouro*, v. 27, n. 3, 68-72, 2005.

GUTTERRES, M., Estrutura do Colagênio da Pele, *Revista do Couro*, 170, 76-80, 2004.

GUTTERRES, M., BENVENUTI, J., FONTOURA, J. T., ORTIZ-MONSALVE, S., Characterization of raw wasterwater from tanneries, *J. Society of Leather Technologists and Chemists (JSLTC)*, 99, 280-287, 2015.

JIAN, S., WENYI, T., WUYONG, C., Kinetics of enzymatic unhairing by protease in leather industry, *J. Clean. Prod*. 19, 325-331, 2011.

LIMA, E. C., KRUG, F. J., ARRUDA, M.A.Z., Direct determination of lead in sweet fruitflavored powder drinks by electrothermal atomic absorption spectrometry, *Spectrochim*., 53, 601–611, 1998.

MELLA, B. GLANERT, A. C., GUTTERRES, M., Removal of Chromium from Tanning Wastewater and its Reuse, *Process Safety and Environmental Protection*, 95, 195-201, 2015a.

MELLA, B., PUCHANA-ROSERO, M. J., DA SILVA COSTA, D. E., GUTTERRES, M., Dye Adsorption with Tannery Solid Waste XXXIII Internacional Union of Leather Technologists and Chemists Societies, Novo Hamburgo, 2015b.

OLIVEIRA, L. C. A., GONÇALVES, M., OLIVEIRA, D. Q. L., GUERREIRO, M. C., GUILHERME, L. R. G., DALLAGO, R. M., Solid waste from leather industry as adsorbent of organic dyes in aqueous-medium, *J. Hazard. Mater.*, 141, 344−347, 2007.

OLIVEIRA, D.Q.L., GONÇALVES, M., OLIVEIRA, L.C.A., GUILHERME, L.R.G., Removal of As(V) and Cr(VI) from aqueous solutions using solid waste from leather industry, *J. Hazard. Mater.*, 151, 280–284, 2008.

PICCIN, J.S., FERIS, L. A., COOPER, M. AND GUTTERRES, M., Dye Adsorption by Leather Waste: Mechanism Diffusion, Nature Studies, and Thermodynamic Data, *J. Chemical & Engineering Data*, 58, 873−882. 2013.

PROLA, L.D.T., ACAYANKA, E., LIMA, E.C., UMPIERRES, C.S., VAGHETTI, J.C.P., SANTOS, W.O., LAMINSI, S., NJIFON, P.T., Comparison of Jatropha curcas shells in natural form and treated by non-thermal plasma as biosorbents for removal of Reactive Red 120 textile dye from aqueous solution, *Ind. Crop. Prod*., 46, 328–340, 2013.

SILVA, L.G. DA, RUGGIERO, R., GONTIJO, P. M. PINTO, R. B., ROYER, B., LIMA, E. C., FERNANDES, T. H. M. AND CALVETE, T., Adsorption of Brilliant Red 2BE dye from water solutions by a chemically modified sugarcane bagasse lignin, *Chem. Eng. J*., 168, 620, 2011.

SOUZA, F., Hidrólise de Queratina, XII Oktoberfórum, 2013.

THORSTENSEN, T., Pollution Prevention and Control of small Tanneries, *J. Am. Leather Chem. Assoc*. 10, 245–255, 1997.

VALEIKA, V., BELESKA, K., VALEIKIENE, V. AND KOLODZEISKIS, V., An Approach to Cleaner Production: From Hair Burning to Hair Saving Using a Lime-Free Unhairing System. *J. Cleaner Production*, 17, 214-221, 2009.

ZHANG, H., MILLINGTON, K.R., WANG, X., A morphology-related study on photodegra-dation of protein fibres, *J. Photochem. Photobiol*., B 92, 135–143, 2008.

WHITE, H. F., CRANSTON, R. H., MONEY, C., Proceeding of the XXI Congress of the IULTCS, Barcelona, Spain., T, 1-21, 263-272, 1991.

E. WOJCIECHOWSKA, E.; ROM, M.; WŁOCHOWICZ, A.; WYSOCKI, M.; WESEŁUCHA-BIRC-ZYNSKA, A., The use of Fourier transform-infrared (FTIR) and Raman spectroscopy (FTR) for the investigation of structural changes in wool fibre keratin after enzymatic treatment, *J. Mol. Struct.* 704 (2004) 315–321.

ESTUDO COMPARATIVO DO USO DE CARVÃO ATIVADO, CINZA DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR E *Cocos nucifera* L. COMO ADSORVENTE NATURAL DE CROMO (VI) EM MEIO AQUOSO.

B. B. Branco[1]; J. G. de Souza[1]; J. D. G. da Rocha[1]; J. T. Silva[1]; M. R. S. Silva[1]; A. I. Mazza[1]; W. A. Ribeiro Filho[1]

1 - Laboratório de Ensaios Ambientais – Graduação em Engenharia Ambiental. Centro Universitário Monte Serrat – UNIMONTE. Rua Comendador Martins, 52 – CEP: 11015-530 – Santos/SP – Brasil. Telefone: (13) 3228-2100 – E-mail: r.moniquess@yahoo.com.br

RESUMO: A preocupação em relação à contaminação da água com metais pesados é relevante devido a sua toxidade agregada, justificando o uso de processos para o tratamento de efluentes com alta viabilidade. O presente estudo teve por objetivo avaliar a técnica de adsorção aplicada à remoção de Cromo (VI) em meio aquoso, utilizando três diferentes adsorventes: carvão ativado, cinza do bagaço da cana de açúcar e pó da fibra de *Cocos nucifera*, sendo os dois últimos materiais alternativos. Para tanto, os experimentos foram realizados utilizando parâmetros uniformizados, tais como, tamanho das partículas adsorventes, pH e tempo de agitação, tendo as concentrações medidas por Espectrofotometria. Comparados os resultados obtidos para cada material, o pó da fibra de *C. nucifera* destacou-se como o material mais eficiente para a remoção do Cr (VI), apresentando 91% de capacidade de remoção e 3 g L^{-1} como dose adequada de adsorvente para uma concentração fixa de metal.

PALAVRAS-CHAVE: adsorção; bagaço de cana-de-açúcar; carvão ativado; *Cocos nucifera*; Cromo (VI).

ABSTRACT: *The concern about water contamination with heavy metals is relevant because of its aggregate toxicity, justifying the use of processes for the treatment of effluents with high viability. This study aimed to evaluate the technique of adsorption applied to the removal of chromium (VI) in an aqueous medium, using three different adsorbents: activated charcoal, bagasse ashes from the sugar cane and Cocos nucifera powder, the latter two alternative materials. The experiments of adsorption equilibrium were conducted using standardized parameters such as size of the adsorbent particles, pH and stirring time. The concentration was measured by spectrophotometry. Comparing the results obtained for each material, C. nucifera stood out as the most efficient material for the removal of chromium, with 91% removal capacity and 3 g* L^{-1} *as appropriate dosage of adsorbent for the fixed metal concentration.*

KEYWORDS: *activated charcoal; adsorption; bagasse ashes from the sugar cane; chromium; Cocos nucifera.*

1. INTRODUÇÃO

Devido ao crescimento acelerado da população mundial e a necessidade à rápida industrialização, houve uma significativa elevação dos níveis de poluição ambiental, os quais acabaram por interferir diretamente na qualidade de todos os ambientes, destacando-se aqui o meio aquático (FERREIRA et al., 2012).

Tais ecossistemas são contaminados por efluentes provenientes de empresas e indústrias contendo elevada concentração de metais pesados, sendo estes, altamente tóxicos e prejudiciais ao meio ambiente e a saúde humana, podendo inclusive causar diversas doenças e em casos mais graves levar a morte (BONICI, 2014).

Como exemplo dessa situação, o filme "Erin Brockovich - Uma Mulher de Talento", conta a trajetória verídica do efeito da contaminação por cromo nas águas de uma cidade, o que ficou evidenciado pela quantidade de moradores com câncer, obrigando a empresa responsável pela contaminação a pagar uma indenização milionária (GIANNETTI et al., 2015).

O filme, não difere muito da realidade brasileira no que se refere ao lançamento inadequado de metais pesados no meio ambiente. Assim sendo, como forma de estabelecer padrões de lançamento de efluentes nas águas, criou-se a Resolução CONAMA Nº 430/2011, a qual dispõe sobre condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução Nº 357/2005 (LIMA, 2015).

Entretanto, quando um corpo hídrico já se encontra contaminado com metais pesados, se faz necessária a aplicação de algum processo de tratamento para efetuar a remoção dos mesmos presentes em soluções aquosas e efluentes. A adsorção tem sido bastante procurada e estudada, principalmente no que se refere a busca por novos materiais adsorventes que apresentem eficiência de remoção e baixo custo em relação aos métodos tradicionais (LESMANA et al., 2009; MONTEIRO, 2008).

Portanto, o estudo desenvolvido no presente trabalho tem por finalidade comparar o potencial de adsorção do material adsorvente *in natura* pó da fibra de coco com um material modificado, a cinza do bagaço da cana-de-açúcar e com o material mais utilizado comercialmente, o carvão ativado em pó, para remoção dos íons de cromo (VI) presentes em solução aquosa.

Conhecida popularmente como coqueiro e palma de coco, a *Cocos nucifera* L**.** é uma árvore dos trópicos muito conhecida e uma das mais importantes economicamente. O coqueiro é uma palma alta e reta, de 10 a 20 metros de altura, sendo o seu fruto utilizado como fonte de alimentação, bebida, combustível, fibra, madeira e óleo (PARROTTA, 2015).

A fibra encontrada no mesocarpo (casca do coco), parte rígida, espessa e fibrosa, é composta por celulose e lenho, os quais se transformam em um material inodoro e resistente, inclusive ao aparecimento de fungos. A partir do processo de moagem da fibra, obtém-se o pó da casca de coco, que em suas características microscópicas apresentam-no como um excelente adsorvente, abrindo possibilidades de uso na área de bioremediação de solos e biossorção de metais pesados (SOUSA et al., 2007).

Proveniente da extração da garapa após a sua moagem, o bagaço de cana-de-açúcar e misturado com as palhas das folhas da planta, para que este material, rico em potássio, seja queimado em caldeira gerando o vapor que é utilizado no processo de fabricação de açúcar e álcool e as cinzas (EMBRAPA, 2015).

A destinação das cinzas do bagaço da cana-de-açúcar, atualmente é um dos grandes problemas dos administradores das usinas, os quais procuram meios de reutilização e redução do mesmo (MAZZA, 2012).

O carvão ativado é um material carbonáceo caracterizado por possuir uma elevada área superficial e porosidade altamente desenvolvida, o que lhe confere a capacidade de adsorver moléculas presentes tanto em fase líquida quanto gasosa (PEREIRA, 2012).

A estrutura do carvão ativado é basicamente constituída por uma base grafítica, em que os vértices e as bordas podem acomodar uma série de elementos, tais como, oxigênio, nitrogênio e hidrogênio, os

quais se apresentam como grupos funcionais, visualizados como faixas de compostos aromáticos ligadas entre si, assemelhando-se a uma mistura de "raspas de madeira" com espaços vazios de dimensões variáveis entre as camadas, constituindo os seus poros (NIEDERSBERG, 2012).

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Equipamentos e Reagentes

A fibra de coco e as cinzas provenientes da queima do bagaço de cana-de-açúcar foram cedidas, respectivamente, pela Cooperativa de Trabalho da Cidade Alta (Coopercial) da cidade de São Vicente/SP e pela Usina J. Pilon da cidade de Cerquilho/SP. Foi utilizado também carvão ativado da marca SYNTH, lote 184962, em pó com granulometria de 100 mesh.

A pulverização da fibra de coco, previamente seca a 40ºC por 48 horas em estufa de secagem da marca QUIMIS, modelo Q317B, foi realizada por processo de moagem em Moinho de Facas tipo Willey, marca DeLeo, modelo EDB-5, na empresa Bureau Veritas Inspectorate Ltda.

A separação das partículas sólidas dos adsorventes foi efetuada através de um peneirador mecânico, programado para realizar a agitação na frequência constante de 3.600 vpm da marca Bertel equipado com um conjunto de peneiras Tamis fabricadas em latão, Mesh Tyler: 42; 80; 100; 150; 250 e reservatório, correspondendo às seguintes aberturas de malhas, 0,350; 0,177; 0,149; 0,105; 0,063 e 0,0 mm, respectivamente.

Para o preparo das soluções testadas, foi utilizado dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$) da marca AUDAZ Brasil, lote 1306021, dissolvido em água obtida em Sistema Purificador de Água por Osmose Reversa, modelo OS 10 LX Farma, fabricado pela Gehaka.

Para a execução dos processos de filtração a vácuo, foi usado inicialmente um sistema montado com kitassato, funil de Büchner e papel de filtro qualitativo marca Unifil 80 g com diâmetro de 12,5 cm; um sistema com Membrana de Fibra de Vidro Macherey-Nagel de porosidade 0,7 µm e diâmetro de 47 mm e por último um outro sistema com membrana de nitrato de celulose Sartorius de porosidade de 0,45 µm e diâmetro de 47 mm, além de uma Bomba de Vácuo marca Tecnal, modelo TE-058.

Para o tratamento das soluções com os adsorventes, foi usado aparelho Jar test, modelo FlocControl VI da marca Policontrol. As pesagens foram efetuadas em uma balança analítica Gehaka, modelo AG200 e as medições de pH através de Papel Indicador Universal de pH da marca Merck.

As análises de concentração de íons cromo, foram feitas em um Espectrofotômetro UV-Vis modelo Smart Spectro da marca LaMotte (PoliControl) com cubetas de 1,0 cm de caminho óptico e sachês de Difenilcarbazida da HANNA Instrumentos - HI93723-0 - H047.

2.2 Preparo dos Adsorventes e da Solução Contendo os Íons Cromo (VI)

Para a realização dos ensaios, foram separadas as partículas de adsorvente com granulometria entre 100 e 150 mesh. A Figura 1 mostra dois materiais alternativos escolhidos para este ensaio.

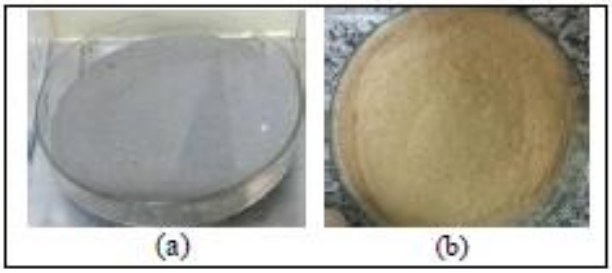


Figura 1. Adsorventes alternativos utilizados no ensaio: (a) cinzas de bagaço de cana e (b) pó de fibra de coco.

A partir de uma solução mãe com concentração 2,0 g L^{-1} de íons Cromo (VI), foram preparados 3 litros de uma solução 1,0 mg L^{-1} para os ensaios preliminares comparativos entre os três adsorventes, 6 litros para os ensaios de construção de uma isoterma com o adsorvente mais eficiente e 100 mL de cinco soluções aquosas para a construção de uma curva de calibração, cujas concentrações foram: 1,00; 0,75; 0,50; 0,25 e 0,125 mg L^{-1}. Todas as soluções foram mantidas com pH 6,0 e temperatura de 25ºC durante a realização dos procedimentos experimentais.

2.3 Ensaios de Equilíbrio

Os experimentos de equilíbrio foram conduzidos de forma independente com 1,0 g de cada um dos três adsorventes e a capacidade de adsorção foi calculada pela equação 1:

$$Q_{eq} = \frac{(Co - Ceq)}{m} \cdot V \qquad (1)$$

onde, Q_{eq} representa a quantidade de metal adsorvido (mg g^{-1}), m a massa do adsorvente (g), Co e Ceq as concentrações inicial e final dos íons metálicos em meio aquoso (mg L^{-1}) e V o volume da solução (L).

A porcentagem de íons metálicos removidos também foi calculada aplicando a equação 2:

$$\% R = 100 - \left[\frac{Ceq}{Co} \cdot 100\right] \qquad (2)$$

onde, em nosso caso, $\% R$ representa a porcentagem de íons cromo removidos da solução aquosa testada.

De acordo com Oliveira (2013), isotermas de adsorção são curvas resultantes de dados obtidos a partir da capacidade que diferentes materiais adsorventes têm de reter moléculas do material adsorvido, assim sendo, elas demonstram o comportamento de como ocorre à adsorção.

No caso deste estudo, identificado o adsorvente mais eficiente, a construção de uma isoterma foi utilizada para avaliar a relação entre a porcentagem de íons metálicos removidos e a quantidade máxima do adsorvente que deve ser utilizada quando se realiza o experimento com um litro de solução aquosa de cromo 1,0 mg L^{-1}, fornecendo uma ideia de como o adsorvente efetivamente poderá adsorver o adsorbato em uma situação real (NIEDERSBERG, 2012).

3. Resultados e Discussão

3.1 Curva de Calibração para as Análises por Espectrofotometria

A fim de estabelecer uma faixa linear onde é possível relacionar as medidas de absorbância com a concentração, no espectrofotômetro UV/Visível, utilizando o comprimento de onda de 530 nm, foram feitas leituras de absorbância para concentrações de cromo (VI) na faixa de 0,0 a 1,0 mg L^{-1}. Os resultados permitiram construir a curva de calibração utilizada para determinar o teor de Cr (VI) nos ensaios de adsorção.

3.2 Teste Comparativo dos Materiais Adsorventes

Em três recipientes contendo 1,0 litro de solução aquosa de cromo (VI) na concentração de 1,0 mg L^{-1}, foram colocados separadamente 2,0 g de cada adsorvente. Após 30 minutos de agitação constante a 100 rpm (25ºC; pH 6,0) e processo de filtração como descrito em materiais e métodos, a concentração de íons cromo foi analisada. Com auxílio das equações 1 e 2 foram obtidos os resultados apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Quantidade de metal adsorvido (*Qeq*) e Porcentagem removida (*% R*).

Adsorvente	*Qeq* (mg g^{-1})	*% R*
Carvão Ativado	0,104 ± 0,001	21,0 ± 0,1
Cinzas do Resíduo de Bagaço de Cana	0,115 ± 0,001	23,0 ± 0,1
Pó da Fibra de *Coco nucifera*	0,456 ± 0,001	91,0 ± 0,1

Observa-se que, em relação ao carvão ativado e as cinzas do resíduo de bagaço de cana, o pó da fibra de *Coco nucifera* se mostrou muito mais eficiente na adsorção de uma quantidade fixa de Cromo (VI).

Com base nesses resultados, o pó da fibra de *C. nucifera* foi o adsorvente escolhido para a continuidade dos estudos de remoção de cromo hexavalente.

3.3 Efeito da Concentração do Adsorvente Pó de Fibra de *C. nucifera* na Remoção de Cromo Hexavalente

A quantidade de adsorvente em solução é um importante parâmetro a ser considerado, uma vez que determina a capacidade que cada adsorvente tem para remover uma concentração inicial fixa de um metal.

A dependência da adsorção com a quantidade de pó de fibra de *C. nucifera* em solução foi estudada fazendo-se uma variação de 1,0 a 6,0 g desse biossorvente mantidos constantes os outros parâmetros (pH = 6,0; 25ºC; concentração de Cr (VI) 1,0 mg L^{-1} e tempo de agitação de 30 minutos a 100 rpm).

Na Tabela 2 são apresentados os resultados obtidos para as quantidades de metal adsorvido (*Qeq*) e as porcentagens de remoção de metal da solução (*% R*), calculados pelas equações 1 e 2.

Tabela 2. Quantidade de cromo (VI) adsorvido (*Qeq*) e Porcentagem removida (*% R*) em função da quantidade de pó da fibra de *Cocos nucifera*.

Quantidade de pó de *C. nucifera* (g)	*Qeq* (mg g^{-1})	*% R*
1,0	0,763 ± 0,011	76,3 ± 1,1
2,0	0,457 ± 0,001	91,3 ± 0,1
3,0	0,315 ± 0,001	94,6 ± 0,2
4,0	0,235 ± 0,001	94,1 ± 0,1
5,0	0,188 ± 0,001	93,9 ± 0,1
6,0	0,154 ± 0,001	92,1 ± 0,3

A Figura 2 mostra a construção de uma isoterma fazendo o gráfico da porcentagem removida de cromo em função da quantidade de pó da *C. nucifera*.

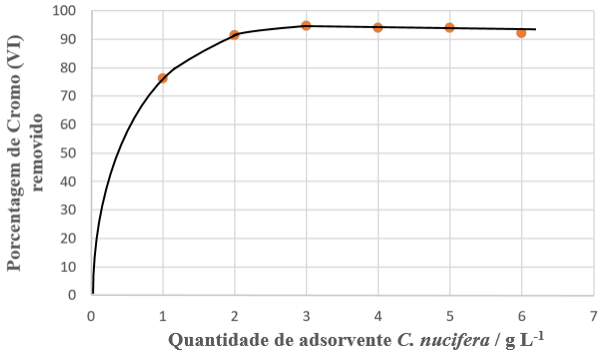


Figura 2. Isoterma da porcentagem de cromo removida em função da massa de *C. nucifera*.

Neste estudo, a dose ou quantidade de adsorvente foi definida como a quantidade de *C. nucifera*, em gramas, colocada em contato com um volume de um litro da solução de cromo.

A análise do gráfico mostra um ponto de máxima adsorção para 3,0 g L^{-1} de *C. nucifera*, onde a porcentagem atingiu 94,6% de remoção do metal. A partir desse ponto atingimos uma condição de equilíbrio para a capacidade de adsorção, observando-se uma discreta redução da eficiência com o aumento da dose.

4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

O teste comparativo realizado com carvão ativado, cinzas do resíduo do bagaço de cana-de-açúcar e pó da fibra de *Cocos nucifera* mostrou que a capacidade de remoção de Cromo (VI) é bem maior para a fibra de coco (91%) nas seguintes condições: 2,0 g de adsorvente com granulometria entre 100 e 150 mesh em um litro de solução com concentração de Cromo (VI) 1,0 mg L^{-1}; temperatura de 25ºC; pH 6,0 e tempo de agitação de 30 minutos a 100 rpm.

A proximidade entre os valores encontrados para os outros dois adsorventes, carvão ativado (21%) e cinzas de bagaço de cana (23%), sugere semelhança entre suas estruturas moleculares, e, portanto, entre os sítios ativos disponíveis para os íons metálicos. Em função da baixa porcentagem de remoção de Cromo por esses adsorventes, fica evidente a necessidade de efetuar outros ensaios modificando os parâmetros experimentais.

O melhor desempenho para a *C. nucifera* demonstra a existência de uma alta seletividade desse adsorvente em relação ao Cromo (VI), indicando maior facilidade para a transferência de elétrons e consequente interação entre os grupos funcionais presentes na fibra de coco e o metal em questão.

Foi verificada ótima reprodutibilidade entre os resultados obtidos para a quantidade de metal adsorvido e para a porcentagem de remoção pela *C. nucifera* nos ensaios de comparação entre os três adsorventes e determinação do efeito da quantidade de adsorvente.

Por fim, podemos concluir que o pó de *Cocos nucifera* é uma possibilidade viável de baixo custo para a remoção de Cromo (VI) em corpos hídricos.

Como normalmente ocorre na ciência, outros estudos em outras condições são necessários para se obter maior conhecimento e estabelecer as bases para sugerir um procedimento de tratamento de águas contaminadas com cromo ou outros metais pesados em plantas industriais utilizando pó da fibra de *Cocos nucifera*.

5. REFERÊNCIAS

BONICI, S. C. *Baixada Santista sofre com contaminação por metal*. Agência Universitária de Notícias. Edição: 47. Número: 93. Disponível em: <http://www.usp.br/aun>. Publicado em: 03/12/2014. Acesso em 10 de dezembro de 2015.

EMBRAPA- Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. *Cana de Açúcar*. Disponível em: <http://www.agencia.cnptia.embrapa.br>. Acesso em: 25 de março de 2015.

FERREIRA, D. C.; DA SILVA, N. A.; LIMA, A. F.; BEGNINI, M. L. *Biosorção de Chumbo e Níquel pelas fibras do Cocos nucifera L*. FAZU em Revista, Uberaba, no.9, pp. 64-68, 2012.

GIANNETTI, B. F.; Almeida, C. M. V. B.; Bonilla, S. H. e Vendrameto, O. *Nosso Cromo de Cada Dia: Benefícios e Riscos.* Instituto de Ciências Exatas e Tecnologia da Universidade Paulista. Disponível em: <http://hottopos.com.br/regeq8/biaggio.htm>. Acesso em: 27 de setembro de 2015.

LESMANA, S. O.; FEBRIANA, N.; SOETAREDJO, F. E.; SUNARSO, J. e ISMADJI, S. *Studies on potential applications of biomass for the separation of heavy metals from water and wastewater. Biochemical Engineering Journal* 44 (2009) 19-41.

LIMA, C. E. P. *Política, Legislação e Gestão Ambiental*. Disponível em: <http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/cebola/arvore/CONT000gn0j7gdx02wx5ok0liq1mqesx2k2b.html>. Acesso em: 22 de julho de 2015.

MAZZA, A. I. *Adsorção de corantes catiônicos em solução aquosa utilizando resíduo de bagaço de cana - RBC.* Dissertação (Mestrado) – Universidade Santa Cecília, Programa de Pós-Graduação em Ecologia, Santos, SP, 2012.

MONTEIRO, R. A.; YAMAURA, M.; COTRIM, M. E. B.; PIRES, M. A. F. *Adsorção de Níquel pelas Fibras de Coco Verde.* In: 7º Encontro Brasileiro sobre Adsorção. Campina Grande, 2008.

NIEDERSBERG. C. *Ensaios de Adsorção com Carvão Ativado Produzido a partir da Casca do Tungue (Aleurites fordii), Resíduo do Processo de Produção de Óleo.* Dissertação Mestrado, Área de Concentração em Gestão e Tecnologia Ambiental. Universidade de Santa Cruz do Sul – UNISC. Santa Cruz do Sul, Outubro de 2012.

OLIVEIRA. R.F. *Estudo da Adsoção de Cromo Hexalente em Altas Concentrações.* Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2013.

PARROTTA, J. *Palma de coco, Cocos nucifera.* Disponível em http://www.fs.fed.us/global/iitf/pubs/IITF_gtr35.pdf Acesso em 05/09/2015**.**

PEREIRA, Rubner Gonçalves. *Síntese de carvões ativados a partir de resíduos agroindustriais e sua aplicação na adsorção de proteínas do soro do leite.* Itapetinga: Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, 2012.

SOUSA, F. W.; MOREIRA, S. A.; OLIVEIRA, A. G.; CAVALCANTE, R. M.; NASCIMENTO, R. F. e ROSA, M. *Uso da casca de coco verde como adsorbente na remoção de metais tóxicos.* Quím. Nova [online]. 2007, vol.30, n.5, pp. 1153-1157. ISSN 1678-7064.

OLIVE STONES PREPARATION, CHARACTERIZATION AND APPLICATIONS AS ALTERNATIVE ADSORBENT FOR THE REMOVAL OF METHYL VIOLET 10B FROM AQUEOUS MEDIA.

C. Biron[1]; G. E. Scheffler[1]; F. A. Pavan[1]

[1]Departamento de Química – University of Pampa, UNIPAMPA
Rua Travessa 45, 1650 – CEP: 96413-170 – Bagé- RS – Brazil
Telefone: (53) 3247-2367 – Fax: (00) 0000-0000 – Email: flavio.pavan@unipampa.edu.br

ABSTRACT: The olive stones (OS), by-product of the fruit of the olive tree, was studied in order to assess their potential as biosorbent to removal methyl violet (MV) 10B dye from aqueous solution. The OS *in natura* was characterized by isotherms of nitrogen adsorption-desorption, FTIR-ATR and Boehm method. Parameters such as pH, amount of adsorbent, the initial concentration and contact time were investigated. Obtained as best conditions for the adsorption pH 8.0, 500 mg of OS and 45 min as the contact time to obtain equilibrium. The equilibrium adsorption was analyzed by Langmuir, Freundlich and Sips isotherms. The adsorption of MV 10B onto OS was well fitted using Sips isotherm. The maximum adsorption capacity obtained by the Sips model was 28.8 mg g^{-1}.

KEYWORDS: olive stones; biosorbent; Methyl violet.

1. INTRODUCTION

According to Bertolini and Fungaro (2011), the Brazilian textile industry uses about 20 tons/dye year of several species and, approximately, 20% of this amount is discarded as effluent, the leading cause associated with incomplete fixation of the dye to the fibers during the dyeing process.

The methyl violet (MV) 10B dye is widely used in the textile industry. Has a synthetic origin, basic and cationic characteristics. However, the MV 10B has mutagenic properties, due to their toxicity and is also a potent carcinogenic (Gusmão, 2011).

For the treatment of effluent containing the MV 10B, in general, the activated carbon adsorbent is a material that has shown to be effective removal power. However, the use of recyclable solid waste and low cost, such as organic, has been tested for this purpose (Bertolini e Fungaro, 2011).

Among these low cost wastes are the biosorbents in which we can mention the fruit of the olive tree and their by-products and waste, generated by oil production of olive oil and table olives (pickled). According to Nieto *et al*. (2010), olive stone has been used as biomass for removal of pollutants such as phenols, dyes and heavy metals such as cadmium (Cd (II)), lead (Pb (II)) and nickel (Ni (II)).

The aim of the present study is to report the use of Olive stones (OS), a solid agricultural waste, as an alternative adsorbent for the removal of hazardous Methyl violet 10B (MV), a cationic dye considered a mutagen and mitotic poison. Parameters such as pH, amount of adsorbent, contact time and the initial dye concentration were studied.

2. MATERIALS AND METHODS

2.1 Dye solution and analysis

From methyl violet 10B synthetic dye, provided by Synth, a stock solution 500 ppm was prepared by dissolving the dye in 1.0 L of distilled water. The pH was adjusted with 0.1 M NaOH and 0.1 M HCl. The remaining dye in the solution was then determined by using a UV–Vis spectrophotometer (Varian, Cary 50 Bio, USA) with 1.0 cm path length cell. Absorbance measurements were made at 660.0 nm.)

2.2 Preparation and OS characterizations

The olives was obtained from local market, and, after, submitted to manual removal of the fruit pulp. The stones obtained was washed, dried and milled at ambient temperature with the aid of analytical mill (Ika). Subsequently, it was submitted to sieving, washing and drying in an oven at 60 °C for 24 h. The obtained sample was stored *in natura*, and the particle diameter selected for the study was ≤0.125 mm. Figure 1 shows the olive stones washed and after milling.

Figure 1. Olive stones (a) *in natura* and (b) after milled.

The olive stones *in natura* characterization was carried out by specific surface area determination, pore volume, FTIR-ATR, Boehm method and point zero of charge pH.

2.3 Specific surface area and pore volume determination

For the OS specific surface area and porosity determination, a volumetric adsorption analyzer was used (Micrometrics Instrument II Tristar 3020 Kr USA) at a temperature of -196.0 °C. The samples were preheated to 120.0 ±1.0 °C for 24 h under nitrogen atmosphere. Then the samples were submitted to 100.0 ±1.0 °C under vacuum. The results of surface area, pore volume and average pore diameter were obtained from the mathematical models of BET (Brunauer, Emmett and Teller) and BJH (Barrett, Joyner and Halenda), respectively. For more reliable results, the analyses were performed in triplicate.

2.4 FTIR-ATR analysis

The superficial chemical groups of GPS were identified by (FTIR–ATR) spectroscopy (Shimadzu, 8300, Japan). The spectra were obtained with a resolution of 4 cm^{-1} with 100 cumulative scans over the range of 4000–1000 cm^{-1}.

2.5 Boehm tritation analysis

The Boehm method allows identification of acidic functional groups on the surface of a material such as carboxylic acids (-COOH), phenolic groups (-OH) and lactones (-COOR), and is to promote the contact between adsorbent and a base to be subsequently titrated with hydrochloric acid (Lopes, 2012).

The determination of the functional groups of the biosorbent surface was based on the Boehm method described by Kyzaz (2012). $NaHCO_3$ (0.1 mol/L), Na_2CO_3 (0.05 mol/L), NaOH (0.1 mol/L) and HCl (0.1 mol/L) solutions were prepared, and 50 mL each solution was added to 1 g of OS, in triplicate. The samples remained under agitation (100 rpm) at 25 °C for 24 h. After, it was filtered and the supernatant was used for

the quantification of acidic and basic groups following Equation 01.

$$m_{eq} = \frac{V_T N_b (V_b - V_{am})}{V_{al}} \quad (01)$$

where: m_{eq} provide the quantity of functional groups (mmol/g); V_T is the volume (mL) of solution of $NaHCO_3$ or Na_2CO_3 or NaOH or HCl submitted to agitation; N_b the concentration of the NaOH solution (mol/L); V_b and V_{am} volumes of NaOH standard solution (mL) spent in the titration of the white analytical and sample, respectively; and V_{al} is the volume of the aliquot of the filtrate (mL) for titration.

2.6 Point zero of charge pH determination

To point zero of charge pH (pH_{pcz}) it was carried out, initially, NaCl 0.05 mol L^{-1}, NaOH 0.1 mol L^{-1} and HCl 0.1 mol L^{-1} solutions. After, it was added to 9 erlenmeyers the amount of 100 mg de OS and 50 mL of NaCl 0.05 mol L^{-1} solution, and, using NaOH and HCl solutions, set each flask to a different pH, between 2 to 10 (pH_i). Next, the erlenmeyers remained under agitation, at shaker table (*Quimis, Q225M*) to 100 rpm, 298 K and for 48 h, until equilibrium could be attained.

Thus, samples were centrifuged at 3000 rpm for 20 min and the final pH values (pH_f) was measured.

2.7 Adsorption study

The adsorption study took place in batch, being conducted with the temperature control to 25 °C (298 K). Tests were carried out with OS in order to determine the amount of biosorbent to be used, the optimum pH and contact time.

Initially, was used OS quantity between 50 to 1000 mg and 50 mL of MV 10B solution dye (40 mg L^{-1}), in natural pH (from the dye and biosorbent mixture). After 1h of stirring at temperature of 298 K, the supernatant was removed and centrifuged at 3000 rpm for 10 min and subsequently examined for UV-vis spectrometer. The amount of dye adsorbed can be determined by Equation 02.

$$q = \frac{(C_o - C_f)V}{m} \quad (02)$$

where: q is the dye adsorbed quantity (mg/g); C_o and C_f is the initial and final concentration dye (mg/L), respectively; V is the volume of dye solution (L) used; and m is the mass of biosorbent (g).

Next, to determine the ideal pH to the adsorption process of MV 10B solution using OS, it was added 500 mg of biosorbent (quantified previously) to 50 mL of dye solution and each flask was set a different pH between 2 to 10. After 1 h of adsorption, the remaining solution was centrifugated and analyzed with UV-vis spectrometer.

Finally, to the contact time study, the optimal conditions determined in previous tests were used, i.e., pH 8 and 500 mg of sorbent. Also studied the concentrations of 40 mg L^{-1} and 20 mg L^{-1}, at temperature of 298 K. The stirring time used was between 5 and 240 min.

To adjust the experimental data to Langmuir, Freundlich and Sips nonlinear models was used the Equations 03, 04 and 05, respectively.

$$Q_e = \frac{(Q_{máx} k_L C_e)}{(1 + k_L C_e)} \quad (03)$$

where: Q_e is the quantity of MV 10B was adsorbed (mg g^{-1}); $Q_{máx}$ is the maximum quantity adsorbed of MV 10B; k_L is the Langmuir constant; and C_e is the equilibrium concentration in solution.

$$Qe = k_F Ce^{(1/n_F)} \quad (04)$$

where: k_F is the Freundlich Constant and n_F is the heterogeneous factor or Freundlich exponent (indicate if adsorption process is favourable).

$$Qe = \frac{(Q_{máx} k_S C_e^{(1/n_S)})}{(1 + k_S C_e^{(1/n_S)})} \quad (05)$$

where: k_S is the Sips constant and n_S is the Sips exponent.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1 Characterization

The biosorbent characterization is useful to understand the mechanisms involved in the adsorption of pollutants, for example, in this study MV 10B.

By nitrogen adsorption-desorption curve was determined specific surface area and data relating to the porosity of the adsorbent material. The results can be seen in Table 1.

Table 1. Characterization of Olive stones by BET and BJH.

Specific surface área ($m^2\ g^{-1}$)	Pore volume ($cm^3\ g^{-1}$)	Pore diameter (4v/A) (nm)	Pore size (nm)
0.33	5.42×10^{-4}	10.00	2.11- 50,0

According to Table 1, it can be seen a low specific surface area, however, consistent with Blazquez *et al*. (2013) that found the OS *in natura* specific surface area 0.16 $m^2\ g^{-1}$ and pore volume 1.84×10^{-3} $cm^3\ g^{-1}$. However, the particle size of ≤1 mm was used, while in this study was ≤0.125 mm.

Regarding porosity, the values shown in Table 1 are similar to Nieto *et al*. (2010), who claim that the raw olive stones (with particles 4.8 mm) does not have a very porous structure, but a rough surface with the presence of mesopores of 13.8 nm order. What is also presented by Bazzo (2015) and according to the classification of the IUPAC, which states that pore diameter in the range of 2 to 50 nm as mesopores fall and these assist in adsorption of large molecules such as dyes.

Therefore, in the analysis of pH_{pcz}, basically it follows that at lower pH values than pH_{pcz} the surface of the biosorbent has net positive charge, whereas at higher pH values than the pH_{pcz} the net charge is negative, providing the adsorption to cationic dyes, positively charged, as with the MV 10B (Bazzo, 2015).

After following the methodology described previously (2.6) afforded the profile for the OS pH_{pcz}, and this is illustrated in Figure 2.

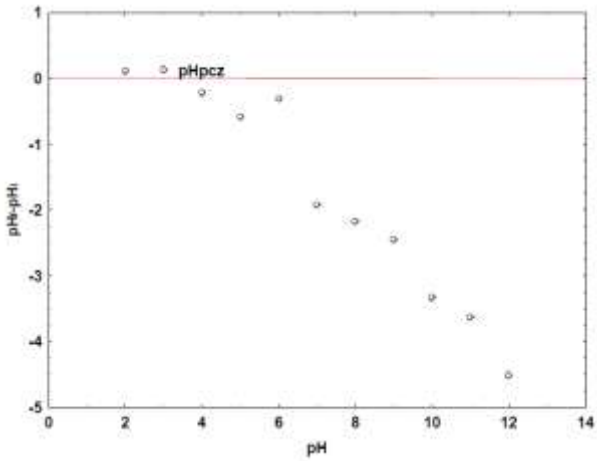


Figure 2. OS *in natura* pH_{pcz} analysis.

The Figure 2 shows the OS *in natura* pH_{pcz} corresponding to 3.45. Thus, in lower pH than the pH_{pcz} identifyed the adsorption would not be favourable, since there would be the repulsion of electrostatic charges between the dye and the surface of the material. Conversely, pH values higher than 3.45 would favor the adsorption process.

3.2 Functional groups analysis by FTIR-ATR

The functional groups qualitative analysis able to influence the adsorption process, object of study, was performed by FTIR-ATR. Figure 3 shows the peaks relating

to functional groups present before and after the adsorption process.

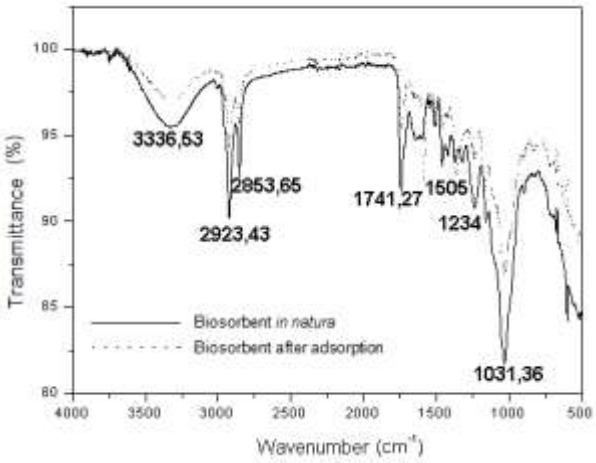


Figure 3. Spectroscopy in the infrared Fourier transform spectroscopy (FTIR).

From Figure 3 it can be seen that after the adsorption process there is a decrease of some bands. The peak obtained at the wavenumber of 1031 cm^{-1} corresponds to a region related to lignin, with the possible presence of OH groups in the structure, prevailing in the adsorption layer (Carvalho, 2013). The band corresponding to 1741 cm^{-1} may be attributed to stretching vibration of C=O due to carboxylic groups (-COOH, $COOCH_3$), according to Mendes Da Silva (2012). Bazzo (2015) states that the band from 2852 to 2856 cm^{-1} is related to asymmetric and symmetric stretches of the C-H from CH_2 group, which can be attributed to lipid components present in biosorbent. Another more pronounced peak at wavelength 2923 cm^{-1} may also be associated with the stretch C-H from CH_2 group, according Toaldo (2015). The band at 3336 cm^{-1} is attributed to the lignocellulosic material Carvalho (2013).

3.3 Functional groups analysis by Boehm method

Following Boehm method, described previously, were quantitatively analyzed the presence of acidic and basic groups in the OS surface, which are presented in Table 2.

Table 2. Function groups analysis by Boehm method.

Acidic groups	
Carboxylic (-COOH)	0.16 mmol g^{-1}
Phenolics (-AR-OH)	0.08 mmol g^{-1}
Lactones (-COOR)	0.864 mmol g^{-1}
Total acidic groups	1.104 mmol g^{-1}
Basic groups	
Total basic groups (-OH)	0.24 mmol g^{-1}

According to Table 2, there is a predominance of acid groups relative to basic, which, according to Postai (2013), favors the adsorption of cationic dyes.

3.4 pH effect

The pH is an important parameter in the adsorption process and is closely attached to the surface properties and degree of protonation of the adsorbent, changing the degree of ionization of the biosorbent in solution and the surface charge and dissociation of functional groups, as well as the atomic sites extant (Toaldo, 2015). The effect of pH in the MV 10B dye adsorption on OS showed in Figure 4.

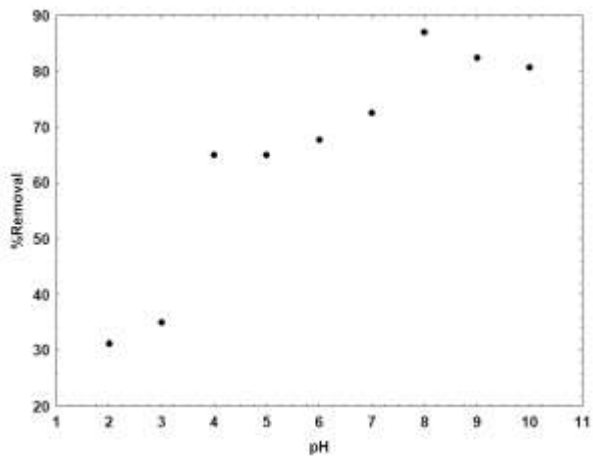


Figure 4. Effect of pH solution on MV 10B adsorption.

From Figure 4, it is noted that the adsorption is favourable next pH_{pcz} (3.45), wherein pH 4.0 having a percentage removal of 65%, reaching their maximum removal of power (87%) pH 8.0 (adopted value for adsorption studies).

3.5 Mass quantity effect in the adsorption

The percentage removal and amount of mass biosorbent in the dye solution under the influence of masses can be seen in Figure 5.

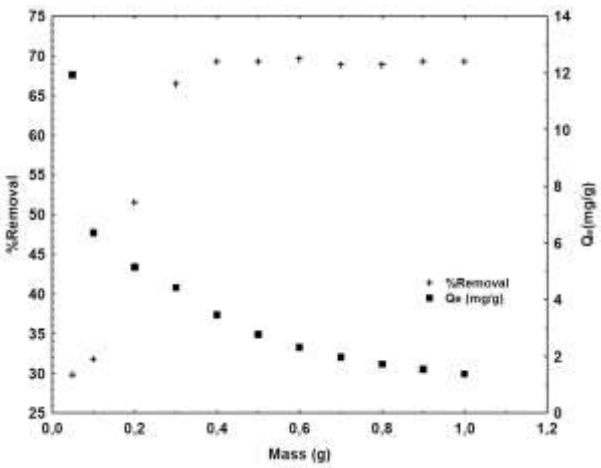


Figure 5. Effect of mass biosorbent on VM 10B adsorption process.

Through Figure 5 it can be seen that increasing the amount of mass used gives a higher percentage dye removal. In terms of Q_e (equilibrium adsorption capacity), the reduction may be related to the aggregation or overlapping sites on the adsorption, i.e. there is a decrease in the total surface area available and increase the pathway for diffusion.

3.6 Time contact effect and initial dye concentration

The analysis of the contact time and the initial concentration of dye at a temperature of 25 °C can be performed based on Figure 6 and 7.

From Figure 6 and 7 it can be seen that Q_t increases with increasing initial dye concentration MV 10B and reach a state of equilibrium where the curve becomes constant. The equilibration time obtained in this assay was 45 min.

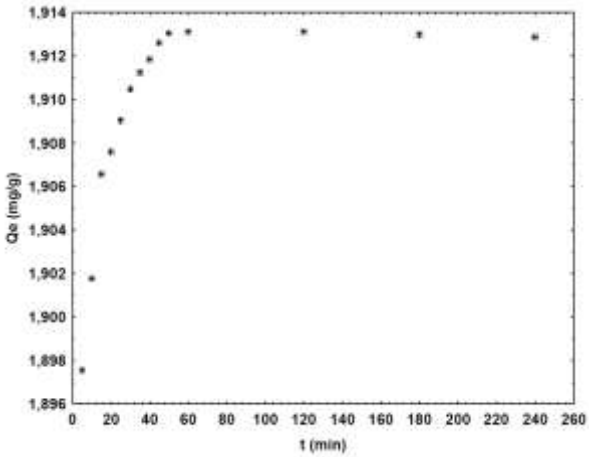


Figure 6. Effect of contact time and initial MV 10B dye concentration, 20 mg L^{-1}.

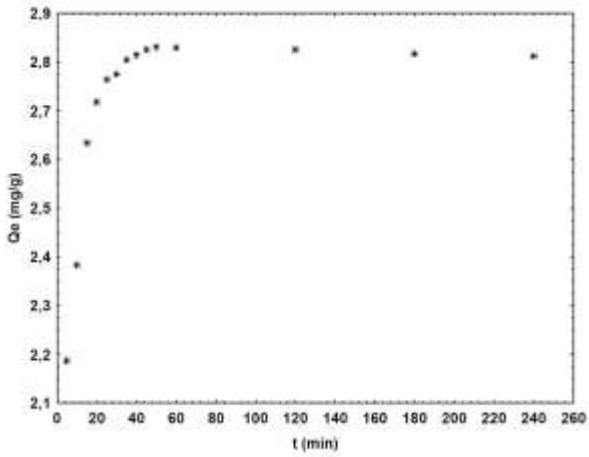


Figura 7. Effect of contact time and initial MV 10B dye concentration, 40 mg L^{-1}.

3.7 Equilibrium study

To evaluate the MV 10B adsorption capacity using OS as biosorbent were used the Langmuir, Freundlich and Sips nonlinear models. The Figue 8 shows the applied to the experimental data.

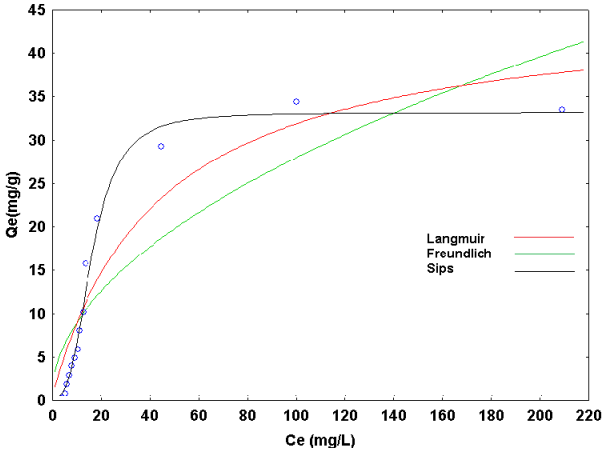


Figure 8. Langmuir, Freundlich and Sips nonlinear models applied to the experimental data.

The Table 3 shows the parameters values obtained where applied the Langmuir, Freundlich and Sips isotherm models.

Table 3. Isotherm parameters for MV 10B adsorption by OS at the more adequate conditions.

Parameter	*Langmuir*	*Freundlich*	*Sips*
$Q_{máx}$ (mg g^{-1})	39,7716	-	28,80
k	0,02314	2,35	0,00024
n	-	0,5077	0,336
Chi²	2,26	4,2922	0,1973
R²	0,93714	0,8731	0,9942

On Table 3 it is possible to identify the model that best adapts it to the experimental data of this study is a model of Sips, since R² is larger compared to the others. And it can also be confirmed by the value of Chi², where the model of Sips has the lowest value, resulting in the most appropriate model to the experimental data of this study.

Furthermore, based on the value of n is less than 1,0, applies the concept of adsorption favorable for all MV 10B concentration range used, indicating that also is the adsorption of the heterogeneous type, where the sites higher energy are occupied prior to the low energy.

4. CONCLUSION

Through this study it was found that the olive stones in nature exhibits properties that help provide methyl violet 10B dye adsorption. These properties are related to the presence of acidic groups on the surface as carboxylic and lactones groups. For OS sampling adopted and particle size ≤0.125 mm, the parameters of pH, amount of adsorbent and contact time were obtained 8.0, 500 mg and 45 min, respectively. From the equilibrium study, the model that is most suited to the experimental data was to Sips, with R² equal to 0.9942.

5. REFERENCES

BAZZO, A. **Aplicação e caracterização do caroço de abacate (*Persea americana mill*) como adsorvente na remoção de violeta cristal**. 2015. 83f. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2015.

BERTOLINI, T. C. R.; FUNGARO, D. A. Estudos de Equilíbrio e Modelagem Cinética da Adsorção do Corante Cristal Violeta sobre Zeólitas de Cinzas Leve e Pesada de Carvão. *3º International Workshop Advances in Cleaner Production*, São Paulo, 2011.

Blázquez, G; Calero, M. ; Ronda, A.; Tenorio, G.; Martín-Lara, M.A. Study of kinetics in the biosorption of lead onto native and chemically treated olive Stone. *J. Ind. and Eng. Chem.*, v.20, p. 2754–2760, 2013.

CARVALHO, M. Z. **Aproveitamento do Resíduo Sólido de Mamona proveniente da Cadeia Produtiva do Biodiesel como**

Adsorvente Alternativo. 2013. 90f. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2013.

GUSMÃO, K. A. G. **Estudo de Adsorção em Solução Aquoso de Dois Corantes Catiônicos e de uma Eteramina Usando Bagaços de Cana Modificados Quimicamente**. 2011. 107f. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Ouro Preto, Minas Gerais, 2011.

KYZAS, G. Z. A Decolorization Technique with Spent "Greek Coffee" Grounds as Zero-Cost Adsorbents for Industrial Textile Wastewaters. *J. Mat.*, v.5, p. 2069-2087, 2012.

LOPES, A. S. da C. **Modificação da Superfície de Carvão Ativado Comercial (CAG) para a aplicação na adsorção de Benzeno e Tolueno**. 2012. 91f. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Pará, Belém-PA, 2012.

MENDES DA SILVA, L. **Estudo da Potencialidade dos Resíduos do Umbu, Manga e Goiaba como Bioadsorventes.** 2012. 63f. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, UESB, Itapetinga, BA, 2012.

NIETO, L. M.; ALAMIA, S. B. D.; HODAIFA, G.; FAUR, C.; RODRIGUEZ, S.; GIMENEZ, J. A.; OCHANDO, J. Adsorption of iron on crude olive Stones. *Ind. Crops and Prod.*, v. 32, p. 467-471, 2010.

POSTAI, D. L. **Adsorção de corantes com os resíduos das sementes de *Aulerites moluccana L. willd* (*Euphorbiaceae*).** 2013. 72f. Monografia. Universidade do Vale do Itajaí, Itajaí, 2013.

TOALDO, L. T. **Microesferas magnéticas de quitosana para remoção do corante violeta de metila 2B em meio aquoso**. 2015. 88f. Dissertação de mestrado. Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, 2015.

REMOVAL OF RHODAMINE B DYE FROM AQUEOUS SOLUTION USING NATURAL CLAY AS ADSORBENT

B. M. Zimmermann[1]; G. L. Dotto[2]; M. A. Mazutti[2]; H. Treichel[3]; E. Foletto[2,*]

1- Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental – Universidade Federal de Santa Maria, Av. Roraima, 1000 – CEP: 97105-900 – Santa Maria – RS – Brasil
2- Departamento de Engenharia Química – Universidade Federal de Santa Maria, Av. Roraima, 1000 – CEP: 97105-900 – Santa Maria – RS – Brasil. Fax: (55) 3220-8030 – *Email: efoletto@gmail.com
3- Pós-graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental – Universidade Federal da Fronteira Sul, Av. Dom João Hoffmann, 313 – CEP: 99700–000 – Erechim – RS – Brasil

ABSTRACT: The potential of a natural bentonite clay to remove Rhodamine B (RhB) dye from aqueous solutions was evaluated. The pH effect, kinetic curves and equilibrium isotherms for adsorption of RhB were investigated. The adsorption capacity remained constant in the pH range from 2.5 to 10.5. Both Langmuir and Freundlich models were suitable to represent the adsorption isotherm. The maximum adsorption capacity was 77 mg g^{-1}, demonstrating that the natural clay can be utilized as a promising adsorbent to remove RhB from aqueous solutions.

KEYWORDS: Adsorption, dye, clay, bentonite, Rhodamine B.

RESUMO: O potencial de uma argila bentonite natural para remover corante Rodamina B a partir de soluções aquosas foi avaliado. O efeito do pH, curvas cinéticas e isotermas de equilíbrio de adsorção de Rodamina B foram investigados. A capacidade de adsorção permaneceu constante na faixa de pH de 2,5-10,5. Ambos os modelos de Langmuir e Freundlich foram adequados para representar a isoterma de adsorção. A capacidade máxima de adsorção foi de 77 mg g^{-1}, demonstrando que a argila natural pode ser utilizado como um adsorvente promissor para remover Rodamina B a partir de soluções aquosas.

PALAVRAS-CHAVE: Adsorção, corante, argila, Rodamina B.

1. INTRODUÇÃO

Dye–containing effluents from several industries can cause various environmental impacts, and therefore, they should be carefully treated before discharge (Dotto et al., 2015 a, b).

Several ways to remove dyes from wastewaters are based on chemical oxidation, physico–chemical and biological processes (Forgacs et al., 2004). Among these, adsorption is particularly an effective, cheaper and simple approach (Weber et al., 2014). Furthermore the use of inexpensive and readily available adsorbents becomes the adsorption process an attractive and promising technology. Based on these aspects, natural clays can be used as promising low–cost adsorbents, once are abundant and inexpensive (Foletto et al., 2003).

In this context the main objective of this work was to evaluate the clay capacity to remove the hazardous Rhodamine B dye from aqueous solutions. Freundlich and Langmuir isotherm models were employed to study the adsorption equilibrium.

2. MATERIALS AND METHODS

2.1. Materials and Adsorption Experiments

A natural bentonite clay sample from Brazil southern was previously characterized (Zimmermann et al., 2015), and used as adsorbent

for Rhodamine B dye (Sigma–Aldrich, CAS number: 81-88-9). This clay sample has average particle size around 40 µm, and surface area (BET) of 14.35 $m^2 g^{-1}$ (Zimmermann et al., 2015).

Adsorption experiments were performed in glass flasks using a thermostatic orbital shaker, at 25 °C and 100 rpm, using 100 mL of dye solutions. The effect of pH on the adsorption capacity was examined by varying the pH from 2.5 to 10.5, using 50 mg clay and initial RhB concentration of 100 mg L^{-1}. The pH of each dye solution was adjusted by addition of HCl or NaOH. The aqueous solution of the dye had a natural pH of 4.5. The kinetic and equilibrium experiments were conducted using 50 mg clay and different initial dye concentrations (100, 250, 350, 500 and 600 mg L^{-1}). For the kinetic tests, aliquots were removed from the solutions at preset time intervals. The equilibrium experiments were conducted using 50 mg clay and different initial concentrations (100, 250, 350, 500 and 600 mg L^{-1}). The equilibrium was considered when three consecutive equal measurements of dye concentration were obtained. The remaining dye concentration in liquid phase was determined by spectrophotometry at the maximum wavelength of absorption (λ_{max} = 550 nm) using a spectrophotometer. All experiments were carried out in triplicates and blanks were performed. The equilibrium adsorption capacity (q_e) and adsorption capacity at any time (q_t) were determined by Equations (01) and (02), respectively:

$$q_e = \frac{V(C_0 - C_e)}{m} \quad (01)$$

$$q_t = \frac{V(C_0 - C_t)}{m} \quad (02)$$

where C_0 is the initial dye concentration in liquid phase (mg L^{-1}), C_e is the equilibrium dye concentration in liquid phase (mg L^{-1}), C_t is the dye concentration in liquid phase at any time (mg L^{-1}), m is the amount of adsorbent (g) and V is the volume of solution (L).

2.2. Equilibrium Modeling

The adsorption equilibrium curves of RhB on clay sample were modeled by the Freundlich and Langmuir isotherms. Freundlich isotherm assumes that the adsorption occurs on a heterogeneous surface and that the amount of adsorbate adsorbed increases infinitely with an increase in concentration. Freundlich isotherm is given by Equation (03) (Freundlich, 1906):

$$q_e = k_F C_e^{1/nF} \quad (03)$$

where k_F is the Freundlich constant (mg g^{-1})(mg $L^{-1})^{-1/n_F}$ and $1/n_F$ is the heterogeneity factor. The Langmuir model assumes a monolayer adsorption on a homogeneous surface, where, the binding sites have equal affinity and energy. The Langmuir isotherm is given by Equation (04) (Langmuir, 1918):

$$q_e = \frac{q_m k_L C_e}{1 + (k_L C_e)} \quad (04)$$

where q_m is the maximum adsorption capacity (mg g^{-1}) and k_L is the Langmuir constant (L mg^{-1}).

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. pH Effect

From Figure 3, it was found that the adsorption capacity remained in the range of 35–38 mg g^{-1}, independent of the pH value. This implies that under the studied conditions, the adsorption of RhB onto clay is not a pH dependent operation. This behavior is important for practical aspects, since the effluent pH need not be set before the treatment. Based on these results, the natural pH of the dye solution (pH = 4.5) was selected for the subsequent kinetic and equilibrium tests.

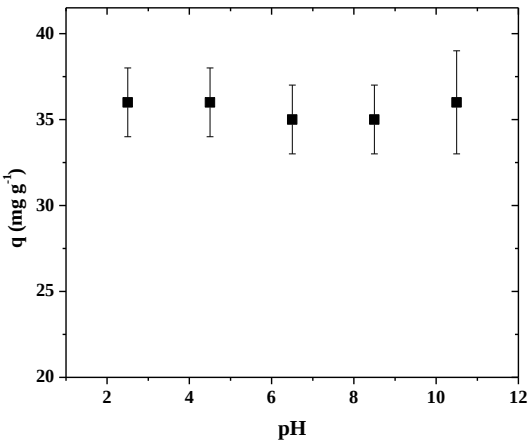


Figure 1. pH effect on the adsorption of RhB dye onto natural clay.

From Figure 2, it was found that more than 90% of saturation was attained at about 75 min, at pH = 4.5. After, the adsorption rate decreased considerably, being the equilibrium reached at 120 min. This shows that the adsorption of RhB onto clay was a fast process. Another fact is that the adsorption capacity was favored at higher initial dye concentrations, whose behavior is common for adsorption processes (Dotto et al., 2014).

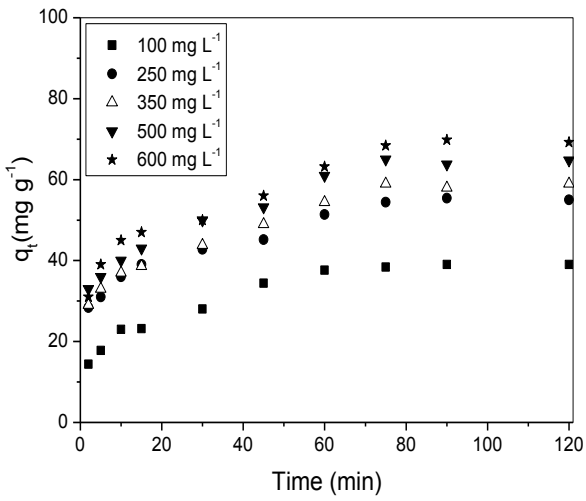


Figure 2. Kinetic curves for the adsorption of RhB onto natural clay.

3.2. Equilibrium Isotherms

From Figure 3, a concave isotherm curve was obtained for the adsorption of RhB onto clay sample. The initial inclination shows the great affinity between RhB and adsorbent. The adsorption isotherm curve was fitted with the Freundlich and Langmuir models. The equilibrium parameters are shown in Table 1. Based on the values of average relative error (*ARE)* and determination coefficient (R^2) (Table 1), it can be affirmed that both Freundlich and Langmuir models were suitable to represent the adsorption process.

For comparison purposes, the maximum adsorption capacity for RhB of some adsorbent materials reported in literature are listed in Table 2. Based on the respective results presented in Table 2, it can be affirmed that the adsorbent used in this work can be utilized as a promising low–cost adsorbent to remove Rhodamine B dye from aqueous solutions.

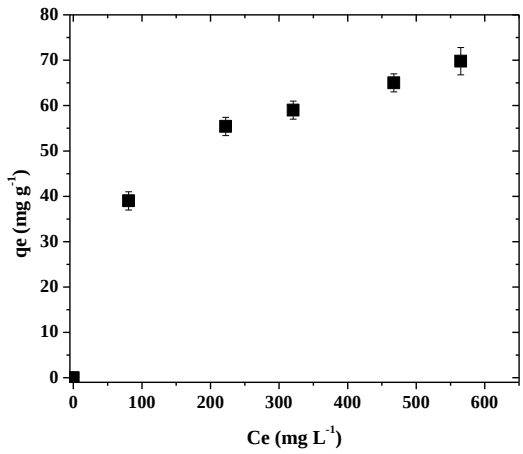


Figure 3. Equilibrium curve for the adsorption of RhB onto natural clay.

Table 1. Equilibrium parameters for the adsorption of RhB onto natural clay.

Equilibrium model	
Freundlich	
k_F	11.49
$1/n_F$	0.284
R^2	0.998
ARE (%)	1.67
Langmuir	
q_m	77
k_L	0.0118
R^2	0.9959
ARE (%)	2.51

4. CONCLUSIONS

In present investigation, the ability of a natural bentonite clay to remove Rhodamine B from aqueous media was evaluated. The adsorption of Rhodamine B onto natural clay was independent of the pH. Both Langmuir and Freundlich models were adequate to represent the equilibrium data. The maximum adsorption capacity was 77 mg g^{-1}. These findings demonstrated that the natural bentonite clay is a potential adsorbent to remove Rhodamine B from aqueous solutions.

Table 2. Comparing the adsorption capacity of different adsorbents for RhB dye.

Adsorbent	q_m (mg g^{-1})	Reference
Natural clay	77	This work
Sodium montmorillonite clay	42.2	(Selvam et al., 2008)
Coffee ground powder	5.3	(Shen and Gondal, 2015)
Cellulose–based wastes	20.6	(Annadurai et al., 2002)
Fly ash	2.3	(Khan et al., 2009)
Coir pith	2.6	(Namasivayam et al., 2001)

5. REFERENCES

ANNADURAI, G.; JUANG, R. S.; LEE, D. J. *J. Hazard. Mater.*, v. B92, p. 263-274, 2002.

DOTTO, G. L.; BURIOL, C.; PINTO L. A. A. *Chem. Eng. Res. Design*, v. 92, p. 2324–2332, 2014.

DOTTO, G. L.; SHARMA, S. K.; PINTO, L. A. A. *Green Chemistry for Dyes Removal from Waste Water: Research Trends and Applications*, Ed. John Wiley & Sons, Beverly, p. 295-329, 2015a.

DOTTO, G. L.; SANTOS, J. M. N.; RODRIGUES, I. L.; ROSA, R.; PAVAN, F. A.; LIMA, E. C. *J. Coll. Interf. Sci.*, v. 446, p. 133-140, 2015b.

FOLETTO, E. L.; VOLZONE, C.; PORTO, L. M. *Braz. J. Chem. Eng.*, v. 20, p. 139-145, 2003.

FORGACS, E.; CSERHÁTI, T.; OROS, G. *Environm. Inter*., v. 30, p. 953–971, 2004.

FREUNDLICH, H. *Zeitschrift für Physik. Chemie*, v. 57A, p. 358–471, 1906.

KHAN, T. A.; ALI, I.; SINGH, V. V.; SHARMA, S. *J. Environm. Protection Sci.*, v. 3, p. 11-22, 2009.

LANGMUIR, I. *J. Amer. Chem. Soc.*, v. 40, p. 1361–1403, 1918.

NAMASIVAYAM, C.; RADHIKA, R.; SUBA, S. *Waste Manage.*, v. 21, p. 381-387, 2001.

SELVAM, P. P.; PREETHI, S.; BASAKARALINGAM, P.; THINAKARAN, N.; SIVASAMY, A.; SIVANESAN, S. *J. Hazard. Mater.*, v. 155, p. 39-44, 2008.

SHEN, K.; GONDAL, M. A. *J. Saudi Chem. Soc.*,DOI:http://dx.doi.org/10.1016/j.jscs.2013.11.005, 2013.

WEBER, C. T.; COLLAZZO, G. C.; MAZUTTI, M. A.; FOLETTO, E. L.; DOTTO, G. L. *Water Sci. Technol.*, v. 70, p. 102-107, 2014.

ZIMMERMANN, B. M.; DOTTO, G. L.; KUHN, R. C.; MAZUTTI, M. A.; TREICHEL, H.; FOLETTO, E. L. *Inter. J. Environm. Technol. Manag*., v. 19, n. 1, p. 1-15, 2016.

MODELAGEM MATEMÁTICA DE PROCESSO SORTIVO DE METAIS CONTAMINANTES EM ÁREA IMPACTADA POR MINERAÇÃO

FRACHINI, E.C.G[1]; CONSTANTINO, L.V[1]; SANTOS, M.J[1]

1-Departamento de Química – Universidade Estadual de Londrina
Rodovia Celso Garcia Cid, CEP: 86.057-970 – Londrina- PR – Brasil
Telefone: (43) 3371-4880– Fax: (43) 33284440 – Email: mjyabe@uel.br

RESUMO: A disponibilidade dos metais em águas superficiais depende de vários fatores, sendo um deles a capacidade de sua imobilização pelo solo e pelo sedimento. Neste estudo foram avaliadas a sorção e a dessorção de íons Cd^{2+}, Pb^{2+} e Hg^{2+} individualmente em amostras de uma área impactada por mineração de carvão na bacia hidrográfica do rio Tibagi (PR). A sorção foi realizada em batelada em concentração do analito 0,1 a 10,0 meq L^{-1}, e a dessorção foi realizada com $Ca(NO_3)_2$. Os dados obtidos por ICPMS (VARIAN820) foram ajustados pelo modelo de duplo de Langmuir-Freündlich. De maneira geral, os resultados sugerem que em uma situação de contaminação ambiental, Hg^{2+} e Pb^{2+} ficam mais imobilizados no solo e no sedimento, enquanto o Cd^{2+}, devido à sua baixa retenção nas fases sólidas, tem maior mobilidade ao longo da bacia, gerando contaminação do meio aquático.

PALAVRAS-CHAVE: cádmio, chumbo, dessorção, mercúrio, sedimento, solo, sorção.

ABSTRACT: The availability of heavy metals in surface water depends on several factors, one being the ability of soil and sediment to immobilize these pollutants. In this study single sorption-desorption of Cd^{2+}, Pb^{2+} and Hg^{2+} was evaluated in soil and sediment samples of an area impacted by coal mining in the Tibagi river basin (PR). The sorption was carried out in batch, with the analyte concentration ranging from 0.1 - 10.0 meq L^{-1}, and the desorption was carried out after sorption using $Ca(NO_3)_2$. The results obtained from ICPMS (VARIAN 820) were adjusted by Freündlich-Langmuir dual mode models. The results suggest that in a situation of environmental contamination Hg^{2+} and Pb^{2+} will be immobilized, whereas Cd^{2+} due to its low retention on the solid phases, has higher mobility along the basin, contaminating the aquatic environment.

KEYWORDS: cadmium, lead, desorption, mercury, sediment, soil, sorption.

1. INTRODUÇÃO

O aumento da concentração em compartimentos ambientais e a elevada exposição a metais considerados tóxicos têm despertado grande preocupação nos últimos anos (POKROVSKY etal., 2012, SICILIANO et al., 2009, SHAHID.; PINELLI; DUMAT, 2012, SZOLNOKI,; FARSANG; PUSKÁS, 2013, XU et al., 2015). Dentre várias características desses elementos, sua tendência em perdurar-se no ambiente e no organismo, garantindo um determinado efeito ao longo do tempo, compromete a qualidade dos recursos naturais, principalmente os sistemas aquáticos, solos e sedimentos (BURGES; EPELDE; GARBISU, 2015, JIANG et al., 2012, LUO et al., 2015, STORELLI et al., 2005, HEJABI; BASAVARAJAPPA; QAID SAEED, 2010).

Segundo a estimativa da ONU mais da metade dos rios e lagos do mundo está contaminado (REBOUÇAS, 2003). Os metais são provenientes naturalmente do meio ambiente a partir do intemperismo, mas há várias fontes que introduzem esses elementos através da atuação

humana, chamadas de fontes antrópicas como, efluentes domésticos, mineração, águas residuais, agropecuária, queima de combustíveis fósseis, entre outras (FORSTNER; WITTMANN, 2012, HARGUINTEGUY; CIRELLI; PIGNATA, 2014, LOUREIRO et al., 2012, SALOMONS, 1995, YABE; OLIVEIRA, 1998, YI; YANG; ZHANG, 2011).

Geralmente, a legislação considera o limite máximo da concentração do metal total. No entanto, o risco ambiental está associado à fração lábil, biodisponível. A disponibilidade dos metais nos sistemas aquáticos depende principalmente do comportamento sortivo pelos solos e sedimentos.

Em contato com o solo, os íons desses metais podem permanecer livres na solução do solo ou ligar-se na fase mineral ou matéria orgânica por meio de sorção não-específica (interação de esfera externa) e/ou sorção específica (interação de esfera interna) (ALLOWAY, 2013, SPARKS, 1995). Na complexação de esfera externa o íon é sorvido por atração eletrostática, no qual a ligação é mediada por moléculas de água, no caso de esfera interna, o íon metálico está ligado diretamente ao grupo funcional do sorvente, por meio de uma ligação covalente (SPOSITO, 2008).

A compreensão dos mecanismos que envolvem a sorção de metais no solo deve estar associada ao estudo do comportamento dessortivo, considerando que o equilíbiro de sorção-dessorção controla a mobilidade de espécies no meio, podendo inferir sobre possíveis efeitos de contaminação (ARIAS et al., 2005).

Esses fenômenos são extremamente complexos e podem ser descritos mediante isotermas de sorção e dessorção. A partir disso, pode-se avaliar a capacidade de sorção e energia envolvida na interação de um íon metálico em uma fase sólida mediante o uso de isotermas de sorção, empregando modelos matemáticos que descrevem o comportamento do processo de retenção íon metálico-sorvente, para a avaliação da mobilidade de íons contaminantes em diferentes compartimentos ambientais (ESSINGTON, 2005, MELO; ALLEONI, 2009). Nesse sentido, este estudo tem como finalidade determinar a capacidade máxima de sorção e mobilidade de Cd, Pb e Hg, em solos e sedimentos próximos a uma área impactada por mineração de carvão na porção média da bacia hidrográfica do rio Tibagi (PR).

2. MATERIAIS E MÉTODOS

As amostras de solo e sedimento foram coletadas na bacia hidrográfica do Rio Tibagi, no estado do Paraná,a 20 km da barragem da Usina Hidroelétrica de Mauá, próxima a uma área abandonada de mineração de carvão. As amostras de solo e sedimento foram preservadas em frascos de polietileno devidamente descontaminados com HNO_3 10% (v/v) (65%- 67% BIOTEC) por 24 horas e lavados com água Milli-Q (Millipore, Bedford, MA, USA). Em seguida, as amostras foram homogeneizadas, secas ao ar, trituradas e peneiradas em uma malha de ferro de 2 mm. Posteriormente foram submetidas às análises de parâmetros físico-químicos, como granulometria, pH no ponto de carga zero (pHpcz), capacidade de troca catiônica (CTC), matéria orgânica (MO) e pH de acordo com EMBRAPA (2011)

Nos ensaios de sorção, foram adicionados 10 mL da solução do analito na faixa de 0,1 - 10 meq L^{-1}, 1,00 g de solo ou de sedimento, em tubos falcon de 15 mL, mantendo a força iônica constante com $NaNO_3$ 0,0025 mol L^{-1}. Após a leitura de pH, os tubos foram agitados a 30 rpm por 24h em temperatura de 20±2°C. As soluções foram centrifugadas a 3000 rpm (2062g) por 5 minutos e posteriormente foi retirada uma alíquota de 5 mL do sobrenadante para a determinação do pH e análise por ICPMS (VARIAN820). Os sólidos foram secos em estufa a 50°C e analisados em EDXRF.

Para os ensaios de dessorção, foram utilizados os tubos com solução mais concentrada (10 meq L^{-1}), substituindo 5 mL do sobrenadante pelo mesmo volume de solução de $Ca(NO_3)_2$ 0,10 mol L^{-1} repetindo-se o processo de equilíbrio durante 10 dias consecutivos, com determinação do pH no início e no final de cada processo.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Caracterização das Amostras

O estudo das características físico-químicas e mineralógicas das amostras de solo e sedimento auxilia na elucidação do comportamento sortivo-dessortivo, com objetivo de sugerir o grau de mobilidade dos contaminantes no ambiente aquático. Os resultados das análises são apresentados na Tabela 3.1.

Tabela 3.1. Parâmetros físico-químicos e mineralógicos das amostras de solo e sedimento utilizadas nos ensaios de sorção e dessorção.

AMOSTRA	SL	SD
pH	5,09	4,88
PCZ	5,06	4,59
C_{org}	5,80	4,50
CTC	152,83	75,90
GRANULOMETRIA (%)		
Silte	4,40	3,50
Argila	17,10	7,10
Areia	78,40	89,50

SL: Solo; SD: Sedimento; CTC: capacidade de troca catiônica (meq kg^{-1}); C_{org}: carbono orgânico (%); PCZ : ponto de carga zero.

A carga predominante na superfície das partículas de um solo interfere na sorção de íons positivos e negativos e na quantidade de cátions e ânions retidos. Alguns componentes do solo como MO, óxidos, hidróxidos e argilominerais, influenciam diretamente na disponibilidade de cargas (MELO; ALLEONI, 2009). Foi observado que para todas as amostras, o PCZ é menor que o pH, sugerindo que na superfície das amostras de solo e sedimento analisadas predominam cargas negativas, favorecendo a sorção de cátions (MIMURA et al., 2010).

Os valores de pH revelaram que os solos analisados são fortemente ácidos, variando de 3,59-5,09. De acordo com a Embrapa (2006), pH menor que 4,3 é classificado como extremamente ácido e pH entre 4,3-5,3 fortemente ácido. Considerando apenas o pH, espera-se maior capacidade de sorção para SL-0 e SD-700, devido à concentração de H_3O^+ ser menor e, portanto, a concorrência pelo sítio de ligação entre o íon metálico e H_3O^+ é inferior.

A análise granulométrica indicou que as amostras de solo e sedimento avaliadas possuem textura arenosa e média, de acordo com o Sistema Brasileiro de Classificação de solos (EMBRAPA, 2006), contendo baixa concentração de argila, e indicando menor possibilidade de reações nos colóides. Já a matéria orgânica variou entre 4,59 e 20 % (carbono orgânico)

A CTC indica o número máximo de sítios disponíveis para a sorção de cátions em um solo e, nesse caso, todas as amostras apresentaram valores médios e altos (RIBEIRO; GUIMARÃES; ALVAREZ VENEGAS, 1999). As amostras SL-0 e SL-700 apresentaram maiores valores de sítios de troca disponíveis, sugerindo uma maior capacidade de retenção.

3.2. Isotermas de Sorção e Dessorção

O comportamento sortivo e dessortivo de Cd^{2+}, Pb^{2+} e Hg^{2+} nas amostras de solo e sedimento 0 metros e 700 metros foi avaliado mediante isotermas de sorção, e os dados foram ajustados pelos modelos duplo de Langmuir-Freündlich, e de Langmuir. As isotermas são apresentadas nas Figuras 3.1 á 3.6

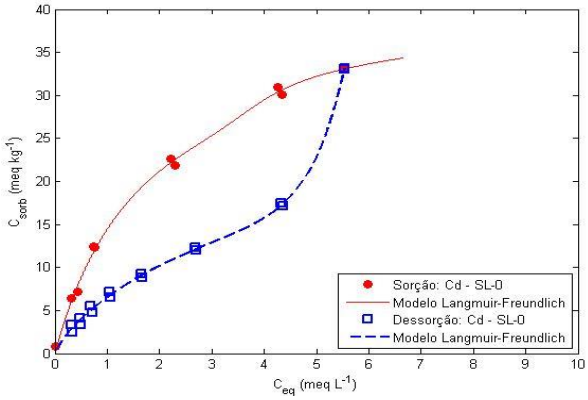


Figura 3.1. Isotermas de sorção e dessorção de Cd^{2+} em solo ajustadas com a ferramenta *cfools* do MatLab 7.10.0.

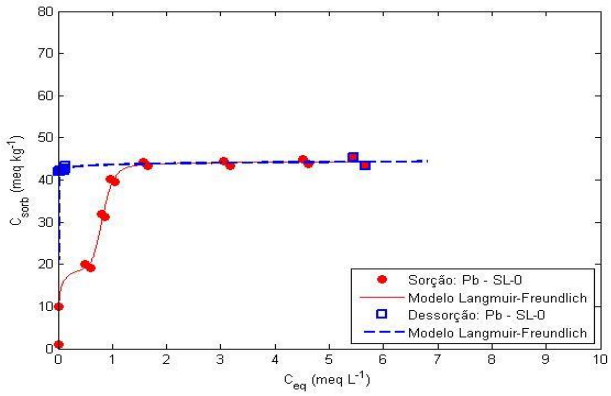


Figura 3.2. Isotermas de sorção e dessorção de Pb^{2+} em solo ajustadas com a ferramenta *cfools* do MatLab 7.10.0.

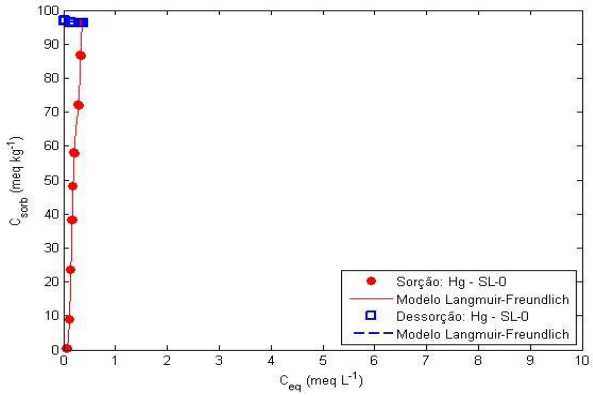


Figura 3.3. Isotermas de sorção e dessorção de Hg^{2+} em solo ajustadas com a ferramenta *cfools* do MatLab 7.10.0.

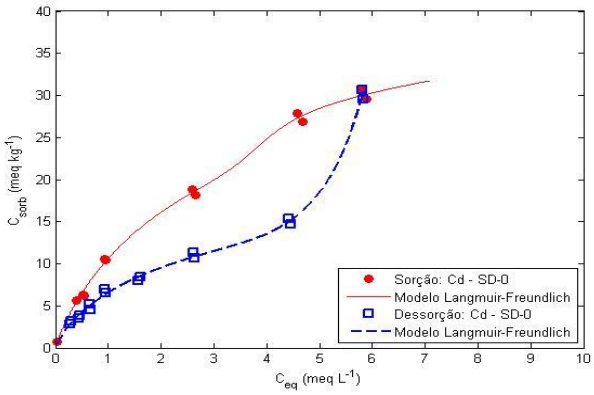


Figura 3.4. Isotermas de sorção e dessorção de Cd^{2+} em sedimento ajustadas com a ferramenta *cfools* do MatLab 7.10.0.

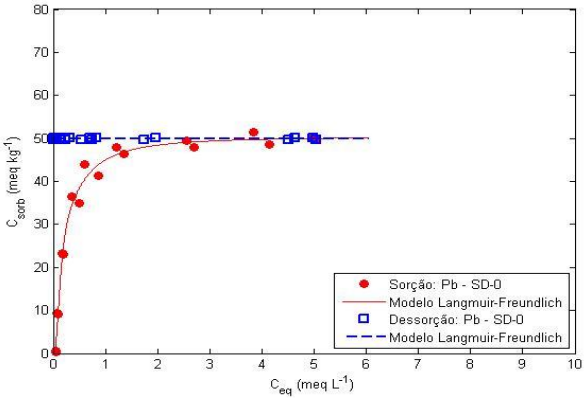


Figura 3.5. Isotermas de sorção e dessorção de Pb^{2+} em sedimento ajustadas com a ferramenta *cfools* do MatLab 7.10.0.

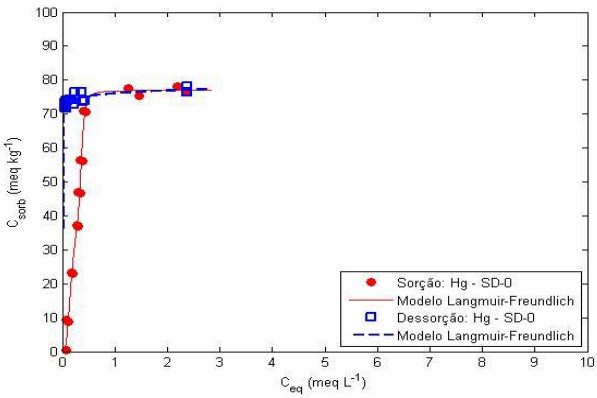


Figura 3.6. Isotermas de sorção e dessorção de Hg^{2+} em sedimento ajustadas com a ferramenta *cfools* do MatLab 7.10.0.

De maneira geral, as amostras apresentaram dois tipos de sítios com diferentes energias de interação. Para SL a sorção do mercúrio apresentou maior número de sítios ocupados (b_2) com maior energia (K_2), já o cádmio apresentou menor número de sítios ocupados (b_1) com energia maior, sugerindo uma maior interação do íon mercúrio com o sorvente. Para o chumbo, o modelo indicou número de sítios semelhantes. No entanto, com energias de interação diferentes, mantendo-o em uma posição intermediária de retenção. Os valores de b e K para SD indicaram que chumbo e mercúrio têm capacidade de retenção próxima, mesmo que este último apresente maiores valores. No entanto, Cd^{2+} obteve menores valores de energia (K) e capacidade de sorção (b), quando comparado a Pb^{2+} e Hg^{2+}.

Tabela 3.3. Parâmetros de sorção obtidos pelo modelo duplo de Langmuir-Freündlich

METAL	b_1	b_1	K_1	K_2
		SL		
Pb	21,25	23,77	63,15	1,21
Hg	24,51	72,74	3,13	6,24
Cd	3,41	38,36	0,26	0,61
		SD		
Pb	20,33	30,08	1,81	7,49
Hg	33,87	43,10	2,77	5,81
Cd	4,32	41,32	0,25	0,29

b-capacidade máxima de sorção; K- energia de interação

O maior número de sítios ocupados com maior energia foi obtido para Hg, seguido de Pb e Cd . Dessa maneira, a sorção de Hg é favorecida pela formação de complexos de esfera interna (sorção específica), assim como Pb. No entanto, há um predomínio de complexação de esfera externa para Cd, revelando menor retenção para este último, o que pode ser confirmado com os valores de FM (GALUNIN, 2014).

A partir dos resultados de dessorção foi possível determinar o índice de histerese (HI) e fator de mobilização (FM) dos íons estudados. A Tabela 3.3 apresenta esses valores.

Tabela 3.3. Índice de histerese (HI) e fator de mobilização (FM) dos íons Cd^{2+}, Pb^{2+} e Hg^{2+} nas amostras de solo e sedimento.

METAIS	HI	MF
	SL	
Pb	0,0875	0,0092
Hg	0,6124	0,0018
Cd	-0,4339	0,8785
	SD	
Pb	0.0847	0,00074598
Hg	0.1079	0.0103
Cd	-0.3719	0.8252

O fator de mobilização do chumbo para SD revelou que este metal está mais fortemente ligado ao sorvente quando comparado ao mercúrio, embora tenham um comportamento muito similar. Ambos têm baixa tendência de mobiização.

Em estudos de sorção o coeficiente de distribuição (Kd) é um parâmetro muito utilizado, pois descreve a afinidade que o íon possui com a fase sólida do solo. Há também outros parâmetros que podem ser analisados a partir dos valores de energia de interação (K_1 ou K_2), como o RL, e também a eficiência de sorção (SE) e dessorção (DE).

De modo geral, os maiores valores de Kd foram obtidos para Hg, seguido de Pb e Cd, exceto para SL, quando Pb apresentou maior coeficiente de distribuição. Houve maior eficiência na sorção de Cd em baixas concentrações e de Pb e Hg em concentrações mais elevadas, indicando preferencialmente sorção de esfera externa para íons Cd e de esfera interna para Pb e Hg, como já confirmado anteriormente. Os resultados são apresentados nas Tabela 3.4 e 3.5.

Tabela 3.4. Constante de distribuição (Kd) da sorção e ES (eficiência de sorção) de Cd^{2+}, Pb^{2+} e Hg^{2+} em solo e sedimento.

METAIS	Kd	ES
	SL	
Pb	614,20 – 8,300	98,39 – 45,45
Hg	7,21 – 255,82	41,9 2– 96,23
Cd	63,76 – 5,97	86,44 – 37,38
	SD	
Pb	96,80 – 10,09	43,53 – 50,23
Hg	5,30 – 161,72	34,64 – 76,32
Cd	35,34 – 5,01	77,94 – 33,40

ES (%)

Tabela 3.5. Constante de distribuição (Kdes) da dessorção e ED (eficiência de dessorção) de Cd^{2+}, Pb^{2+} e Hg^{2+} em solo e sedimento.

METAIS	Kdes	ED
	SL	
Pb	7,60 – 3963	13,09 – 0,025
Hg	262 – 48384	0,38 – 0,0021
Cd	5,97 - 10,36	16,72 – 9,64
	SD	
Pb	9,90 – 3864	10,12 – 0,026
Hg	32,2 – 993,3	3,10 – 0,10
Cd	5,28 – 11,14	18,93 – 10,04

ED (%)

Os maiores valores de Kdes de maneira geral, são os de Hg, seguido de Pb e Cd com a mesma sequência da mobilidade. Quanto maior o Kdes, menor o valor da concentração remanescente na solução, indicando que Hg ficou mais retido que Pb e Cd. A eficiência da dessorção também indica que o Cd é mais móvel que os demais íons, possuindo maiores valores de ED, sendo sua dessorção mais eficiente.

Comparando os valores de ED, verificou-se que para Cd, Pb e Hg a dessorção é mais eficiente em baixas concentrações. Supõe-se que a solução em altas concentrações exerça uma pressão maior dos íons sobre a superfície do que em baixas concentrações.

As análises de EDXRF (Energia Dispersiva por fluorescência de raios X) confirmaram a presença dos íons metálicos nas amostras de solo e sedimento após o ensaio de sorção, e possibilitou estabelecer uma ordem de retenção para os metais de acordo com a Tabela 3.6

Tabela 3.6. Concentração relativa (%) de Cd^{2+}, Pb^{2+} e Hg^{2+} nas amostras pós-sorção em 7,5 meq L^{-1} determinadas por EDXRF.

METAIS	SL	SD
Cd	0,324	0,232
Pb	2,332	1,452
Hg	3,939	2,184

Houve uma maior retenção dos metais nos solos do que nos sedimentos, analisados sob mesmas condições. Esse fato pode estar associado à maior quantidade de argila, de MO e CTC para a amostra de solo. Além disso, é possível confirmar a sequência de retenção já citada anteriormente (Cd<Pb<Hg).

De acordo com os resultados de pH pós-sorção, foi evidenciada sorção de Cd, Pb e Hg individualmente em cada solo e sedimento, já que o pH final da solução foi menor que o pH inicial, indicando a liberação de íons hidrônio. Ao contrário da sorção, na dessorção ocorre aumento do pH, já que íons hidrônio são deslocados da solução para o sorvente, enquanto os íons metálicos são liberados para a solução.

3. CONCLUSÃO

A retenção de íons Hg e Pb ocorreu predominantemente por interações covalentes, apresentando maior afinidade com as substâncias do solo. No entanto, a retenção do Cd ocorreu na maior parte por forças eletrostáticas, mais dependentes das cargas superficiais do solo, promovendo maior mobilidade do íon ao longo da bacia hidrográfica do Rio Tibagi. Esse fato pode ser explicado pela constante de hidrólise, na qual metais com maiores valores de Kh são preferencialmente sorvidos (pKh para Hg, Pb e Cd são 3,48, 7,7 e 10,1, respectivamente), confirmando a sequência de retenção.

4. REFERÊNCIAS

ALLOWAY, Brian J. et al. **Heavy metals in soils**. Springer, New York, 2013.

ARIAS, M., PÉREZ-NOVO, C., OSORIO, F., LÓPEZ, E., & SOTO, B. Adsorption and desorption of copper and zinc in the surface layer of acid soils. Journal of Colloid and Interface Science, 288(1), 21-29, 2005.

BURGES, A., EPELDE, L., & GARBISU, C. Impact of repeated single-metal and multi-metal pollution events on soil quality. *Chemosphere*, *120*, 8-15, 2015.

ESSINGTON, Michael E. **Soil and water chemistry: An integrative approach**. CRC press, 2005.

FÖRSTNER, Ulrich; WITTMANN, Gottfried TW. **Metal pollution in the aquatic environment**. Springer Science & Business Media, 2012.

EMBRAPA, Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Manual de métodos de análise de solos, 2. ed. Rio de Janeiro, Brasil, 2011.

EMBRAPA, Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Sistema brasileiro de classificação de solos. Santos, H. D., Jacomine, P. K. T., Anjos, L. D., Oliveira, V. D., Oliveira, J. D., Coelho, M. R., ... & Cunha, T. D., 2006.

GALUNIN, E. , FERRETI, J., ZAPELINI, I., VIEIRA, I., TARLEY, C. R. T., ABRÃO, T., & SANTOS, M. J. L. Cadmium mobility in sediments and soils from a coal mining area on Tibagi River watershed: Environmental risk assessment.Journal of hazardous materials, v. 265, p. 280-287, 2014.

HARGUINTEGUY, C. A., CIRELLI, A. F., & PIGNATA, M. L. Heavy metal accumulation in leaves of aquatic plant Stuckenia filiformis and its relationship with sediment and water in the Suquía river (Argentina).*Microchemical Journal*, *114*, 111-118, 2014.

HEJABI, A.T, BASAVARAJAPPA, H. T., & QAID SAEED, A. M. Heavy metal pollution in Kabini River sediments. *International Journal of Environmental Research*, *4*(4), 629-636, 2010.

JIANG, X., WANG, W., WANG, S., ZHANG, B., & HU, J. (2012). Initial identification of heavy metals contamination in Taihu Lake, a eutrophic lake in China. *Journal of Environmental Sciences*, *24*(9), 1539-1548.

LOUREIRO, D., FERNANDEZ, M., HERMS, F., ARAÚJO, C., & de LACERDA, L. D. Distribuição dos metais pesados em sedimentos da Lagoa Rodrigo de Freitas. *CEP*, *24020*, 141, 2012.

LUO, X. S., XUE, Y., WANG, Y. L., CANG, L., XU, B., & DING, J. Source identification and apportionment of heavy metals in urban soil profiles.*Chemosphere*, *127*, 152-157, 2015.

MELO,V.F; ALLEONI,L.R.F. Química e Mineralogia do Solo- Parte II- Aplicações. Sociedade Brasileira de Ciência do Solo. Viçosa-Minas gerais. 2009. v.2. p.685.

MIMURA, A. M. S., VIEIRA, T. D. A., MARTELLI, P. B., & GORGULHO, H. D. F. (2010). Aplicação da casca de arroz na adsorção dos íons Cu2+, Al3+, Ni2+ e Zn2+. *Química Nova*, *33*(6), 1279-1284.

POKROVSKY, O. S., PROBST, A., LEVIEL, E., & LIAO, B. H.. Interactions between cadmium and lead with acidic soils: Experimental evidence of similar adsorption patterns for a wide range of metal concentrations and the implications of metal migration. **Journal of hazardous materials**, v. 199, p. 358-366, 2012.

REBOUÇAS, A. C. Água no Brasil: abundância, desperdício e escassez. Bahia Análise & Dados. Salvador, v. 13, n. especial, p. 341-345, 2003.

RIBEIRO, A. C.; GUIMARÃES, P. T. G.; ALVAREZ VENEGAS. V. H. Recomendação para o uso de corretivos e fertilizantes em Minas Gerais: 5ª aproximação. Viçosa, MG: Imprensa Universitária, 1999. p. 43-60

SALOMONS, W. Environmental impact of metals derived from mining activities: processes, predictions, prevention. **Journal of Geochemical exploration**, v. 52, n. 1, p. 5-23, 1995

SHAHID, M.; PINELLI, E.; DUMAT, C. Review of Pb availability and toxicity to plants in relation with metal speciation; role of synthetic and natural organic ligands. **Journal of hazardous materials**, v. 219, p. 1-12, 2012.

SICILIANO, S. D., JAMES, K., ZHANG, G., SCHAFER, A. N., & PEAK, J. D. Adhesion and enrichment of metals on human hands from contaminated soil at an Arctic urban brownfield. *Environmental science & technology*, *43*(16), 6385-6390, 2009.

SPARKS, D. L. Sorption phenomena on soils. **Environmental soil chemistry**, p. 99-139, 1995.

SPOSITO, Garrison. **The chemistry of soils**. Oxford university press, 2008.

STORELLI, M. M., STORELLI, A., D'ADDABBO, R., MARANO, C., BRUNO, R., & MARCOTRIGIANO, G. O. Trace elements in loggerhead turtles (Caretta caretta) from the eastern Mediterranean Sea: overview and evaluation.*Environmental Pollution*, *135*(1), 163-170, 2005.

SZOLNOKI, Zs; FARSANG, A.; PUSKÁS, I. Cumulative impacts of human activities on urban garden soils: origin and accumulation of metals.**Environmental Pollution**, v. 177, p. 106-115, 2013.

XU, J., BRAVO, A. G., LAGERKVIST, A., BERTILSSON, S., SJÖBLOM, R., & KUMPIENE, J. Sources and remediation techniques for mercury contaminated soil. *Environment International*, *74*, 42-53, 2015.

YABE, M.J.S; OLIVEIRA, E.D. Metais pesados em águas superficiais como estratégia de caracterização de bacias hidrográficas. **Química Nova**, v. 21, n. 5, p. 551-556, 1998.

YI, Y., YANG, Z., & ZHANG, S. Ecological risk assessment of heavy metals in sediment and human health risk assessment of heavy metals in fishes in the middle and lower reaches of the Yangtze River basin. *Environmental Pollution*, *159*(10), 2575-2585, 2011.

AGRADECIMENTOS

- À Prof. Dra. Maria Josefa Santos
- Á todos do Laboratório de Espectrometria de emissão e absorção atômica.

CNPq
Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico

Universidade Estadual de Londrina

ESTUDO DA ADSORÇÃO DE COBRE EM LODO RECUPERADO DA CLARIFICAÇÃO DE ÁGUA DE AÇUDE POR ELETROCOAGULAÇÃO/FLOTAÇÃO

F. E. F. MAIA[1]; A. C. R. GOVEIA[1]; J. P. RIBEIRO[1]; A. C. A. LIMA[2]; E. F. A. NETO[3]; E. A. T. FIGUEIREDO[4], R. F. NASCIMENTO[1].

1-(LPOA)-Departamento de Química Analítica e Fisico-Química – Universidade Federal do Ceará
Avenida Mister Hull, 2977, Bloco 938 – CEP: 60356-000
Telefone: (85) 3366-9042 – Email: erlanmaia@yahoo.com.br

2-(NUTEC)-Fundação Núcleo de Tecnologia do Ceará
Rua Professor Rômulo Proença ,S/N -Campus do Pici – CEP: 60451-970– Fortaleza- CE – Brasil
Telefone: (85) 3101-2435 – Email: ari072000@yahoo.com.br

3-(DEAH)-Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental – Universidade Federal do Ceará
Avenida Mister Hull, 2977, Bloco 713 1º andar – CEP: 60356-000 – Fortaleza- CE – Brasil
Telefone: (85) 3366-9624 – Email: superagua@superig.com.br

4-(LMA)-Departamento de Engenharia de Alimentos – Universidade Federal do Ceará
Avenida Mister Hull, 2977, Bloco 856 – CEP: 60356-000 – Fortaleza- CE – Brasil
Telefone: (85) 3366-8794 – Email: lma@ufc.br

RESUMO: A crise hídrica no estado do Ceará, localizado na região nordeste do Brasil, chega ao terceiro ano consecutivo. Com isso em um futuro não tão distante, moradores da cidade de Fortaleza e outras localidades no estado necessitarão de métodos de captação e tratamento alternativo de água para abastecimento. Este trabalho visou estudar através do processo eletrocoagulação/flotação a remoção de microalgas do açude Santo Anastácio (ASA) na forma de lodo promovendo a clarificação das águas e utilizar esse lodo gerado no tratamento eletrolítico como método alternativo para a remoção de íons tóxicos Cu^{2+} em soluções estoque de 10 $mg.L^{-1}$ até 400 $mg.L^{-1}$. As isotermas de Langmuir e Freundlich foram os modelos adsortivos utilizados. Foi encontrada capacidade máxima adsortiva de 18,11 $mg.g^{-1}$.

PALAVRAS-CHAVE: Açude santo Anastácio, clarificação, turbidez, eletrocoagulação/flotação, microalgas, adsorção, cobre.

ABSTRACT: The water crisis in the state of Ceará, located in northeastern Brazil, reaches the third consecutive year. With this in a not so distant future, residents of the city of Fortaleza and other locations in the state require raising methods and alternative treatment of water for supply. This work was to study through the electrocoagulation / flotation process in removal of microalgae weir St. Anastasius (ASA) in the form of sludge to promote the clarification of waters and use this sludge generated in the electrolytic treatment as an alternative method for removing toxic ions Cu^{2+} in solution stock of 5 $mg.L^{-1}$ to 400 $mg.L^{-1}$. The isotherms of Langmuir and Freundlich were used adsorptive models and found maximum adsorption capacity of 18.11 $mg.g^{-1}$.

KEYWORDS: Saint Anastasius pound, clarification, turbidity, electrocoagulation/flotation, microalgae, adsorption, copper.

1. INTRODUÇÃO

A técnica da eletrocoagulação aliada a eletroflotação tem sido utilizada em conjunto com eletrodos de alumínio, aço inox ou eletrodos mistos por décadas como método alternativo no tratamento de efluentes, mas deixada de lado por um logo tempo pelo alto consumo de energia durante o processo (MOLLAH et al., 2004).

Atualmente, essa problemática vem sendo resolvida através da melhoria dos tipos de aço, aumento da pureza dos eletrodos de alumínio, aperfeiçoamento dos eletrodos utilizados, desenvolvimento de circuitos eletrônicos que estão possibilitando reduzir os custos gerados, utilização de energias alternativas como a solar, eólica e o conhecimento mais abrangente das teorias que envolvem os processos eletrolíticos (SANDBANK, 1974, ANEEL, 2015).

O processo da eletrocoagulação/flotação reduz várias etapas no tratamento de um efluente ou servindo como elemento de polimento final no tratamento do mesmo, pois primeiro ocorre a coagulação através da adição de íons $Fe^{2+}_{(aq)}$ ou $Al^{3+}_{(aq)}$ gerando hidróxidos liberados através da oxidação de eletrodos submersos no efluente e ligados em série ou paralelo na saída de uma fonte de corrente contínua em uma cela eletrolítica que produz gases e os íons utilizados na técnica como coagulante, seguindo a flotação e a sedimentação (CHELLAM e SARI, 2016).

O estudo sobre o uso concomitante de processos de adsorção e eletroflotação-coagulação, aparece como uma nova alternativa na descontaminação de águas residuais contaminadas por metais pesados. No entanto, poucos trabalhos investigaram sistemas híbridos eletrocoagulação em tratamento de águas residuais. Por outro lado, os resultados encontrados com sistema híbrido combinado são muito promissores.

A biorremediação é tratada como um processo de adsorção por Gadd (2008) e Schmitz, Dal Magro E Colla(2012), na qual a capacidade de biosorção experimental no equilíbrio pode ser calculada experimentalmente.

Os principais modelos de adsorção utilizados nos estudos com biosorventes são o modelo de Langmuir e o modelo de Freundlich (Gadd, 2012 e Nascimento et al., 2014).

O modelo de adsorção de Langmuir parte do princípio que o adsorvente tem o dever de:

a) Quantidade de sítios adsortivos existe em número definido.

b) As moléculas não interagem umas com as outras e os sítios tem energia equivalente.

c) O processo de adsorção ocorre em monocamada.

d) Cada sítio apenas adsorverá uma molécula.

Para indicar o grau de desenvolvimento do processo de adsorção utiliza-se o fator de separação R_L. Esse fator é calculado utilizando-se os resultados obtidos na equação de Langmuir, K_L e Ce.

De acordo com o resultado, pode-se dizer se a adsorção é ou não favorável. R_L entre 0 e 1 a adsorção é favorável, R_L igual a 1 a isoterma é dita linear e R_L maior que1indica que provavelmente o soluto prefere a fase líquida à fase sólida.

A isoterma de Freundlich considera o sólido como heterogêneo e aplica uma distribuição exponencial ao caracterizar os sítios de adsorção.

O contexto social exige a remediação de grandes problemas ambientais, como a disposição de resíduos tóxicos.

A técnica da eletrocoagulação/flotação clarifica a água removendo a maior parte da microbiota na forma de lodo, diminuindo a turbidez das amostras e aplicado na biosorção de cobre em soluções galvânicas como agente de remediação, por ser um procedimento de baixo custo relativo bem pouco resíduo gerado.

Este trabalho tem como objetivo realizar a clarificação e a redução da turbidez da água do açude Santo Anastácio utilizando o método da eletrocoagulação/flotação efetuando a recuperação do lodo (biomassa) gerado no processo eletrolítico para remover íons tóxicos de efluentes galvanoplásticos sintéticos através da adsorção.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

A água utilizada para a geração de biosorvente foi coletada no açude santo Anastácio (UFC). O ponto de coleta da água situa-se em frente ao bloco nº 857 (Engenharia de alimentos da Universidade Federal do Ceará). A escolha desse local foi devido à facilidade de acesso à lâmina de

águal, e transporte acessível ao laboratório de processos oxidativos avançados (LPOA) onde foram realizadas as análises.

O tratamento da água e a recuperação do material adsortivo produzido através da eletroflotação foram realizados no reator indicado na Figura 1.

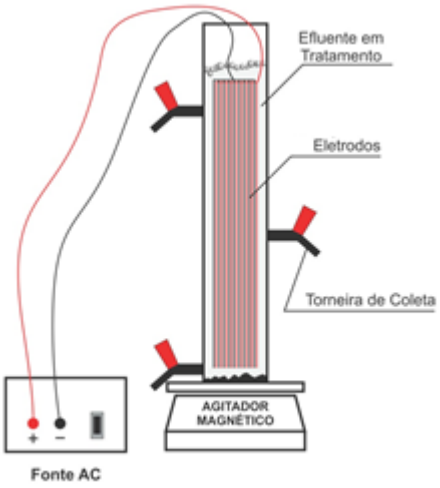


Figura 1. Reator eletrolítico em acrílico.

Os estudos de biosorção de íons $Cu^{2+}_{(aq)}$ foram efetuados em duplicata, com agitação constante efetuada em mesa agitadora orbital Marconi MA140 CFT ajustada em 250 rpm e temperatura ambiente (28±2 ºC) utilizando-se uma faixa de concentrações de 10 a 400 mg/L para pH variando de 1 até 6. As concentrações de equilíbrio das soluções de íons cobre foram determinadas por espectrometria com absorção atômica por chama (EAA).

Os estudos de cinética de adsorção das soluções galvânicas de $Cu^{2+}_{(aq)}$ em biosorvente foram realizados em duplicata para o período de 120 min. O procedimento envolveu frascos de vidro contendo 25 mL do adsorvato e 0,2g de biosorvente, enquanto as coletas foram realizadas nos tempos 1, 2, 3, 4, 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60 e 120 min. A alíquota coletada, foi agitada, filtrada, posteriormente diluída, acidificada e analisada por EAA (VARIAN AA240FS).

O estudo de isotermas de adsorção e cinética foram realizados em batelada com o lodo, previamente seco em estufa por 2 dias a temperatura de 35 a 45º C e triturado. Para tal 0,2 g do pó finamente dividido, foram postos em contato com o efluente de concentração conhecida por tempo pré-determinado no estudo de cinética.

Para caracterizar a água, foram efetuadas analises de *E. coli*, bactérias mesófilas, turbidez e análise de fitoplâncton. A biomassa foi caracterizada através do potencial de carga zero (pHpzc), análises de infravermelho e fluorescência de raios-X.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Clarificação da água

Análises de E coli e bactérias mesófilas foram realizadas antes e depois do tratamento eletrolítico da água. Os resultados mostraram a presença de *E. coli* em ambas amostras, porém as análises de mesófilos indicaram redução muito acentuada na quantidade dessas bactérias. Antes do tratamento eletrolítico havia $1{,}5.10^{6,}$ após tratamento eletrolítico essa quantidade passou para $8{,}6.10^{3}$ demonstrando a eficácia do tratamento eletrolítico em reduzir carga microbiana.

A turbidez decresce com o passar do tempo, mas visualmente durante o tratamento eletrolítico de águas utilizando tanto eletrodos de alumínio como outros tipos de eletrodo, aço inox, aço carbono, esses também removem a turbidez das águas em pequenos intervalos de tempo, porém deixam um residual de coloração branca muito intensa, no caso do alumínio devido a formação do $Al(OH)_3$, ou marrom que vai se tornando bastante escuro com tempos relativamente maiores do que 45 min para os eletrodos de alumínio e 15min, Figura 2, para os eletrodos que têm o metal ferro na sua composição, o que acabaria gerando insatisfação nas comunidades que eventualmente utilizem desse tratamento na água de abastecimento.

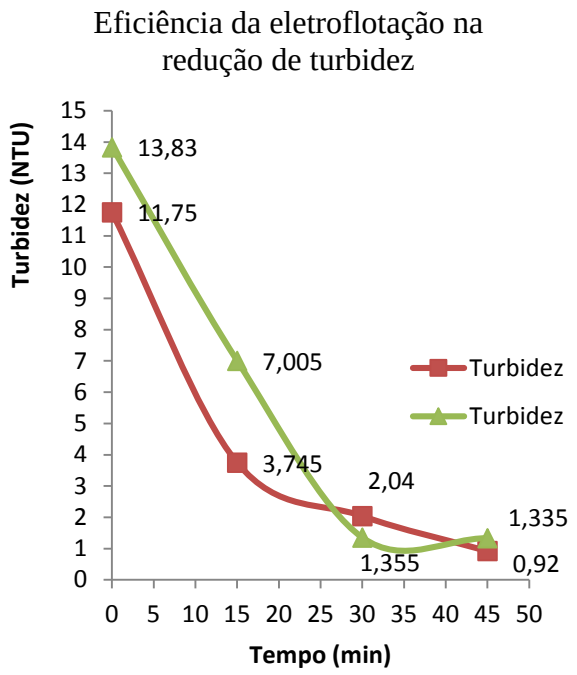


Figura 2. Redução da turbidez com o passar do tempo verificada durante o tratamento eletrolítico.

3.2. Caracterização do adsorvente

A análise de carga superficial do biosorvente que foi recuperado através do tratamento eletrolítico foi efetuada conforme Fiol e Villaescusa (2009). O resultado indica que a carga da superfície do lodo seco varia de positivo para negativo em torno do pH 1,90. Isso implica que se o pH de trabalho for realizado em um valor superior a este, a carga negativa da superfície do material adsorvente é predominante e esse material adsorverá partículas com cargas positivas, no caso deste estudo o $Cu^{2+}_{(aq)}$. Em contraste, caso o pH da solução seja abaixo do pHpzc (1,89) então a superfície do material é mantida positiva e o material poderá adsorver partículas contendo cargas negativas (Figura 3).

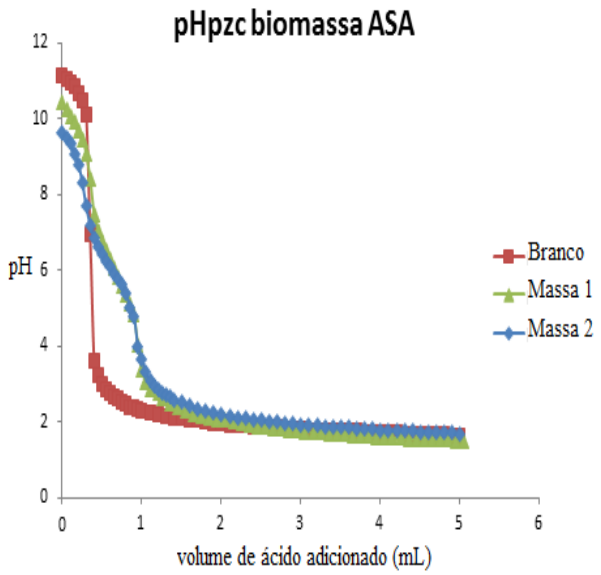


Figura 3. pHpzc da biomassa em KNO3 0,03M

Os espectros de infravermelho com transformada de Fourrier das amostras de lodo seco foram sobrepostos na Figura 4. As bandas analisadas sugerem a presença de estiramento de N-H (primário ou secundário) em 3431,62 cm-1, estiramento de C≡C em 2107,38 cm-1(. Logo após encontra-se a banda 1631,96 cm-1 que indica o estiramento de C=O de aldeído ou C=C de olefinas, A banda fraca a médio encontrada em 1571,46 sugestiona o estiramento de C=C de aromático e a banda média em 1064,32 cm-1 pode indicar a presença de estiramento de C─O de álcool secundário (LOPES e FASCIO, 2004). Já os pequenos ombros próximos de 2940,64 cm-1 podem indicar estiramento de CH e CH2 (MAGALHÃES et al, 2012) Em 603,34 cm-1 ocorre a possível presença de grupamento inorgânico fosfato derivado de apatita (GPUTA et al, 2000; CINDINA e BORODAJENKO, 2012).

Esses grupamentos funcionais dotados de elétrons livres bem como elétrons π em ligações duplas e triplas colaboram significativamente com o processo de adsorção intensificando a atração eletrostática entre adsorvato e adsorvente conforme indicado no teste de pHpzc.

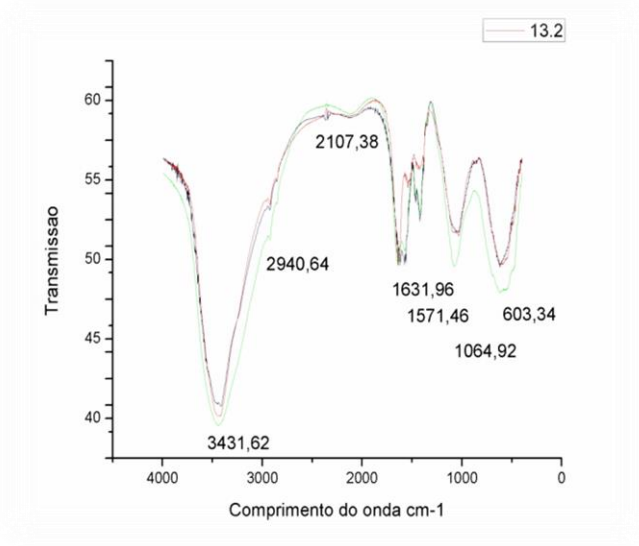


Figura 4. Espectro de infravermelho de amostras do lodo seco.

O estudo de fluorescência de raios-X, Tabela 1, revelou a presença significativa de alumínio no lodo seco após tratamento eletrolítico, mas não identificou a presença de cobre no material adsorvente. É notável também que a eletrocoagulação/flotação favorece o aparecimento de alumínio, pois pouco é encontrado desse metal em algumas amostras o que significa que o alumínio gerado agrega as microalgas que acabam flotando durante o processo eletrolítico reduzindo a carga biológica bem como a turbidez das águas.

3.3. Estudos de adsorção

Os estudos de tempo de contato na adsorção são de grande importância para verificação dos pontos ideais de remoção de materiais poluentes, pois reduzem os custos na indústria e melhora a qualidade do processo adsortivo. O resultado do estudo de tempo de contato, Figura 5, mostra que cerca de 50% do cobre é removido nos primeiros 5,0 min em pH e 90% .de remoção de cobre ocorre nos primeiros 10 min de análise. O equilíbrio é alcançado em torno de 40 min. O tempo de contato de 120 min em pH de 5,0 (tampão de acetato) foram as condições experimentais empregadas no estudo das isotérmicas de adsorção de íons Cu(II).

Tabela 1. Composição dos lodos produzidos no estudo de eletrocoagulação/flotação obtidos por fluorescência de raios-X

Elemento	Amostras (% em massa)		
	14T	13T	9.2T
Al	5,51	63,34	60,24
Si	58,77	11,66	10,09
Ca	4,88	7,84	14,6
S	-	4,1	2,9
Cl	-	3	2
Mg	10,23	2,432	3,631
Fe	11,36	2,27	1,21
P	-	1,87	4,07
K	4,99	0,97	1,03
Mn	-	0,55	0,59
Zn	-	0,47	-
Sr	-	0,13	0,04
Nb	0,23	0,04	-
Ti	3,12	-	-
Cr	0,8	-	-

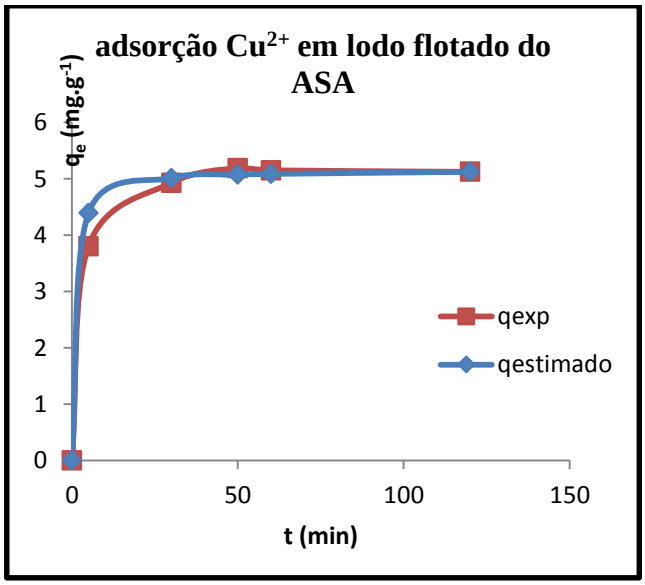


Figura 5. Tempo de contato do adsorbente (lodo) em solução de cobre 100 mg L^{-1}, pH =5, dosagem 8g/L, temperatura 28º C, velocidade de agitação 250 RPM, volume de solução 25mL.

3.3.1. Modelo de Langmuir

O modelo de adsorção de Langmuir é baseado na suposição de que adsorção máxima corresponde a uma monocamada saturada de soluto na superfície do adsorvente, sem a interação entre os sítios de adsorção vizinhos. A isoterma de adsorção de Langmuir tem sido utilizada com sucesso para explicar a adsorção de metais a partir de soluções aquosas. A expressão do modelo de Langmuir é dada pela equação 01

$$q_e = \frac{q_{\max}.K_L.C_e}{(1+K_L C_e)} \qquad (01)$$

Onde q_e (mg. g^{-1}) e C_e (mg. L^{-1}) são a quantidade de adsorvido por unidade de massa do adsorvente e concentração do metal na solução em equilíbrio, respectivamente. Q_{max} é a quantidade máxima do metal por unidade de massa de adsorvente para formar uma monocamada completa na superfície do adsorbente. K_L é uma constante relacionada com a afinidade de sites a ligação ($L.mg^{-1}$). A equação de Langmuir pode ser descrita de forma linear, como mostrado na equação 02.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{\max}} C_e + \frac{1}{q_{\max} K_L} \qquad (02)$$

As constantes de Langmuir (q_{max} e K_L) foram determinadas das isotermas de adsorção, não linear, Figura 6 apresentado na Tabela 2. Os valores de capacidade de adsorção máxima podem ser obtidos da inclinação do enredo do C_e/q_e vs C_e. O valor de K_L foi encontrado como 0,018 para o adsorbente (lodo). A capacidade de adsorção máxima (q_{max}) foi 18,334 mg. g^{-1} para o adsorvente.

Os valores encontrados para as capacidades adsortivas estimadas e experimentais são mostrados na tabela 2. O gráfico comparativo experimental com o modelo previsto de Langmuir pode ser visualizado na figura 6.

Os valores experimentais foram analisados no software Excel com auxílio do complemento solver para resolver as regressões não lineares e funções de erro. Esses números teóricos foram estimados através da equação de Langmuir não linear equação 01. Esses valores experimentais foram obtidos a partir da equação

$$q\ experimental = \frac{(Ci-Ce)V}{M} \qquad (03)$$

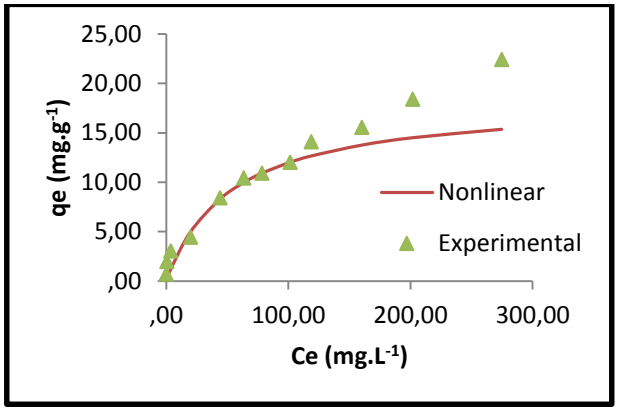


Figura 6. Isoterma de Langmuir não linearizada.

Tabela 2. Valores e parâmetros de erros de adsorção obtidos por regressões não lineares.

Parâmetro	Valor
q_{max}	18,334
K_L	0,018
R^2	0,954
ERRSQ	3,208
HYBRD	0,069
MPSD	0,0002
ARE	0,044
EABS	0,0001

O coeficiente de correlação, R^2 visto na tabela 2, nesse teste nos permite afirmar que há a possibilidade de ajustamento dos valores experimentais ao modelo de Langmuir, mas observa-se que não ocorre uma boa adequação no gráfico q_e contra c_e e valores elevados de erros como na somar dos erros quadrados que se encontra elevado. Por isso foi necessário analisar outro modelo de adsorção para verificar uma melhor correlação desse adsorvente com a remoção do adsorvato descartando o modelo de adsorção

em monocamada e superfícies homogêneas como sugere o modelo de Langmuir.

A característica essencial do modelo de Langmuir pode ser expressa em termos de um adimensional fator de separação (R_L) dada pela equação 04:

$$R_L = \frac{1}{1+k_L.C_o} \qquad (04)$$

K_L é a constante de Langmuir ($L.mg^{-1}$) e C_o é a concentração inicial de cobre ($mg.L^{-1}$). Estabeleceu que para adsorção favorável, $0 < R_L < 1$; adsorção desfavorável, $R_L > 1$; adsorção linear, $R_L = 1$; e o processo de adsorção é irreversível se RL = 0.

Os valores de R_L situam-se entre 0,105 e 0,91 para o intervalo de concentração inicial de cobre de 40 a 400 mg. L^{-1} indicando favorável adsorção de cobre no lodo.

O adsorvato prefere a fase sólida (adsorvente) à líquida e a adsorção é dita favorável visto que os valores de R_L não ultrapassam o valor 1. Quando a concentração é baixa observa-se que a adsorção é quase linear em que os valores de R_L seriam iguais à unidade (NASCIMENTO et al., 2014).

3.2.2. Isoterma de Freundlich

A isoterma de Freundlich é uma equação empírica utilizada para descrever sistemas heterogêneos. A equação de Freundlich é expressa como a equação 5:

$$q_e = K_F.C_e^{1/n} \qquad (05)$$

Onde q_e é a equilíbrio quantidade adsorvida ($mg.\ g^{-1}$), C_e a concentração de equilíbrio do soluto ($mg.\ L^{-1}$). K_F e n são constantes de Freundlich relacionados à capacidade de adsorção e intensidade de adsorção, respectivamente. Equação de Freundlich pode ser descrita de forma linear, como mostrado na equação 6.

$$\ln(q_e) = \ln(k_F) + \frac{1}{n}\ln(C_e) \qquad (06)$$

Os parâmetros estimados deste modelo foram avaliados por análise de regressão e os resultados são mostrados na tabela 3. Figura 6 mostram que a isoterma de Freundlich obtidos para a adsorção de Cu^{2+} no adsorvente. Valores de K_F e n valores foram encontrados para 16 e 2,90, respectivamente. O valor numérico de n > 1 representa uma adsorção favorável. Parâmetros de Freundlich para o adsorvente são mostrados na Tabela 3. A Figura 7 mostra a isoterma de Freundlich obtida para Cu^{2+}.

Tabela 3. Valores experimentais ajustados ao modelo de adsorção não linear de Freundlich.

PARÂMETRO	VALOR AJUSTADO
1/n	0,548
K_F	0,996
R^2	0,995
ERRSQ	0,881
HYBRD	0,114
MPSD	0,003
ARE	0,068
EABS	1.10^{-4}

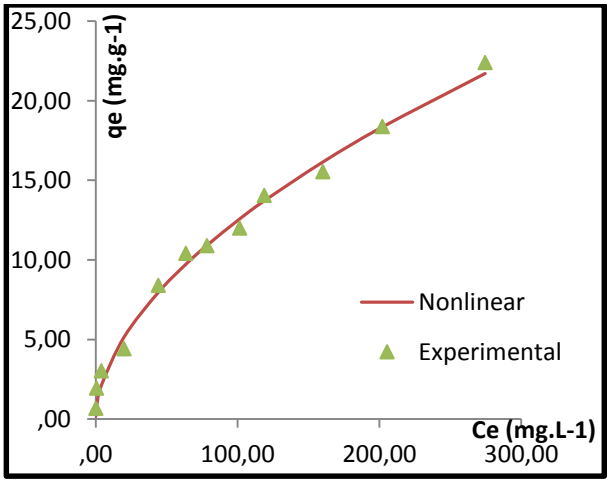


Figura 7. Isoterma de adsorção de Freundlich.

Diferentemente do estudo observado na isoterma de Langmuir, a adequação dos dados experimentais ao modelo de Freundlich mostram excelentes correlação e adequação gráfica, respectivamente, bem como menores valores de erros na regressão não linear.

O valor de n obtido, 1,82 sugere também que o processo de adsorção é favorável e por ser maior que a unidade indica que há forte atração entre adsorvente e adsorvato.

4. CONCLUSÃO

O estudo de adsorção mostrou que o lodo obtido a partir do tratamento eletrolítico pode ser empregado como biosorvente alternativo e de baixo custo para ser utilizado na remoção de de Cu(II), ocorrendo equilíbrio químico nos primeiros 10 min de contato com o biosorvente e o processo experimental mostrou ainda que os dados se adequam perfeitamente a isoterma de Freundlich.

5. REFERÊNCIAS

ANEEL, Energia eólica 6. Disponível em: http://www.aneel.gov.br/aplicacoes/atlas/pdf/06-energia_eolica(3).pdf. Acessado em 30 de dezembro de 2015.

CHELLAM S.; SARI M. A.; Aluminum electrocoagulation as pretreatment during microfiltration of surface water containing NOM: A review of fouling, NOM, DBP, and virus control, *Journal of Hazardous Materials*, Pages 490–501, Volume 304, 5 March 2016.

CIMDINA,L.B.; BORODAJENKO,N.; Research of Calcium Phosphates Using Fourier Transform Infrared Spectroscopy Infrared Spectroscopy - *Materials Science, Engineering and Technology*, April, 2012.

DAL MAGRO, C.; THOME, M. C., PICCIN, J. S.; COLLA, L.M.; biossorção passiva de cromo (vi) através da microalga *spirulina platensis; Quim. Nova*, Vol. 36, No. 8, 1139-1145, 2013.

FIOL, N e VILLAESCUSA; Determination of sorbent point zero charge: usefulness in sorption studies, *Environ Chem*, Lett 7:79–84, 2009.

GADD, Geoffrey Michael Biosorption: critical review of scientific rationale, environmental importanceand significance for pollution treatment *J Chem Technol Biotechnol*, 84, 13–28, 2008.

Mollah, M. Yousuf A. 1, Robert Schennach, Jose R. Parga2, David L. Cocke; Electrocoagulation (EC)—science and applications*; Journal of Hazardous Materials*, B84, 29–41, 2001.

NASCIMENTO, R.F.; LIMA, A.C.A; VIDAL, C.B.V.; MELO, D.Q.; RAULINO, G. S.C.; Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais, *Edições UFC*, 2014.

SANDBANK, E.; SHELEF,G.; WACHS,A.M.; Improved electroflotation for the removal of suspended solids from algal pond effluents, *Water Research*, Volume 8, Issue 9, September, Pages 587-592, 1974.

AGRADECIMENTOS

Ao CNPQ pela bolsa concedida e ao laboratório de microbiologia de alimentos, UFC, pelas análises microbiológicas.

ESTUDO DE COLUNA DE LEITO FIXO NA ADSORÇÃO DE ZINCO (II) EMPREGANDO CASCA DE COCO MODIFICADO COM FORMALDEÍDO POLIMERIZADO.

F. I. L. Rodrigues[1]; J. E. Silva[1]; S. N. Pacífico[1], A. S. Ferreira[1]; L. F. Santiago[1]; R. F. Nascimento[2]; V. O. Sousa Neto[1].

1- Departamento de Química – Centro de Educação, Ciências e Tecnologia da Região dos Inhamuns CECITEC– Universidade Estadual do Ceará
Rua Solon Medeiros, S/N - BR 020 Tauá - CE - Cep: 63.660-000 – Fax: (88) 3437 1772 –
Email: francisco.idelbrando@aluno.uece.br, vicente.neto@uece.br
2- Centro de Ciências, Departamento de Química Analítica e Físico-Química – Universidade Federal do Ceará UFC, Campus do Pici, Bloco 940 Pici - Cep: 60.451-970, Fortaleza, CE - Brasil

RESUMO: Durante os últimos anos os metais pesados tornaram-se responsáveis pela poluição no ambiente, caracterizando assim um problema global sério. A poluição por metais no meio ambiente afeta diretamente a saúde humana. Um dos processos que tem se apresentado como alternativa viável para o tratamento de efluentes que contêm íons de metais pesados como Cu (II), Pb (II), Cr (II) e Zn (II) é a adsorção, por ser de baixo custo. Neste trabalho foi feito um estudo em coluna de leito fixo utilizando soluções sintéticas de concentrações 500 e 200mg.L^{-1} de Zn (II). A capacidade de adsorção foi 25,50 e 29,42mg.g^{-1}, respectivamente. O adsorbente empregado foi a casca de coco modificada com formaldeído polimerizado (CCFP), cuja pH_{PZC} = 2,4. Os modelos lineares de Thomas e de Yoon-Nelson utilizados descreveram bem o processo.

PALAVRAS-CHAVE: bioadsorção; bagaço de coco; zinco; coluna de leito fixo.

ABSTRACT: During the last years heavy metals have become responsible for pollution in the environment, characterizing a serious global problem. The metal pollution in the environment directly affects human health. One method which has shown to be viable alternative for the treatment of effluents containing heavy metal ions Cu (II), Pb (II), Cr (II) and Zn (II) is adsorbing, because of its low cost. In this work it was studied in fixed bed column using synthetic solutions concentrations of 500 and 200mg.L^{-1} of Zn (II). The adsorption capacity was 25,50 and 29,42mg.g^{-1}, respectively. The adsorbent used was coconut husk modified with polymerized formaldehyde (CCFP), whose pH_{PZC} = 2,4. Linear models Thomas and Yoon-Nelson was used in this work.

KEYWORDS: adsorption; coconut bagasse; zinc; fixed bed column.

1. INTRODUÇÃO

A adsorção é uma operação de transferência de massa de uma fase fluída para uma fase sólida. É um fenômeno de superfície e sendo assim quanto maior a superfície de contato mais favorável é o processo de adsorção (RUTHVEN, 1984). No estudo de adsorção denomina-se adsorbato a espécie que se adsorve à superfície sólida e o sólido com essa propriedade é chamado adsorbente.

O descarte de forma incorreta do produto final nos processos industriais traz

riscos ambientais e à saúde humana (SOUSA NETO, 2012). Para diminuir tais problemas os bioadsorbente (biomassa vem sendo empregado como adsorbentes para remoção de poluentes (FERREIRA, 2015).

O uso crescente desde a década de 80 de materiais oriundos de biomassa na remoção de poluentes da água, tem se confirmado pela alta produção e grande disponibilidade do material, diminuindo seu custo (SALVADOR, 2009).

O aumento do potencial na capacidade adsortiva pode ser obtido através de modificações químicas. As modificações devem ser escolhidas em função da chamada compensação ambiental. Este conceito parte do princípio de que a modificação do adsorbente deve causar um impacto menor que o poluente que se deseja remover (SOUSA NETO, 2012).

O objetivo desse trabalho é a obtenção de um adsorbente modificado, de baixo custo, que possa ser empregado na remoção de poluentes contaminantes presentes na água.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1. Bioadsorção

A bioadsorção ocorre devido à presença de diversos grupos funcionais que constituem as biomassas (celulose, polioses, proteínas e lignina). Alguns exemplos de biomassa são casca de coco, sabugo de milho, bagaço de caju, serragem, entre outros. Na bioadsorção a espécie química que se deseja remover do meio aquoso é transferida para a superfície do adsorbente devido a uma favorável condição do meio (pH, força iônica, entre outros) e da superfície (grupos funcionais disponíveis, porosidade, área superficial, entre outros (SOUZA, 1999 *apud* COELHO, 2014; SOUSA NETO, 2012).

2.2. Bioadsorbentes

Referem-se aos materiais derivados de biomassa (microbiana, algas marinhas, plantas ou resíduos agrícolas) que exibem propriedades adsortivas em função de seus grupos funcionais presentes em sua composição química (NAJA *et al.*, 1993 *apud* SOUSA NETO, 2012).

2.3. Coco como bioadsorbente

O Brasil possui cerca de 280 mil hectares cultivados com coqueiro, distribuídos, praticamente, em quase todo o território nacional com produção equivalente a dois bilhões de frutos. Sua grande disponibilidade junto de uma rica quantidade de material lignocelulósico o promovem como bioadsorbente (MARTINS; JESUS JÚNIOR, 2011; SOUSA NETO, 2012).

A casca do coco verde pode ser utilizada na remoção de íons Zn(II), Ni(II), Cd(II), Pb(II) e Cu(II) (MONTEIRO, 2009).

2.4. Modificação limpa

A modificação do adsorbente tem como finalidade aumentar a capacidade de adsorção do material não podendo descartar o impacto causado pela modificação. Modificação limpa é aquela em que o impacto causado pela própria modificação do adsorbente é menor que o impacto causado pelos poluentes que se desejam remover (SOUSA NETO, 2012).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Adsorbente (CC)

A casca de coco verde (CC) foi adquirido da comunidade de Mutuca no interior do município de Tauá-Ce. A casca passou por secagem de 24 horas à luz solar, foi cortada em pequenos pedaços, triturada em liquidificador de uso doméstico exclusivo para esse destino e peneirada para separação da fração 60-100 mesh (FERREIRA *et al.*, 2014).

3. 2. Reagentes químicos

Os reagentes que foram utilizadas nesse trabalho são todas de grau analítico, são

eles: ácido etilenodiaminotetracético (EDTA), indicador negro de eriocromo T, tampão de amônia usando hidróxido de amônio (NH_4OH) e cloreto de amônio (NH_4Cl), tampão acetato usando ácido acético (CH_3COOH) e acetato de sódio (CH_3COONa), sulfato de magnésio heptahidratado ($MgSO_4{\cdot}7H_2O$) e sulfato de zinco heptahidratado ($ZnSO_4{\cdot}7H_2O$). Na preparação das soluções foi empregada água destilada.

3.3. Preparação de BC com formaldeído polimerizado (BCFP)

A casca de coco não modificado (CC) foi tratada com solução de formaldeído (CH_2O) 37% e ácido sulfúrico (H_2SO_4) concentrado em quantidades pré-definidas de 3:1(m/m), respectivamente. A mistura foi aquecida a 60°C por 5h sob agitação contínua. A amostra CCFP obtida foi filtrada, lavada repedidas vezes com água destilada até remoção dos reagentes em excesso e seco em estufa a 60°C por 24h (SOUSA NETO, 2012).

3.4. Coluna de leito fixo

O sistema de leito fixo foi estabelecido com uma coluna de 2cm de diâmetro, as soluções de Zn (II) utilizados foram de 500 e 200mg.L^{-1}, o bombeamento do volume a ser tratado para a coluna foi realizado com bomba peristáltica. Observa-se os parâmetros físicos e o pH_{PZC} do material da coluna na tabela 1:

Tabela 1. Parâmetros físicos da coluna e pH_{PZC}.

Dados da coluna	Adsorbente CCFP 500 e 200 mg.L^{-1}
Altura da coluna h (cm)	4
Diâmetro da coluna (cm)	2
Massa do adsorbente na coluna (g)	1
pH_{PZC} do material	2,4
Densidade de empacotamento (pe)	0,141
Densidade aparente (pa)	0,509
F (cm^3.min^{-1})	4

3.5. Determinação do Zinco (II)

Foi empregado o método complexiométrico de titulação de retorno utilizando solução de $MgSO_4{\cdot}7H_2O$ e EDTA padronizadas.

3.6. pH e o potencial de carga zero (PZC)

O procedimento para a análise do pH_{PZC} consistiu em adicionar 0,1g do adsorbente em 50mL de solução aquosa de cloreto de potássio (KCl) 0,1mol.L^{-1}, sob 6 diferentes condições de pH inicial (1, 3, 7, 9, 11 e 13), ajustados com soluções de ácido clorídrico (HCl) ou hidróxido de sódio (NaOH) 0,1M. Decorridas 48h a temperatura de 25ºC, as soluções foram filtradas e o pH final anotado. O pH_{PZC} corresponde a intersecção do gráfico de ΔpH x pH final quando este passa pelo eixo das abcissas. O adsorbente CCFP apresentou pH_{PZC} = 2,4.

3.7. Modelagem do Leito Fixo

3.7.1. Modelo de Thomas: previsão da curva de ruptura: Tradicionalmente este modelo é utilizado para determinar a capacidade máxima de adsorção de um adsorbente em sistemas contínuos. O modelo de Thomas pode ser expresso pela equação 01 (VIJAYARAGHAVAN *et al.*, 2006; AKSU; GÖNEN, 2004). Em função do tempo:

$$\frac{C_e}{C_o} = \frac{1}{1+e^{\left[\frac{k_{TH}q_o m}{F} - k_{TH}C_o t\right]}} \quad (01)$$

Que após linearização assume a seguinte forma, equação 02:

$$\ln\left(\frac{C_o}{C_e} - 1\right) = \frac{k_{TH}q_o m}{F} - k_{TH}C_o t \quad (02)$$

Onde: Ce é a concentração do metal na saída da coluna ($mg.g^{-1}$), Co a concentração inicial da solução ($mg.g^{-1}$), k_{TH} a constante de Thomas ($mL.min^{-1}.mg^{-1}$), q_o a máxima concentração do soluto na fase sólida ($mg.g^{-1}$), m a massa de adsorbente em gramas (g), F o fluxo volumétrico em ($L.min^{-1}$) e t o tempo (min).

3.7.2. Modelo de Yoon & Nelson: Yoon e Nelson desenvolveram um modelo relativamente simples, abordando o processo de adsorção de gases no que diz respeito ao carvão ativado. Este modelo não só é mais simples do que os outros modelos como também não exige dados detalhados relativos às características do soluto, ao tipo de adsorbente e às propriedades físicas do leito. A equação 03 não linear para este modelo é expressa como:

$$\frac{C_e}{C_o} = \frac{1}{1+\exp[k(\tau - t)]} \quad (03)$$

que após linearização assume a seguinte forma, equação 04:

$$t = \tau + \frac{1}{k}\ln\left(\frac{C_e}{C_o - C_e}\right) \quad (04)$$

Onde: Ce é a concentração do metal na saída da coluna ($mg.g^{-1}$); Co a concentração inicial da solução ($mg.g^{-1}$); τ a constante de Yoon-Nelson que representa o tempo na saturação de 50% (min); κ constante de Yoon-Nelson ($L.mg^{-1}.min^{-1}$).

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. Análise dos parâmetros relacionados ao tempo

De acordo com os dados da tabela 2, t_x sofreu uma variação de 22,5 para 69min quando a concentração mudou de 500 à 200$mg.L^{-1}$, esse aumento também se verificou com t_δ, o aumento no tempo prolonga o período operacional da coluna e permite tratar um maior volume de efluente. Na solução sintética de Zn (II) a 200$mg.L^{-1}$ os tempos de ruptura e exaustão deslocaram-se para direita, em relação a solução de 500$mg.L^{-1}$, permitindo um maior tempo operacional e consequentemente um maior volume tratado, observe a figura 2.

Tabela 2. Dados operacionais relacionados ao tempo.

Dados para coluna	**Adsorbente**	
	CCFP 500 $mg.L^{-1}$	**CCFP 200 $mg.L^{-1}$**
Tempo para o estabelecimento da ZAP t_x (min)	22,5	69
Tempo necessário para mover a ZAP t_δ (min)	6,5	54
Tempo de ruptura à 10% (min)	6	15
Tempo de ruptura à 50% (min)	12	35
Tempo de exaustão à 90% (min)	22,5	69

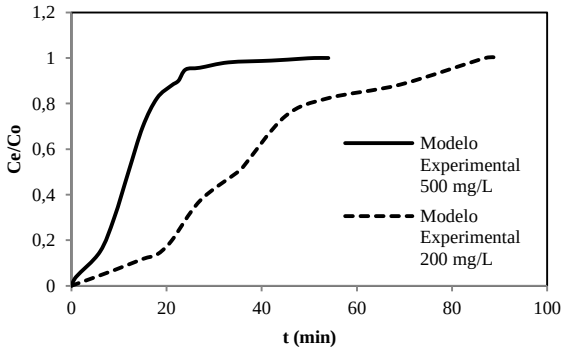


Figura 2. Estudo de adsorção em coluna em função do tempo. Condições do experimento: solução sintética de Zn (II) de 200 e 500$mg.L^{-1}$, pH =5,5 (tampão acetato), vazão de 4$mL.min^{-1}$, massa de adsorbente 1g.

4.2. Análise dos resultados

A tabela 3 mostra o efeito da concentração nos parâmetros operacionais da coluna. Na concentração de 200 e 500 mg.L^{-1} a zona de adsorção primária da coluna reduziu de 5,86 para 5,21cm, respectivamente. A capacidade fracional (F) foi igual a 0,4 nas duas concentrações estudadas, uma vez que a capacidade fracional é igual o efeito da modificação da ZAP é melhor compreendido quando combinado com a saturação da coluna.

Tabela 3. Dados operacionais relacionados à zona de adsorção primária (ZAP), capacidade e eficiência de adsorção e porcentagem de saturação.

Dados para coluna	**Adsorbente**	
	CCFP 500 mg.L^{-1}	**CCFP 200 mg.L^{-1}**
Altura da coluna, h (cm)	4	4
Massa do adsorbente, m (g)	1	1
Comprimento da ZAP, δ (cm)	5,21	5,86
Volume tratato (mL)	204	348
Massa de Zn (II) bombeado para a coluna (mg)	102	69,6
Capacidade de adsorção da coluna (experimental) (mg.g^{-1})	25,52	29,64
Eficiência de remoção	25%	42%
Capacidade fracional (F)	0,40	0,40
Saturação da coluna (%S)	22	13

A saturação da coluna aumentou de 13 para 22% com o aumento da respectiva concentração.

A eficiência da coluna foi de 25% para a concentração de 500 mg.L^{-1} e de 42 % à 200 mg.L^{-1}. Esse desempenho está associado a quantidade de poluente bombeado para a coluna. Na concentração de 500 mg.L^{-1} foram bombeados 102mg de metal para a coluna e retido 25,52mg. Na concentração de 200mg.L^{-1}esses valores foram 69,6 mg e 29,64mg respectivamente (Tabela 3).

A capacidade de adsorção da coluna nas concentrações de 200 e 500mg.L^{-1} foram similares e iguais a 25,52 e 29,64 mg.g^{-1}, respectivamente. Esse efeito não pôde ser compreendido em sua totalidade. Possivelmente a elevada concentração pode ter promovido uma dessorção. Novos experimentos estão sendo realizados para melhor compreensão desse fenômeno.

4.3. Aplicação dos modelos de Thomas e Yoon-Nelson

As tabelas 4 e 5 mostram os parâmetros obtidos empregando os modelos lineares de Thomas e Yoon-Nelson.

Tabela 4. Parâmetros dos modelos de adsorção em coluna empregando a análise linear. Adsorção de Zn (II). Condições experimentais: solução sintética 500mg.L^{-1}, pH=5,5 (tampão acetato), T= 25°C, vazão 4mL.min^{-1}, massa do adsorbente 1g.

Modelo Linear				
	CCFP 500 mg.L^{-1}			
Modelo de Thomas	q_o (mg.g^{-1})	k_{TH} (mL.mg^{-1}.min^{-1})	R^2	q_{exp} (mg.g^{-1})
	24,88	4,82x10^{-4}	0,98	25,52
Modelo de Yoon-Nelson	τ_{exp} (min)	κ (L.min^{-1})	R^2	τ (min)
	12	2,57x10^{-1}	0,99	12,35

Tabela 5. Parâmetros dos modelos de adsorção em coluna empregando a análise linear. Adsorção de Zn (II). Condições experimentais: solução sintética 200mg.L^{-1}, pH=5,5 (tampão acetato), T= 25°C, vazão 4mL.min^{-1}, massa do adsorbente 1g.

Modelo Linear				
BCFP 200 mg.L^{-1}				
Modelo de Thomas	q_o (mg.g^{-1})	k_{TH} (mL.mg^{-1}.min^{-1})	R^2	q_{exp} (mg.g^{-1})
	29,65	3,99x10^{-4}	0,95	29,64
Modelo de Yoon-Nelson	τ_{exp} (min)	κ (L.min^{-1})	R^2	τ (min)
	35	8,39x10^{-2}	0,95	36,97

O valor experimental da capacidade de adsorção da coluna foi 29,64mg.g^{-1}, valor obtido empregando a solução de 200mg.L^{-1}. O valor da constante de Thomas foi k_{TH} = 3,99x10^{-4} e 4,82x10^{-4} mL.mg^{-1}.min^{-1} para as concentrações de 200 e 500 mg.L^{-1}. Valores menores de K_{TH} sugerem melhores desempenho de adsorção. O valor de q_o do modelo de Thomas foi próximo à q_{exp}, mostrando que o modelo descreveu bem o fenômeno. Observar Figura 3.

Aplicando-se o modelo linear de Yoon-Nelson foi determinado o valor de τ = 36,97min. Esse parâmetro indica o tempo de ruptura chega a 50% (Ce/Co). O valor encontrado é próximo ao valor experimental mostrando que o modelo descreveu bem o processo. Na Figura 4 pode-se observar o esboço dos modelos lineares empregando-se a solução sintética de 500mg.L^{-1}.

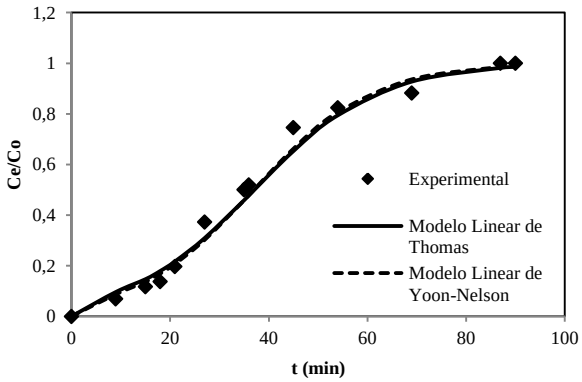


Figura 3. Comparação das curvas de ruptura para a adsorção de Zn (II) no adsorbente BCFP empregando solução sintética de 200mg.L^{-1}. Modelos lineares de Thomas e Yoon-Nelson. Condições experimentais: pH=5,5 (tampão acetato), vazão de 4mL.min^{-1}, massa do adsorbente 1g.

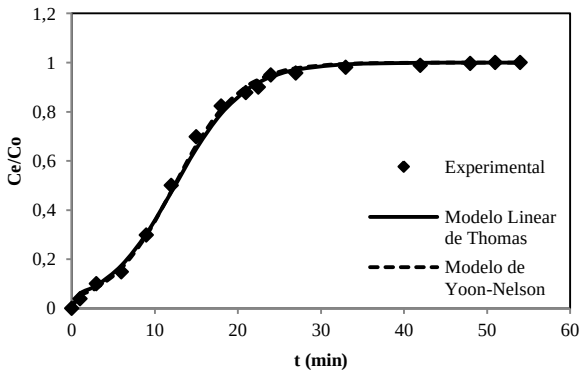


Figura 4. Comparação das curvas de ruptura para a adsorção de Zn (II) no adsorbente BCFP empregando solução sintética de 500mg.L^{-1}. Modelos lineares de Thomas e Yoon-Nelson. Condições experimentais: pH=5,5 (tampão acetato), vazão de 4mL.min^{-1}, massa do adsorbente 1g.

5. CONCLUSÃO

O estudo de adsorção mostrou que a casca de coco submetida a modificação com formaldeído polimerizado pode ser empregada como bioadsorbente na remoção de efluentes contendo Zn (II).

A eficiência da coluna para as soluções sintética de 200 e de 500mg.L^{-1} de Zn (II)

foram de 42 e 25%, respectivamente. A capacidade de adsorção foi de 29,64mg.g^{-1} e 25,52 mg.g^{-1}, respectivamente.

Os modelos lineares de Thomas e Yoon-Nelson descreveram bem o processo.

6. REFERÊNCIAS

AKSU, Z.; GÖNEN, F. *Biosorption of phenol by immobilized activated sludge in a continuous packed bed: prediction of breakthrough curves*. Process Biochemistry, 2004.

COELHO, G. F.; GONÇALVES JUNIOR, A. C.; SOUSA, R. F. B.; SCHWANTES, D.; JUNIOR MIOLA, A.; DOMINGUES, C. V. R. *Uso de técnicas de adsorção utilizando resíduos agroindustriais na remoção de contaminantes em água. Journal of Agronomic Sciences, Umuarama*, v.3, n.especial, p.291-317, 2014.

MARTINS, C. R.; JESUS JÚNIOR, L. A. *Evolução da produção de coco no Brasil e o comércio internacional- Panorama 2010. 1° Edição*, Aracaju-SE, 2011.

MONTEIRO, R. A. *Avaliação de potencial de adsorção de U, Th, Pb, Zn e Ni pelas fibras de coco. Dissertação: Ciências na área de Tecnologia Nuclear-Materiais.* Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo-SP, 2009.

NAJA, G.; MURPHY, V.; VOLESKY, B. *Biosorption Metals. Wiley Enciclopedia of Industrial Biotechnology*, 1993.

FERREIRA, A. S.; ANDRADE, A. L.; FRANCA, M. G. A.; SOUSA NETO, V. O.; OLIVEIRA, A. M. *Remoção de cálcio por adsorção empregando casca de coco submetida ao tratamento alcalino.* 10° Encontro Brasileiro sobre Adsorção, 2014.

RUTHVEN D. M., *Principles of Adsorption and Adsorption Process*. John Wiley e Sons: New York, 1984.

FERREIRA, A. S. *Modificação química da casca do coco para remoção de dureza da água de poço: estudo de isoterma de adsorção e coluna de leito fixo. Monografia: Licenciatura em Química.* Universidade Estadual do Ceará, Fortaleza - CE, 2015.

SALVADOR, G. *Estudo da adsorção de cobre (II) usando como adsorvente pó da casca de coco verde ativado com hidróxido de sódio*. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianopólis, 2009.

SOUSA NETO, V. de O. *Modificação química da casca do coco bruto (Cocos nucifera) para remoção de Cu (II) de efluente sintético e industrial: estudo de isoterma de adsorção, cinética e coluna de leito fixo*. Tese: Engenharia Civil-Saneamento Ambiental. Universidade Federal do Ceará, Fortaleza-CE, 2012.

VIJAYARAGHAVAN, K.; PRABU, D. *Potential of Sargassum wightii biomass for copper (II) removal from aqueous solution: application of different mathematic models to batch and continuous biosorption data,* Journal Hazard Materials, 2006.

7. AGRADECIMENTOS

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), a Fundação Cearense de Apoio ao Desenvolvimento Científico e Tecnológico (FUNCAP) e ao Programa de Bolsas de Iniciação Científica da UECE (IC/UECE).

BIOSSORÇÃO DE ÍONS Cr(VI) EM SOLUÇÃO AQUOSA EMPREGANDO CASCA DE BANANA NANICA

G. S. Silva; A. Capri Neto; M. R. Capri

Departamento de Engenharia Química – Universidade de São Paulo
Estrada Municipal do Campinho, s/n – CEP: 12602-810 – Lorena- SP – Brasil
Telefone: (12) 3159-5017 – Email: giosantsilva@yahoo.com.br

RESUMO: Neste trabalho investigamos a capacidade da casca de banana nanica de biossorver íons Cr(VI) de soluções aquosas, sob a influência dos seguintes parâmetros: pH, velocidade de agitação, massa de casca, tempo de contato e concentração de Cr(VI). As cascas foram lavadas com água, secas em estufa, trituradas e peneiradas. A melhor condição para a biossorção foi alcançada em pH 2,5, agitação a 400 rpm e 6 g L^{-1} de casca de banana. O tempo de equilíbrio foi de 180 min. A biossorção seguiu uma cinética de pseudo-segunda ordem. Os dados de equilíbrio se ajustaram bem à isoterma de Langmuir. A capacidade máxima de biossorção de Cr pela casca de banana nanica foi estimada pelo modelo de Langmuir igual a 12,02 mg g^{-1}. A remoção de Cr(VI) foi calculada pela determinação do Cr total das soluções antes e depois do contato com a casca de banana por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES).

PALAVRAS-CHAVE: biossorção; Cr(VI); casca de banana nanica.

ABSTRACT: This work is aimed to investigate the Cr(VI) removal from aqueous solutions using banana nanica peel as biosorbent material. The effect of the physico-chemical parameters like pH, stirring rate, biosorbent mass, contact time and Cr(VI) concentration were studied. The peels were washed with water, dried in the oven, crushed and sifted. The optimum pH for biosorption of Cr (VI) was found to be 2,5 and the agitation speed of 400 rpm gave the best result. Optimum biosorbent dosage was observed as 6 g L^{-1}. The equilibrium time was 180 min. The biosorption followed the pseudo-second-order kinetic model. The Langmuir isotherm was found to represent the measured sorption data well. The adsorption maximum capacity estimated from Langmuir model was found to be 12,02 mg g^{-1}. The Cr(VI) removal was calculated by the determination of total chromium content in the solutions (before and after the contact with the sorbent) by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP OES).

KEYWORDS: biosorption; Cr(VI); banana nanica peel.

1. INTRODUÇÃO

Os compostos de Cr(VI) são amplamente utilizados na indústria química, principalmente no curtimento do couro, no tingimento têxtil, no acabamento de superfícies metálicas e na preservação da madeira. No entanto, em contraste à sua importância industrial, o Cr(VI) é uma espécie reconhecidamente tóxica, tanto para plantas (SHANKER et al., 2005) como para animais (GAD, 1989).

Em humanos, a inalação de compostos de Cr(VI) pode estar associada ao aparecimento de câncer de pulmão, a exposição cutânea pode levar a reações alérgicas, dermatites, corrosão dérmica, e sua ingestão oral pode causar queimaduras da

cavidade bucal e da traqueia, problemas renais, dentre outros (GAD, 1989).

Convencionalmente, a remoção de Cr(VI) de efluentes e de águas residuais compreende as seguintes etapas: redução do Cr(VI) a Cr(III), precipitação do Cr(III) na forma de hidróxido, coagulação de partículas do precipitado e sedimentação ou filtração do precipitado (MCNEILL et al., 2012).

Uma das principais desvantagens do procedimento anterior consiste na geração de um resíduo que exige condições criteriosas de disposição, a fim de que os íons precipitados não sejam lixiviados. Além disso, pode ser difícil alcançar as concentrações requeridas para descarte, cujos valores são de 1,0 mg L^{-1} para o Cr(III) e 0,1 mg L^{-1} para o Cr(VI) em efluentes (CONAMA, 2011).

As limitações encontradas no uso da precipitação química têm levado à aplicação de outras técnicas no tratamento de efluentes, dentre as quais, a biossorção tem recebido grande atenção.

A biossorção consiste na retenção de poluentes em solução, tanto inorgânicos (os íons de Cr, por exemplo) como orgânicos, por materiais naturais (biomassa vegetal ou animal, microrganismos vivos ou mortos) ou derivados de fontes naturais, através de mecanismos que podem envolver absorção, adsorção, troca iônica, complexação superficial e precipitação (GADD, 2009).

O uso de biossorventes em substituição aos adsorventes tradicionais (o carvão ativado, por exemplo) deve-se principalmente à abundância, ao baixo custo e à capacidade de sorção apresentados por certos tipos de biomassa, por exemplo, as algas (DAVIS et al., 2003).

No caso do Brasil, um tipo de biomassa abundante são os resíduos de fruta, com destaque para as cascas de banana, pois a banana é a segunda fruta mais produzida no país, ficando atrás apenas da laranja (SEAB/DERAL, 2015). Entretanto, apesar da grande quantidade, estas cascas têm poucas aplicações, sendo utilizadas principalmente, como um complemento na alimentação animal, mas este uso ainda é incipiente.

Portanto, levando em consideração a abundância e o baixo custo da banana no Brasil e a elevada toxicidade dos íons Cr(VI), neste trabalho investigamos o uso da casca de banana nanica na biossorção desses íons em solução aquosa.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Tratamento das Cascas de Banana

As cascas de banana nanica foram submetidas ao seguinte tratamento: lavagem com água de torneira e água destilada, secagem em estufa a 60ºC durante 10 h, trituração em processador de alimentos, trituração em liquidificador e peneiramento a 35 mesh. Em seguida, as cascas tratadas foram armazenadas em frasco fechado, em local seco, ao abrigo do calor e da luz. Todos os experimentos de biossorção foram realizados utilizando este material como biossorvente.

As bananas nanicas utilizadas foram compradas em um supermercado da cidade de Lorena-SP.

2.2. Estudo da Biossorção de Íons Cr(VI)

Os experimentos de biossorção foram realizados em triplicata, à temperatura ambiente, variando apenas um parâmetro experimental enquanto os demais foram mantidos constantes, conforme o procedimento a seguir:

2.2.1. Influência do pH: Soluções de $K_2Cr_2O_7$ contendo cerca de 50 mg L^{-1} de Cr(VI) foram preparadas em pH 1,0; 2,0; 2,5; 3,5 e 5,0 e agitadas a 300 rpm com 0,2 g de casca de banana durante 120 min. Em seguida, as misturas foram filtradas para a quantificação do Cr das soluções.

2.2.2. Influência da velocidade de agitação: Soluções de $K_2Cr_2O_7$ contendo cerca de 50 mg L^{-1} de Cr(VI) foram preparadas no pH anteriormente estabelecido e agitadas com 0,2 g de casca de banana durante 120 min a 300, 400, 500, 600 e 1000 rpm. Em seguida, as misturas foram filtradas para a determinação do Cr das soluções.

2.2.3. Influência da massa de casca de banana: No pH e na velocidade de agitação estabelecidos anteriormente, soluções de $K_2Cr_2O_7$ contendo cerca de 50 mg L^{-1} de Cr(VI) foram agitadas com 0,2; 0,3; 0,5; 1,0 e 1,5 g de casca de banana durante 120 min. Em seguida, as misturas

foram filtradas e o Cr total das soluções foi quantificado.

2.2.4. Determinação do tempo de equilíbrio: Soluções de $K_2Cr_2O_7$ contendo 215 mg L^{-1} de Cr(VI) foram agitadas com a casca durante diferentes intervalos de tempo, sob a melhor condição alcançada de pH, velocidade de agitação e massa de biossorvente. Em seguida, as misturas foram filtradas para a determinação do Cr restante nas soluções.

2.2.5. Influência da concentração de Cr(VI): Soluções contendo 18, 27, 70, 94, 146 e 194 mg L^{-1} de Cr(VI) foram agitadas com a casca de banana durante o tempo de equilíbrio, sob a melhor condição encontrada. Em seguida, as misturas foram filtradas para a determinação do Cr restante nas soluções.

Todas as soluções de Cr(VI) foram preparadas dissolvendo o sal $K_2Cr_2O_7$ PA-ACS (Vetec) em solução ácida no pH de interesse ajustado com H_2SO_4 PA-ACS (Synth). O volume das soluções de Cr(VI) agitadas com a casca de banana foi de 50 mL em todos os ensaios. Os testes estatísticos de Kruskal-Wallis foram realizados utilizando o software BioEstat 5.0.

2.3. Determinação do Cr Biossorvido

A remoção de Cr(VI) foi calculada pela determinação do Cr total das soluções antes e depois do contato com a casca de banana por ICP OES (Perkin-Elmer, Optima 8000), de acordo com a equação 01:

$$\% = 100\frac{C_i - C_f}{C_i} \qquad (01)$$

Nesta equação, C_i e C_f são as concentrações de Cr (mg L^{-1}) antes e depois do contato entre as soluções e a casca, respectivamente.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Influência do pH

A Figura 1 mostra a porcentagem de biossorção de Cr obtida em função do pH inicial da solução. É possível observar que os íons Cr(VI) são preferencialmente adsorvidos em meio ácido, com biossorção máxima de 60,8% em pH 2,5. Assim como a remoção máxima de Cr, a capacidade máxima de biossorção de 6,18 mg g^{-1}, calculada utilizando a equação (02), também foi obtida em pH 2,5.

$$q\ (\text{mg Cr/g casca}) = V\frac{C_i - C_f}{m} \qquad (02)$$

Nesta equação, C_i e C_f são respectivamente, as concentrações de Cr (mg L^{-1}) antes e depois do contato da casca com as soluções, m é a massa de casca de banana (m = 0,2 g), V é o volume da solução (V = 0,050 L) e q é a capacidade de biossorção de Cr (mg g^{-1}).

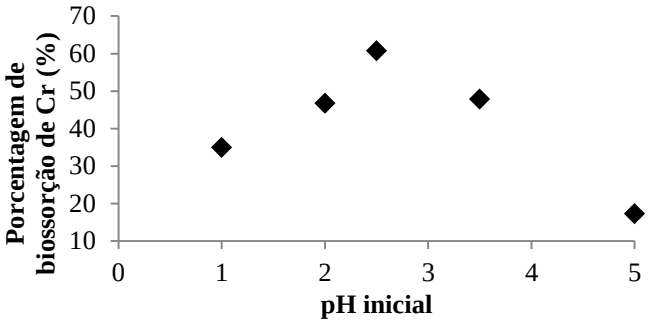


Figura 1. Porcentagem de biossorção de Cr em função do pH inicial da solução. Concentração inicial de Cr(VI) de 45 mg L^{-1}, 0,2 g de casca, agitação a 300 rpm durante 120 min.

O pH é um dos parâmetros mais influentes na adsorção de íons metálicos, em virtude do seu efeito sobre a carga superficial do sólido adsorvente. Em meio ácido, a superfície do biossorvente é protonada, apresentando então, uma tendência de atrair ânions. Logo, os íons Cr(VI) são atraídos pela superfície da casca, e consequentemente, são biossorvidos (PARK et al., 2006; YANG; CHEN, 2008).

As espécies de Cr(VI) biossorvidas pela casca de banana são principalmente os íons $HCrO4^-$, uma vez que, em soluções ácidas contendo cerca de 50 mg L^{-1}de Cr(VI), como as utilizadas no estudo deste parâmetro, estes íons predominam sobre as demais espécies deste elemento, tais como o $Cr_2O_7^{2-}$ e o CrO_4^{2-} (KOTAS´; STASICKA, 2000).

É importante destacar que a remoção de íons Cr(VI) de soluções aquosas por materiais naturais pode envolver, além da biossorção dessas espécies, a biorredução delas a íons Cr(III), que também são captados pela biomassa (PARK et al., 2006;

YANG; CHEN, 2008). Inclusive, a biorredução do Cr(VI) também foi verificada na presença da casca de banana nanica (SILVA et al., 2013), mas não foi estudada aqui.

Acima de pH igual a 2,5, a adsorção diminui bruscamente. Uma vez que a adsorção é favorecida em meio ácido, é natural que, aumentando-se o pH, ela seja reduzida. Em meio alcalino, os íons OH^- podem inibir a biossorção dos íons Cr(VI), reduzindo a sua remoção pela casca. No entanto, nas condições de pH estudadas neste trabalho, não é provável que esta inibição tenha ocorrido, pois o maior pH estudado foi igual a 5,0.

Soluções de H_2SO_4 preparadas nos cinco pH estudados foram agitadas com a casca de banana nas mesmas condições que as soluções de Cr(VI). Os filtrados obtidos foram utilizados como soluções branco. A análise de Cr destes filtrados por ICP OES resultou em sinais abaixo do limite de detecção (cerca de 10 μg L^{-1}). Isso mostra que não há Cr presente na casca antes da biossorção que interfira nos resultados apresentados neste trabalho, pois em todas as quantificações, a concentração de Cr foi da ordem de mg L^{-1}.

Uma vez que a remoção máxima e a capacidade de biossorção máxima ocorreram em pH 2,5, os testes subsequentes foram realizados neste valor de pH.

3.2. Influência da Velocidade de Agitação

A Figura 2 mostra a capacidade de biossorção de Cr em função da velocidade de agitação. A aplicação do teste H de Kruskal-Wallis aos dados extraídos da figura mostra que não há diferença significativa entre eles (H = 5,2437, p-valor = 0,2632), ou seja, no intervalo estudado, a velocidade de agitação não influencia significativamente na capacidade de biossorção.

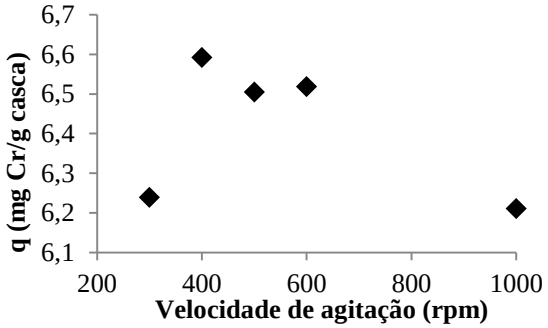


Figura 2. Capacidade de biossorção de Cr em função da velocidade de agitação. Concentração inicial de Cr(VI) de 50 mg L^{-1}, pH 2,5, 0,2 g de casca, agitação durante 120 min.

Embora os dados sejam estatisticamente semelhantes, a capacidade máxima ocorreu em 400 rpm. Então, este valor de velocidade foi utilizado para prosseguir o desenvolvimento do trabalho.

3.3. Influência da Massa de Casca de Banana

A Figura 3 mostra as porcentagens de biossorção de Cr obtidas ao variar a massa de casca de banana em um volume de solução de 50 mL. A porcentagem de biossorção máxima de 67,5 % ocorreu quando a massa de casca foi de 0,5 g (10 g L^{-1} de casca).

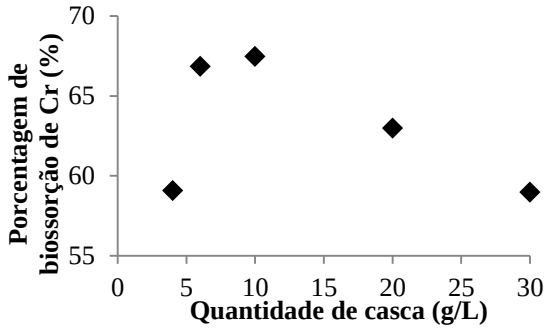


Figura 3. Porcentagem de biossorção de Cr em função da quantidade de casca de banana. Concentração inicial de Cr(VI) de 47 mg L^{-1}, pH 2,5, agitação a 400 rpm durante 120 min.

O aumento da remoção de Cr da solução que ocorreu com o aumento da massa de casca de 0,2 g (4 g L^{-1}) a 0,5 g (10 g L^{-1}) deve-se ao aumento da área superficial disponível para a biossorção. Por outro lado, o oposto ocorreu a partir da massa de 0,5 g. A diminuição da porcentagem de biossorção observada utilizando-se 1,0 g (20 g L^{-1}) e 1,5 g (30

g L^{-1}) de casca pode ser explicada pela menor disponibilidade dos sítios biossorventes, em virtude da sua sobreposição ou agregação, levando a uma área superficial efetiva menor (KOSTIC´ et al., 2014; SELATNIA et al., 2004).

Embora a porcentagem de biossorção máxima tenha ocorrido para 0,5 g de casca, usando-se 0,3 g de casca obtém-se praticamente o mesmo resultado (0,5 g: 67,5 %; 0,3 g: 66,9 %). Além disso, estes resultados não diferem significativamente (H = 0,0476, p-valor = 0,8273).

Em outras palavras, é preferível em vez de usar 10 g L^{-1} de casca, usar 6 g L^{-1}, e mesmo assim, obter uma remoção de Cr bem próxima da esperada para 10 g L^{-1}. Em grande escala, este critério de seleção é muito importante na etapa de filtração, realizada após o contato do adsorvente com a solução contaminada, pois o uso de menos adsorvente implica em um tempo de filtração menor.

Então, os experimentos subsequentes foram realizados utilizando massa de casca igual a 0,3 g.

3.4. Determinação do Tempo de Equilíbrio e Avaliação Cinética

A influência do tempo de contato na biossorção de Cr está representada nas Figuras 4 e 5. O comportamento assintótico das curvas indica a evolução do sistema para o equilíbrio. Ambos os gráficos mostram que a diferença entre os resultados encontrados nos tempos de 150 e 180 min é muito pequena, indicando que o equilíbrio foi alcançado em 180 min de agitação. A remoção e a capacidade de biossorção de Cr no equilíbrio foram de 29,9 % e 10,51 mg g^{-1}, respectivamente.

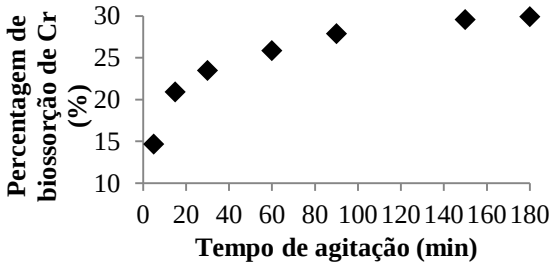


Figura 4. Porcentagem de biossorção de Cr em função do tempo de contato. Concentração inicial de Cr(VI) de 214,8 mg L^{-1}, pH 2,5, 0,3 g de casca, agitação a 400 rpm.

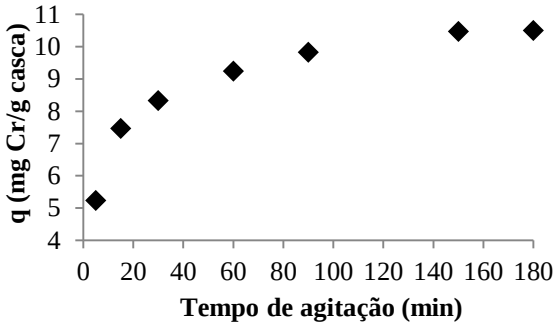


Figura 5. Capacidade de biossorção de Cr em função do tempo de agitação. Concentração inicial de Cr(VI) de 214,8 mg L^{-1}, pH 2,5, 0,3 g de casca, agitação a 400 rpm.

O perfil apresentado pelas curvas indica que a taxa de biossorção diminui com o tempo. Isto pode ser verificado comparando o aumento acentuado da biossorção de 0 para 25,9 % nos primeiros 60 minutos de contato com o leve incremento de 25,9 para 29,9 % nos 120 min subsequentes.

Os modelos de pseudo-primeira ordem de Lagergren (1898[1] apud MICHALAK et al., 2013, p. 1398) (equação 03) e pseudo-segunda ordem de Ho et al. (1996[2] apud MICHALAK et al., 2013, p. 1398) (equação 04), cujas equações linearizadas são mostradas a seguir, foram utilizados na avaliação cinética do processo biossortivo.

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1 t}{2{,}303} \qquad (03)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \qquad (04)$$

Nestas equações, k_1 (min-1) e k_2 (g $mg^{-1}min^{-1}$) são as constantes de taxa da biossorção e q_e (mg g^{-1}) e q_t (mg g^{-1}) são as capacidades de biossorção de Cr no equilíbrio e em um tempo t (min) qualquer, respectivamente. Os parâmetros q_e, k_1 e k_2 foram obtidos pela regressão linear dos dados

[1] LAGERGREN, S. About the theory of so-called adsorption of soluble substances. **Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. Handlingar**, v. 24, n. 4, p. 1-39, 1898.

[2] HO, Y. S.; WASE, D. A. J.; FORSTER, C. F. Kinetic studies of competitive heavy metal adsorption by sphagnum moss peat. **Environmmental Technology**, v. 17, p. 71-77, 1996.

experimentais da Figura 5 e estão representados na Tabela 1.

Tabela 1. Parâmetros cinéticos obtidos a partir dos modelos de Lagergren e de Ho et al.

Parâmetros	Pseudo-primeira ordem	Pseudo-segunda ordem
q_e (mg g^{-1})	6,72	10,94
k_1 (min^{-1})	0,0329	-
k_2 (g $mg^{-1}min^{-1}$)	-	0,0112
R^2	0,9485	0,9991

A Figura 6 mostra que o ajuste obtido empregando o modelo de pseudo-primeira ordem não foi satisfatório (R^2 = 0,9485). No entanto, os dados experimentais se ajustaram bem ao modelo de pseudo-segunda ordem (R^2 = 0,9991) (Figura 7). Além disso, a capacidade de biossorção de equilíbrio prevista por este modelo (q_e = 10,94 mg g^{-1}) está próxima do resultado estimado experimentalmente (q_e = 10,51 mg g^{-1}).

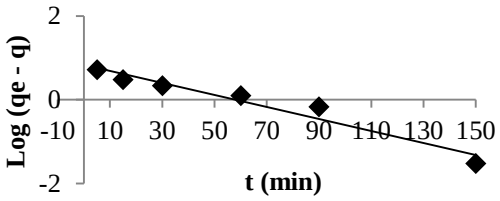


Figura 6. Ajuste dos dados cinéticos ao modelo de pseudo-primeira ordem de Lagergren.

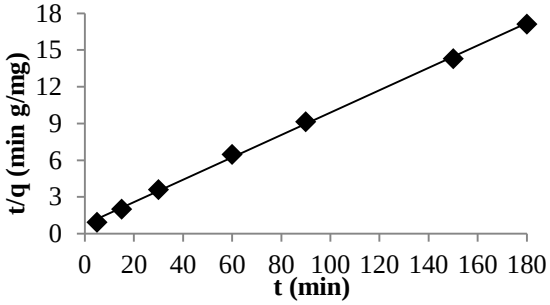


Figura 7. Ajuste dos dados cinéticos ao modelo de pseudo-segunda ordem de Ho et al.

Os modelos de pseudo-ordem supõem que a taxa de adsorção é diretamente proporcional a n-ésima potência do número de sítios ativos livres disponíveis para a ligação (MICHALAK et al., 2013). Os resultados anteriores sugerem, portanto, que nas condições estudadas neste trabalho, a potência pode ser considerada igual a 2. Então, a taxa de biossorção de Cr pela casca de banana nanica pode ser escrita como:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \qquad (05)$$

3.5. Influência da Concentração de Cr(VI)

As capacidades de biossorção obtidas agitando-se soluções contendo 17,90 a 194,8 mgL^{-1} de Cr(VI) com a casca de banana sob a melhor condição encontrada durante o tempo de equilíbrio de 180 min estão representadas na Figura 8. O perfil da curva e a sua tendência em atingir um patamar para elevadas concentrações de Cr indicam que os sítios ativos da casca caminham para a saturação.

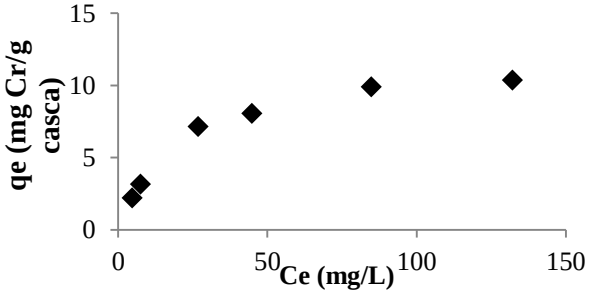


Figura 8. Isoterma de equilíbrio da biossorção de Cr pela casca de banana nanica. pH 2,5, 0,3 g de casca, agitação a 400 rpm por 180 min.

Os modelos de Langmuir (1916[3] apud MICHALAK et al., 2013, p. 1399) (equação 06) e Freundlich (1906[4] apud MICHALAK et al., 2013, p. 1399) (equação 07), amplamente usados no estudo do equilíbrio da adsorção de íons metálicos,

[3] LANGMUIR, I. The Constitution and Fundamental Properties of Solids and Liquids. **Journal of the American Chemical Society**, v. 38, p. 2221-2295, 1916.

[4] FREUNDLICH, H. M. F. Über die adsorption in lösungen. **Zeitschrift für Physikalische Chemie**, v. 57, p. 385-470, 1906.

foram empregados para a avaliação da isoterma obtida, utilizando-se as seguintes equações linearizadas:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{max}b} + \frac{C_e}{q_{max}} \quad (06)$$

$$Lnq_e = LnK_F + \frac{LnC_e}{n_F} \quad (07)$$

Nestas equações, C_e (mg L^{-1}) e q_e (mg g^{-1}) são a concentração de Cr e a capacidade de biossorção de Cr no equilíbrio, respectivamente, q_{max} (mg g^{-1}) é a capacidade de biossorção máxima da casca, b (L mg^{-1}) é a constante de equilíbrio de Langmuir, e K_F (mg g^{-1}(L $mg^{-1})^{1/nF}$) e n_F são a constante e o expoente de Freundlich, respectivamente. Os parâmetros q_{max}, b, K_F e n_F foram obtidos pela regressão linear dos resultados experimentais da Figura 8 e estão representados na Tabela 2.

Tabela 2. Parâmetros de equilíbrio obtidos a partir dos modelos de Langmuir e de Freundlich

Parâmetros	Langmuir	Freundlich
q_{max} (mg g^{-1})	12,02	-
b (L mg^{-1})	0,0497	-
k_F (mg g^{-1}(L $mg^{-1})^{1/nF}$)	-	1,22
n_F	-	2,12
R^2	0,999	0,9515

O modelo de Freundlich descreve a adsorção em superfícies heterogêneas, ou seja, superfícies que possuem sítios de adsorção com diferentes afinidades pela espécie adsorvida. Por outro lado, Langmuir considera que os sítios de adsorção têm a mesma afinidade pelo adsorvato (GADD, 2009).

Comparando as Figuras 9 e 10, fica claro que os dados de equilíbrio se ajustaram melhor ao modelo de Langmuir (R^2 = 0,999), em comparação ao modelo de Freundlich (R^2 = 0,9515).

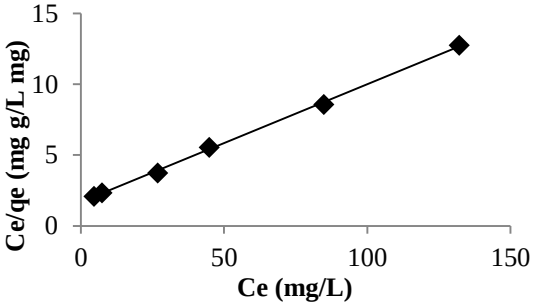


Figura 9. Ajuste dos dados de equilíbrio ao modelo de Langmuir.

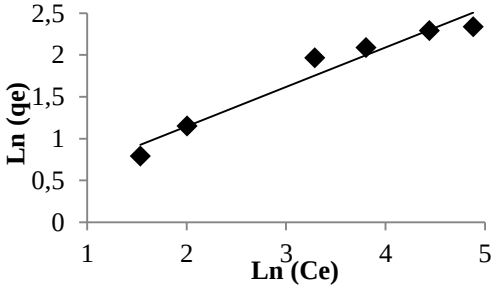


Figura 10. Ajuste dos dados de equilíbrio ao modelo de Freundlich.

É importante lembrar que a isoterma de Langmuir foi desenvolvida originalmente para representar a adsorção de gases sobre superfícies de carvão ativado (GADD, 2009). Logo, na ausência da caracterização do biossorvente e da proposição de um mecanismo da captação dos íons Cr(VI) pela casca de banana, a aplicação prática deste modelo se restringe à constante q_{max}. Este parâmetro pode ser utilizado como uma medida da saturação do biossorvente, sendo útil na comparação da casca de banana nanica com outros materiais.

Então, a partir do modelo de Langmuir, a capacidade de biossorção máxima da casca de banana para o Cr foi estimada igual a 12,02 mg g^{-1} (0,23 mmol g^{-1}). Pehlivam e Kahraman (2012) obtiveram um valor não muito superior para a casca de M. Pomifera (0,55 mmol g^{-1}). Bermúdez et al. (2012) chegaram ao valor de 196,1 mg g^{-1} para a alga marrom Sargassum muticum. Entretanto, um elevado tempo de equilíbrio foi necessário (30 h).

Em comparação às capacidades de biossorção da casca de banana encontradas por

Annadurai et al. (2002) para os cátions Pb(II) (7,97 mg g^{-1} = 0,038 mmol g^{-1}), Ni(II) (6,88 mg g^{-1} = 0,117 mmol g^{-1}), Zn(II) (5,80 mg g^{-1} = 0,089 mmol g^{-1}), Cu(II) (4,75 mg g^{-1} = 0,075 mmol g^{-1}) e Co(II) (2,55 mg g^{-1} = 0,043 mmol g^{-1}), a capacidade para o Cr foi superior (0,23 mmol g^{-1}). Além disso, a casca de banana apresentou capacidade de biossorção de Cr superior a de vários outros adsorventes citados por Weng et al. (2008).

4. CONCLUSÃO

É possível obter remoções significativas de íons Cr(VI) de soluções aquosas empregando pequenas quantidades de casca de banana. Cerca de 70 % do Cr presente em soluções contendo 45 mg L^{-1} de Cr(VI) foi biossorvido com apenas 6 g L^{-1} de casca em pH 2,5 e velocidade de agitação de 400 rpm, a melhor condição encontrada neste trabalho. O equilíbrio de biossorção foi alcançado em um tempo relativamente pequeno de 180 min. A cinética da biossorção dos íons Cr(VI) pela casca de banana nanica seguiu um modelo de pseudo-segunda ordem (R^2 = 0,9991). A partir da isoterma de Langmuir, uma elevada correlação entre os dados de equilíbrio foi obtida (R^2 = 0,999), permitindo estimar a capacidade de biossorção máxima de Cr pela casca igual a 12,02 mg g^{-1} (0,23 mmol g^{-1}).

5. AGRADECIMENTOS

Agradecemos à colaboração dos colegas Mateus Silva Ferreira de Oliveira, Otávio Augusto Silva, Odilon Lisboa Júnior e Meriene Gandara e dos Professores Hélcio José Izário Filho, José Joaquim de Melo Órfão, Morun Bernardino Neto, Clodoaldo Saron e Ronei Jesus Poppi.

6. REFERÊNCIAS

ANNADURAI, G.; JUANG, R. S.; LEE, D. J. *Water Science and Technology*, v. 47, p. 185-190, 2002.

BERMÚDEZ, Y. G.; RICO, I. L. R; GUIBAL, E. *Chemical Engineering Journal*, v. 183, p. 68-76, 2012.

CONAMA. Resolução 430/2011.

DAVIS, T. A.; VOLESKY, B.; MUCCI, A. *Water Research*, v. 37, p. 4311-4330, 2003.

GAD, S. C. *Science of the Total Environment*, v. 86, p. 149-157, 1989.

GADD, G. M. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, v. 84, p. 13-28, 2009.

KOSTIC´, M.; RADOVIC´, M.; MITROVIC´, J. *Journal of the Iranian Chemical Society*, v.11, p. 565-578, 2014.

KOTAS´, J.; STASICKA, Z. *Environmental Pollution*, v. 107, p. 263-283, 2000.

MCNEILL, L. S.; MCLEAN, J. E.; PARKS, J. L. *American Water Works Association*, p. E395-E405.

MICHALAK, I.; CHOJNACKA, K.; WITEK-KROWIAK, A. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, v. 170, p. 1389-1416, 2013.

PARK, D., PARK, J. M., YUN, Y. S. *Journal of Hazardous Materials*, v. B137, p. 1254-1257, 2006.

PEHLIVAN, E.; KAHRAMAN, H. T. *Food Chemistry*, v. 133, p. 1478-1484, 2012.

SEAB/DEARL. Fruticultura, maio de 2015.

SELATNIA, A.; BAKHTI, M. Z.; MADANI, A. *Hydrometallurgy*, v. 75, p. 11-24, 2004.

SHANKER, A. K.; CERVANTES, C.; LOZA-TAVERA, H. *Environment International*, v. 31, p. 739-753, 2005.

SILVA, G. S.; CAPRI, M. R.; CAPRI NETO, A. Uma Experiência prática num curso de engenharia. In: COBENGE, 41, 2013, Gramado. *Sessões Dirigidas*.

WENG, C. H.; SHARMA, Y. C.; CHU, S. H. *Journal of Hazardous Materials*, v. 155, p. 65-75, 2008.

YANG, L.; CHEN, J. P. *Bioresource technology*, v. 99, p. 297-307, 2008.

UTILIZAÇÃO DE CARVÕES ATIVADOS POR PROCESSOS DE ATIVAÇÃO QUÍMICA PARA REMOÇÃO DE CÁDMIO EM MEIO AQUOSO: UMA REVISÃO SISTEMÁTICA

J. P. Sales[1]; R. N. P. Teixeira[2]; R. J. Sabiá[3]

1 – Departamento de Engenharia de Produção – Universidade Regional do Cariri
Avenida Leão Sampaio, S/N – CEP: 63041-082 – Juazeiro do Norte – CE – Brasil
Telefone: (88) 3102-1123 – Email: jairpsales@hotmail.com
2 – Departamento de Química Biológica – Universidade Regional do Cariri
Rua Cel. Antônio Luis, 1161 - 63.100-000 – Crato/CE – CE – Brasil
Telefone: (88) 3102-1212 – Email: rnpt@bol.com.br
3 – Departamento de Engenharia de Produção – Universidade Regional do Cariri
Avenida Leão Sampaio, S/N – CEP: 63041-082 – Juazeiro do Norte – CE – Brasil
Telefone: (88) 3102-1123 – Email: rodolfo.sabia@urca.br

RESUMO: A adsorção é um fenômeno físico-químico de transferência de massa no qual ocorre aumento da concentração do adsorbato na superfície de um adsorvente. Entre os materiais adsortivos enfatizou-se a utilização de carvões ativados a partir de materiais lignocelulósicos. Este trabalho teve por objetivo descrever metodologias para a ativação química de carvões ativados empregados na adsorção de cádmio em meio aquoso. A seleção dos artigos foi realizada a partir de critérios pré-estabelecidos. Foram identificados nove agentes ativantes, entre ácidos e bases. A maior temperatura atingida foi 900 °C, e a menor 90 °C. O material obtido com maior área superficial e melhor potencial de adsorção foi produzido a partir das fezes do bicho-da-seda com $ZnCl_2$ a 800 °C. A metodologia de ativação química surge como alternativa para aumentar a eficiência destes materiais tanto do ponto de vista adsortivo como econômico, possibilitando sua adoção em processos de descontaminação de corpos hídricos.

PALAVRAS-CHAVE: adsorção de cádmio; métodos de ativação; descontaminação.

ABSTRACT: Adsorption is a physical-chemical phenomenon of mass transfer in which there is an increased concentration of adsorbate on an adsorbent surface. Among the adsorptive materials was emphasized the use of activated carbons from lignocellulosic materials This study aimed to describe methods for the chemical activation of activated carbons used in cadmium adsorption in aqueous media. The selection of the papers was based on pre-established criteria. Were identified nine activating agents, between acids and bases. The highest temperature reached was 900 °C and the lower was 90 °C. The material obtained with larger surface area and better potential for adsorption was produced from the feces of silkworm silk with $ZnCl_2$ at 800 °C. The chemical activation method is an alternative to increase the efficiency of these materials both adsorptive point of view as economic, enabling its adoption in decontamination processes of water bodies.

KEYWORDS: cadmium adsorption; activation methods; decontamination.

1. INTRODUÇÃO

A Primeira e Segunda Revolução Industrial modificaram amplamente a relação estabelecida entre a sociedade humana e o meio ambiente, entretanto estas alterações passaram a ser foco de interesse internacional apenas na segunda metade do século XX, quando estudos começaram a ser desenvolvidos a fim da conscientização global sobre os impactos ambientais oriundos das ações antrópicas e suas consequências a médio e longo prazo.

Enquanto alguns estudos focaram principalmente na busca pelo entendimento sobre as relações estabelecidas entre o meio ambiente e o ser humano, como a Economia Ecológica (GEORGESCU-ROEGEN, 1971), a Ecologia Política (GORZ, 1975), a Sociologia do Meio Ambiente (CATTON; DUNLAP, 1978), outros estudos concentraram-se na relação direta entre as atividades humanas e os impactos que causavam ao meio ambiente, a partir destes houve uma mobilização no meio acadêmico, sobretudo pela busca de técnicas de aporte à minimização dos impactos ambientais. Entre estas técnicas discorrer-se-á sobre a adsorção, fenômeno físico-químico de transferência de massa, no qual ocorre aumento da concentração do adsorbato (fluido) na superfície do adsorvente (sólido ou fluido) (ROCHA, 2006).

De acordo com a natureza do material adsorvente e do adsorbato a adsorção pode ser classificada em química ou física (SCHULTZ, 2005). O processo reverso, no qual ocorre remoção das moléculas já adsorvidas a partir da superfície do adsorvente, é denominado dessorção (VALENCIA, 2007). A adsorção física ocorre a partir da formação, principalmente, de forças de Van der Walls entre o adsorbato e a superfície do adsorvente. Ocorre quando as forças intermoleculares de atração do adsorbato e do adsorvente são maiores do que as existentes apenas entre as moléculas do próprio adsorbato. Salienta-se que, como não há formação de ligações entre o adsorbato e adsorvente, as naturezas químicas dos materiais envolvidos no processo não são alteradas (FOUST et al. 1982; SCHNEIDER, 2008). Outra característica da adsorção física é a facilidade de dessorçao, visto que as forças intermoleculares estabelecidas são relativamente fracas (CASTELLAN, 1986).

Na adsorção química ocorre a transferência de elétrons entre adsorbato e adsorvente e a formação uma monocamada molecular adsorvida a partir de ligações covalentes, o processo é normalmente exotérmico (OLIVEIRA, 2011).

Em relação aos materiais adsortivos enfatizar-se-á a utilização de carvões ativados, materiais adsorventes carbonáceos microporosos, que apresentam, em sua estrutura, heteroátomos, principalmente o oxigênio, podendo ser obtido a partir de materiais lignocelulósicos, compostos principalmente por celulose, hemicelulose e lignina (RABELO, 2007), polímeros sintéticos, ossos e outros (ROCHA, 2006; NIEDERSBERG, 2012).

Existem dois processos para a obtenção de carvões ativados, a ativação física e a ativação química. Em linhas gerais o primeiro processo consiste da pirólise do material a altas temperaturas (500 - 1000 °C) em atmosfera inerte para eliminação dos átomos de oxigênio e hidrogênio seguido da etapa de ativação térmica na presença de um gás oxidante. Já a ativação química consiste na pirólise e ativação química por um agente ativante (MOHAMMADI et al., 2010; YANG et al., 2014). Inúmeros estudos estão sendo desenvolvidos para a obtenção de metodologias mais eficientes para produção de carvões ativados.

Entre as diversas aplicações para os carvões ativados a adsorção de metais pesados em meios aquosos é bastante recorrente na literatura especializada. Um dos metais

comumente estudados é o cádmio, metal de transição encontrado em solos contaminados com lixo urbano, lodo de esgotos e fertilizantes fosfatados. Possui fácil absorção e difícil eliminação em plantas e animais, podendo causar problemas graves à saúde humana (DIAS et al., 2001).

Este trabalho tem por objetivo a descrição de metodologias para a ativação química de carvões ativados a serem empregados na adsorção de cádmio em meios aquosos, discorrendo sobre os agentes ativantes utilizados, temperaturas atingidas e resultados obtidos, como capacidade máxima adsortiva e área superficial. Para tal, desenvolveu-se uma revisão sistemática da literatura.

2. METODOLOGIA

Uma revisão sistemática, assim como demais revisões, utiliza como material de base a literatura sobre um tema específico, entretanto, este tipo de revisão fundamenta-se na procura por diversas estratégias com foco em um mesmo objetivo.

O presente trabalho foi desenvolvido segundo metodologia proposta por Sampaio (2007):

a) Definir pergunta científica;
b) Identificar base de dados, palavras chaves e estratégia de busca;
c) Estabelecer critérios de seleção;
d) Conduzir busca inicial dos trabalhos;
e) Aplicar critérios de seleção justificando possíveis exclusões;
f) Avaliar criticamente todos os artigos;
g) Preparar um resumo crítico sintetizando as informações;
h) Apresentar conclusão sobre o estudo.

Tal metodologia é amplamente utilizada em estudos da Saúde, já que possibilita a avaliação de diferentes formas de tratamento para uma mesma doença, auxiliando, sobretudo, na divulgação e análise comparativa das informações.

Os trabalhos utilizados nesta revisão sistemática foram retirados do Portal de Periódicos CAPES a partir da utilização dos descritores ‘adsorption of cadmium’ e ‘chemical activation’. A seleção dos artigos foi realizada a partir dos seguintes critérios: Trabalhos publicados apenas em formato de artigo científico; Trabalhos completos; Trabalhos em inglês; Trabalhos publicados em periódicos revisados por pares; Trabalhos publicados a partir de 01 de janeiro de 2005.

Como etapa final realizou-se uma triagem para selecionar apenas os artigos que abordaram algum processo de ativação química para obtenção de carvões ativados utilizados na remoção de cádmio em meios aquosos, para isto cada artigo foi criteriosamente lido, analisado e fichado.

3. RESULTADOS

A partir da utilização dos descritores propostos foram identificados 21 artigos, entretanto após a etapa de seleção foram identificados quatro incompletos e um duplicado, restando apenas 16 artigos propícios ao desenvolvimento deste trabalho. Após leitura detalhada de todos percebeu-se que apenas cinco tratavam sobre a problemática em questão (Tabela 1). Cada artigo foi publicado em um diferente periódico, dos quais apenas um ainda não possuía Fator de Impacto (Tabela 2).

Tabela 1. Descrição dos artigos selecionados.

Autor	Artigo

Chávez-Guerrero et al. (2008)	Production and detailed characterization of bean husk-based carbon: efficient cadmium (II) removal from aqueous solutions
Gómez-Pacheco et al. (2012)	Optimization of the preparation process of biological sludge adsorbents for application in water treatment
Elshafei et al. (2014)	Silkworms' feces-based activated carbons as cheap adsorbents for removal of cadmium and methylene blue from aqueous solutions
Vocciante et al. (2014)	A rigorous procedure for the design of adsorption units for the removal of cadmium and nickel from process wastewaters
Gaya et al. (2015)	Adsorption of aqueous Cd(II) and Pb(II) on activated carbon nanopores prepared by chemical activation of doum palm shell

Tabela 2. Periódicos dos artigos selecionados.

Periódico	**Fator de impacto**
Water Research	5.528
Journal of Hazardous Materials	4.529
Journal of Cleaner Production	3.844
Chemical Engineering Research and Design	2.348
SpringerPlus	Em avaliação

4. DISCUSSÃO

Em relação à matéria prima, destacam-se as constituídas principalmente por grande quantidade de matéria orgânica, como as cascas de feijão, fezes do bicho-da-seda, casca do fruto da palmeira-africana (*Doum palm*, espécie vegetal nativa da Península Arábica e África) e lodo biológico industrial. O último estudo trata da utilização de um carvão comercial já ativado. Os trabalhos selecionados foram dos seguintes países: México, USA, Espanha, Egito, Arábia Saudita, Itália, Colômbia, Nigéria e Malásia.

Para o processo de ativação química foram identificados nove agentes ativantes, entre ácidos e bases. Destes, cinco (HNO_3, NaOH, KOH, $ZnCl_2$, H_2O_2) foram utilizados em dois trabalhos, e os demais ($CrCl_3$, $TiCl_4$, H_3PO_4, KCl) apenas uma vez. Apenas dois artigos utilizaram somente um agente ativante, enquanto os demais utilizaram pelo menos dois para realização de comparação entre os testes. A menor temperatura atingida foi 90 °C, utilizada para a ativação das cascas de feijão, enquanto a maior, 900 °C, foi utilizada para o carvão já ativado. Nenhuma temperatura se repetiu. Cada um dos estudos utilizou uma metodologia, embora similar, distinta, alterando, por exemplo, a ordem das atividades.

Chávez-Guerrero et al. (2008) ativaram cascas de feijão segundo o processo: o material foi seco ao sol, triturado e peneirado para a obtenção de fragmentos menores que 2 mm. Posteriormente a amostra foi tratada terminacamente a 270 °C em um fluxo de ar (0,5 L/min) por 30 minutos e lavada com água deionizada para retirar impurezas. A ativação química se iniciou com a adição de 17,5 ml de HNO_3, 82,5 ml de água deionizada e três gramas da amostra carbonizada em um

recipiente de vidro. A mistura foi aquecida a uma temperatura de 90 °C por 30 minutos. Novamente o material foi lavado com água deionizada desta vez para obtenção de um pH 7,0 e seco a 100 °C por 05 horas. O carvão ativado produzido obteve um potencial máximo de adsorção do cádmio de 180 mg/g frente a 11 mg/g do carvão ativado comercial F400, muito embora a área superficial F400 (1000 m^2/g) seja muito maior do que a do carvão obtido (2.3 m^2/g). A alta capacidade adsortiva deste carvão ativado pode ser explicada pela alta concentração de oxigênio presente na sua superfície.

Gómez-Pacheco et al. (2012) ativaram o iodo remanescente do tratamento de águas residuais urbanas variando agente aglutinante, temperatura de ativação e quantidades de materiais utilizados. Inicialmente o iodo foi impregnado com solução de NaOH e de um agente aglutinante, posteriormente seco por lâmpadas de infravermelho durante 12 horas. As proporções de NaOH e do agente aglutinante variaram entre, respectivamente, 5 e 100 gramas e 0 e 100 gramas para cada amostra de 100 gramas do material a ser ativado. A amostra foi então submetida a pirólise em atmosfera controlada com um fluxo de 5L/min e aumento gradual de 10 °C, sendo mantido em temperatura máxima por um período que variou de 30 minutos e 3 horas. Os agentes aglutinantes utilizados foram ácido húmico, solo argiloso e resina fenólitica. A área superficial do carvão ativado obtido variou entre 175 e 59 m^2/g. As amostras com melhor desempenho foram aquelas com maior tempo e temperatura de ativação. Salienta-se, também, que a quantidade de agente aglutinante utilizado mostrou-se como mais relevante do que a quantidade do agente ativante. O melhor carvão ativado foi obtido pelo processo a 700 °C, com tempo de pirólise de 3 horas, aglutinado com 20 gramas de solo argiloso e ativado com 25 gramas de NaOH, o potencial máximo de adsorção deste carvão foi 10 vezes superior a do carvão ativado comercial (MERCK), 0,59 e 0,06 mmol de Cd(II)/g de adsorvente, respectivamente, muito embora o carvão comercial tenha área superficial muito superior (1301 m^2/g) à do carvão produzido. Esta disparidade entre área superficial e potencial máximo de adsorção pode ser atribuída aos grupos químicos presentes na superfie do carvão obtido.

ElShafei et al. (2014) utilizaram pela primeira vez fezes do bicho-da-seda, material constituído por aproximadamente 85% de matéria orgânica. O material seco foi peneirado a fim da remoção de impurezas e posteriormente dividido em seis amostras. Cada amostra foi impregnada durante 24 horas a 60 °C por um diferente agente ativante (KOH, KCl, $ZnCl_2$, $CrCl_3$, $TiCl_4$, H_3PO_4) segundo concentração de 1.5:1 (agente ativante/material precursor) e mesma quantidade de água. As amostras foram lavadas com água destilada e secas por 24 horas a 110 °C. O material obtido foi aquecido a 800 °C por uma hora em atmosfera controlada em fluxo de nitrogênio (100 cm^3/min). O material foi lavado e seco novamente para remoção de resquícios do agente ativante e demais impurezas. O processo finalizou-se com outra etapa de secagem a 110 °C por 24 horas. Como resultado o carvão ativado com maior área superficial (1939 m^2/g) e melhor potencial máximo de adsorção (331 mg/g) foi o produzido com o agente ativante $TiCl_4$.

Vocciante et al. (2014) utilizaram um carvão comercial (Carbochem TM-PS230) já ativado a partir de cascas de coco e fluxos de ar. O material foi peneirado para obtenção de partículas de 1 mm e lavado primeiramente com solução de 0,01 M HCl para a remoção de impurezas e posteriormente com água destilada para remoção do acidez, foi então seco por 24 horas a 90 °C. Parte do material foi impregnado com HNO_3 6 M por 06 horas e outra com H_2O_2 10 M por 18 horas em suas

respectivas temperaturas de ebulição. As amostras foram lavadas com água destilada para neutralização do pH. Amostras tratadas com HNO_3 foram aquecidas a 450 e 750 °C por duas horas em atmosfera controlada (nitrogênio). Também testou-se o carvão sem a adição de agente ativante aquecendo-o a 900 °C por duas horas em atmosfera controlada (nitrogênio). O carvão ativado obtido através da impregnação com HNO_3 mostrou melhor resultado quando aquecido a 750 °C, obtendo área superficial de 935 g/m^2, já o carvão ativado com menor área superficial foi o tratado apenas quimicamente com HNO_3 (816 g/m^2). Em relação ao potencial máximo de adsorção, a amostra com melhor resultado foi a tratada apenas quimicamente com H_2O_2, obtendo 1.172 mmol/g.

Gaya et al. (2015) estudaram a ativação química da casca do fruto da palmeira-africana. O material foi raspado e lavado para remoção de impurezas e da casca superficial, seco a 105 °C por uma noite. Posteriormente foi triturado para obtenção de uma granulometria entre 1-2 mm. O material foi carbonizado a 500 °C por 3 horas e o carvão obtido impregnado com KOH, NaOH e $ZnCl_2$ na proporção de 1:3. As amostras foram desidratadas a 105 °C por uma noite e novamente tratadas termicamente a 500 °C por 3 horas. As amostras foram arrefecidas e lavadas com água deionizada quente e 0,1 mol/l de HCl para neutralização do pH. Como resultado, o carvão ativado produzido com o NaOH como agente ativante mostrou melhor área superficial (226 m^2/g), em relação a capacidade adsortiva, o carvão ativado com KOH obteve melhor resultado (0,992 mg/g).

Em relação aos modelos de adsorção empregados salienta-se a utilização das isotermas de Langmuir e Freundlich, respectivamente, em quatro e dois dos cinco trabalhos analisados. Estes modelos são empregados para estimar a quantidade máxima de determinada substância a ser adsorvida, sob temperatura constante, em um adsorvente. O modelo de Langmuir é bastante recorrente na literatura especializada, pois relaciona os parâmetros de "capacidade máxima de adsorção" e "energia de ligação", já o modelo de Freundlich trata de um estudo empírico (LINHARES et al., 2008).

Entre todos os experimentos analisados, o carvão ativado obtido com maior área superficial e melhor potencial máximo de adsorção foi o ativado quimicamente a partir das fezes do bicho-da-seda com $ZnCl_2$ a 800 °C, enquanto o que obteve menor área superficial foi o ativado a partir das cascas de feijão (Tabela 3). Percebe-se uma grande variação entre os valores apresentados na Tabela 03, isto ocorre devido às diferenças nos processos analisados, evidenciando a importância da seleção correta do tipo de material a ser ativado, da temperatura de adsorção, do agente ativante e do uso, ou não, de agentes aglutinantes. Em processos que envolvam apenas uma matéria prima espera-se que quanto maior a área superficial maior será o potencial máximo adsortivo, entretanto esta comparação não é válida quando as matérias primas são distintas.

Tabela 3. Áreas superficiais e potenciais máximos de adsorsão.

Artigo	**Área superficial (m^2/g)**	**Potencial máximo de adsorção (mg/g)**
Chávez-Guerrero et al. (2008)	2,3	180
Gómez-Pacheco et al. (2012)	175	66
Elshafei et al. (2014)	1.939	331

Vocciante et al. (2014)	935	131
Gaya et al. (2015)	226	0,992

Chávez-Guerrero et al. (2008) e Gómez-Pacheco et al. (2012) compararam seus respectivos carvões ativados com carvões comerciais e percebeu-se um aumento considerável nas capacidades adsortivas de cádmio, muito embora suas áreas superficais continuassem menores.

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Embora distintos, os processos de ativação química utilizados em todos os trabalhos analisados diferem pouco em sua metodologia, seguindo as etapas de preparação das amostras com as atividades granulométricas e de limpeza da matéria prima, posteriormente ocorre a etapa de impregnação, na qual imerge-se o material a ser ativado no agente ativante a uma determinada concentração. A penúltima etapa é o aquecimento da amostra em atmosfera controlada e por fim há a limpeza do carvão ativado obtido.

É perceptível o impacto causado pela utilização do agente ativante e da temperatura no processo de produção de carvões ativados, principalmente em relação à área superficial formada e ao potencial máximo de adsorção de cádmio adquirido. Salienta-se que, além da área superficial, os grupos químicos formados nestas superfícies relacionam-se intimamente com o potencial de adsorção, e este varia de acordo com o material a ser adsorvido. Logo, para a criação de um carvão ativado com boa capacidade adsortiva é necessário estudo prévio sobre a substância a ser adsorvida, para que seja possível a escolha da matéria prima, do agente ativante e da temperatura adequada ao processo. A utilização de modelos de adsorção, sobretudo das isotermas de Langmuir e Freundlich, é fundamental para a caracterização inequívoca do comportamento dos materiais analisados.

Os carvões ativados quimicamente produzidos por Chávez-Guerrero et al. (2008) e Gómez-Pacheco et al. (2012) apresentaram capacidade adsortiva maior do que os carvões ativados comerciais aos quais foram comparados. Salienta-se que os carvões ativados comerciais são submetidos a altas temperaturas, tornando o processo caro, portanto a metodologia de ativação química surge como alternativa para aumentar a eficiência dos carvões ativados tanto do ponto de vista adsortivo como econômico, possibilitando o aumento de sua adoção nos processos de descontaminação de corpos hídricos, ou mesmo rejeitos industriais, contaminados com metais pesados, sobretudo cádmio.

Como recomendação para trabalhos futuros sugere-se o estudo do processo de ativação física de carvões ativados, o qual possibilitará comparações detalhadas sobre ambos os processos.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

CASTELLAN, G. *Fundamentos de físico-química*. São Paulo: Editora LTC, 1986.

CATTON, W. R.; DUNLAP, R. Environmental Sociology: A New Paradigm. *The American Sociologist*, v. 13, p. 41-49, 1978.

CHÁVEZ-GUERRERO, L.; RANGEL-MÉNDEZ, R.; MUÑOZ-SANDOVAL, E.; CULLEN, D. A.; SMITH, D. J.; TERRONES, H.; TERRONES, M. Production and detailed characterization of bean husk-based carbon: Efficient cadmium (II) removal from aqueous solutions. *Water Research*, v. 42, p. 3473-3479, 2008.

DIAS, N. M. P.; ALLEONI, L. R. F.; CASAGRANDE , J. C.; CAMARGO. O. A.

Adsorção de cádmio em dois latossolos ácricos e um nitossolo. *R. Bras. Ci. Solo*, v. 25, p. 297-304, 2001.

ELSHAFEI, G. M. S.; ELSHERBINY, I. M. A.; DARWISH, A. S.; PHILIP, C. A. Silkworms' feces-based activated carbons as cheap adsorbents for removal of cadmium and methylene blue from aqueous solutions. *Chemical Engineering Research and Design*, v. 92, p. 461-470, 2014.

FOUST, S. A; WENZEL, A.; CLUMP, W. C.; MAUS, L.; ANDERSEM, B. L. Princípios das Operações Unitárias. 2ed. Rio de Janeiro: LTC, 1982.

GAYA, U. I.; OTENE, E.; ABDULLAH, A. H. Adsorption of aqueous Cd(II) and Pb(II) on activated carbon nanopores prepared by chemical activation of doum palm shell. *SpringerPlus*, v.4, 2015.

GEORGESCU-ROEGEN, N. *The Entropy Law and the Economic Process*. Harvard: Harvard University Press, 1971.

GÓMEZ-PACHECO, C. V.; RIVERA-UTRILLA, J.; SÁNCHEZ-POLO, M,; LÓPEZ-PEÑALVER, J. J. Optimization of the preparation process of biological sludge adsorbents for application in water treatment. *J. Hazar. Mat*., v. 217-218, p. 76-84, 2012.

GORZ, A. *Écologie et politique*. Galilé, 1975.

LINHARES. L. A.; EGREJA FILHO, F. B.; IANHEZ, R.; SANTOS, E. A. Aplicação dos modelos de Langmuir e Freundlich na adsorção de cádmio e chumbo em diferentes classes de solos brasileiros. *Rev. Tecnológica*, v. 17, p. 49-60, 2008.

MOHAMMADI, S. Z.; KARIMI, M. A.; AFZALI, D.; MANSOURI, F. Removal of Pb(II) from aqueous solutions using activated carbon from Sea-buckthorn stones by chemical activation. *Desalination*, v. 262 p. 86–93, 2010.

NIEDERSBERG, C. *Ensaios de adsorção com carvão ativado produzido a partir da casca do tungue (Aleurites fordii), resíduo do processo de produção de óleo*. 2012. 65p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Ambiental), UNISC, Santa Cruz do Sul, 2012.

OLIVEIRA, S. A. *Estudo de adsorção de metais pesados em zeólitas para fins de uso em barreira reativa*. 2011. 220p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil), UFRJ/COPPE, Rio de Janeiro, 2011.

RABELO, S. C. *Avaliação de desempenho do pré-tratamento com peróxido de hidrogênio alcalino para a hidrólise enzimática de bagaço de cana-de-açúcar*. 2007. 150p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), UNICAMP, Campinas, 2007.

ROCHA, W. D. *Carvão aditivado a partir de resíduos agrícolas e suas aplicações na adsorção de íons metálicos*. 2006. 126p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mineral), UFOP, Ouro Preto, 2006.

SCHNEIDER, Eduardo Luiz. A*dsorção de compostos fenólicos sobre carvão ativado*. 2008. 79p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), 2008.

SCHULTZ, Emerson Léo. *Redução de óxido nítrico usando materiais carbonosos obtidos de turfa*. 2005. 130p. Tese (Doutorado em Engenharia Química), UFSC, Florianópolis, 2005.

VALENCIA, C. A. V. *Aplicação da adsorção em carvão ativado e outros materiais carbonosos no tratamento de águas contaminadas por pesticidas de uso agrícola.* 2007. 116p. Dissertaçao (Mestrado em Engenharia Metalúrgica), PUC, Rio de Janeiro, 2007.

VOCCIANTE, M.; TROFA, M.; RODRÍGUEZ-ESTUPIÑÁN, P.; GIRALDO, L.; D'AURIA, T.; MORENO-PIRAJÁN, J. C.; ERTO, A. A rigorous procedure for the design of adsorption units for the removal of cadmium and nickel from process wastewaters. *J. Cleaner Production*, v. 77, p. 35-46, 2014.

YANG, Y.; WEI, Z.; ZHANG, X.; CHEN, X.; YUE, D.; YIN, Q.; XIAO, L.; YANG, L. Biochar from Alternanthera philoxeroides could remove Pb(II) efficiently. *Bioresource Technology*, v. 171, p. 227-232, 2014.

SAMPAIO, R. F.; MANCINI, M. C. Estudos de revisão sistemática: um guia para síntese criteriosa da evidência científica. *Rev. bras. fisioter*., v. 11, n.1, p. 83-89, 2007.

ADSORÇÃO DE CORANTE TÊXTIL POR CARVÃO ATIVADO RECOBERTO COM QUERATINA HIDROLISADA

A.R. Rizzo[1], M. Muttoni[1], J. S. Piccin[1]

1- Faculdade de Engenharia, Universidade de passo Fundo
BR 285, Bairro São José, Passo Fundo, RS. CEP: 99052-900
Telefone: +55 (54) 3316-8490 – Email: jefersonpiccin@upf.br

RESUMO: Neste trabalho queratina hidrolisada de penas de aves foi usada como agente de recobrimento de carvão ativado, para posterior aplicação na adsorção do corante têxtil Black TD. O processo de recobrimento visou o incremento do número de sítios de adsorção. Foi verificado o efeito da massa de água e de queratina sobre o recobrimento, além do pH durante o processo de adsorção. Os resultados demonstraram que o processo de recobrimento praticamente dobrou a remoção do corante. A melhor resposta foi observada usando 4,25 mL/g de água e 6 mg/g de queratina, em relação a massa de carvão ativado.

PALAVRAS-CHAVE: adsorvente alternativo; biossorção; penas de aves.

ABSTRACT: In this work hydrolyzed keratin of poultry feathers was used as a coating agent of activated carbon for posterior application in the adsorption of textile dye Black TD. The coating process aimed at increasing the number of adsorption sites. It was observed the effect of the mass of water and keratin of the coating, in addition pH during the adsorption process. The results showed that the process of covering practically doubled the removal of the dye. The best response was observed using 4.25 ml/g of water and 6 mg/g of keratin, for activated carbon mass.

KEYWORDS: alternative adsorbent; biossorption; poultry feathers.

1. INTRODUÇÃO.

Nas últimas décadas, os problemas ambientais têm se tornado cada vez mais críticos e frequentes, principalmente devido ao desmedido crescimento populacional e ao aumento da atividade industrial. Dentre as atividades industriais, o setor têxtil destaca-se por seu enorme consumo de água, além de ser considerado causador de grandes impactos, visto que sua atividade gera grandes volumes de efluentes fortemente coloridos. Para cada quilograma de tecido processado, são produzidos de 45 a 65 litros de efluente (Aguiar; Schonberger, 1995).

Os efluentes têxteis caracterizam-se por serem altamente coloridos, uma vez que, cerca de 20% do corante inicial não é fixado à fibra durante o processo de tingimento. A remoção destes corantes de efluentes é ambientalmente importante, pois, são considerados estáveis à biodegradação e altamente tóxicos para a vida aquática, afetando processos simbióticos, reduzindo a capacidade de reoxigenação da água, dificultando a passagem de luz solar e, consequentemente, reduzindo a atividade fotossintética (Piccin, 2009).

Nesse sentido, o processo de adsorção surge como alternativa para a remoção de corantes de água residual, isto porque, em geral, oferece custos relativamente moderados em relação a outras técnicas pesquisadas, menor tempo de processamento e poucas variáveis a serem controladas (Souza et al., 1998). O carvão ativado

é o adsorvente mais empregado neste processo devido à sua elevada área superficial, além de eliminar cor, odor, mau gosto e remover substâncias orgânicas dissolvidas através do mecanismo de adsorção (Al-Qodah; Shawabkah, 2009). Entretanto, adsorventes alternativos de menor custo, amplamente disponíveis e oriundos de matérias-primas com pouco valor agregado surgem como alternativa para remoção de poluentes tóxicos de recursos hídricos.

Neste contexto, tem-se como objetivo geral do trabalho avaliar um processo de tratamento e remoção de corantes têxteis presente em efluentes usando adsorção por carvão ativado recoberto com queratina hidrolisada.

2. METODOLOGIA

2.1. Material

A queratina foi obtida a partir de penas de frango, segundo método descrito por Yamauchi et al. (1996) (apud Martelli, 2005) e adaptado por Grassili e Pasqualoto (2015). O corante usado nos experimentos foi o Preto TD (CAS n° 85223-29-6, 71 a 75 % de pureza). A Figura 1 apresenta a estrutura química do mesmo.

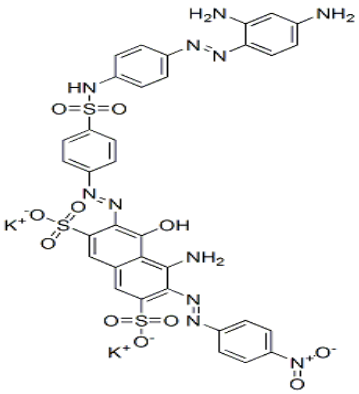


Figura 1. Estrutura química do corante Black TD

A partir do corante em pó foram preparadas soluções aquosas contendo 100 mg/L, que foram usadas nos testes de adsorção, sendo que a concentração do mesmo foi determinada por espectroscopia à 465 nm, em curva padrão com coeficiente angular igual a 69,3 mg/L por unidade de absorbância.

2.2. Recobrimento do carvão ativado e testes de adsorção

A técnica foi realizada conforme metodologia adaptada da literatura (Braido et al., 2015; Pasqualotto et al., 2015). Para o recobrimento, uma massa de queratina foi diluída em água. Após, a solução de queratina foi misturada com 10g de carvão ativado (CA) por 24 horas, a 100 rpm em um shaker termostatizado (Tecnal, TE-421, Brasil). A suspensão foi centrifugada e o produto do fundo (carvão recoberto) foi seco a 60ºC, por 24 horas.

Após, 0,05g de carvão recoberto foram colocadas em contato com 100 ml de uma solução de corante têxtil (100 mg/L) compH corrigido usando NaOH e HCl (0,1mol/L), por 24 horas, a temperatura de 25ºC e 100 rpm. Após esse tempo, uma amostra do sobrenadante foi coletada e filtrada e a concentração determinada por espectroscopia UV- Visível, no comprimento de onda característico do corante. A remoção do corante será determinada pela diferença entre a concentração inicial e a concentração final.

2.3. Delineamento experimental

Os experimentos foram delineados de acordo com um planejamento experimental completo (2^k), adicionado de três pontos centrais. Os fatores de estudo foram: a relação entre a massa de queratina e de carvão ativado (CA) (X_1), a relação entre a quantidade água e a massa de CA (X_2) e o pH da solução de corante. Os níveis de cada fator estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Níveis reais e codificados dos fatores estudados

Fatores de estudo	Níveis		
	-1	**0**	**+1**
Queratina/CA (mg/g; X_1)	6	15	24
H2O/CA (mL/g; X_2)	3,00	3,75	4,50
pH (X_3)	4,0	5,5	7,0

Além disso, um experimento sem o recobrimento do carvão foi realizados como controle. Após os ensaios de adsorção, os resultados de remoção do corante obtidos no experimento foram tratados a partir de análise de variância, sendo avaliado o efeito de cada fator de estudo, da interação entre eles e seus efeitos

quadráticos a um nível de confiança de 95% ($p<0,05$).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 2 apresenta os resultados de remoção do corante Black TD em função dos experimentos de recobrimento e adsorção realizados. Nela, observa-se que a maior remoção foi observada no experimento 3. Neste experimento o carvão foi recoberto com uma relação de 6 mg/g (queratina/CA) e usado 4,75 ml/g (água/CA) e a adsorção foi realizada em pH=4,0.

Tabela 2. Remoção do corante Black TD por carvão ativado recoberto por queratina

Exp.	X_1	X_2	X_3	Remoção (%)
1	-1	-1	-1	10,184
2	+1	-1	-1	14,618
3	-1	+1	-1	23,140
4	+1	+1	-1	20,715
5	-1	-1	+1	18,638
6	+1	-1	+1	19,746
7	-1	+1	+1	19,123
8	+1	+1	+1	21,132
9	0	0	0	17,529
10	0	0	0	16,905
11	0	0	0	14,134
12	Controle			12,056

Além disso, ao verificar a remoção observada no experimento 12, que este teve a segunda menor remoção entre todas as condições experimentais. De fato, este experimento pode ser considerado como um controle em relação aos demais, já que nesta condição não houve a adição de queratina no processo de recobrimento. Desta forma, pode-se dizer que a queratina, em condições adequadas e otimizadas pode aumentar a capacidade de adsorção do corante Black TD por carvão ativado. Isso se deve pois a queratina possui grupos funcionais amina e amida (caracterizados pela ligação R-NH_2) que possuem habilidades de adsorver corantes por interações eletrostáticas com grupos R-SO3- presente no corante Black TD. Esse comportamento foi verificado por diversos autores (Piccin et al., 2013; Braido et al., 2015; Pasqualotto et al., 2015)

A partir dos dados apresentados na Tabela 2 foi realizado uma análise de variância dos efeitos principais sobre a remoção do corante Black TD. Os resultados da ANOVA está apresentado na Tabela 3.

Os dados da Tabela 3 apresentam que apenas a relação entre a quantidade de água e Carvão ativado e a interação entre a quantidade de água e o pH foram significativas a um nível de significância de 5% ($p<0,05$). Os efeitos estimados são apresentados no gráfico de Pareto da Figura 2.

Tabela 3. Análise de variância dos efeitos principais sobre os resultados obtidos.

Efeito	SQ	GL	F	p<0,05
Queratina/CA	3,28	1	0,98	0,394
H2O/CA	54,73	1	16,41	0,027
pH	12,45	1	3,73	0,150
$X_1 \cdot X_2$	4,44	1	1,33	0,332
$X_1 \cdot X_3$	0,15	1	0,05	0,844
$X_2 \cdot X_3$	36,90	1	11,13	0,045
Erro	10,01	3		

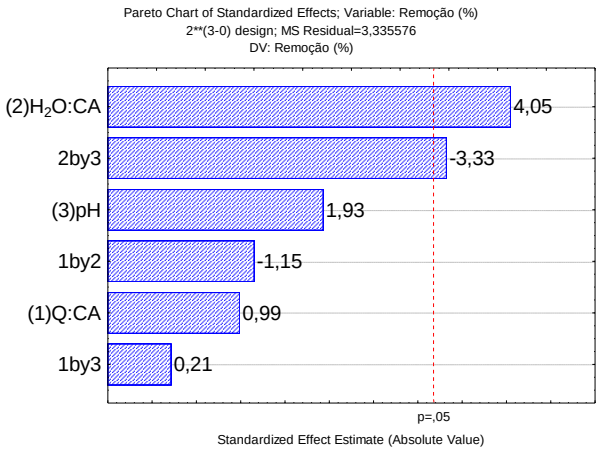


Figura 2. Gráfico de Pareto dos efeitos padronizados

O gráfico de Pareto, apresentado na Figura 2 mostra que a quantidade de água possui efeito positivo sobre a remoção do corante Black TD, ou

seja, quanto mais água adicionada no processo de recobrimento, mais a remoção do corante. Isso ocorre pois o aumento da quantidade de água no recobrimento favorece a interação entre a queratina de o carvão ativado, melhorando o processo de recobrimento. Já o efeito de interação de X_2 e X_3, o mesmo é apresentado na Figura 3.

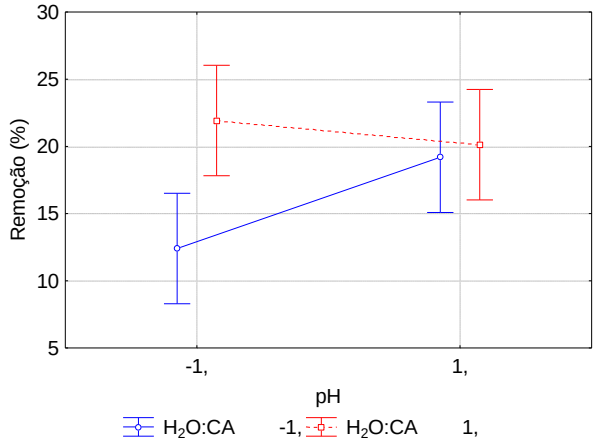


Figura 3. Gráfico de efeitos de interação da quantidade de água em relação à massa de CA e o pH da adsorção

Como mostra a Figura 3, com menor quantidade de água (X_2= -1, linha azul) o aumento pH favorece a remoção do corante Black TD. Já com maior quantidade de água (X_2= +1, linha vermelha), as maiores remoções são observadas com pH mais ácido. Como mencionado anteriormente, diluído a queratina em água ela tem mais habilidade de entrar nos poros do carvão ativado. Desta forma, em pH ácido a queratina que está no interior dos poros do carvão ativado consegue adsorver mais o corante em solução, deviso a protonação dos grupamentos aminas responsáveis pela adsorção do corante.

A partir dos resultados apresentados na análise de variância foi gerado a superfície de resposta da remoção em função da quantidade de queratina e da quantidade de água no processo de recobrimento. Os parâmetros do modelo estatístico usado para gerar a superfície são apresentados na Equação 1. A superfície de resposta é apresentada na Figura 4.

$$\text{Rem}\ (\%) = 18{,}2 + 0{,}64X_1 + 2{,}61X_2 + 1{,}24X_3 - 0{,}74X_1X_2 + 0{,}13X_1X_3 - 2{,}15X_2X_3 \quad (1)$$

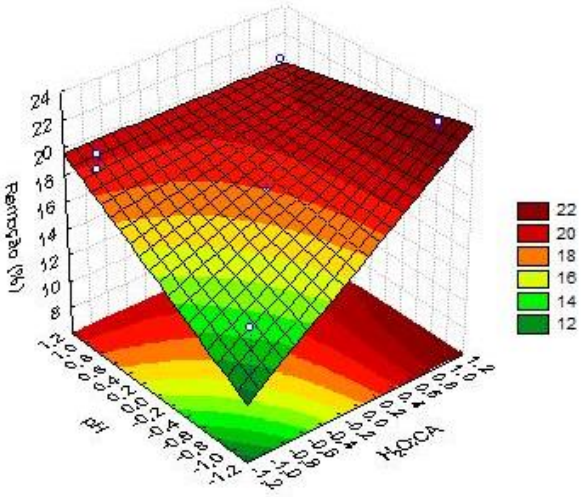


Figura 4. Superfície de resposta gerada a partir dos dados de remoção do corante Black TD

4. CONCLUSÃO

Neste trabalho apresentou-se o recobrimento do carvão ativado por queratina hidrolisada obtidas de penas de frango. Os resultados demonstraram que a remoção do corante usando apenas o carvão ativado sem recobrimento foi em aproximadamente 12 %. Já, após recobrir o carvão ativado a remoção aumentou em todos os casos, chegando a 23% de remoção.

Observou-se ainda, que a maior quantidade de água em relação a massa de carvão ativado facilita a penetração da queratina no interior dos poros de carvão, aumentando a capacidade de adsorção do mesmo.

Desta forma, observa-se que o carvão ativado recoberto com queratina hidrolisada é um potencial adsorvente para o tratamento de efluentes contendo corantes têxteis.

6. REFERÊNCIAS

AGUIAR, A. L. C.; SCHÖNBERGER, H; *Revista Têxtil*, v. 65, p. 100 -114, 1995.

AL-QODAH, Z., SHAWABKAH, R. *Brazillian Journal of Chemical Engineerins*, v. 26(1), p. 127-136, 2009.

BRAIDO, R. D.; MUTTONI, M.; TEDESCO, D. C.; HEMKEMEIER, M.; PICCIN, J. S. *In. II Simposio Iberoamericano sobre Adsorcion, IBA, anais*. p. 27-30, Cartagena de las Indias, CO, abril, 2015.

PASQUALOTTO, P.; GRASSELLI, R.; MUTTONI, M.; PICCIN, J.S. *In. IX Simpósio de Alimentos, anais.* Passo Fundo, Brasil, 2015.

MARTELLI, S. M. *Obtenção e caracterização de filmes de queratina de penas de frango*. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis/SC, 2005, 95 p.

PICCIN, J. S.; VIEIRA, M. L. G.; GONÇALVES, J.; DOTTO, G. L.; PINTO, L. A. A.; *Journal of Food Engineering*, v. 95, p. 16-20, 2009.

SOUZA, J. R. DE MELO; F. DE MELO, M. A.; A. DE MELO, D. M. *In I Encontro Brasileiro de adsorção, anais*, Florianópolis, Brasil, 1998.

BIOSSORÇÃO DE METAIS AUXILIADA POR BIOSSURFACTANTES EM CÁPSULAS DE BIOMASSA RESIDUAL DE INDÚSTRIA CERVEJEIRA

A. de Rossi[1]; L. M. Colla[1]; J. S. Piccin[1]

1- Faculdade de Engenharia, Universidade de Passo Fundo
BR 285, Bairro São José, Passo Fundo, RS. CEP: 99052-900
Telefone: +55 (54) 3316-8490 – Email: jefersonpiccin@upf.br

RESUMO: Neste trabalho foi avaliado a possibilidade de produção de um biossorvente a partir de resíduos da indústria cervejeira encapsulado em alginato de cálcio e aplicá-lo na biossorção de cádmio, chumbo e cromo hexavalente em solução aquosa. O processo de biossorção foi auxiliado pela presença de biossurfactantes. O biossorvente foi caracterizado através de análises do ponto de carga zero, MEV, EDX e análise da composição centesimal. As isotermas de biossorção foram realizadas com os três metais em estudo , sendo que as capacidades de adsorção dos metais foram de: 178 $mg.g^{-1}$ de chumbo, representado pelo modelo de isoterma de Langmuir; 38 $mg.g^{-1}$ para o cádmio, representado pelo modelo de isoterma de BET; e de 72$mg.g^{-1}$ para o cromo, representado também pelo modelo de Langmuir. .

PALAVRAS-CHAVE: Adsorção; Cádmio; Chumbo; Cromo hexavalente; *S. cerevisiae*

ABSTRACT: In this work, the possibility of producing a biosorbent from the brewing waste industry encapsulated in calcium alginate, and applies it in biossorption of cadmium, lead and hexavalent chromium in aqueous solution was studied. The biosorption process was aided by the presence of biosurfactants. The biosorbent was characterized by zero charge poin, SEM, EDX and chemical composition. The adsorption capacities of metals were as follows: 178 mg g^{-1} of lead, represented by the Langmuir isotherm model; 38 mg g^{-1} for cadmium, represented by BET isotherm model; and 72$mg.g^{-1}$ for chromium, also represented by Langmuir model.

KEYWORDS: Adsorption; Cadmium; Lead; Chromium hexavalent; *S. cerevisiae*

1. INTRODUÇÃO

O volume de efluentes gerado é um desafio para as indústrias pois traz custos elevados. Quando estes efluentes contem metais tóxicos são necessários tratamentos específicos para que estes metais possam ser removidos.

Os metais tóxicos podem afetar a fertilidade dos solos e no caso de aquíferos e águas superficiais, pode ocorrer um sério comprometimento do uso deste recurso como fonte de água para o consumo humano (PINO, 2005). . Por terem a característica de não serem sintetizados e nem destruídos pelo homem, os metais tóxicos acumulam, causando a inativação de enzimas devido a formação de ligações entre o metal e grupos funcionais das proteínas, causando danos irreversíveis em diversos organismos (Vullo, 2003).

Alguns tratamentos físico-químicos, tais como precipitação/neutralização, , resinas de troca de íons, osmose inversa, extração de solvente e tecnologias eletroquímicas, têm sido utilizados para o tratamento de efluentes contendo metais tóxicos. No entanto, estes processos podem não serem tão eficientes quando aplicados a grandes volumes de águas residuais contendo baixas concentrações de metal (1-100 mg L^{-1}) (Soares; Soares, 2011). Desta forma, a adsorção apresenta-se como um método promissor para o tratamento

de efluentes contaminados com metais tóxicos. Aliada ao uso de adsorventes não convencionais, especialmente aqueles oriundos de resíduos industriais, pode reduzir custos operacionais, viabilizando a aplicação da técnica para o tratamento de efluentes contaminados.

Neste contexto, a biossorção é um processo no qual diversos mecanismos independentes (adsorção química e ou física, interações eletrostáticas, troca iônica, complexação, quelação e microprecipitação) de determinado poluente interage com um adsorvente de origem biológica. Dentre os microrganismos utilizados, a levedura *Saccharomyces cerevisiae* tem sido utilizada como biossorvente (Pino, 2005; Wang; Chen, 2006; Canuto et al., 2007; Ferreira et al., 2007; Andreis, 2011; Soares; Soares, 2012; Hlihor et al., 2013) apresentando capacidades de biossorção elevadas (30 $mg.g^{-1}$ a 300 $mg.g^{-1}$). Ao adicionar-se biossurfactantes ao processo de biossorção com microrganismos, aumenta-se a biodisponibilidade dos contaminantes presentes no meio contaminado. Com os metais tóxicos, os biossurfactantes formam complexos na interface do meio contaminado, a qual é seguida de dessorção do metal e a remoção a partir da superfície do meio que conduz ao aumento da concentração de íons metálicos e a sua biodisponibilidade na solução do meio contaminado (Pacwa-Plociniczak et al., 2011).

Desta forma, este trabalho tem como objetivo investigar as isotermas de biossorção de cádmio, cromo hexavalente e chumbo presentes em solução aquosas, por biomassa residual do processo de fermentação de cervejarias encapsulada em alginato e com adição de biossurfactantes.

2. METODOLOGIA

O subproduto de uma indústria cervejeira utilizado como adsorvente foi coletado após o processo fermentativo, de uma indústria da cidade de Passo Fundo-RS. O subproduto foi lavado três vezes com quantidade equivalente de água destilada, com centrifugação a 5000 rpm por 15 min. Após a centrifugação, foram separados os sólidos residuais do processo fermentativo, a levedura e o meio líquido. A parcela contendo a levedura foi centrifugada até atingir-se concentração de sólidos de 18 % e conservada à 4 °C.

O biossurfactante utilizado nos ensaios foi extraído de células de leveduras *S. cerevisiae* (levedura comercial). As células foram suspendidas a 20 % (massa úmida por volume) em solução de citrato de sódio 0,1 mol L^{-1} e metabissulfito de potássio 0,02 mol L^{-1} em pH 7,0. A mistura foi autoclavada por 2 h a 121 ºC e centrifugada a 3304 G por 10 min a temperatura ambiente. Para o preparo dos biossurfactantes, três volumes de etanol 95 % contendo 1 % de ácido acético (v/v) foram adicionados ao sobrenadante por 16 h a 4 ºC. O precipitado foi coletado por centrifugação a 3304 G , liofilizado e moído (Torabizadeh et al., 1996).

As soluções contendo cromo (VI), cádmio e chumbo utilizadas nos experimentos de adsorção foram preparadas com dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$, Synth, 99% de pureza), nitrato de cádmio ($Cd(NO_3)_2H_2O$, Dinâmica, 99% de pureza) e nitrato de chumbo ($Pb(NO_3)_2$, Dinâmica, 99% de pureza).

2.1. Encapsulação do biossorvente em alginato de cálcio

A encapsulação da levedura (subproduto) foi realizada segundo metodologia modificada de Pashova et al. (1999). Uma solução de alginato de sódio ($NaC_6H_7O_6$) 2 % (p/v) foi preparada em solução tampão fosfato 1 mol L^{-1} pH 7,0, aquecido a 95 °C e em seguida, resfriada a 40 °C. A seguir, 50 mL de levedura com concentração de sólidos de 18% foram adicionados em 50 mL da solução de alginato de sódio, sendo homogeneizados e a mistura gotejada sobre uma solução de $CaCl_2$ 2,0 % (p/v), permanecendo em repouso por 2 h a 4 °C. Após três lavagens sucessivas das esferas de polímero de alginato de cálcio/levedura com água destilada estéril e secas à 50 °C.

2.2. Isotermas de biossorção

As isotermas de biossorção foram obtidas a partir de soluções aquosas de cromo em pH = 2,0 e cádmio e chumbo em pH = 5,0, pH esses determinados, em ensaios preliminares, como ótimos para a remoção desses metais pelo biossorvente desenvolvido. Para isso, soluções

pulmão com concentração de 200 mg.L^{-1} e 300 mg.L^{-1} dos metais foram diluídas sucessivamente, obtendo-se soluções com diferentes concentrações na faixa de 20 a 200 mg.L^{-1}. Então, posteriormente, 0,1 g do biossorvente e 50 mg de biossurfactante foram misturados a solução contendo o metal. Amostras foram retiradas a cada 24 h até que o equilíbrio fosse alcançado.

Os dados de capacidade de adsorção no equilíbrio foram plotados contra a concentração de equilíbrio, gerando as curvas de equilíbrio. Estas, por sua vez, foram correlacionadas aos modelos de isotermas de adsorção de Langmuir, Freundlich e BET, descritos nas equações 1 a 3, respectivamente:

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

$$q_e = k_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (2)$$

$$q_e = \frac{q_{BET} k_1 C_e}{(1-k_2 C_e)(1-k_2 C_2 + k_1 C_e)} \quad (3)$$

onde q_m é máxima capacidade de adsorção na monocamada (M M^{-1}), k_L e k_1 são constantes relacionadas a entalpia de adsorção na monocamada (L^3 M^{-1}), dos modelos de Langmuir e BET respectivamente, k_F é a constante de Freundlich (M M^{-1}(L^3 M^{-1})^n), n é o fator de heterogeneidade, q_{BET} é a capacidade de adsorção da monocamada (M M^{-1}) E k_2 é o inverso da concentração em que a capacidade de adsorção tente ao infinito (L^{3}M^{-1}). Os modelos foram ajustados usando uma rotina matemática descrita por Piccin (2013) em software Matlab (6.0).

2.3. Caracterização do material

Além da caracterização centesimal (proteínas, cinzas, umidade, lipídeos e carboidratos), realizada conforme descrito pelo Instituto Adolfo Lutz (2008) os materiais foram caracterizados por pHcpz (Dotto et al.,2012) e MEV e DRX , metalizando-as com ouro e com acelerações de 10 kV (TESCAN VEGA3 LMU, Republica Tcheca).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Caracterização do material

A Tabela 1 apresenta a caracterização centesimal do biossorvente e do biossurfactante. O ponto de carga zero (pHcpz) da levedura *S.cerevisiae* encapsulada em alginato é apresentado na Figura 1. Nela é possível observar que para pH inferiores a 7,0 o biossorvente está carregado positivamente, devido a presença de H^+ (Çelekli et al., 2010).

Tabela 1. Caracterização centesimal do Biossurfactante e do Biosorvente

Composição	Levedura Encapsulada	Biossurfactante
Lipídios	0,78±0,25	0,67±0,04
Umidade(%)	12,06±0,01	22,44±0,02
Cinzas(%)	12,17±0,01	11±0,01
Proteínas	15,27±0,30	39,2±1,94
Carboidratos	59,72	26,67

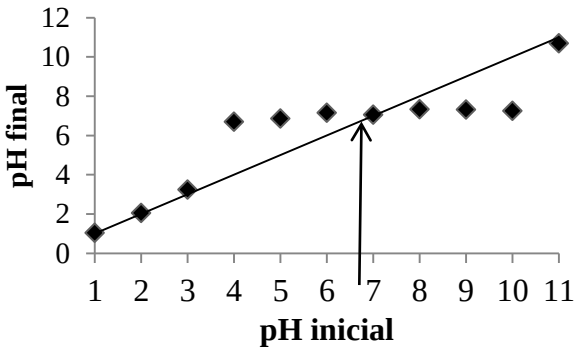


Figura 1. Ponto de carga sexo (pH_{cpz}) do biossorvente

A Figura 2 apresenta Micrografia Eletrônica de Varredura (MEV) do biossorvente. A micrografia por MEV mostra as superfícies das cápsulas de alginato com a levedura *S. cerevisiae*, onde pode-se observar que o tamanho médio das partículas é de 1,81 mm±0,2 mm.

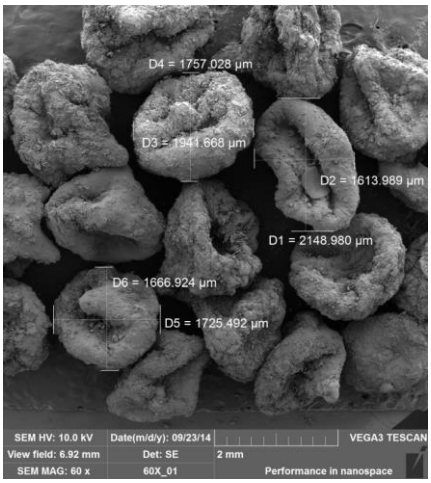


Figura 2. Caracterização do biossorvente: a) pHcpz; b) MEV (60x)

3.2. Isotermas de biossorção

A Figura 3 apresenta os dados de equilíbrio da biossorção monocomponente de cádmio, cromo e chumbo por *S.cerevisiae* encapsulada em alginato.

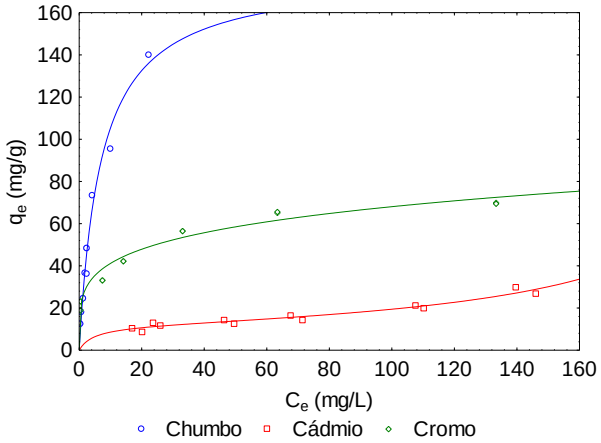


Figura 3. Curvas de equilíbrio de biossorção

As isotermas de biossorção de cromo e chumbo apresentam alta capacidade de adsorção mesmo em baixas concentrações de equilíbrio, resultado este devido à afinidade do biossorvente pelos metais. Estas isotermas são classificadas como L2, de acordo com Giles et al.(1960). Já a isoterma de cádmio apresenta baixa afinidade, mas com o aumento da concentração observa-se, também, um incremento da capacidade de adsorção. Esse comportamento deve-se, possivelmente, pela formação de multicamadas de metal sobre o biossorvente. Esse comportamento é classificado por Gilles et al (1960) como uma isoterma tipo L3. Os parâmetros de ajuste dos modelos aos dados experimentais é apresentado na Tabela 2.

Tabela 2. Valores dos parâmetros dos modelos de isotermas de adsorção de cromo, cádmio e chumbo

Parâmetros	Cromo	Cádmio	Chumbo
Langmuir			
k_L (L mg^{-1})	0,126	0,013	0,143
q_m (mg g^{-1})	72,171	38,111	178,73
R^2	0,97	0,804	0,982
Erro (%)	8,87	15,767	8,174
Freundlich			
k_f (mg g^{-1} (mg L)^n)	19,215	1,884	27,277
n_f	3,57	0,527	0,538
R^2	0,95	0,876	0,975
Erro (%)	9,92	11,404	14,642
BET			
k_1 (L mg^{-1})	0,164	0,219	0,000
k_2 (L mg^{-1})	0,00097	0,004	-0,143
q_{BET} (mg g^{-1})	64,12	11,827	0,000
R^2	0,979	0,945	0,982
Erro (%)	7,23	5,946	11,732

Analisando-se os parâmetros obtidos através dos modelos de isotermas, observa-se que para os dados de equilíbrio do cromo (VI), todos os modelos apresentaram ajuste satisfatório aos

dados. O modelo de Freundlich e BET apresentam erro superior ao modelo de Langmuir, além do modelo de BET apresentar k_2 próximo de zero, o que simplifica sua equação para Langmuir. Desta forma, sugere-se que o modelo de Langmuir seja suficiente para representar os dados experimentais, onde a adsorção ocorre sobre uma superfície simples e infinita. Esse modelo admite que a superfície do sólido seja coberta por um grande número de sítios, sendo que cada sítio pode ser ocupado por uma molécula ou íon adsorvido (Piccin et al., 2013). A linha sólida da Figura 3 refere-se ao ajuste do modelo de Langmuir aos dados experimentais.

Na Tabela 2 também se encontram os coeficientes de correlação obtidos para a biossorção de cádmio e chumbo. Para o chumbo, pode-se observar que os modelos de isotermas de Langmuir e BET apresentam valores satisfatórios do R^2 e erro relativo médio. Para este metal, o modelo de BET apresenta valores de k_2 igual à zero, que simplifica matematicamente a equação do modelo de Langmuir. Desta forma, o modelo que melhor se ajustou aos dados experimentais foi o modelo de Langmuir, com capacidade máxima (q_m) 178,73mg.g^{-1}. A linha sólida sobre os dados da Figura 3 representa o modelo de Langmuir ajustado aos dados de equilíbrio da biossorção de chumbo.

Para os dados de equilíbrio obtidos para o Cádmio, o modelo de isoterma de BET demonstrou melhor ajuste, com uma capacidade de máxima de biossorção na monocamada de 11,83 mg.g^{-1}. Pressupõe-se que, pelo ajuste satisfatório deste modelo, a biomassa adsorva o metal como a isoterma de Langmuir, mas a partir da saturação da monocamada forme multicamadas entre si, adsorvendo mais metal (Giles et al., 1960; Piccin et al., 2013). A formação de múltiplas camadas pode ocorrer devido a uma alteração na forma de organização das moléculas de cádmio dispostas na superfície do adsorvente, de horizontal para alinhamento vertical ou, devido à redução de solubilidades superficiais causadas por interações hidrofóbicas entre o adsorvato e o adsorvente (Giles et al., 1960; Edgehill et al., 1998; Grainger et al., 2011; Ebadi et al., 2011). A linha sólida sobre os dados da Figura 3 representa o modelo de BET ajustado aos dados de equilíbrio da biossorção de cádmio.

4. CONCLUSÕES

Neste trabalho investigou-se a biossorção de metais em subproduto da fermentação alcólica de cerveijas (leveduras *S.cerevisiae*) encapsulados em alginato de cálcio, auxiliados por biossurfactantes. A capacidade de biossorção de cromo pelo subproduto obtido da indústria cervejeira encapsulado em alginato de sódio foi de 72 mg.g^{-1}. O modelo de langmuir foi satisfatório para descrever os dados de equilíbrio para a biossorção de cromo (VI)

Já para os outros metais, as isotermas de adsorção apresentaram capacidades de adsorção da monocamada de: 178 mg.g^{-1} de chumbo, com e ajuste satisfatório ao modelo de isoterma de Langmuir; e 38 mg.g^{-1} para o cádmio, com ajuste ao modelo de isoterma de BET.

Na análise morfológica e de composição química realizada confirmou-se a presença de cromo na superfície e no interior do biossorvente. Além disso, pode-se observar que a superfície do biossorvente apresentou mudanças visuais e químicas após a biossorção.

5. REFERÊNCIAS

ÇELEKLI, A.; YAVUZATMAC, M.; BOZKURT, H. *J. Haz. Mat.*, v. 173, p. 123-129 2010.

DOTTO, G.L.; LIMA, E.C.; PINTO, L.A.A. Biores. Tech. v. 103, p. 123-130,2012.

EBADI, A. SOLTAN MOHAMMADZADEH, J.S., KHUDIEV, A. *Adsorption*, v. 15(1), p. 65-73, 2009.

EDGEHILL, R.U., (MAX) LU, G.Q. *J.Chem. Tech. and Biotech.*, v.71 (1), 27-34, 1998.

FERREIRA, J. M. Química Nova, v. 30(5), p. 1188-1193, 2007.

GILES, C.H., MACEWAN, T.H., NAKHWA, S.N., SMITH, D. *J. Chem. Soc.*, p. 3973-3993, 1960.

GRAINGER, S., FU, G.Y., HALL, E.R. *Water, Air, and Soil Poll.*, v. 217(1-4), p. 233-244, 2011.

PINO, G. A. H. Biossorção de Metais Pesados Utilizando Pó da Casca de Coco Verde (cocos nucifera) – Rio de Janeiro: PUC-Rio, Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia, 2005.

MUZZARELLI, C.; STANIC, V.; GOBBI, L.; TOSI, G.; MUZZARELLI, R.A.A. *Carbohydrate Polymers*, 57, 73-82, 2004.

PACWA-PLOCINICZAK, M.; PLAZA, GRAZYNA A.; PIOTROWSKA-SEGET, Z.; CAMEOTRA, S. S. *International Journal of Molecular Sciencies*, 12, 633-654, 2011.

PASHOVA, S. *Enz. Microb. Technol.*, v. 24, p. 535-540, 1999.

PICCIN, J. S.; FERIS, L. A.; COOPER, M.; GUTTERREZ, M. *J. Chem. Eng. Data*, v. 58(4), p 873–882, 2013.

PICCIN, J.S. *Resíduo sólido da indústria coureira como adsorvente alternativo de corantes. Tese de doutorado.* Tese (Doutorado em Engenharia Química). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2013.

SOARES, E. V.; SOARES, H. M. V. M. *Bioremediation of industrial effluents containing heavy metals using brewing cells of Saccharomyces cerevisiae as a green technology: a review*. Springer-Verlag, 2011.

TORABIZADEH, H., SHOJAOSADATI, S. A.; TEHRANI, H. A. *Lebensm.-Wiss. U.-Technol,* v. 29(8), p. 734-737, 1996.

VOLESKY, B. *Hydrometallurgy*, v. 59, p. 203-216, 2001.

VULLO, D.L. *Química Viva*, v. 2(3), 2003.

UTILIZAÇÃO DE CONCHAS DE MOLUSCO E ARGILA PARA ADSORÇÃO DE CORANTE AMARELO REATIVO 147 DA INDÚSTRIA TÊXTIL.

J. T. S. Lima[1], G. Z. Clericuzi[1]

1- Departamento de Engenharia Química – Universidade Federal da Paraíba
Cidade Universitária, s/n – CEP: 58051-900 – João Pessoa – PB – Brasil
Telefone: (83)98845-4504 – Email: jeffersonthiagolima@gmail.com

RESUMO: Grandes quantidades de efluentes contendo contaminantes tóxicos altamente prejudiciais provêm da indústria têxtil. A adsorção é um processo eficiente para a remoção dos contaminantes e apresenta um baixo custo. Este trabalho tem como objetivo a remoção do corante Amarelo Reativo dos efluentes líquidos da indústria têxtil. Os adsorventes foram caracterizados por FRX e DRX. Os experimentos foram realizados em três etapas. Onde a primeira consiste na utilização da concha de molusco como material adsorvente, em seguida a argila PMT-2 e, por fim, uma mistura de 50% em peso entre os dois adsorventes para um efluente modelo em sistema de banho finito. Os experimentos realizados para os melhores adsorventes apresentaram uma remoção superior a 97% de remoção do corante.

PALAVRAS-CHAVE: Corante, Concha de Molusco, Argila

ABSTRACT: Large amounts of wastewater containing harmful highly toxic contaminants come from textile industry. Adsorption is an efficient process for the removal of contaminants and has a low cost. This work aims at the removal of Reactive Yellow coloring of wastewater from the textile industry. The adsorbents were characterized by DRX and FRX. Experiments were carried out in three stages. Where the first consists in the use of clam shell as adsorbent material, then the PMT-2 clay and finally, a mixture of 50% by weight of the two adsorbents for model effluent finite bath system. The experiments performed for the best adsorbents had a higher removal at 97% color removal.

KEYWORDS: Dye, Clam Shell, Clay

1. INTRODUÇÃO

Atualmente a indústria têxtil tem grande importância devido à geração de empregos e de recursos para um país o que a torna um setor forte da economia global. Contudo, a indústria têxtil possui um dos processos que mais gera poluentes, sendo responsável quantitativa e qualitativamente por grande carga lançada no meio ambiente, os quais, requerem tratamentos específicos. O grande consumo de água durante as etapas do processo de fabricação dos tecidos gera água residual com efeito poluidor bastante significativo devido a sua elevada toxicidade (Vandevivere et al., 1998). Quando o efluente é descartado geralmente causa impactos ao meio receptor por possuem elevados valores para níveis de coloração, demanda química, sólidos suspensos e baixas concentrações de oxigênio dissolvido (Kunz, 1999), (Schonbereger, 1999). O corante utilizado ao longo do estudo é o *Reactive Yellow 147*, que possui fórmula molecular $C_{28}H_{20}ClN_9Na_4O_{16}S_5$ e peso molecular 1.026,25 e sua aplicação na indústria têxtil é principalmente no tingimento da fibra de celulose, sendo mais adequado para poliéster/algodão.

Com essa necessidade de prevenção e busca de novos métodos eficazes para tratamentos de

efluentes industriais têxteis, alternativas que compatibilizam custo e benefícios são estudadas e desenvolvidas a todo momento. A adsorção é caracterizada pela habilidade de sólidos porosos reterem, através de interações físicas ou químicas, as moléculas de um componente de uma mistura, separando os componentes dessa mesma (Guelfi e Scheer 2007), é uma opção eficaz no que diz respeito ao tratamento de efluentes, pois geralmente são materiais de baixo custo de aquisição e que apresentam um aproveitamento elevado, tornando o método como uma das referências no estudos para prevenção do meio ambiente.

Paralelamente aos resíduos têxteis, outras questões ambientais são detectadas a todo momento. Em particular o caso de comunidade de catadores de moluscos de uma região próxima a João Pessoa, capital do estado da Paraíba. Contudo, a produção desse alimento gera um resíduo que tem causado problemas ambientais por não ter, até então, uma aplicação útil ao cotidiano dessas pessoas, a concha do molusco. Baseando-se em estudos recentes, essa concha apresentou características adsorventes que se fazem úteis no tratamento de resíduos industriais têxteis e juntamente com a argila PMT-2 numa tentativa de otimização e aumento de eficiência, visando sancionar ambos os problemas, aplicação de técnicas para tornar o uso satisfatório da concha no tratamento dos efluentes de indústrias serão feitos em busca de resultados favoráveis para o meio ambiente.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1.Preparação da Concha de Molusco

Os resíduos de conchas moluscos bivalvia foram lavados e secos à temperatura ambiente durante 24 horas. Após a limpeza os resíduos foram calcinados a 700 °C por 24 horas, em seguida, moído em um moinho de bolas, e passados através de uma peneira de malha 200.

2.2.Caracterização dos Adsorventes

Os Adsorventes foram caracterizados pelas técnicas de Difração de Raios-X (DRX) e Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).

2.2.1.Difração de Raios-X (DRX): A análise de difração de raios-X foi efetuada num difratometro Siemens. Foi utilizado um tubo de Cu com um comprimento de onda de 1,5406 Â, voltagem de 40 kV, corrente de 30 mA, o passo de 0,02 °, tempo no passo 2 s, e o ângulo 2θ (2-teta) que varia de 7º para 70º.

2.2.2.Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR): Este método é baseado na interferência da radiação entre dois feixes resultando um interferograma. A conversão do interferograma para espectro é conseguida pelo tratamento matemático com transformadas de Fourier (LEITE, 2008). Os espectros de adsorção foram obtidos pelo espectrofotômetro de pesquisa infravermelho por transformada de Fourier modelovertex70 – Bruker, em comprimento de onda na faixa de 4000 a 400 cm-1, sendo o KBr o meio dispersante.

2.3.Planejamento Fatorial

O planejamento experimental conduzido ao longo do experimento seguiu o modelo fatorial de 2^2, contendo três pontos centrais, ou seja, amostras que possuem as mesmas características. Os parâmetros avaliados no planejamento foi a concentração de corante ($g.L^{-1}$) e o tempo de agitação (horas). Para não realizarmos o estudo cinético foi utilizado o tempo como variável no planejamento. Os valores para os níveis escolhidos (+) ou (-) estão apresentados a Tabela 1:

Tabela 1. Valores dos níveis escolhidos

Variáveis	Níveis		
	-	0	+
Concentração ($g.L^{-1}$)	0,01	0,02	0,03
Tempo (horas)	4	5	6

2.4.Preparo das Soluções

Em um planejamento fatorial 2^2, com 3 três pontos centrais, são necessárias 7 soluções para desenvolver o experimento. Sendo assim, por meio de uma balança analítica, pesou-se 0,05g do corante Amarelo Reativo 147 e diluiu em 1 litro de

água destilada, obtendo-se uma solução de concentração 0,05 $g.L^{-1}$, e que foi denominada solução mãe. Por meio de diluições da solução mãe, foram determinadas as concentrações desejadas no planejamento experimental, ou seja, obteve-se as soluções de concentração 0,03 $g.L^{-1}$, 0,02 $g.L^{-1}$ e 0,01 $g.L^{-1}$, todas com o pH ajustado em aproximadamente 7. Com isso, podemos observar a distribuição do planejamento na Tabela 2:

Tabela 2. Valores dos níveis escolhidos

Concentração ($g.L^{-1}$)	Tempo (h)
0,01	4
0,05	6
0,01	4
0,05	6
0,03	5
0,03	5
0,03	5

As soluções preparadas foram colocadas em erlenmayers que continham 0,5 g do adsorvente, a concha de molusco, a argila PMT-2 e a mistura de 50% em peso da concha e da argila para prosseguir ao ensaio de adsorção.

2.5.Ensaio de Adsorção

As amostras foram levadas para agitação em temperatura ambiente, onde permaneceram ali pelo período de tempo já estabelecido para cada uma de acordo com o planejamento experimental.

Depois de passar o tempo pré-determinado nesse processo, as amostras foram retiradas e filtradas, remanescendo apenas 21 potes com as soluções já com, teoricamente, a concentração mais baixa devido ao processo de adsorção.

3. RESULTADOS E DISCURSSÃO

3.1.Caracterização dos Adsorventes

Pode-se observar a figura 1 e a figura 2, a análise referente ao drx da concha de molusco e da amostra de argila betonítica.

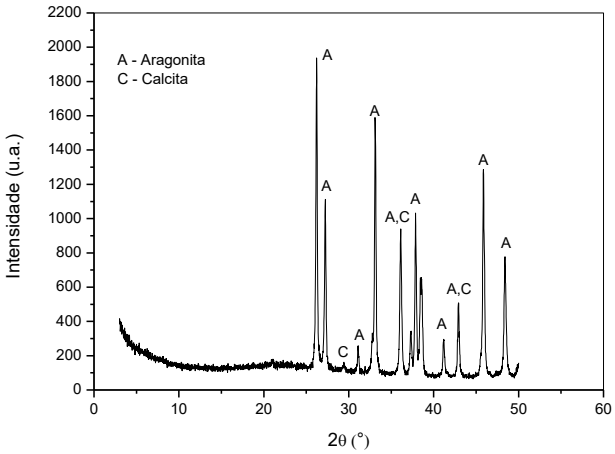


Figura 1. DRX da Concha de Molusco

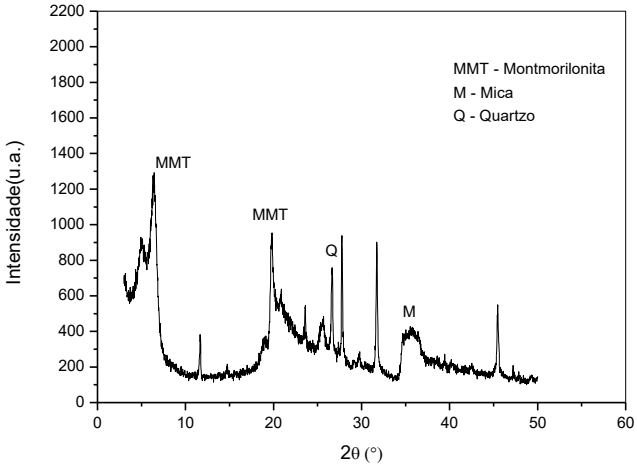


Figura 2. DRX da Argila Betonítica

De acordo com a Figura 1, a difração de raios-X é possível verificar que a amostra apresentou picos característicos da aragonita em pó, que é uma das formas cristalina do carbonato de cálcio, tendo apenas diferença nas intensidades dos picos. Pode-se observar também picos de calcita (Silva, et al., 2010).

Observando os difratogramas da argila betoníticas (Figura 2) é possível verificar picos característicos das bentonitas, que tem como argilomineral predominante esmectita (MMT), observa-se também picos referentes ao quartzo (Q) e a mica (M), minerais não esmectíticos que se apresentam como impureza, essas características

foram observadas também por (Wang et al., 2004), (Shem, 2001), (Choy et al., 1997).

Pode-se observar a Figura 3 e a Figura 4, a análise referente ao FTIR da concha de molusco e da amostra de argila betonítica.

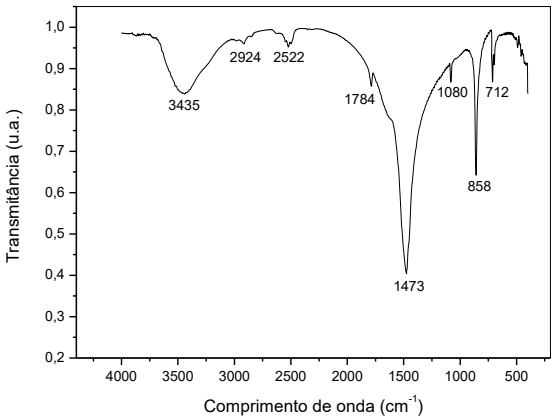


Figura 3. FTIR da Concha de Molusco

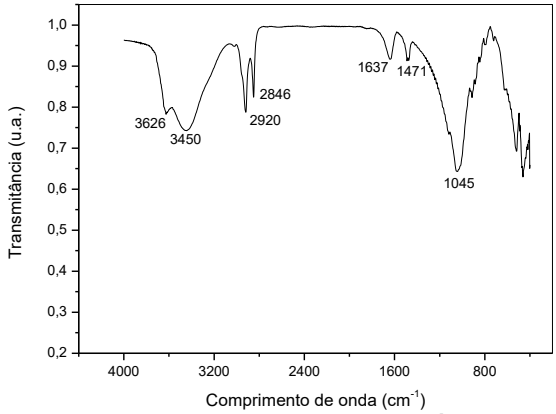


Figura 4. FTIR da Argila Betonítica

Nota-se na Figura 3, a amostra da concha de molusco que apresenta bandas no infravermelho em 634-736 cm^{-1} e em 1105-1475 cm^{-1}, correspondente ao $CaCO_3$ na forma de aragonita. A banda de absorção próxima a 2520 cm^{-1} indica a presença do radical HCO_3- presente no material. As bandas próximas a 2830 e 3032 cm^{-1} estão associadas aos modos vibracionais das espécies, CH e NH da matéria orgânica existente no material. E as bandas próximas a 3430 cm^{-1} correspondem ao estiramento OH da água, que deve ser proveniente da umidade na amostra.

As amostras da argila betonítica (Figura 4), apresentam bandas na região entre 3630 - 3440 cm^{-1} e em aproximadamente 1630 cm^{-1}, essas bandas são atribuídas às vibrações de estiramento do grupo do grupo OH, referentes à água adsorvida nas esmectitas. As bandas observadas, em ambas as amostras, na região entre 1000 e 1050 cm^{-1}, são características das ligações Si-O e Si-O-Si (Madejová et al., 2002).

3.2.Resultados da Concentração dos Filtrados

Fazendo a medição da absorbância das concentrações conhecidas, que são diluições da amostra mãe, foi possível fazer uma curva padrão para verificar se esses pontos assumiriam uma linearidade entre eles a fim de demonstrar uma precisão favorável.

A absorbância dos filtrados também foi medida para poder encontrar a concentração dos mesmos, através de uma relação com a absorbância das concentrações conhecidas. A concentração das amostras presentes em cada recipiente é mostrada na Tabela 3.

Tabela 3. Concentração das Amostras

Concha		**Argila PMT-2**		**Concha + Argila PMT-2**	
Amostra	Concentração ($g.L^{-1}$)	Amostra	Concentração ($g.L^{-1}$)	Amostra	Concentração ($g.L^{-1}$)
1	0,00075	8	0,00094	15	0,00103
2	0,00066	9	0,00028	16	0,00103

3	0,00075	10	0,00431	17	0,00197
4	0,00122	11	0,00159	18	0,00347
5	0,00047	12	0,00131	19	0,00450
6	0,00056	13	0,00103	20	0,00497
7	0,00084	14	0,00084	21	0,00544

3.3.Resultados de Remoção

Os resultados obtidos após todos os experimentos seguindo o planejamento fatorial 2^2 com três pontos centrais para determinar a percentagem de remoção do corante Amarelo Reativo do meio podem ser observados na Tabela 4:

Tabela 4. Percentagem de Remoção do Corante Amarelo Reativo

Concha		Argila PMT-2		Concha + Argila PMT-2	
Amostra	**Porcentagem de Remoção (%)**	**Amostra**	**Porcentagem de Remoção (%)**	**Amostra**	**Porcentagem de Remoção (%)**
1	92,5	8	90,62	15	89.7
2	93,44	9	97,19	16	89,7
3	97,5	10	85,62	17	93,43
4	95,9	11	94,69	18	88,43
5	97,66	12	93,44	19	77,5
6	97,19	13	94,84	20	75,15
7	95,78	14	95,78	21	72,8

Os resultados obtidos mostram que a melhor remoção de corante se deu na Amostra 5, onde a adsorção se deu com a utilização da concha de molusco por um período de 5 horas numa solução de concentração 0,02 $g.L^{-1}$, obtendo uma porcentagem de remoção de 97,66% do corante Amarelo Reativo.

Observando a superfície de resposta e o gráfico de pareto, pode-se analisar estatisticamente cada adsorvente. A Figura 5 e a Figura 6 mostram os resultados obtidos para a concha de molusco como adsorvente.

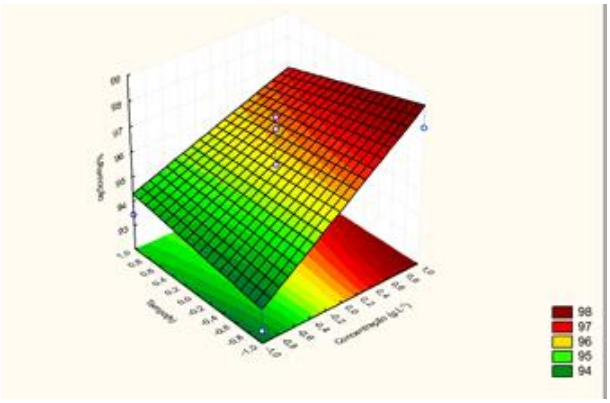


Figura 5. Superfície de Resposta para a Concha de Molusco

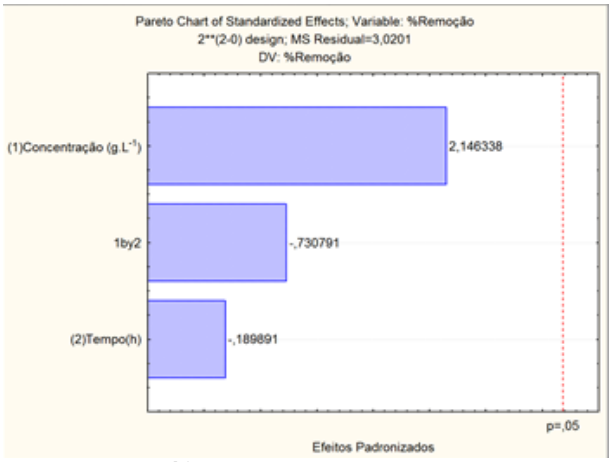


Figura 6. Gráfico de Pareto para a Concha de Molusco

Podemos observar pela superfície de resposta que o tempo tanto nos valores de menor concentração, como nos de maior concentração, quanto nos pontos centrais desempenhou pouca interferência, pois a taxa de remoção teve uma variação pequena do menor para o maior tempo. O gráfico de pareto comprova isso, onde, apesar de nenhuma variável ter sido significativa, o tempo foi o que menos contribuiu com o resultado final. E apesar de não ter tido a significância esperada, foi justamente na adsorção usando a Concha de Molusco que foi detectado a maior percentagem de remoção.

No que diz respeito a Argila Betonítica, a superfície de resposta e o gráfico de pareto são ilustrados, respectivamente, pela Figura 7 e a Figura 8.

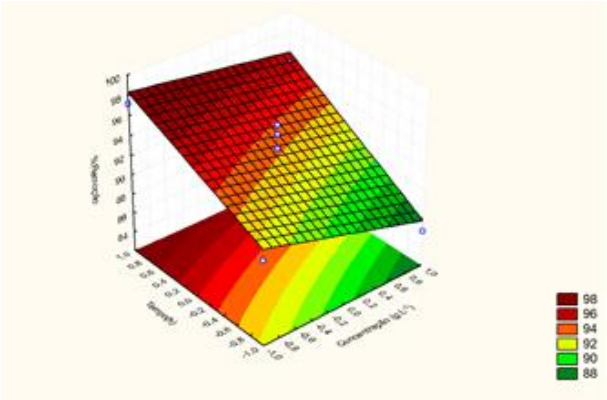


Figura 7. Superfície de Resposta para a Argila Betonítica

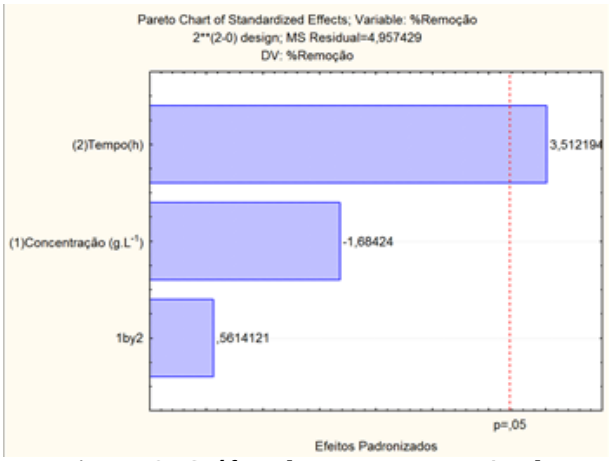


Figura 8. Gráfico de Pareto para a Argila Betonítica

Ao analisar a superfície de resposta para a Argila, vemos que nesse caso o tempo se faz de extrema importância, pois ao variar o mesmo, percebe-se que conforme aumenta o tempo do processo de adsorção, maior é a percentagem de corante removido. O gráfico de pareto confirma isso ao mostrar que o tempo é uma variável significativa, sendo o responsável pela eficiência da remoção do corante do meio.

Fazendo a análise da mistura em massa da Concha de Molusco com a Argila Betonítica por meio da superfície de resposta e do gráfico de pareto, observa-se a Figura 9 e a Figura 10.

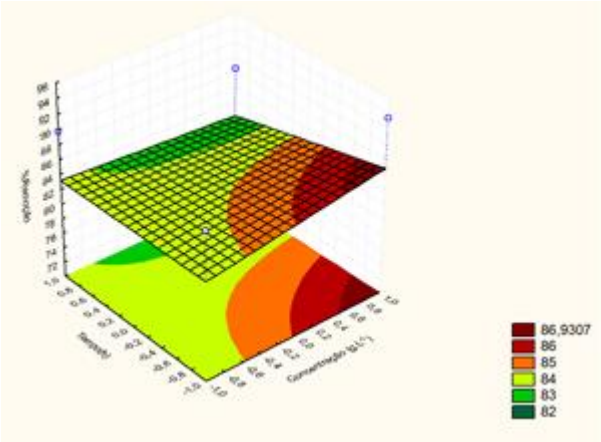


Figura 9. Superfície de Resposta para a mistura em massa dos adsorventes

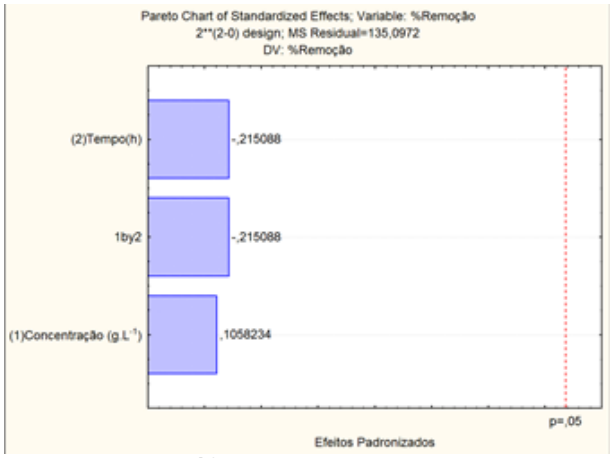


Figura 10. Gráfico de Pareto para a mistura em massa dos adsorventes

Podemos observar pela superfície de resposta que não houve uma dependência com nenhuma das variáveis, pois a variação de nenhum deles resulta em diferença grande na percentagem de remoção do corante. Mais uma vez, o gráfico de pareto comprova a interpretação da superfície de resposta, pois todas as variáveis não foram significativas, e mesmo a contribuição de cada foi bastante baixa.

Por meio dessas análises, podemos perceber que a significância das variáveis, como é de se esperar, é necessária para melhorar o aproveitamento de remoção, mas o estudo conseguiu alcançar resultados satisfatórios mesmo com condições que talvez não tenham sido as mais adequadas para a eficiência.

4. CONCLUSÃO

De acordo com os resultados obtidos através do planejamento fatorial 2^2, a concha de molusco se mostrou um ótimo adsorvente para o corante Amarelo Reativo, apresentando um aproveitamento máximo de mais de 97,66% na remoção do mesmo. A argila PMT-2 também apresentou resultados satisfatórios, visto que ela não passou por tratamento para favorecer sua capacidade de adsorção, conseguindo uma remoção máxima de 97,19%, um valor bem próximo do maior aproveitamento obtido, mostrando que a argila tem um ótimo potencial e perspectivas para aumentar esse valor. A mistura em massa de 50% dos dois adsorventes não apresentou os resultados esperados, visto que a expectativa seria de um maior poder de adsorção, mas deixa um panorama de melhoras. Os estudos indicam satisfação quanto aos resultados e perspectivas quanto a futuros projetos, podendo trabalhar com novas hipóteses em relação ao adsorvente ou mesmo aumentar a complexidade, trabalhando com um planejamento fatorial 2^3. Sendo assim, o modelo proposto alcançou de certo modo as expectativas, provando que a concha de molusco e a argila PMT-2 são adsorventes em potencial para assumir papéis significativos no tratamento de resíduos de indústrias têxteis e, além disso, a concha deixar de ser um possível contaminante ambiental.

5. AGRADECIMENTOS

Pelo apoio financeiro Universidade Federal da Paraíba, ao Departamento de Engenharia Química e ao Laboratório de Combustíveis e Materiais – LACOM.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BORBA, C. E.; MÓDENES, A. N.; QUIÑONES, F. R. E.; BORBA, F. H.; BASSI, A. F.; RIBEIRO, C. Estudo da cinética e do equilíbrio de adsorção dos corantes Azul Turquesa QG e Amarelo Reativo 3R em carvão ativado. Engevista, 2012.

CHOY,J.H., KWAK,S.Y; HAN,Y.S.; KIM, B.W. *MaterialsLetters*, v.33, p.143-147, 1997.

GUARATINI, C.C. I.; ZANONI, M. V. B. Corantes têxteis. Revista Química Nova. Departamento de Química Analítica, Instituto de Química, UNESP, Araraquara-SP, 1998.

GUELFI, L. R.; SCHEER, A. P. Estudo de Adsorção Para Purificação e Separação de Misturas na Indústria Petrolífera. Universidade Federal do Paraná, Engenharia Química, Curitiba-PR, 2007.

KUNZ, A. Remediação de Efluente Têxtil: Combinação entre Processo Químico (ozônio) e Biológico (p. chrysosporium), Tese de Doutorado do Instituto de Química, Unicamp, Campinas-SP, 1999.

LEITE, J. G. Aplicação das Técnicas de Espectroscopia FTIR e de Micro Espectroscopia Confocal Raman à Preservação do Património, 2008.

MADEJOVÁ, J.; JANEK, M.; KOMADEL, P.; HERBERT, H. J.; MOOG, H. C., Applied Clay Science, v. 20, p. 255-271, 2002.

SCHONBEREGER, H. Pollution Prevention and Waste Reduction in the Testile Industry. Gottenheim, Germany, 1999.

SILVA, D.; DEBACHER, N. A.; CASTILHOS JR., A. B.; ROHERS, F. *Quim. Nova*, v. 33, p. 1053-1058, 2010.

SILVA, D.; DEBACHER, N.A.; JUNIOR, A.B. de C.; ROHERS F. Caracterização físico-química e microestrutural de conchas de moluscos bivalves provenientes de cultivos da região litorânea da ilha de Santa Catarina. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis-SC, 2008.

SHEM, Y.H., *Chemosphere*, 44, p.989, 2001.

SKOOG, WEST, HOLLER, CROUCH, Fundamentos de Química Analítica, Tradução da 8ª Edição norte-america, Editora Thomson, São Paulo, 2006.

VANDEVIVERE, P.C., BIANCHI, R., VESTRAETE, W. Treatment and reuse of wastewater from the textile wet-processing industry: review of emerging technologies, J. Chemical Technology and Biotechnology, 1998.

VOGEL, Análise Química Quantitativa, 6ª Edição, LTC Editora, Rio de Janeiro-RJ, 2002.

WANG, C.C; JUANG, L.C.; LEE, C.K.; HSU, T.C.; LEE, J.F.; CHAO, H.P. J. *Colloid Interface Sci.* v.280, p.27-35, 2004.

ESTUDO COMPARATIVO DA ADSORÇÃO DO CORANTE REACTIVE BLACK 5 POR SÍLICAS AMINADAS E INFLUÊNCIA DA ÁGUA DO MAR

J. A. S. Lemos[1]; A. R. Cestari[2]; D. O. Santos[3]

1- Departamento de Química – Universidade Federal de Sergipe
Avenida Marechal Rondon, S/n - Jardim Rosa Elze– CEP: 49100-000 –São Cristóvão- SE– Brasil
Telefone: (79) 998211783 –Email: jessicaalinesantoslemos@gmail.com

RESUMO: A contaminação das águas naturais é um dos grandes problemas sociais que gera preocupação constante em todo o mundo. A técnica de adsorção sólido/líquido tem sido muito utilizada para minimizar tais problemas. Para o presente trabalho foi utilizado como adsorbato o corante aniônico Reactive Black 5 e como adsorventes sílicas gel modificadas com aminopropiltrimetoxissilano (Sil-NH_2) e com etilenodiamina (Sil-et). A adsorção apresentou-se maior para a Sil-et na concentração de $1x10^{-3}$ mol/L e na temperatura de 55°C, onde a quantidade removida variou de $3,12x10^{-5}$ a $17,8x10^{-5}$ mol/g, sugerindo que o processo de adsorção é endotérmico. A calorimetria isotérmica contínua mostrou que a Sil-et na concentração de $1x10^{-5}$ mol/L apresenta maior fluxo de calor, com uma entalpia de -82,5586 J/g. A presença da água do mar no processo de adsorção diminuiu a quantidade adsorvida, possivelmente devido a competição entre o corante e íons presente na água do mar.

PALAVRAS-CHAVE: Adsorção em solução, sílicas aminadas, corante reactive Black 5, cinética de adsorção, adsorção no equilíbrio.

ABSTRACT: The contamination of natural waters is one of the great social problems that generates constant concern worldwide . The solid / liquid adsorption technique has been widely used to minimize such problems. For this study was used as the adsorbate anionic dye Reactive Black 5 and as silica gel adsorbents modified with aminopropyltrimethoxysilane (Sil- NH_2) and ethylene diamine (Sil -et) . The adsorption was higher for the Sil-et in the concentration of $1x10^{-3}$ mol/L and a temperature of 55 ° C, where the amount removed ranged from $3,12x10^{-5}$ the $17,8x10^{-5}$ mol / g, suggesting the adsorption process is endothermic . Continuous isothermal calorimetry showed that Sil- et at a concentration of $1x10^{-5}$ mol/L is more heat flux with a -82.5586 enthalpy J/g . The presence of sea water in the adsorption amount adsorbed decreased, possibly due to competition between the dye and ions present in seawater .

KEYWORDS: Adsorption from solution, aminated silicas, reactive Black 5 dye, adsorption kinetics, adsorption equilibrium.

1. INTRODUÇÃO

1.1. Questão Ambiental

A indústria têxtil é um importante setor da economia e tem apresentado um crescimento considerável nos últimos anos. Como consequência disso, a mesma está em destaque quando trata-se da poluição dos recursos hídricos, pois seus efluentes além de serem altamente tóxicos, são gerados de maneira elevada e em altas concentrações de poluentes, contribuindo para a degradação do meio ambiente.

1.2. Corantes têxteis

Corantes têxteis são compostos cuja função é conferir determinada cor às fibras (substrato) sob condições operacionais previamente estabelecidas [3].

1.2.1. O corante Reativo Black 5

O corante de nome genérico Reativo Black 5 ($C_{26}H_{21}N_5O_{19}S_6Na_4$), comumente chamado de RB5, figura 1, é um corante aniônico que pertence à classe dos corantes reativos, os quais contêm um grupo eletrofílico (reativo) do tipo vinilssulfona ($SO_2CH{=}CH_2$), capaz de formar ligações covalentes com grupos hidroxila das fibras celulósicas. Ele é altamente solúvel em água e possui uma massa molecular de 991,8 mol/g.

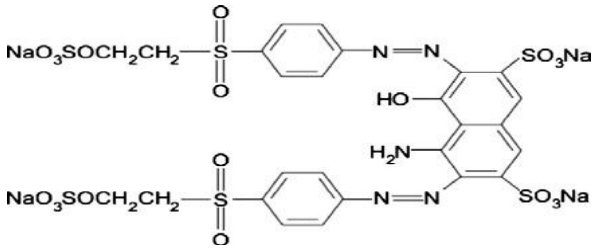


Figura 1: Estrutura do corante Reativo Black5

1.3. Água do mar- Principais Características e propriedades

A água do mar é tipicamente uma mistura de 96,5% de moléculas de água pura e cerca de 3,5% de sais. As propriedades físicas da água do mar são bastante similares as da água pura, com pequenas variações. Mesmo assim, a presença adicional desses elementos dissolvidos influencia na maioria das propriedades físicas da água do mar (densidade, compressibilidade, ponto de congelamento, temperatura da densidade máxima) em algum grau, mas não são os fatores que os condicionam.

1.4. Sílica gel- estrutura e principais propriedades

A sílica gel é um polímero inorgânico, amorfo, resistente e altamente poroso, que se apresenta em unidades tetraédricas (SiO_4), contendo grupos siloxanos (Si-O-Si) em seu interior e um grande número de grupos silanóis (Si–OH) distribuídos em sua superfície, conforme é ilustrado pela figura 2 [2].

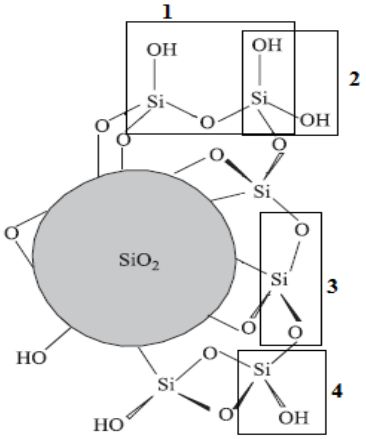


Figura 2- Esquema da estrutura da sílica gel, com as estruturas dos grupos: silanol dos tipos vicinal (1), geminal (2), grupo siloxano (3) e grupo silanol isolado (4).

A superfície da sílica gel pode ser modificada quimicamente por vários processos, como o de organofuncionalização, onde podem ser incorporadas as mais variadas espécies, podendo ser simples ou complexas. Por exemplo, o aminopropiltrimetossilano (APTS) pode ser imobilizado na superfície da sílica (figura 3), devido à existência de hidroxilas dos grupos silanóis não impedidos, as quais possibilitam ligações de acoplamento de outras moléculas na superfície da matriz [4].

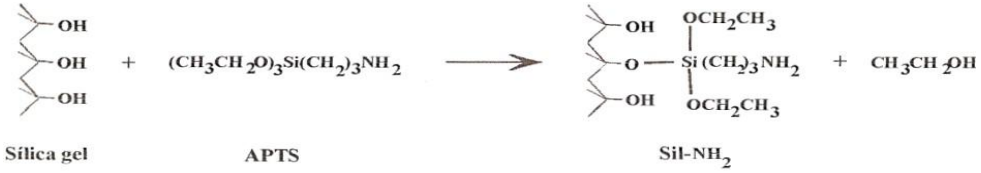


Figura 3: Representação esquemática da reação da sílica gel com APTS

Essa propriedade específica dos grupos amina (NH_2) juntamente com a sua capacidade para reação com outras funções tem dado ao APTS grande uso como como agente modificador (sililante). Contudo, a partir do nosso conhecimento da literatura, sílicas aminadas vêm sendo praticamente utilizadas somente em meios aquosos sintéticos. Além disso, não se sabe ainda como a estrutura química das moléculas imobilizadas afetam nos processos de adsorção. Assim, esse trabalho descreverá processos de adsorção do corante RB5 utilizando-se dois materiais adsorventes com amina primária e etilinodiamina como os grupos adsorventes, utilizando-se água do mar. Dessa maneira, tem-se em mente ampliar os conhecimentos desse tipo de material sofisticado em processos de adsorção que ocorrem em meios aquosos naturais.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Materiais utilizados

Ambas as sílicas sintetizadas nesse trabalho foram preparadas utilizando-se xileno como solvente, conforme descrito na literatura [1]. Para a preparação da solução do corante reativo black 5, cedido pela Santista Têxtil de Sergipe, utilizou-se uma solução tampão pH 4,0 de ácido acético (Vetec) e acetato de sódio (Synth).

2.2. Coleta e tratamento da água do mar

A água do mar foi coletada na Praia do Abais, localizada no município de Estância/Se. Antes de ser utilizada, foi filtrada qualitativamente com o uso de um papel de filtro em um funil de buchner para retirar toda matéria sólida presente. A água já filtrada foi misturada com a solução tampão, na proporção de 1:1 para avaliar a interferência da mesma no processo de adsorção.

2.3. Estudos de adsorção do corante RB5.

Os estudos de adsorção foram feitos pelo processo de batelada. Em vidros âmbar de 200 mL de capacidade, colocaram-se 0,1 g de sílica preparada na presença de 50 mL de solução do corante Reativo Preto 5. As concentrações de RB5 variaram entre $1x10^{-5}$ e $1x10^{-3}$ mol/L. Os experimentos foram realizados nas temperaturas de 25, 35, 45 e 55°C. Após um tempo pré-determinado de agitação dos frascos, a quantidade de corante no sobrenadante foi analisada em um espectrofotômetro da Femto Instrumentos Científicos, em 604 nm, utilizando-se uma curva de calibração apropriada. A quantidade adsorvida por unidade de massa de material adsorvente (Q_t) obtida foi calculada de acordo com a equação 1:

(1)

Onde:
C_i: concentração inicial do adsorbato (mol/L)
C_e: concentração final do adsorbato (mol/L)
V: volume da solução do corante (L)
m: massa do material adsorvente (g)

2.4. Calorimetria isotérmica contínua

As determinações calorimétricas foram realizadas em um calorímetro C80 (SETARAN), capaz de manter uma linha de base de ±0,12µW com uma temperatura estável de ± 30°C. Os dados calorimétricos obtidos são proporcionais à Potência (mW) em função do tempo (min). Após a integração das curvas, obtém-se a energia dos processos em Joules (J).

Para os estudos calorimétricos foram utilizadas massas de aproximadamente 25 mg da Sil-et e da Sil-NH_2 com 2 gotas de tampão pH 4,0 em processos distintos. As amostras foram colocadas no calorímetro a fim de interagir com 3 mL da solução do corante Reativo Preto 5 em duas concentrações iniciais diferentes. Após a interação de aproximadamente 3 horas, traçou-se o gráfico do somatório do fluxo de calor **ΣJ,** em nW, pelo tempo em minutos.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Isotermas de adsorção do corante RB5.

Em um processo de adsorção, a construção de isotermas é importante na análise da interação entre o adsorvato e o adsorvente. Fatores como o tempo de contato, concentração inicial e temperatura são levados em conta quando se avalia um processo de adsorção. As figuras 4 e 5 mostram as isotermas de adsorção para a Sil-et e para a Sil-NH_2 em diferentes concentrações e temperaturas [4].

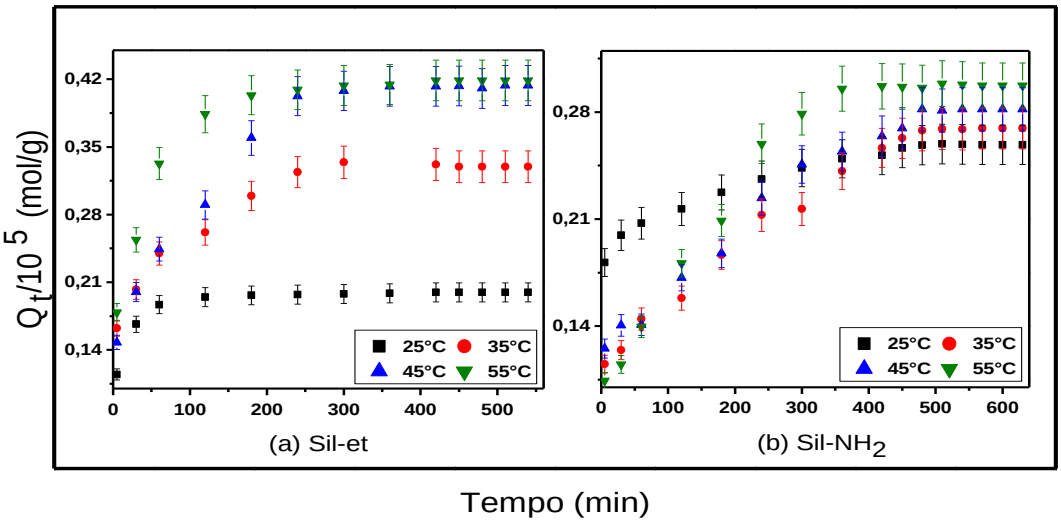


Figura 4: Quantidade adsorvida em função do tempo de contato para a Sil-et e a Sil-NH_2, a $1x10^{-5}$ mol/L em diferentes temperaturas.

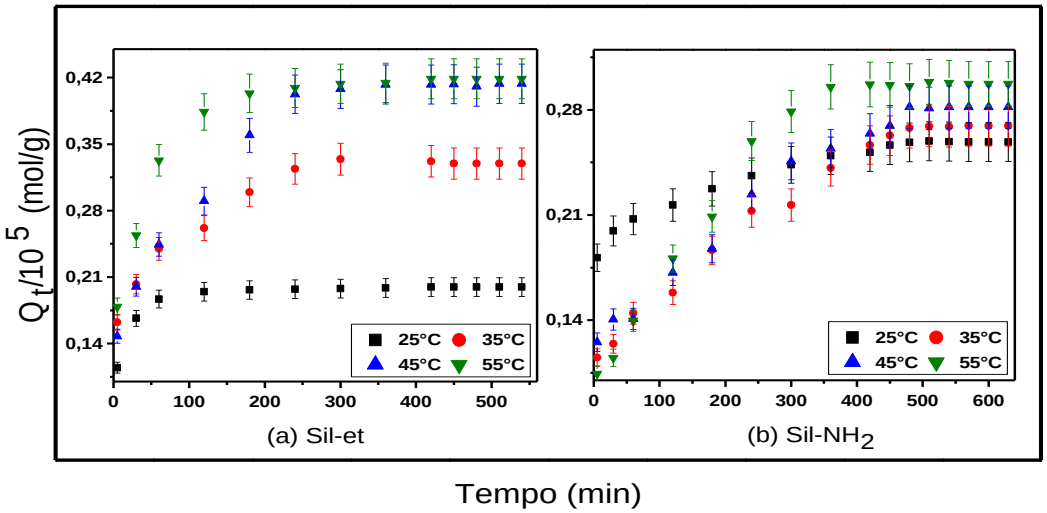


Figura 5: Quantidade adsorvida em função do tempo de contato para a Sil-et e a Sil-NH_2, a $1x10^{-3}$ mol/L em diferentes temperaturas

Como mostram as figuras 4 e 5, a Sil-et apresenta maior adsorção em relação à Sil-NH_2 para as duas concentrações, onde a adsorção aumenta com o aumento da concentração e da temperatura para ambas as sílicas. Tal fato sugere que o processo é endotérmico, pois aumenta com o aumento da temperatura. Em relação à concentração, o aumento deve-se provavelmente ao aumento de sítios de adsorção livres para se sobreporem na superfície da sílica.

3.2. Análises calorimétricas

Construíram-se as figuras 6, 7, 8 e 9 do somatório do fluxo de calor em função do tempo, a partir dos dados obtidos no calorímetro para as sílicas estudadas.

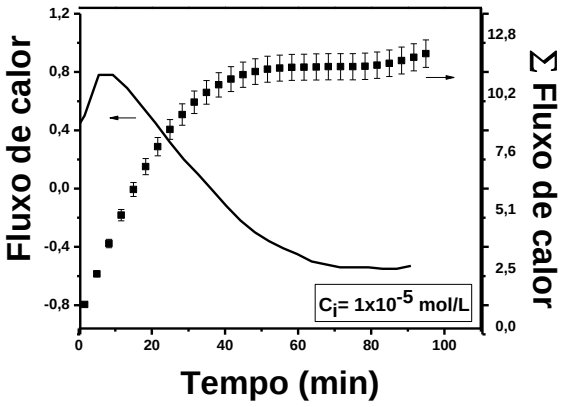


Figura 6: Fluxo de calor e somatório do fluxo de calor em função do tempo para a Sil-et, $1x10^{-5}$ mol/L

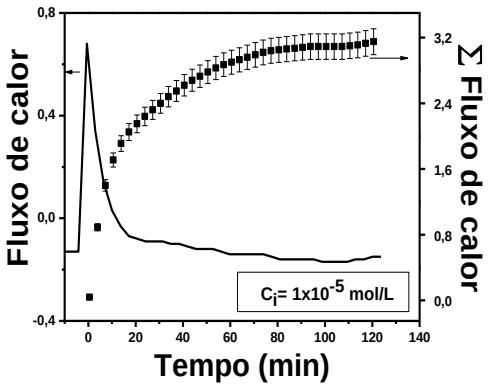


Figura 7: Fluxo de calor e somatório do fluxo de calor em função do tempo para a Sil-NH_2, a 1x10^{-5} mol/L

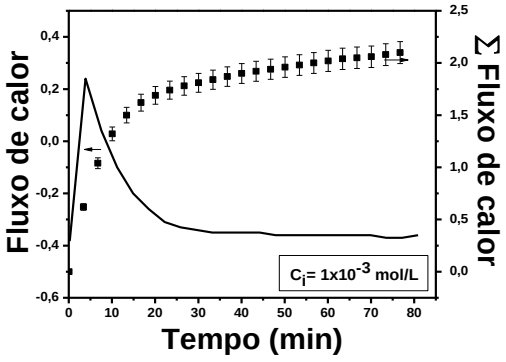


Figura 8: Fluxo de calor e somatório do fluxo de calor em função do tempo para a Sil-et, a 1x10^{-3} mol/L

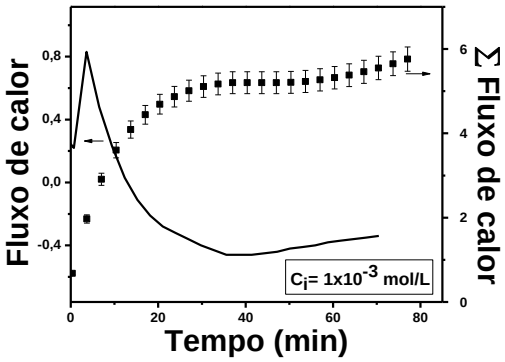


Figura 9: Fluxo de calor e somatório do fluxo de calor em função do tempo para a Sil-NH_2, a 1x10^{-3} mol/L

As figuras 6, 7, 8 e 9 mostram que para a Sil-et a concentração de 1x10^{-5} mol/L apresenta maior amplitude exotérmica do sinal calorimétrico (variando de -0,6 a 1,0 mW) do que para a concentração de 1x10^{-3} mol/L (variando de -0,5 a 0,4 mW), com energias (E) de, respectivamente, -82,5586 J/g e -12,4606 J/g. Já para a Sil-NH_2 a amplitude exotérmica do sinal calorimétrico é quase o mesmo para as duas concentrações, variando de -0,4 a 0,8 mW para a concentração de 1x10^{-5} mol/l e variando de -0,2 a 0,8 mW para a concentração de 1x10^{-3} mol/L, com energias de respectivamente -14,1292 J/g e -9,5981 J/g.

3.3. Modelagem não-linear de Ordem Variável

O modelo cinético de ordem variável avalia a quantidade adsorvida utilizando uma função exponencial, conforme a equação 2.

(2)

Onde:
Q_t: quantidade adsorvida (mol/g)
Q_t^{eq}: quantidade adsorvida no equilíbrio (mol/g)
k: constante cinética de adsorção
t: tempo
n: constante relacionada à ordem cinética dos processos de interação.

A figuras 10 mostra o modelo de Ordem variável para a Sil-et e Sil-NH_2 a 1x10^{-5} mol/L em diferentes temperaturas.

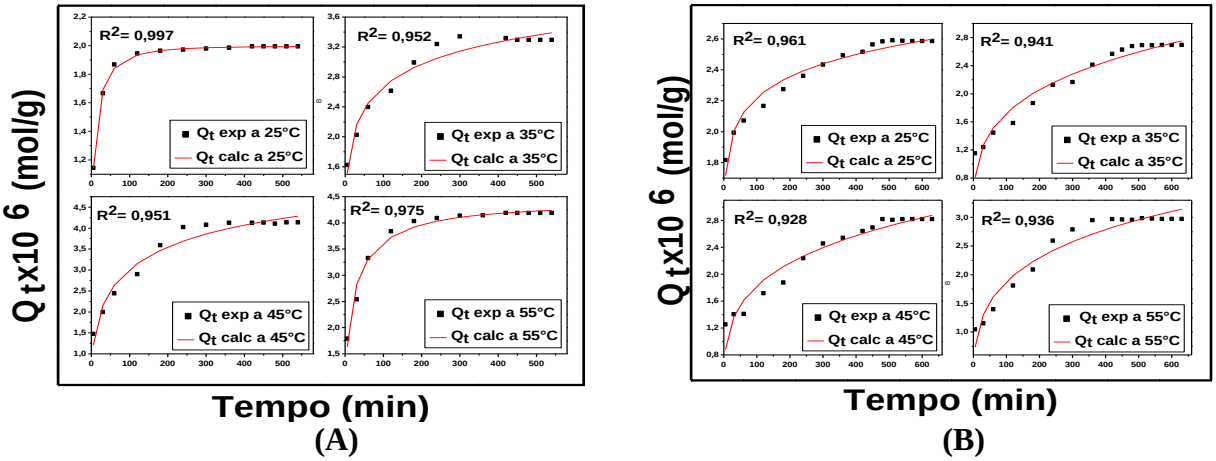


Figura 10: Dados experimentais e calculados para o modelo cinético não-linear de Ordem Variável para (A) Sil-et e (B) Sil-NH_2 a $1x10^{-5}$ mol/L

Conforme a figura apresentada acima, percebeu-se que os dados experimentais se ajustaram bem ao modelo cinético de ordem variável, com valores de Q_t experimentais e calculados muito próximos, como também valores dos coeficientes de correlação próximos a um 1.

Os valores dos parâmetros k e n para o modelo de ordem variável estão expressos na tabela 1.

Tabela 1: Parâmetros cinéticos obtidos pelo modelo de ordem variável não-linear para adsorção do corante Reactive Black 5 em sílicas funcionalizadas.

Sílica	T (°C)	k	n
Sil-et	25	0,138	0,446
	35	0,007	0,263
	45	0,006	0,389
	55	0,038	0,448
Sil-NH_2	25	$1,074x10^{-13}$	0,090
	35	$1,716x10^{-11}$	0.254
	45	$9,019x10^{-12}$	0,246
	55	$2,562x10^{-4}$	0,342

Como mostram os dados da tabela 1, os valores de n para ambas as sílicas em diferentes temperaturas são menores que 1, sugerindo que o processo de adsorção ocorre em maior extensão por processos de difusão do adsorvato.

Quando avaliou-se os valores k (constante de velocidade de adsorção), percebeu-se que o aumento da temperatura não está diretamente associado ao aumento nas velocidades de sorção do corante Reactive Black 5.

3.4. Influência da água do mar na adsorção da Sil-NH_2

A figura 11 mostra a isoterma de adsorção da Sil-NH_2 na presença da água do mar.

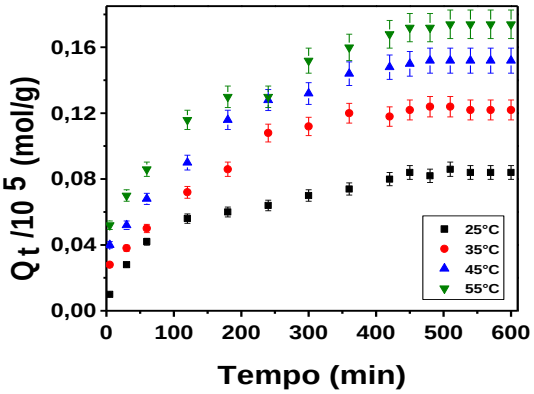


Figura 11: Quantidade adsorvida em função do tempo de contato para a Sil-NH_2 em água do mar, a $1x10^{-5}$ mol/L em diferentes temperaturas.

Conforme mostra a figura 11, o processo de adsorção na presença da água do mar também aumenta com o aumento da temperatura, porém a quantidade máxima adsorvida diminui quando comparada com a adsorção na ausência da água do mar (de $0,32x10^5$ para $0,16x10^5$ mol/g), tal fato pode ser atribuído pela presença de íons como sulfato, magnésio e cálcio na água do mar os quais tornam-se possíveis sítios de adsorção com a Sil-NH_2.

4. CONCLUSÃO

A adsorção da Sil-et e da Sil-NH_2 com o corante Reativo Preto 5 apresentou resultados satisfatórios, onde o aumento da temperatura, da concentração e do tempo de contato tiveram extrema influência na adsorção, apresentando maior remoção para a Sil-et na concentração de $1x10^{-3}$ mol/L a 55°C.

A calorimetria isotérmica contínua mostra que a Sil-et apresenta maior amplitude exotérmica do sinal calorimétrico para a concentração de $1x10^{-5}$ mol/L, variando de -0,6 a 1,0, com uma energia de -82,5586 J/g. Já para a Sil-NH_2 a amplitude exotérmica do sinal calorimétrico quase não sofre alteração para as duas concentrações, onde para a concentração de $1x10^{-5}$ mol/L a variação (-0,4 a 0,8) foi quase a mesma que para a concentração de $1x10^{-3}$ mol/L (-0,2 a 0,8), com energias de respectivamente -14,1292 J/g e -9,5981 J/g.

O dados experimentais se ajustaram bem ao modelo cinético de Ordem variável, com valores de Q_t experimentais próximos aos valores calculados e valores de coeficiente de correlação próximos a 1. Os valores de n sugeriram que o processo de adsorção ocorreu em maior extensão por processos de difusão do adsorvato, já os valores de k não apresentaram ligação direta com a temperatura.

A quantidade adsorvida na presença da água do apresentou-se menor do que na ausência da mesma, evidenciando que a mesma diminui o processo adsortivo.

5. REFERÊNCIAS

AIROLDI, C. *A relevante potencialidade dos centros básicos nitrogenados*. Química Nova, São Paulo, v. 31, p.144-153, **2008.**

ÁVILA, T.C.; SEGATELLI, M. G.; BEIJO, L.A. *Emprego de sílica gel organicamente modificada e impressa ionicamente para pré- concentração seletiva on-line de íons cobre*. Química Nova, São Paulo, v. 33, p.301-308, **2010.**

FARIAS , B. S.; DIAS , J. S.; RODRIGUES, D. A. S.; MOURA, J. M.; DOTTO, G. L.; PINTO, L. A. A. *Aplicação de filmes de quitosana na adsorção do corante têxtil reativo preto 5*. Blucher Chemical Engineering Proceedings, v.1, n.1, **2014**.

ROYER, B. *Uso de silicatos modificados na remoção de corantes de efluentes aquosos.* Tese de Doutorado- Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, **2012.**

ESTUDO COMPARATIVO ENTRE MEMBRANAS INORGÂNICAS (Y E ZSM-5) EM UM SISTEMA CONTÍNUO DE SEPARAÇÃO VIA EMULSÃO ÓLEO/ÁGUA

J. R. Araújo[1]; A. S. Barbosa[1]; A. S. Barbosa[1]; F. M. N. Silva[1]; A. C. B. Júnior[1]; M. G. F. Rodrigues[1]

1-Departamento de Engenharia Química – Universidade Federal de Campina Grande
Av. Aprígio Veloso, 882 – CEP: 58429-970 – Campina Grande- PB – Brasil
Telefone: (83) 2101-1488 – Fax: 2101-1488 – E-mail: jonaseq2011@gmail.com

RESUMO: O objetivo deste trabalho consiste em preparar, caracterizar e avaliar membranas inorgânicas do tipo Y/γ-alumina e ZSM-5/γ-alumina em sistema de separação emulsão óleo/água. As membranas inorgânicas Y/γ-alumina e ZSM-5/γ-alumina foram preparadas pelo método por mistura mecânica. As membranas inorgânicas foram caracterizadas por Difração de Raios X (DRX) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Foi utilizado um ensaio de banho finito para a separação via emulsão óleo/água. Por meio dos resultados de DRX e MEV foi possível verificar que os métodos de síntese das duas membranas se mostraram eficazes. Observou-se que ambas as membranas se mostraram eficazes na retirada de moléculas de óleo presentes na água, com os dois tipos de membranas apresentando potenciais de remoção aproximadamente iguais tanto no sistema com agitação como no sistema sem agitação.
PALAVRAS-CHAVE: membranas inorgânicas; Y/γ-alumina; ZSM-5/γ-alumina; emulsão óleo/água.

ABSTRACT: The objective of this work is to prepare, characterize and evaluate inorganic membranes of the type Y/γ-alumina and ZSM-5/γ-alumina separation system oil / water emulsion. Zeolite membranes Y/γ-alumina and ZSM-5/γ-alumina were prepared by mechanical mixing method. Zeolite membranes were characterized by X-Ray Diffraction (XRD) and Scanning Electron Microscopy (SEM). A finite bath assay to separation via oil / water emulsion was used. By the results of XRD and SEM it found that the methods of synthesis of the two membranes have proven effective. It was observed that both membranes have proven effective in the removal of oil present in the water molecules with the two types of membrane removal presenting potential approximately equal to the system with stirring so as in the system without agitation.
KEYWORDS: inorganic membranes; Y/γ-alumina; ZSM-5/γ-alumina; emulsion oil/water

1. INTRODUÇÃO

A preservação das reservas mundiais de água é uma preocupação gerada pelas previsões de mudanças climáticas drásticas para um futuro próximo. A população mundial já enfrenta escassez de água e muitas pessoas morrem a cada ano por ingerirem água contaminada. Os limites para descarte de vários poluentes denominados prioritários já estão estabelecidos pelos órgãos fiscalizadores e reguladores. No Brasil, apesar da fiscalização ter sido intensificada, ao longo dos anos, o número de áreas contaminadas tem aumentado segundo os relatórios anuais de qualidade da água do Estado de São Paulo (CETESB, 2008).

Na indústria petrolífera a emulsão óleo/água está presente desde a perfuração do

poço (fluido de perfuração) até a distribuição de seus derivados, podendo ser tanto um problema quanto uma solução. Toda esta vasta ocorrência deve-se à natureza oleosa do petróleo e também à sua composição (estimada em mais de 500 compostos). Alguns compostos podem formar filmes na interface óleo-água estabilizando as emulsões. Por consequência da existência de vários tipos de petróleo, a tendência de formar emulsões varia a cada tipo (Schramm, 1992). Isto dificulta em muito o trabalho de projetistas e engenheiros, pois a predição de seu comportamento nem sempre é acertada.

A presença de compostos orgânicos como contaminantes no meio ambiente é de grande preocupação (Yuri *et al*., 2010). A água contaminada com o óleo é prejudicial à vida aquática, e por esse motivo, remover o óleo da água apresenta um aspecto importante no controle da poluição em diversos campos da indústria (Reed *et al*., 1999).

Os materiais absorventes existentes utilizadas para atingir este objetivo incluem dispersantes químicos, membranas, materiais absorventes de espuma, fabricados a partir de polímeros, materiais altamente porosos, etc. Embora amplamente aplicada em aplicações práticas, estes materiais ainda tem limitações (Chen *et al.*, 2013).

A tecnologia de membrana é utilizada em processos industriais, em tratamento de efluentes industriais, e é utilizado atualmente para campo de petróleo em tratamento de água produzida (Ebrahimi *et al.*, 2010).

As membranas inorgânicas pertencem ao grupo de materiais inorgânicos microporosas, que constituem uma tecnologia promissora. Apresentam vantagens em relação às membranas poliméricas, principalmente no que se refere à inércia química, estabilidade biológica e resistência a altas temperaturas e pressões, e com relação aos métodos tradicionais de separação (destilação, centrifugação, etc.), tais como: baixo consumo de energia, vida útil longa, ocupação de pouco espaço físico e facilidade de limpeza (Caro *et al*., 2000).

Com a combinação das propriedades de adsorção e de peneiramento molecular, as membranas inorgânicas são úteis para a separação contínua de misturas contendo moléculas não adsorventes, ou diferentes compostos orgânicos, ou misturas de gases/vapores permanentes ou água/produtos orgânicos (Cejka *et al*., 2007).

Com isto, este trabalho teve como objetivo preparar e avaliar a capacidade de remoção de emulsão óleo/água das membranas inorgânicas do tipo Y/γ-alumina e ZSM-5/γ-alumina visando à redução de impactos ambientais.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Experimental

2.1.1. Síntese da zeólita Y: A síntese da zeólita Y foi realizada utilizando o método descrito por Ginter *et al*. (1992). A zeólita Y foi sintetizada por meio do uso dos seguintes reagentes: hidróxido de sódio (NaOH, Vetec) , aluminato de sódio ($NaAlO_2$, Aldrich), silicato de sódio (Na_2SiO_3, Vetec) e água deionizada. Foram preparados dois géis denominados de gel de semente (gel A) e gel de síntese (gel B). Para a produção do gel A, foram misturados 19,95g de água deionizada + 4,07g de hidróxido de sódio + 2,09g de aluminato de sódio. Em seguida, essa mistura foi agitada em um Becker até total dissolução, denominando de solução (1). Na sequência, foram adicionados 8,548g de silicato de sódio + 14,256g de água deionizada na solução (1), que foi deixada sob agitação por um período de 24h em temperatura ambiente. Após o período de 24h, foi preparado outro gel através dos seguintes passos: Foi misturado em um becker e agitado até atingir a total dissolução 32,851g de água deionizada + 0,039g de hidróxido de sódio + 3,279g de aluminato de

sódio, sendo essa mistura denominada de solução (2). Em seguida, foram adicionados 22,24g de água deionizada + 13,39g de silicato a amostra obtida foi lavada com água destilada até atingir um pH igual a 9 e levada à estufa para secagem, obtendo-se NaY.

2.1.2. Síntese da zeólita ZSM-5: A metodologia adotada para a síntese da zeólita ZSM-5 está baseada na patente registrada por Lau (1987). Inicialmente preparou-se uma solução contendo 10g de H_2O e 2,064g de NaOH (VETEC), adicinou-se a essa solução 0,455g de aluminato de sódio (SIGMA-ALDRICH). Em seguida foi adicionado 54,8g de H_2O e 0,24 g de Brometo de tetra propil amônio TPABr (SIGMA-ALDRICH). Empregou-se também 13,8g de álcool etílico (DINÂMICA) como co-direcionador de estrutura. Após a completa homogeneização do sistema, adicionou-se 9,0 g de sílica aerosil 380 SiO_2 (DEGUSA) e a mistura reacional formada foi mantida sob agitação por 30 minutos. O pH foi ajustado para 11, adicionando algumas gotas de H_2SO_4. Após a preparação, mistura reacional foi colocada em autoclave de aço inoxidável com cadinho de teflon (80 mL de capacidade), a quantidade de gel utilizada correspondeu a 70% da capacidade do recipiente. Foi então empregada uma temperatura de 150º C por um período de 72 horas.

2.1.3. Síntese da γ-alumina: A síntese da zeólita Y foi realizada utilizando o método descrito por Santos (2014).

2.1.4. Síntese da membrana inorgânica (Y/γ-alumina): Para a produção dessa membrana inorgânica, foi realizada uma mistura física dos dois sólidos: zeólita Y e do suporte γ-alumina. Após a mistura física, é realizada uma prensagem mecânica com 4 toneladas durante 1 minuto e em seguida a membrana inorgânica é levado à mufla a 700°C com taxa de aquecimento de 5°C/min durante 1h.

2.1.5. Síntese da membrana inorgânica (ZSM-5/γ-alumina): Foi realizada uma mistura mecânica (manualmente) dos dois sólidos: zeólita ZSM-5 e o suporte cerâmico gama-alumina. Após a mistura mecânica foi realizada uma prensagem mecânica com 4 toneladas por 2 minutos e em seguida a membrana foi levada à mufla a 700ºC com taxa de aquecimento de 5°C/min durante 1 hora.

2.2 Caracterização

2.2.1. Difração de Raios X (DRX): Os difratogramas foram obtidos utilizando o método de pó, empregando-se em difratômetro Shimadzu XRD-6000 com radiação CuKα, tensão de 40 kV, corrente de 30 mA, passo de 0,02º, tempo por passo de 1,0s e velocidade de varredura de 2º/min, no intervalo de 2θ entre 3º e 70º.

2.2.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV): As micrografias das amostras foram obtidas através de um microscópio eletrônico de varredura da marca Shimadzu, modelo SSx 550.

2.3. Avaliação do desempenho das membranas inorgânicas

2.3.1. Preparação da emulsão óleo/água: A emulsão foi preparada utilizando-se água destilada e óleo lubrificante automotivo LUBRAX SL SAE 20W/50 – API SL. Foi produzida emulsão óleo/água com concentração de 500 $mg.L^{-1}$. Através de cálculos, foi obtida a quantidade de óleo para ser adicionada a água referente à concentração desejada. Foi adicionada a emulsão cloreto de

sódio para simular a salinidade da água do mar. A emulsão foi preparada sob agitação intensa de 17000 rpm, rotação suficiente para a formação da emulsão, durante 20 minutos.

2.3.2 Desempenho das membranas cerâmicas: Os ensaios de banho finito foram preparados de acordo com a matriz de planejamento. Adicionou-se 0,5 g das membranas inorgânicas: Y/γ-alumina e ZSM-5/γ-alumina a 50 ml das emulsões com concentração de 500 mg/L. O conjunto (emulsão óleo/água + membrana inorgânica) permaneceu em contato sem e com agitação durante 6 horas, de forma a garantir o equilíbrio do sistema. Não ocorre a formação de duas fases sem agitação porque conforme descrito anteriormente às emulsões foram preparadas sob agitação intensa (17000 rpm). A concentração de óleo presente na fase aquosa do conjunto (emulsões óleo/água + água) após o tempo determinado (6 horas) foi determinada através de análises de absorbância utilizando o Espectrofotômetro de UV – Visível. Inicialmente foi preparada uma curva de calibração. A curva foi feita variando as concentrações de 0 a 100 ppm e o solvente utilizado foi o clorofórmio.

Para determinar a quantidade de óleo presente na água a técnica consistiu em coletar 5 ml da amostra a ser analisada e adicionar 5 ml de clorofórmio. Agitou-se por 5 minutos e após a separação da fase, foi feita a coleta da fase solvente (clorofórmio + óleo). Foi realizada a leitura da absorbância, em 262 nm no espectrofotômetro. A absorbância neste comprimento de onda é usualmente usada para estimar a concentração de óleo em amostras de água (17 e 18) e de águas produzidas. E através da curva de calibração foi possível determinar a concentração de óleo na amostra..

A percentagem de remoção total de óleo (%Rem) e a Capacidade de Remoção de óleo em equilíbrio (qeq) foram obtidas através das Equações (1) e (2), respectivamente:

$$\%\,\mathrm{Re}\,m = \left(\frac{C_0 - C}{C_0}\right) x100\% \quad (1)$$

Em que, % Rem é a percentagem total de remoção de óleo; C0 é a Concentração da solução inicial (emulsão óleo/água) concentração, em mg/L; C é a Concentração da solução final (emulsão óleo/água), em mg/L.

$$q_{eq} = \frac{V}{m}\left(C_0 - C_{eq}\right) \quad (2)$$

Em que, q_{eq} é a capacidade de remoção de óleo no equilíbrio, em mg de óleo/g de adsorvente; C0 é a Concentração da solução inicial (emulsão óleo/água) concentração, em mg/L; C_{eq} é a Concentração da solução final (emulsão óleo/água), em mg/L; V é o volume do adsorbato, em L; m é a massa do adsorvente, em g.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Difração de Raios X (DRX)

Os padrões do difratograma de raios X na varredura de 2θ de 3º a 70º da zeólita Y são apresentados na Figura 1.

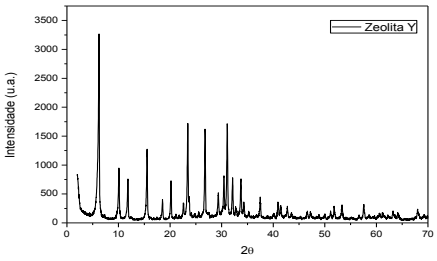


Figura 1. Difratograma de raios X da zeólita Y sintetizada.

A partir do difratograma verificou-se que o material obtido possui picos característicos

da zeólita Y, com picos correspondentes aos valores de 2θ em 6,2º; 10,3º; 12,5º; 15,8º; 17,6º; 20,0º; 21,7º; 26,0º; 27,9º; 31,0º e 34,0º, que de acordo com o padrão IZA (International Zeolite Association) e com a ficha JCPDS 43-0168, são picos típicos da zeólita Y sódica (NaY).

Na Figura 2 está mostrado o difratograma de raios X após a decomposição térmica a uma temperatura de 1000ºC do sulfato de alumínio por um tempo de 2h, conforme descrito na parte experimental.

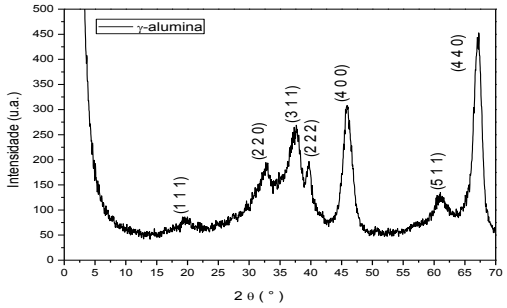


Figura 2. Difratograma de raios X do suporte cerâmico (γ-alumina) sintetizado.

É possível observar picos bem resolvidos na amostra nos intervalos de 2θ= 19°, 2θ= 32-45° e 2θ= 60-67° sendo os mesmos característicos da formação da γ-alumina (ficha padrão JCPDS Card No. 10 - 0425).

O DRX na varredura de 2θ de 3º a 70º para a membrana inorgânica (Y/γ-alumina) é mostrado na Figura 3.

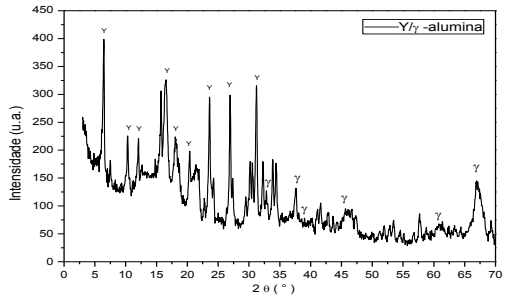


Figura 3. Difratograma da membrana inorgânica (Y/γ-alumina) sintetizada.

Na Figura 3, observou-se a presença dos picos característicos da zeólita Y e da γ-alumina no DRX da membrana inorgânica indicando a formação da membrana inorgânica Y/γ-alumina.

Na Figura 4 a existência do duplete e triplete evidenciam a formação da zeólita ZSM-5 conforme visto por Ramya *et al.*, (2012).

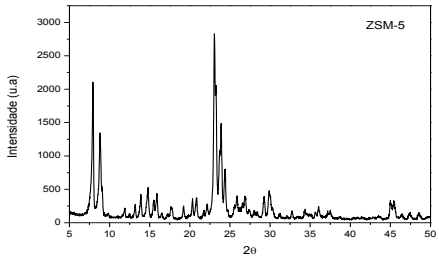


Figura 4. Difratograma da zeólita ZSM-5

Na Figura 5 pôde-se identificar os picos relacionados à fase zeolítica ZSM-5 e à fase correspondente da gama-alumina, mantendo-se os picos característicos após o processo de sinterização.

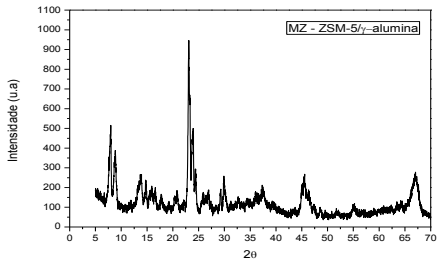


Figura 5. Difratograma da membrana inorgânica (ZSM-5/γ-alumina) sintetizada

3.2. Micrografia Eletrônica de Varredura (MEV)

A imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV), da zeólita Y, com magnitude de 5000 vezes, é mostrada na Figura 6.

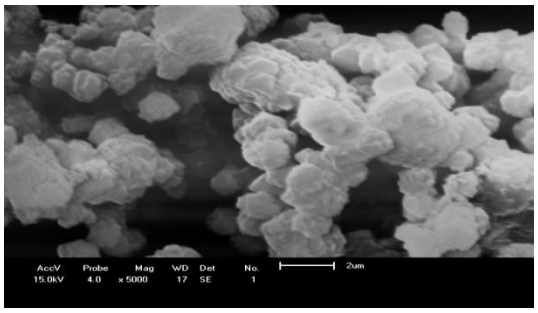


Figura 6. Micrografia da zeólita Y sintetizada.

A micrografia mostrou que a amostra sintetizada (Zeólita Y) possui uma morfologia homogênea, onde as partículas estão aglomeradas, apresentando um tamanho uniforme, como é relatado em Zhang *et al*. (2008).

As imagens do suporte cerâmico γ-alumina e da membrana inorgânica (Y/γ-alumina) obtidas por MEV ampliadas 5000 vezes estão apresentadas nas Figuras 7 e 8, respectivamente.

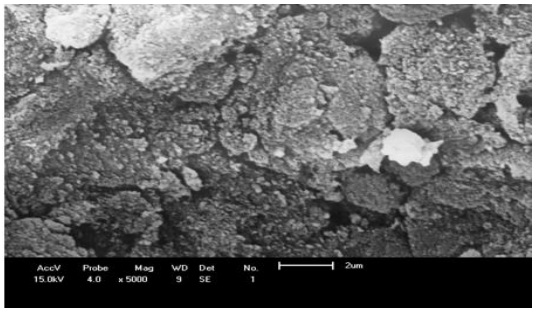


Figura 7. Micrografia do suporte cerâmico (γ-alumina).

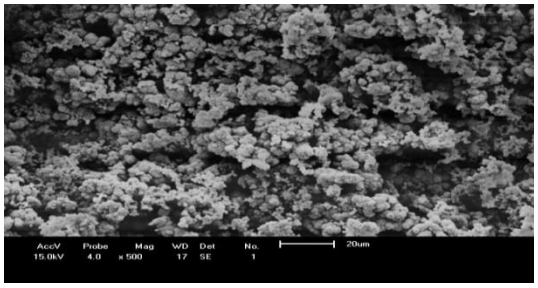


Figura 8. Micrografia da membrana inorgânica (Y/γ-alumina).

A micrografia referente ao suporte cerâmico (γ-alumina) mostra uma estrutura formada por aglomerados de partículas, sendo possível observar uma estrutura homogênea e com presença de poros, como é relatado em Santos (2014).

Por meio do MEV da Figura 8, é possível observar a presença de aglomerados de partículas de forma heterogênea, com presença de partículas em formato cúbico, mostrando a presença da zeólita Y, confirmando a formação da membrana inorgânica em questão, como é relatado em Araújo *et al*. (2014).

Na Figura 9 verifica-se um aglomerado de partículas, cujo crescimento e distribuição são uniformes e formatos aproximadamente esféricos.

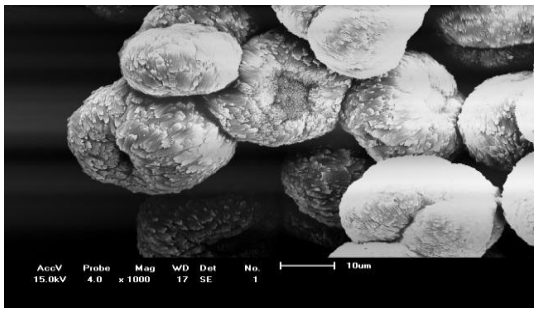


Figura 9. Micrografia da zeólita ZSM-5.

Na Figura 10, observou-se uma superfície heterogênea, com ausência de trincas ou defeitos superficiais para a membrana inorgânica ZSM-5/γ-alumina.

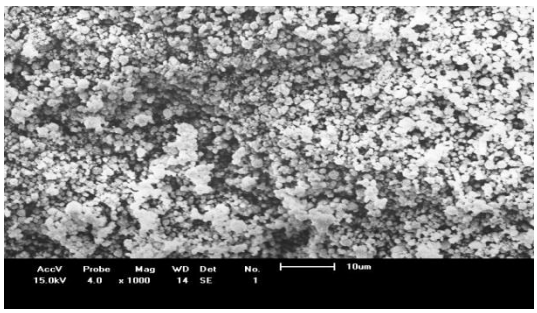


Figura 10. Micrografia referente à membrana inorgânica ZSM-5/γ-alumina

3.3. Desempenho das membranas inorgânicas

Para determinarmos o percentual de remoção das membranas inorgânicas Y/γ-alumina e ZSM-5/γ-alumina (com e sem agitação), consideramos:

$C_{0(Y)} = C_{0(ZSM-5)} = 500$ mg/L; $Agitação_{(Y)} = Agitação_{(ZSM-5)} = 200$ rpm; $C_{CA(Y)} = 7{,}53$ mg/L; $C_{SA(Y)} = 9{,}49$ mg/L; $C_{CA(ZSM-5)} = 7{,}4$ mg/L; $C_{SA(ZSM-5)} = 16{,}55$ mg/L.

Baseado em estudos anteriores realizados (Junior *et al.*, 2014) para a membrana zeolítica ZSM-5/γ-alumina, e evidenciando que o ponto ótimo de remoção foi para a agitação de 200 rpm e concentração de 500 mg/L, foi proposta a comparação com a membrana zeolítica Y/γ-alumina. Diante dos resultados relatados em Junior *et al.* (2014), foi realizado o processo de separação via emulsão óleo/água para a membrana Y/γ-alumina nestas condições ótimas.

Por meio da Equação 1, temos que o percentual de remoção dos dois tipos de membranas inorgânicas é mostrado na Tabela 1:

Tabela 1. Resultados para remoção das membranas inorgânicas (Y e ZSM-5)

Tipo	Com agitação (%)	Sem agitação (%)
Y/γ-alumina	98,49	98,10
ZSM-5/γ-alumina	98,52	96,69

Por meio da Equação 2, as capacidades de remoção do óleo no equilíbrio dos dois tipos de membranas inorgânicas é mostrado na Tabela 2:

Tabela 2. Resultados da capacidade de remoção das membranas inorgânicas (Y e ZSM-5)

Tipo	Com agitação	Sem agitação
Y/γ-alumina	0,049247	0,049051
ZSM-5/γ-alumina	0,04926	0,048345

A interpretação dos resultados apresentados nas Tabelas 1 e 2 conduzem aos seguintes resultados:

- O melhor resultado de remoção total de óleo, bem como o melhor resultado para a capacidade de remoção no ensaio com agitação foi o referente à membrana inorgânica ZSM-5/γ-alumina (98,52% e 0,04926, respectivamente);
- O melhor resultado de remoção total de óleo, bem como o melhor resultado para a capacidade de remoção no ensaio sem agitação foi o referente à membrana inorgânica Y/γ-alumina (98,10% e 0,049051, respectivamente)

Estes resultados estão condizentes com a literatura (Barbosa, 2014), uma vez que foram utilizados como adsorventes a zeólita MCM-22 e a membrana inorgânica MCM-22/α-alumina no processo de remoção de óleo de água contaminada nas mesmas condições utilizadas neste trabalho.

4. CONCLUSÕES

Baseado nos resultados de DRX e MEV, é possível verificar que os métodos utilizados para preparar os materiais adsorventes foram eficazes.

As membranas inorgânicas apresentaram boas performances em relação ao tratamento de água contaminada com óleo, não

apresentando maiores diferenças no tocante à capacidade adsortiva.

5. REFERÊNCIAS

ARAÚJO, J. R.; BARBOSA, A. S.; RODRIGUES, M. G. F. in *Anais do 10º Encontro Norte/Nordeste de Catálise*, 2014, Recife.

BARBOSA, A. S.; BARBOSA, A. S.; RODRIGUES, M. G. F. In: *10º Encontro Brasileiro sobre Adsorção*, 2014, Guarujá.

CARO, J.; NOACK, M.; KOLSCH, P.; SCHAFER, R.; *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 38, p. 3-24, 2000.

CEJKA, J.; BEKKUM, H. V.; CORMA. A.; SCHUTH, F.; *Introduction to Zeolite Science and Practice – 3ª Edição Revisada*, Editora Elsevier B.V., 2007.

CETESB – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (CETESB**),** *Relatório de qualidade de águas interiores no estado de São Paulo*, 2008, São Paulo.

CHEN, M.; JIANG, W.; WANG, F.; SHEN, P.; MA, P.; GU, J.; MAO, J.; LI, F. *Applied Surface Science*, v.286, P. 249– 256, 2013.

EBRAHIMI, M.; WILLERSHAUSEN, D.; ASHAGHI, K. S.; ENGEL, L.; PLACIDO, L.; MUND, P.; BOLDUAN, P.; CZERMAK, P. *Desalination*, v.250, p.991–996, 2010.

GINTER, D. M., BELL, A. T., RADKE, C. J., *Molecular Sieves*, New York, v. 1, p. 6, 1992.

JUNIOR, A. C. B; SILVA, F. M. N.; RODRIGUES, M. G. F. in *Anais do 10º Encontro Norte/Nordeste de Catálise*, 2014, Recife.

LAU, L. Y.; BR PI 8506248, 1987.

PAL, R.; YAN, Y.; MASLIYAH, J. *Rheology of emulsions. In: SCHRAMM, L. L. Emulsions: Fundamentals and applications in the petroleum industry*. Washington: ACS, p. 79-129, 1992.

REED, M., JOHANSEN, O., BRANDVIK, P. J., LEWIS, A., FLOCCO, R., MACKAY, D. P., RENTKI, R, *Spile Science & Technology Bulletin*, v.5, n 1, 1999.

SANTOS, E. R. F.; *Síntese das membranas inorgânicas (ZSM-5/γ-alumina, MCM-41/γ-alumina e compósito MFI-MCM-41/γ-alumina) destinadas à separação emulsão óleo/água.* Dissertação de Mestrado, Campina Grande, Brasil, 2014.

YURI, P., GODWIN, A., AYOKO, R. L. F, *Journal of Colloid and Interface Science*, IN PRESS, 2010.

ZHANG, Y.; LIU, Y.; LI, Y.*; Applied Catalysis A: General* 345, p. 73-79, 2008.

6. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao PRH-25/ANP/Petrobras e a CAPES pelas bolsas concedidas e o apoio financeiro da PETROBRAS.

USO FIBRA DE CARBONO ATIVADO MICROPOROSA NA REMOÇÃO DE BASES NITROGENADAS E FOSFORADAS DA ÁGUA.

J. S. Marcuzzo[12] ; J. T. Matsushima[1], H.H. Bernardi[23], M. A. Amaral jr[3]; M. R. Baldan[1]

1- LABEMAC(Laboratório de Materiais Carbonosos) - INPE (Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais) Avenida dos Astronautas 1758 - Jd da Granja - CEP 12227-010 - São José dos Campos - SP
Telefone: (12) 3208-6000 – Email: jossano@gmail.com
2- FATEC (Faculdade de Tecnologia do Estado de São Paulo) Av. Cesare Mansueto Giulio Lattes, 1350 Eugênio de Melo - CEP 12247-014 - São José dos Campos - SP - Telefone (12) 3905-2423
3- CNPEM/LNNano - Caixa Postal 6192 - CEP 13083-970, Campinas - SP - Telefone (19) 3517-5088

RESUMO: Fibras de carbono ativado (FCA) são conhecidas pelo seu alto desempenho na adsorção em fase liquida e gasosa. Contendo elevada área de superfície (> 1000 m^2), alta fração de microporos e capacidade de ser transformada em qualquer artefato têxtil, faz das FCA um material muito interessante tecnologicamente. Neste trabalho FCA, de origem nacional produzidos por projeto PIPE FAPESP, foram usados para ensaios de remoção de nitrito, nitrato, amônia e fosfato em meio aquoso. Foram realizados ensaios em solução sintética removendo os compostos separadamente. Utilizando um aquário de 200L, com vida aquática, foi aplicada a fibra de carbono ativada como controle a eutrofização. Os resultados mostram que é possível a remoção de nitrito, nitrato, amônia e fosfato em meio aquoso objetivando o controle da Eutrofização.

PALAVRAS-CHAVE: Fibra de carbono ativada; efluente; adsorção; nitrito; nitrato; amônia; fosfato.

ABSTRACT: Activated carbon fibers (ACFs) are known as excellent adsorbent materials due to their fast adsorption rate and easy handling characteristic. Containing high surface area (> 1000 m^2), high fraction of micropores and ability to be transformed into any textile artifact, these characteristics make the ACF a very interesting materials for technological application. In this work ACF from Brazilian development studies supported by FAPESP, was used to adsorption of nitrite, nitrate, ammonium and phosphate from aqueous solution. Was preformed essay in synthetic solution to study the adsorption for each compound. After that a 200L fish bow was used for real application to removal these compounds. The results shows that is possible remove nitrite, nitrate, ammonium and phosphate from water and used it to eutrofization control.

KEYWORDS: Activated carbon fiber; waste water; nitrite; nitrate; ammonium; phosphate.

1. INTRODUÇÃO.

Pode-se considerar o carvão ativado (AC) como o material adsorvente mais utilizado. ACs são utilizados para a purificação de água, tratamento de efluentes e muitos outros processos onde a remoção de componentes moleculares é desejada (Marsh, 2006). Carvões ativados tem importante papel como material de eletrodo para baterias e supercapacitores (Inagaki, 2014). Fibras de carbono ativado (ACF) possuem características especiais quando comparado aos carvões em pó ou granular. Ele pode ser transformado em qualquer artefato têxtil como tecidos e feltros, dispensando assim estruturas secundárias de sustentação. Alem disto, possui uma definida estrutura de microporos distribuída na superfície, o que garante alta capacidade e cinética de adsorção, em especial

para componentes moleculares de pequena dimensão (Solano, 2008; Yoon, 2000). A pesar de todas as vantagens a fibra de carbono ativada é relativamente cara pois normalmente é utilizada matéria prima precursora, de fibra de carbono estrutural, em sua fabricação. As FCA utilizadas neste trabalho são provenientes do projeto FAPESP PIPE 12/51087-6, que propões a produção de feltros de fibras de carbono ativada a partir de fibras PAN de origem têxtil e nacional (Marcuzzo, 2014).

O processo de eutrofização pode ser considerado um processo de morte de um corpo d'água. A eutrofização é um processo natural, porém a inserção de bases nitrogenadas e fosforadas, em um corpo d'água, traduzem uma maior oferta de alimento as plantas aquáticas e algas. Este fato promove o crescimento descontrolado de plantas que comprometem a iluminação e a oferta de oxigênio dissolvido. Consequentemente, o crescimento das plantas pode acelerar para décadas um processo que levaria séculos. A grande dificuldade no controle da eutrofização esta na remoção das bases nitrogenadas e fosforadas. Por serem contaminantes moleculares iônicos e de pequena dimensão sua remoção depende de processos avançados de filtragem, tais como osmose reversa e ultrafiltração (Esteves, 1998; Figueiredo, 2007).

A proposta deste trabalho é o uso de fibras de carbono ativada, de fabricação nacional e de baixo custo para a remoção de bases nitrogenadas e fosforadas de um corpo d'água

2. EXPERIMENTAL

2.1 Fibras de carbono ativadas

As fibras de carbono ativada, utilizadas neste trabalho, são 100% nacionais, sendo seu processo de obtenção descrito por Marcuzzo *et all* (2014). O projeto foi apoiado pela FAPESP PIPE 12/51087-6.

A ativação baseia-se na oxidação térmica de fibras de carbono produzidas a partir de fibras de poliacrilonítrila de origem têxtil. O processo inicia-se com a oxidação térmica da fibra PAN, seguido por processo de carbonização a 900°C em atmosfera de argônio, finalizando com a ativação a 1000°C em atmosfera de CO_2.

A característica da textura foi realizada em um adsortometro Micromeritics ASAP 2020 e é apresentado na Tabela 1. O levantamento de isotermas de iodo e azul de metileno mostram elevada capacidade de adsorção destes componentes. O numero de iodo alcançou 1800 mg/g enquanto o para o azul de metileno obteve-se 700mg/g.

Table 1. Surface characteristics of ACFF

Sample	Burn off (w %)	S_{BET} (m^2/g)	$V_{micropore}$ (cm^3/g)	V_{Total} (cm^3/g)
ACFF	35	1260	0,53	0,59

2.2 Remoção de bases nitrogenadas, fosforadas e monitoramento de algas

O experimentos de remoção de bases nitrogenadas e fosforadas foram conduzidos em duas etapas.

Na primeira etapa soluções sintéticas de nitrato, nitrito, amônia e fosfato foram utilizadas na determinação de isotermas em fase líquida. O objetivo foi determinar a capacidade de remoção destes componentes por meio do uso de fibras de carbono ativadas como adsorvente.

As isotermas de adsorção líquida foram levantadas para cada solução separadamente. Através de estudo de dosagem preliminar, foi estipulado o uso de 0,05 g de fibra ativada para 100 ml de solução. As concentrações utilizadas para cada ponto foram 1, 5, 10, 25, 50, 100, 200, 400, 600, 800, 900 e 1000 mg/l para nitrito, nitrato e fosfato. Para amônia utilizou-se 1, 5, 10, 25, 50, 100, 150, 200, 400 e 600 mg/l. A interação da FCA com a solução foi mantida durante 24 h sob agitação em banho isostático a 25°C e o pH fixado em 7. Após ensaio as soluções foram filtradas e suas concentrações determinadas através de espectrofotômetro Hach utilizando-se a metodologia sugerida pelo Hand book de análises da Hach (versão Hach 2000).

Na segunda etapa foi utilizado um aquário de 200L e vida aquática com a intenção de simular um lago. Quantidade de animais, plantas, alimentação, luz foram controladas e o pH fixado em 7 por meio de solução tampão. o aquário

permaneceu em repouso por 60 dias, sendo monitorado diariamente. Após este período o aquário apresentou estabilidade na concentração das bases nitrogenadas e fosforadas presentes na água. A parede do aquário, repleta de algas, foi limpa e todo sistema monitorado por mais 5 dias para garantir que a remoção das algas não iria interferir no equilíbrio das concentrações das bases nitrogenadas e fosforadas. Como apresentado na Figura 1, um anteparo branco foi utilizado para controle visual no crescimento de algas .

Após atingir a saturação dos componentes estudados, como descrito acima, a fibra de carbono ativada (20g) foi adicionada ao aquário, de forma sobrenadante, sem uso de chicana ou artifícios mecânico para a filtragem. Após a colocação da fibra de carbono ativada, durante os 15 dias subseqüentes, o aquário foi monitorado quanto a variação das concentrações das bases nitrogenadas e fosforadas.

Figura 1. Montagem experimental da fibra de carbono apenas imersa e do controle nos ensaio de adsorção.

3. RESULTADOS E DICUSSÕES

3.1 Ensaios em solução sintética

Na Figura 2 são apresentadas as isotermas de adsorção de amônia, nitrito, nitrato e fosfato. Para todos os ensaios a FCA produzida a partir de PAN têxtil promoveu a remoção dos contaminantes de forma expressiva. Para soluções de nitrato, nitrito e fosfato as fibras apresentaram capacidade de remoção acima dos 60 mg/g, já para amônia a amostra de fibra ativada apresentou capacidade de remoção de 10 mg/g.

Comparando os resultados obtidos de adsorção de bases nitrogenadas e fosforada em FCA com a literatura (Rozica, 2000; Ye, 2008; Miao, 2007; Ling, 2011; Jianyong, 2011; Ewa, 2007) observa-se uma grande vantagem das fibras de carbono ativada produzidas em relação aos carvões ativados granulares que em tese são capazes de remover não mais do que 5 mg/g de nitratos ou nitritos. Os mesmos trabalhos citados apresentam dados sobre o uso de aluninosilicatos na remoção de bases nitrogenadas e fosforadas em meio aquoso, o qual pode alcançar 80 mg/g. Entretanto possuem um custo de 10 a 20 vezes maior que carvões ativados.

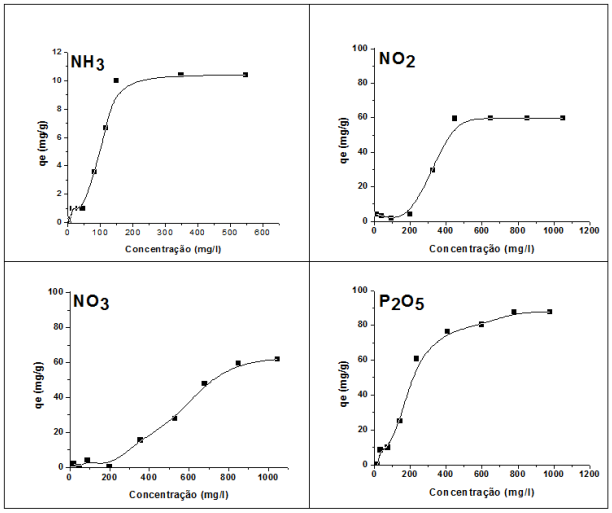


Figura 2. Isotermas de adsorção liquida a 25°C em pH 7, para soluções de nitrato, nitrito, fosfato e amônia.

3.2 Ensaios no aquário

3.2.1.Remoção de bases nitrogenadas e fosforadas. Após a colocação de FCA no aquário, para os subseqüentes 15 dias, foram monitoradas as concentrações de bases nitrogenadas e fosforadas presentes no aquário. A Figura 3 apresenta a variação das concentrações de nitrito, nitrato, amônia e fosfato, medidas em intervalos de 24 h. Verifica-se que para cada gráfico há uma posição 0 (zero) no eixo dos dias, esse ponto indica as primeiras 24 horas após a introdução de feixe de 20 gramas de fibras de carbono ativadas, quebrando-se o estado de equilíbrio em que o sistema se encontrava.

Segundo a resolução do CONAMA (Conselho Nacional de Meio Ambiente) estabelece nos limites para a potabilidade a concentração de 1 mg/l de nitrito, 10 mg/l de nitrato, 0,02 mg/l de amônia e 0,025 mg/l de fosfato, uma breve observação nos dados é possível verificar que a quantidades inicial destes elementos na água do aquário encontra-se distante dos padrões de potabilidade.

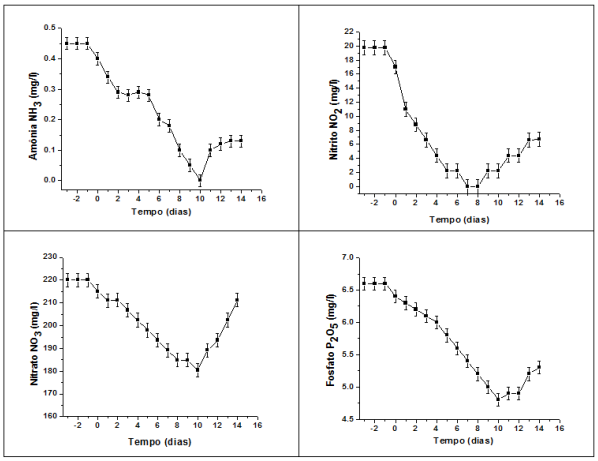


Figura 3. Variação das concentrações de nitrato, nitrito, fosfato e amônia na água do aquário após a introdução de FCA.

As curvas da Figura 3 mostram que há efetiva remoção dos compostos nitrogenados e fosforado como resultado da ação da FCA sobrenadante. Os compostos de amônia e de nitrito foram 100% removidos até o 10° e 8° dia, respectivamente. Os compostos de nitrato e de fosfato apresentaram redução de 20% e 30%, respectivamente, até o 10° dia de ensaio.

Após o 10° dia de análise as concentrações das bases nitrogenadas e fosforadas voltam a aumentar, isso ocorre devido, provavelmente, ao fato da ocorrência de saturação dos sítios adsorvedores da fibra de carbono ativada, contra a contínua produção dos componentes poluentes pela dinâmica biológica natural do aquário.

3.2.2.Monitoramento do crescimento de algas. Na Figura 4 é apresentado o monitoramento do crescimento das algas no aquário. Observa-se claramente que na presença de fibras de carbono, durante os 15 dias de ensaio, há inibição do crescimento de algas ao passo que quando não há presença de fibra ativada a quantidade de algas produzidas é muito maior. Este ensaio permite inferir que a presença de fibras de carbono inibe a proliferação de algas no aquário o mecanismo que justifica este fato é o da remoção dos nutrientes.

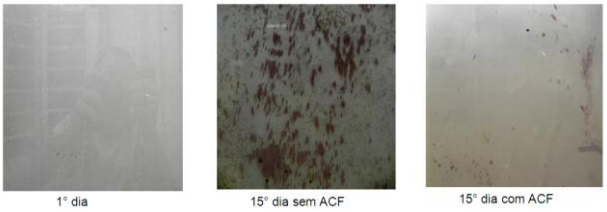


Figura 4. Evolução do crescimento de algas no aquário com e sem ACF

4. CONCLUSÃO

Neste trabalho fibras de carbono ativada microporosas e de produção nacional foram utilizadas na remoção de bases nitrogenadas e fosforadas de meio aquoso sintético e real.

Os resultados obtidos permitem concluir que a fibra de carbono ativada proveniente do projeto FAPESP PIPE 12/51087-6 é capaz de remover Nitrito, nitrato, amônia e sulfato de um ambiente sintético e de um aquário. A literatura mostra que a remoção destes componentes é expressiva quando comparado com carvões ativados granulares ou em pó.

O crescimento de algas no aquário foi afetado pela presença da FCA ao remover os nutrientes. Este fato permite inferir que o uso da fibra de carbono ativada, utilizada neste trabalho, pode ser um mecanismo do controle da eutrofização.

5. AGRADECIMENTO

Os autores agradecem a FAPESP pelo suporte financeiro ao projeto PIPE 12/51087-6

6. REFERÊNCIAS

ESTEVES, F.A. *Fundamentos de limnologia*. Rio de Janeiro: Interciência, 2° Ed, 1998.

EWA OKONIEWSKA; JOANNA LACH; MALGORZATA KACPRZAK; EWA NECZAJ. *Desalination*, v. 206, p. 251–258, 2007.

FIGUEIREDO, M.C.B.; TEIXEIRA, A.S.; ARAUJO, L.F.P.; ROSA, M.F.; PAULINO, W.D.; MOTA,S.; ARAUJO, J.C. *Revista Eng. Sanitária e ambiental*, v. 12, 2007.

IMAGAKI, M.; KANG, F.; TOYODA, M.; KONNO, H. *Advanced Materials Science and Engineering of Carbon*: USA , Tsinghua University Press Limited, 2014.

JIAYONG LIU; LIHUA WAN; LING ZHANG; QI ZHOU. *J. of Colloid and Interface Science*, v. 364, p. 490–496, 2011.

LING ZHANGA; LIHUA WANA; NING CHANGB; JIANYONG LIUA; CHAO DUANA; QI ZHOUA; XIANLING LI; XINZE WANGD. *J. of Hazardous Mat.*, v. 190, p. 848–855, 2011.

MARSH, H.; REINOSO, F.R. *Activited Carbon*, Elsivier, 2006.

MIAO LIA; YUE-JIN WUA; ZENG-LIANG Yua; GUO-PING SHENGB; HAN-QING YUB. *Wat. Res*., v. 41, p. 3152 – 3158, 2007.

MARCUZZO, j.s.; CUÑA, A,; TANCREDI, N.; POLIDORO, H.A.; OTANI, S.; OTANI, C. *Encontro brasileiro de adsorção*, 2014.

ROZICA, M.; SÏ CERJAN-STEFANOVICA; KURAJICA, S.; VANCI, I.V.; HODZI, E.I. *Wat. Res.* v. 34, pp.3675-3681, 2000.

SOLANO, A.L.; AMORÓSs, D.C. in*: Adsorption on activated carbon fiber: Adsorption by carbon*. Elsevier, 2008.

YE SHENGQUANA; GUO SIYUANA; WU HUIA. *Desalination*, v. 222, p. 146–150. 2008.

AVALIAÇÃO DA REMOÇÃO DE UM CORANTE TÊXTIL COMERCIAL (SFGL) POR ADSORÇÃO UTILIZANDO NANOFOLHAS DO GRAFENO XGnP®

K. S. Silva[1]; E. M. P. L. Freire[2]; M. N. Carvalho[2]; D. C. S. Sales[3]; M. G. Ghislandi[4]; M. J. F. Gomes[5].

1- Centro de Ciências Exatas e da Natureza (CCEN) - Universidade Federal de Pernambuco
Av. Prof. Moraes Rego, 1235 - Cidade Universitária, 1235 – CEP: 50670-901 – Recife - PE – Brasil. Telefone: (81) 2126-8247 – E-mail: karo.lyne.silva@outlook.com
2-Departamento de engenharia Química – Universidade Federal de Pernambuco
Av. Prof. Moraes Rego, 1235 - Cidade Universitária – CEP: 50670-901 – Recife - PE – Brasil.
Telefone: (81) 2126-8247 – Email:marildacarv@gmail.com
3- Departamentos de Engenharia Ambiental - Faculdade Asces
Av. Portugal, 584, Bairro Universitário- Caruaru - PE – Brasil
Telefone: (81) 2103- 2000 - E-mail: deivsoncesar@yahoo.com.br
4- Departamento de Eg. De Materiais - Unidade Acadêmica do Cabo de Santo Agostinho (UACSA), Universidade Federal Rural de Pernambuco, BR 101 Sul, Km 97-S/N, Cabo de Santo Agostinho, PE, Brasil. Email: ghislandi@gmail.com
5- Departamento de Química - Universidade Federal Rural de Pernambuco- UFRPE
Rua dom Manoel de Medeiros, s/n , Dois Irmãos – CEP: 52171-900 – Recife, PE, Brasil
Email:maryquimica@yahoo.com.br

RESUMO: A remoção do indosol azul direto SFGL por adsorção pelo grafeno XGnP® foi avaliada a partir de estudos de cinética e equilíbrio. Resultados preliminares apresentaram uma capacidade máxima de adsorção (q_e) de 97,65 mg.g^{-1} e máxima eficiência de remoção nos intervalos estudados. O efeito do pH foi avaliado indicando pH 3,5 como o mais favorável para o processo em razão do caráter aniônico do corante indosol azul direto SFGL. O estudo do equilíbrio indicou comportamento via isoterma de adsorção do tipo II (BET), com recobrimento em multicamadas. Os Parâmetros de equilíbrio fornecidos pelo modelo foram: $k_2 = 512{,}01 \pm 26{,}24$; $n = 9{,}35 \pm 4{,}11$ e $q_m = 20{,}76 \pm 3{,}95$ mg.g^{-1}, na monocamada. O estudo cinético indicou o modelo de pseudo-segunda ordem como o melhor representante dos dados experimentais fornecendo R_2 (0,98); e constante $k_2 = 0{,}0524 \pm 0{,}0157$ g/mg.s. Os resultados aportaram o grafeno como um bom adsorvente.

PALAVRAS-CHAVE: corante têxtil, adsorção, grafeno.

ABSTRACT: Removal of Direct Blue indosol SFGL by adsorption by XGnP® graphene was evaluated from kinetic studies and balance. Preliminary results showed a maximum adsorption capacity (q) of 97.65 mg.g^{-1} and maximum removal efficiency in the studied intervals. The effect of pH was evaluated indicating pH 3.5 as the most favorable for the process due to the anionic character of the dye Direct Blue SFGL indosol. The balance of the study indicated behavior via the type II adsorption isotherm (BET), with coverage a multilayer. The balance parameters provided by the model were: $k_2 = 512{,}01 \pm 26{,}24$; $n = 9{,}35 \pm 4{,}11$ and $q_m = 20{,}76 \pm 3{,}95$ mg.g^{-1} in the monolayer. The kinetic study indicated the pseudo-second-order

model as the best representative of the experimental data providing R2 (0.98); and $k_2 = 0{,}0524 \pm 0{,}0157$ g/mg.s. Results landed graphene as a good adsorbent.

KEYWORDS: textile dye, adsorption, graphene.

1. INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas o aumento populacional e o consequente aumento das atividades industriais resultaram em uma série de problemas ambientais (Tiburtius e Peralta-Zamora, 2004) O setor têxtil é um dos responsáveis por grande parte da poluição ambiental, principalmente por gerarem elevadas quantidades de efluentes líquidos (Kunz e Peralta-Zamora, 2005). Os órgãos ambientais amparados pela legislação vêm exigindo ações cada vez mais restritivas em relação a estes problemas gerados ao ambiente.

A principal fonte de contaminação gerada pelas indústrias têxteis é proveniente dos processos de lavagem e do tingimento das fibras (Twardokus *at al*. 2004). Esses efluentes, normalmente contêm elevados teores de corantes e/ou pigmentos que podem causar sérios danos quando inseridos ao meio ambiente. A maioria dos corantes são conhecidos pela influência sobre a qualidade da água, resultando em várias consequências indesejáveis, bem como, por serem tóxicos e carcinogênicos (Ramesha et al., 2011). Algumas técnicas existentes usadas para a remoção de corantes em efluentes incluem: coagulação/floculação química, ozonização, oxidação, precipitação química, troca iônica, osmose reversa e métodos de ultra filtração. A maioria dessas tecnologias, entretanto, apresenta restrições relevantes por estarem associadas a elevados custos, formação de resíduos perigosos e intensivos consumos de energia (Calvete et al., 2010).

Entre os métodos físico-químicos, a adsorção tem sido amplamente utilizada no tratamento de efluentes têxteis, devido à sua alta eficiência na remoção de efluentes contaminados por compostos orgânicos (Kim et al., 2014; Longhinotti, et al., 1998). A utilização de novos materiais adsorventes tem sido investigada com a finalidade de minimizar custos e maximizar a qualidade dos processos de tratamento de efluentes. O grafeno, classificado como um nanomaterial, possui propriedades adsortivas promissoras devido às suas características altamente convenientes, como, grande área superficial, estabilidade química e durabilidade, , podendo ser aplicado no meio ambiente, em processos de purificação e descontaminação de águas (Zarbin e Oliveira, 2013).

O grafeno XGnP® foi usado no presente trabalho como adsorvente para a remoção do corante comercial indosol azul direto (SFGL), Figura 1) empregado em indústrias têxteis regionais. foram avaliadas a cinética e o equilíbrio de adsorção pelo grafeno em sistemas em batelada utilizando soluções sintéticas contaminadas com o corante SFGL.

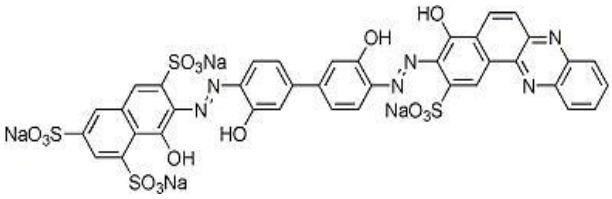


Figura 1. Estrutura do corante indosol azul SFGL. Fonte: Clariant

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Com base em levantamento bibliográfico e em experimentos fatoriais preliminares realizados foram adotados os seguintes parâmetros para os experimentos de adsorção: temperatura (25 ºC), velocidade de agitação constante (150 rpm), pH do meio de 3,5; massa de adsorvente 0,01g; volume de solução 0,1L. para o equilíbrio utilizou-se a faixa de concentração do corante de 5 a 100 mg/L em um tempo de contato de 6 horas.

Os experimentos seguiram as seguintes etapas: Pesaram-se as massas do adsorvente (grafeno) em um erlenmeyer e sobre este foi adicionado 0,1 L da solução do corante; em seguida ajustou-se o pH do meio com HCl 1,0 M e por fim as amostras foram colocadas na câmara

incubadora sob agitação. Após o tempo de contato, a mistura passou por filtração utilizando-se o filtro hidrofílico e o filtrado foi submetido à análise espectrofotométrica na região do UV/VIS a 593 nm.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Estudo de equilíbrio de adsorção

O modelo de equilíbrio da adsorção do corante SFGL sobre o grafeno reduzido XGnP® se encontra apresentado na Figura 2. O perfil indicou comportamento segundo uma isoterma de adsorção do tipo II (Brunauer et al., 1940), que estabelece um recobrimento multicamada representado pela equação de BET (DO, 1998).

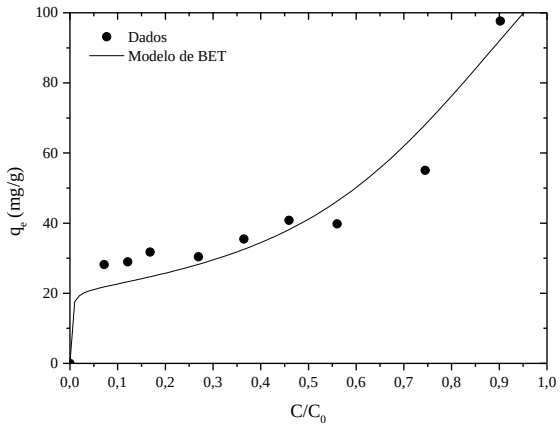


Figura 2. O modelo de equilíbrio da adsorção

O modelo de BET para o equilíbrio de adsorção multicamada está representado na Equação 1, onde q_e (mg/g) é a quantidade adsorvida no equilíbrio, q_m (mg/g) é a quantidade máxima adsorvida na monocamada, d é o número de camadas, K é a constante de equilíbrio de adsorção e $x = C_e/C_0$ é a razão entre a concentração

de equilíbrio e a concentração inicial máxima do SFGL (100 mg/L), respectivamente.

$$q_e = q_m \cdot \left(\frac{k.x}{1.x}\right) \cdot \left[\frac{1-(d+1)\cdot x^d + d\cdot x^{d+1}}{1+(k+1)\cdot x - k\cdot x^{d+1}}\right] \qquad (1)$$

Os dados experimentais de equilíbrio foram ajustados ao modelo proposto através da minimização da função objetivo do tipo HYBRID (Foo; Hameed, 2010), conforme a Equação2.

$$fob(q_m, K, n) = \frac{100}{n-p} \cdot \sum_{i=1}^{n} \left(\frac{q_{exp} - q_{calc}}{q_{exp}}\right)_i \qquad (2)$$

Na qual n é o número de dados experimentais, p é o número de parâmetros, é a quantidade adsorvida experimental e a quantidade adsorvida prevista pelo modelo. Na Figura 3 se encontra apresentado o ajuste do modelo de BET aos dados experimentais.

Os resultados indicaram bom ajuste dos dados experimentais ao modelo de BET, Com valor de coeficiente de correlação de 0,93. Os valores dos parâmetros de equilíbrio determinados foram de $K = 512{,}01 \pm 26{,}24$; $n = 9{,}35 \pm 4{,}11$ e $q_m = 20{,}76 \pm 3{,}95$ mg/g, para a constante de equilíbrio de adsorção, número de camadas e quantidade máxima adsorvida na monocamada, respectivamente, considerando uma margem de confiança de 95%.

Resultados observados no trabalho de Zhang et al. (2013) revelaram uma capacidade máxima de adsorção no equilíbrio de 27,09 mg/g, utilizando bagaço de cana como adsorvente para um corante azul de metileno. Outro trabalho desenvolvido por Jarusiripot (2014) apresentou uma capacidade máxima de adsorção no equilíbrio 0.0077 mg/g, utilizando carvão ativado para um corante azul reativo.

Os dados experimentais foram aplicados a análise de variância – ANOVA, cujo resultado se encontra apresentado na Tabela 1.

Tabela 1. ANOVA aplicada à predição do equilíbrio de adsorção pelo modelo de BET.

Fonte	DF	MS	F	*p*-value
Colunas	1	10,025	0,02	0,9094
Erro	18	647,569	-	-
Total	19	-	-	-

A aplicação da ANOVA resultou em um *p*-value de 0,9094; indicando que a diferença entre a média dos dados experimentais e aqueles previstos pelo modelo não foi muito significativa. Nesse sentido, o modelo representou da forma satisfatória os dados experimentais de equilíbrio.

3.2. Estudo de cinética de adsorção

As evoluções indicaram o estabelecimento do equilíbrio de adsorção após 10 min decorridos do início do processo. A concentração de corante foi reduzida até o equilíbrio, nessas condições. A representação da cinética de adsorção recorreu ao balanço material do processo em batelada, conforme a Equação 3.

$$\frac{dC}{dt} = -\left(\frac{m}{V}\right) \cdot \frac{dq}{dt} \qquad (3)$$

Onde m (g) é a massa de adsorvente e V (L) é o volume da solução. Considerando a representação da cinética de adsorção, foram comparados os modelos cinéticos de pseudo-primera ordem (Equação 4) e pseudo-segunda ordem (Equação 5).

$$\frac{dq}{dt} = k_1 \cdot (q_e - q) \qquad (4)$$

$$\frac{dq}{dt} = k_2 \cdot (q_e - q)^2 \qquad (5)$$

nas quais k_1 (1/s) é o coeficiente de transferência de massa de pseudo-primeira ordem e k_2 (g/mg.s) é o coeficiente de transferência de massa de pseudo-segunda ordem. Os dados cinéticos também foram ajustados aos modelos propostos através da minimização da função objetivo do tipo HYBRID (Equação 2). Nas Figuras 3 se encontram apresentada as previsão de concentração e quantidade adsorvida para o modelo cinéticos de pseudo-primeira ordem.

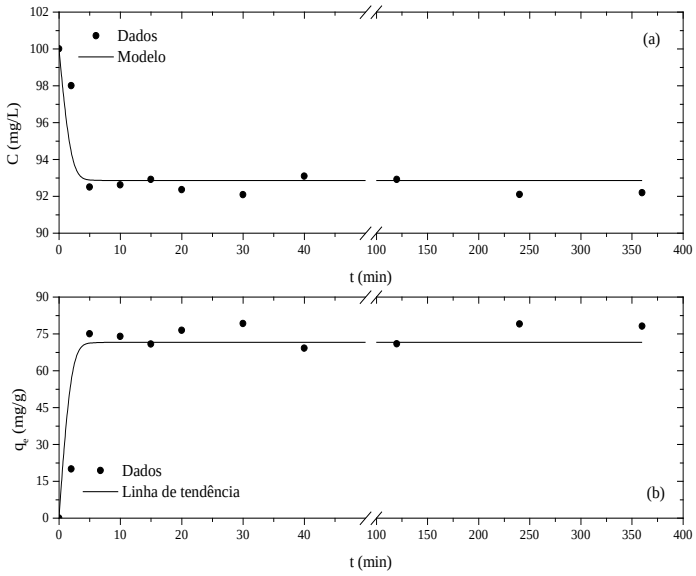


Figura 3. Modelagem da cinética de adsorção. Modelo de pseudo-primeira ordem: (a) concentração residual de SFGL e (b) quantidade adsorvida.

O resultado dos ajustes do modelo cinético de pseudo-primeira ordem aos dados experimentais indicou boa correlação, com valor de coeficiente de correlação de 0,94 (ambas as evoluções). O coeficiente de transferência de massa de pseudo-primeira ordem apresentou valor de $k_1 = 0{,}1946 \pm 0{,}0271$ 1/s. A ANOVA para os ajustes via modelo de pseudo-primeira ordem para a concentração residual de SFGL forneceu os resultados apresentados na Tabela 2. Análise semelhante foi realizada para os resultados do ajuste da quantidade adsorvida, que forneceu os mesmos valores apresentados na Tabela 2.

Tabela 2. ANOVA aplicada à predição da cinética de adsorção pelo modelo de pseudo-primeira ordem. Concentração residual do corante SFGL.

Fonte	SS	DF	MS	F	*p*-value
Colunas	24,82	1	24,82	0,05	0,8323
Erro	9681,3	18	537,85	-	-
Total	9706,12	19	-	-	-

SS = soma dos quadrados entre os grupos; DF = graus de liberdade; MS = média quadrática entre os grupos; F = parâmetro estatístico do teste F;

O valor obtido para o p-value de 0,8323 indicou, assim como no caso do equilíbrio, que a média dos dados experimentais e aqueles obtidos a partir do modelo de pseudo-primeira ordem não apresentaram uma diferença significativa, com satisfatória representação dos dados pelo modelo. Nas figuras 4 se encontram apresentadas as previsões de concentração e quantidade adsorvida para o modelo cinético de pseudo-segunda ordem..

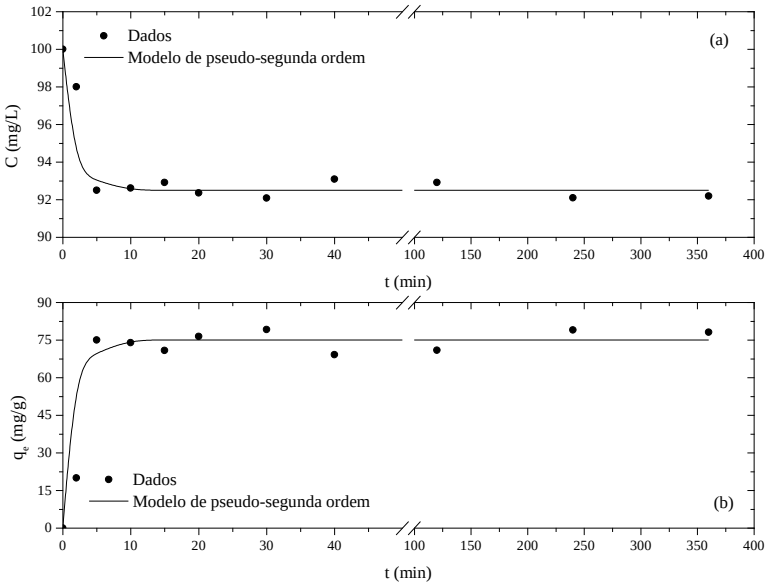


Figura 4. Modelagem da cinética de adsorção. Modelo de pseudo-segunda ordem: (a) concentração residual de SFGL e (b) quantidade adsorvida.

Os ajustes do modelo cinético de pseudo-segunda ordem aos dados experimentais indicaram boa correlação, com valor de coeficiente de correlação de 0,98 (ambos as evoluções), próximo daquele obtido considerando o modelo de pseudo-primeira ordem. O coeficiente de transferência de massa de pseudo-segunda ordem apresentou valor de $\mathbf{k_2 = 0,0524 \pm 0,0157}$g/mg.s. A ANOVA para os ajustes via modelo de pseudo-segunda ordem para a concentração residual de SFGL forneceu os resultados apresentados na Tabelas 3. Análise semelhante foi realizada para os resultados do ajuste da quantidade adsorvida, que também forneceu os mesmos valores apresentados na Tabela 3.

Tabela 3. ANOVA aplicada à predição da cinética de adsorção pelo modelo de pseudo-segunda ordem. Concentração residual do corante SFGL.

Fonte	SS	DF	MS	F	*p*-value
Colunas	4	1	4,005	0,01	0,9337
Erro	10138,9	18	563,273	-	-
Total	10142,9	19	-	-	-

SS = soma dos quadrados entre os grupos; DF = graus de liberdade; MS = média quadrática entre os grupos; F = parâmetro estatístico do teste F;

No caso do modelo de pseudo-segunda ordem, o valor obtido para o p-value de 0,9337 indicou que a média dos dados experimentais e aqueles obtidos a partir do modelo também não apresentaram uma diferença significativa. O modelo representou os dados experimentais de forma satisfatória. Em comparação com a cinética de pseudo-primeira ordem, o modelo de pseudo-segunda ordem apresentou maior p-value e coeficiente de correlação, indicando melhor ajuste aos dados experimentais.

4. CONCLUSÃO

A avaliação da remoção do corante SFGL pelo grafeno apresentou resultados satisfatórios. A eficiência de remoção foi quantificada para concentrações iniciais de 5,0 mg/g, 50 mg.L-1e 100,0 mg.g-1, alcançando valores de 100%, 67,76% e 73,35%, respectivamente.

O equilíbrio de adsorção apresentou uma isoterma de adsorção do tipo II, com características de recobrimento em multicamadas. Os dados de equilíbrio foram bem ajustados ao modelo de BET, com coeficiente de correlação de 0,90. Os valores dos parâmetros de equilíbrio foram de: K= 512,01± 26,24; n = 9,35 ± 4,11 e q_m =20,76 ± 3,95 mg/g, para a constante de equilíbrio de adsorção, número de camadas e quantidade máxima adsorvida na monocamada, para uma margem de confiança de 95%.

Os dados cinéticos foram melhores ajustados ao modelo cinético de pseudo-segunda ordem, apresentando um coeficiente de correlação de 0,93 e a constante cinética de $k_2 = 0{,}0524 \pm 0{,}0157$ g/mg.s.Os valores dos parâmetros de equilíbrio foram de $K = 512{,}01 \pm 26{,}24$; $n = 9{,}35 \pm 4{,}11$ e $q_m = 20{,}76 \pm 3{,}95$ mg/g; para a constante de equilíbrio de adsorção, número de camadas e quantidade máxima adsorvida na monocamada, para uma margem de confiança de 95%. Os dados cinéticos foram melhor ajustados ao modelo cinético de pseudo-segunda ordem. Apresentando correlação de 0,93, e a constante cinética k_2= 0,0524±0,0157 g/mg.s.

5. REFERÊNCIA BIBLIOGRAFICA

CALVETE T.; LIMA E. C.; CARDOSO N. F.; VAGHETTI J. C. P.; DIAS S. L. P.; PAVAN F. A. *Journal of Environmental Management*, 91: 1695-706, 2010.

FOO K. Y.; HAMEED B. H. *Chemical Engineering Journal* 156: 2-10, 2010.

JARUSIRIPOT, C. *Procedia Chemistry* , v.9, p. 121 – 130, 2014.

KIN, H.; KANG, S. O.; PARK, S.; PARK, H. S. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*,p- 446-701, 2014.

KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P. *Quím. Nova*, v. 25, n. 1, p. 78-82, 2002.

LONGHINOTTI, E.; POZZA, F.; FURLAN, L.; SANCHEZ, M.N.M.; LARANJEIRA, M.C.M.; FÁVERE, V.T.; *J. Braz. Chem. Soc*., v. 9, n. 5, p. 435, 1998.

RAMESHA, G. K.; KUMARA A. V.; MURALIDHARA, H. B.; SAMPHAT S. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 361, n. 1, p. 270–277, 2011.

ZHANG, Z.; O'HARA I. M.; KENT G. A.; DOHERTY, W. O. S. *Industrial Crops and Products*, v. 42, n. 0, p. 41–49, mar. 2013.

5. AGRADECIMENTO

A Clariant pelo fornecimento do corante; Ao Laboratório de Análise de Minerais, Solos e Águas (LAMSA/DEQ-UFPE); Ao Laboratório de Processos Catalíticos (LPC/DEQ-UFPE).

BIOSSORÇÃO DO CORANTE TÊXTIL VERMELHO 4B COM BIOSSORVENTE DE BAGAÇO DE CANA-DE-AÇUCAR *IN NATURA.*

L. M. P. Crespão[1]; A. Grahl[1]; A. N. P. Moraes[1]; S. C. Bedin[1]; A. G. Rosenberger[1]; D. C. Dragunski[1], J. Caetano[1]

1- Centro de Engenharia e Ciências Exatas – Universidade Estadual do Oeste do Paraná – Rua da Faculdade, 2550 – CEP: 85903-000– Toledo- PR – Brasil – Telefone: (45) 9839-6333 – Email: laiannemayara@hotmail.com; aliine_grahl@hotmail.com; amanda.npm@outlook.com; sarilabedin@hotmail.com; andressa_rosenberger@hotmail.com; dcdragunski@gmail.com; caetanojosi@gmail.com.

RESUMO: O presente trabalho avaliou a capacidade de adsorção do corante Vermelho 4B usando como biossorvente o bagaço de cana-de-açucar *in natura*. As análises de biossorção foram realizadas em função do pH, tempo de contato e concentração. Os ensaios revelaram que o pH 2 da solução é mais favorável à adsorção e que o tempo necessário para o sistema atingir o equilíbrio foi de 260 minutos, seguindo uma cinética descrita pelo modelo de pseudo segunda-ordem. A capacidade máxima de adsorção foi de 37,13 mg g^{-1}, ajustando-se melhor ao modelo isotérmico de Langmuir. Mediante a estes resultados, a utilização do bagaço de cana-de-açúcar pode ser considerada uma alternativa para a remoção do corante vermelho 4B presente em efluentes aquosos.

PALAVRAS-CHAVE: indústria têxtil; corante; resíduo agroindustrial; adsorção.

ABSTRACT: This study evaluates the Red 4B dye adsorption capacity using as biosorbent bagasse of cane sugar in natura. The biosorption analyzes were performed a function of pH, contact time and concentration. The tests showed that the pH of the solution 2 is more favorable to adsorption and the time required for the system to reach equilibrium was 260 minutes, followed kinetics described by the pseudo second-order model. The maximum adsorption capacity was 37.13 mg g-1, adjusting better to the Langmuir isotherm model. Through these results, the use of sugarcane bagasse can be considered an alternative for removal of the red dye present in wastewater 4B.

KEYWORDS: textile industry; dye; agro-industrial waste; adsorption.

1. INTRODUÇÃO.

As indústrias têxteis são geradores de efluentes volumosos e de complexa composição. No processo de tingimento, uma parte do corante utilizado é perdida, principalmente na etapa final, a qual envolve a lavagem em banhos correntes para retirada do excesso de corante não fixado à fibra. Este corante é então incorporado ao efluente da indústria, e a sua remoção é uma das grandes preocupações do setor têxtil, uma vez que a não eliminação dos mesmos pode acarretar em grandes problemas ambientais quando lançados ao corpo hídrico (Quadros, 2005; Zanoni e Carneiro, 2001).

Os corantes têxteis são considerados extremamente perigosos devido a sua baixa taxa de degradabilidade, podendo permanecer por longos períodos de tempo no ambiente

aquático, e aos seus efeitos tóxicos, mutagênicos e carcinogênicos (Zhou et al., 2014; Peixoto et al., 2013; Acemioglu, 2004).

Por possuírem grande intensidade de cor, além da poluição visual, a diminuição da transparência da água impede a penetração da radiação solar, prejudicando a realização da fotossíntese, e causando distúrbios na solubilidade dos gases, levando a riscos à toda biota aquática (Silva et al., 2010; Zanoni e Carneiro, 2001).

Os corantes reativos são bastante utilizados na indústria têxtil, devido a sua reatividade com as fibras e estabilidade da cor. São caracterizados pela presença de pelo menos um grupo cromóforo, responsável pela cor, um grupo sulfonado, responsável pela solubilidade e caráter aniônico do corante, e um grupo reativo, responsável pela fixação (KIMURA, 1999). A estrutura molecular de um corante vermelho reativo pode ser observada na Figura 1.

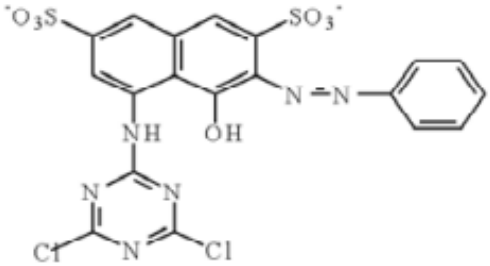


Figura 1. Estrutura molecular de um corante vermelho reativo.
Fonte: Gonçalves et al. (2007)

Entre os diversos processos existentes de tratamentos do efluente têxtil, o uso da adsorção vem despertando interesse, por ser eficiente, de fácil aplicação, e relativamente barata dependendo do material utilizado como adsorvente (Soto et al., 2011). Diversos materiais têm sido estudados como fontes alternativas de sorção, entre eles os resíduos agroindustriais, os quais podem ser encontrados em grandes volumes, e apresentarem uma composição química, que se mostra favorável a adsorção (Valdman et al., 2001).

O bagaço de cana é um subproduto da produção do álcool e açúcar, considerado o resíduo agroindustrial obtido em maior quantidade no Brasil. Embora seja utilizado na produção de energia das próprias caldeiras das destilarias, há um excedente de bagaço que poderia ser utilizados para outros fins, como por exemplo, na remoção de corantes de efluentes industriais (Silva e Oliveira, 2012).

Dessa forma, o objetivo deste trabalho foi avaliar a capacidade de adsorção do corante têxtil Vermelho 4B, utilizando o bagaço de cana-de-açúcar *in natura*.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1. Preparo do biossorvente

O bagaço de cana-de-açúcar utilizado neste trabalho foi obtido na região de Umuarama-PR. Inicialmente o material foi seco em estufa com temperatura controlada a 85°C por um período de 24 horas. Após a secagem, o material foi triturado e peneirado (peneira Bertel, 35 mesch) visando obter uma granulometria mais homogênea.

Posteriormente foi realizada a caracterização deste resíduo, por meio da medida do potencial de carga zero (PCZ), o qual tem a finalidade de determinar o pH em que a superfície do biossorvente apresenta carga nula (Mimura et al., 2010). O ensaio de pHpcz baseou-se na metodologia de Boas et al. (2012), onde 0,4 g de biossorvente foi adicionado a 40 mL de solução aquosa de Cloreto de Potássio (KCl) com concentração de 0,5 $molL^{-1}$, onde o pH inicial da solução foi ajustado variando de 3 a 9. Após 24 horas de agitação constante em agitador orbital (250 rpm) e temperatura ambiente (25°C) verificou-se o pH final da solução. Os valores obtidos foram expressos por meio do gráfico de pH final-pH inicial versus pH inicial, sendo que o PCZ corresponde ao valor que intercepta o

eixo X, ou seja, onde o pH da solução se mantém constante (pHf-pHi=zero).

2.2. Experimentos de Adsorção

Os ensaios de biossorção foram realizados em função do pH, tempo de contato do biossorvente com a solução (cinética) e concentração do corante (isoterma), onde 40 mL de solução Vermelho 4B foram adicionados a 0,4 g de biossorvente, e agitados em agitador orbital (250 rpm) e temperatura ambiente (25°C). A concentração da solução sintética do corante Vermelho 4B utilizada para os ensaios de pH e cinética foi de 50 mgL^{-1}.

Para avaliar a biossorção do corante em função do pH, a solução teve seu pH ajustado em uma faixa que variou de 3 a 9 sendo então as amostras (biosorvente + solução) submetidas a agitação constante durante 24 horas. Após definir o melhor pH, realizou-se o experimento de cinética de biossorção onde o intervalo de tempo variou de 10 a 700 minutos. O ensaio isotérmico foi realizado para avaliar a capacidade de biossorção em função da concentração do corante, para este, variou-se a concentração da solução em um intervalo de 30 a 1350 mgL^{-1} com tempo de agitação de 260 min, estabelecido pelo ensaio cinético. Ambos os ensaios foram realizados em pH 2, previamente determinado.

Todas as medidas foram realizadas em duplicada e ao final de cada experimento o líquido sobrenadante de cada amostra foi centrifugado durante 10 minutos numa velocidade de 5000 rpm, e as concentrações das soluções determinadas utilizando espectrofotômetro T80 + (PG Instruments).

Para determinar a quantidade de corante adsorvido por grama de biossorvente, utilizou-se a Equação (1).

$$q_{eq} = \frac{(C_o - C_{eq}) * V}{M} \qquad (01)$$

Em que, C_0 e C_{eq} são as concentrações iniciais e finais do corante azul reativo 5G em solução (mg L^{-1}), respectivamente, V é o volume da solução (L) e M a massa seca do adsorvente em solução (mg L^{-1}).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Determinação do ponto de carga zero

O resultado do pHpcz para o biossorvente de bagaço de cana-de-açúcar *in natura* pode ser observado na Figura 2, onde o ponto de equivalência entre cargas positivas e negativas foi de 5,17. Soluções com pH abaixo do valor de pHpcz proporcionará ao biossorvente uma carga superficial positiva, em contra partida, soluções com valores de pH acima do pHpcz acarretará em um biossorvente com carga superficial negativa (Mimura et al., 2010; Tagliaferro et al., 2011).

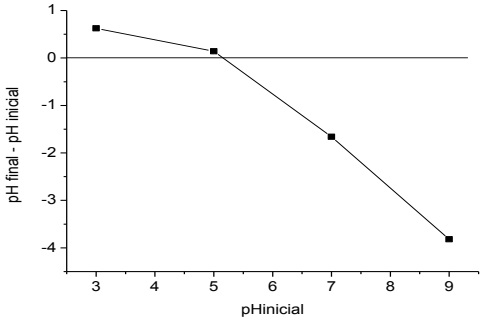


Figura 2. Determinação do potencial de carga zero (pH_{pcz}) para o biossorvente de bagaço de cana-de-açúcar *in natura*.

3.2. Influência do pH

Ao avaliar a Figura 3, observa-se que o pH da solução afetou diretamente na capacidade de biossorção do corante Vermelho 4B pelo biossorvente de bagaço de cana-de-açúcar *in natura*, sendo que a maior biossorção ocorreu em condições de pH 2,0, logo, este pH foi escolhido para os testes posteriores. Resultado semelhante foi obtido por Bandeira et al. (2014) e Módenes et al. (2013) ao trabalharem com a adsorção do mesmo corante. Ao utilizar a solução com pH 2, a carga predominante do biossorvente será

positiva, uma vez que o valor de pH < pHpcz, sendo assim, o corante vermelho 4B por se tratar de um corante aniônico, terá sua biossorção favorecida.

Por conter grupamentos sulfônicos em sua estrutura, o corante apresentará um valor de pKa inferior a zero, desta forma, este permanecerá com cargas negativas em soluções altamente ácidas, não havendo mudança de sua polaridade em função do pH (MACHADO, 2011).

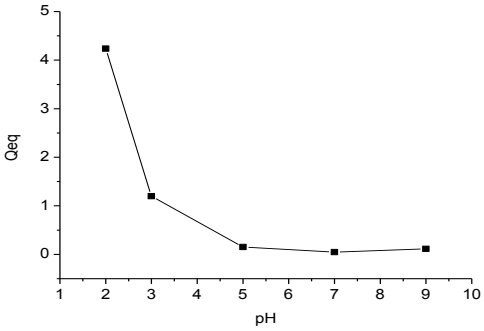


Figura 3. Influência do pH na biossorção do corante vermelho 4B pelo biossorvente de bagaço de cana-de-açúcar *in natura*.

3.3. Cinética de biossorção

Observa-se na Figura 4, que há um aumento da biossorção com o decorrer do tempo, sendo que nos minutos iniciais ocorre a maior taxa de biossorção uma vez que a maioria dos sítios ativos do biossorvente encontra-se disponíveis, já a partir de 260 min, ocorre pouca variação, indicando que o sistema tende ao equilíbrio dinâmico, isso ocorre, pois, conforme os sítios ativos vão sendo ocupados pelas moléculas adsorvidas, a biossorção se torna mais difícil devido às forças de repulsão entre as moléculas adsorvidas no sólido e aquelas remanescentes na solução (Ibrahim et al., 2010). Dessa forma, adotou-se o tempo de 260 min para o ensaio de isoterma.

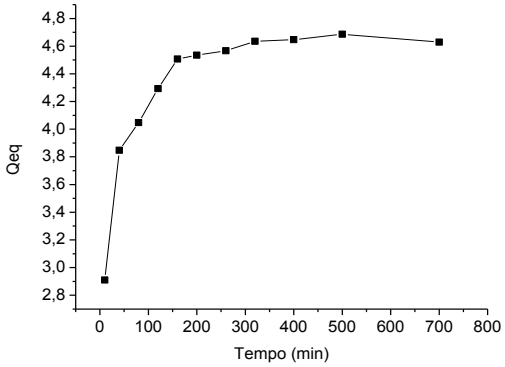


Figura 4. Influência do tempo na biossorção do corante vermelho 4B pelo biossorvente de bagaço de cana-de-açúcar *in natura*.

Para entender melhor o mecanismo de biossorção do corante vermelho 4B no biossorvente de bagaço de cana-de-açúcar, foram aplicados os modelos de pseudo-primeira ordem, psuedo-segunda ordem, Elovich e Difusão intrapartícula (Gerola et al., 2013; Honorato et al., 2015; Rech, 2014). Os valores calculados para cada modelo estão apresentados na Tabela 1.

A análise dos modelos cinéticos é realizada considerando o melhor ajuste do coeficiente de linearidade (R2), e a proximidade dos valores de Qeq calculado pelos modelos com os valores obtidos experimentalemnte (Qeq exp) (Febrianto et al., 2009).

Avaliando os valores da Tabela 1, observa-se que o modelo de pseudo-segunda ordem é o que melhor descreve a cinética de adsoção, pois o valor de coeficiente de correlação linear (R^2=0,999) foi o mais próximo a 1, corroborando com os estudos de Bandeira et al. (2014) e Módenes et al. (2013) ao trabalharem com o mesmo corante e outros adsorventes. Este modelo, indica o caráter químico do processo de biossorção, com uma forte interação entre o biossorvente o corante através do compartilhamento ou troca de elétrons (Ho e Mckay, 1999). Além disso, nota-se que o valor de Qeq calculado (4,72) e o experimental (4,68) foram bem próximos.

Tabela 1. Parâmetros cinéticos obtidos através da linearização dos modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, Elovich e Difusão intra-particula.

Modelo	Parâmetro	Valor
Pseudo-primeira ordem	K_1 (min^{-1})	$5{,}18E^{-3}$
$\log(q_{eq} - q_t) = \log q_{eq} \frac{K_1\, xt}{2{,}303}$	Qeq (mg g^{-1})	0,676
	R^2	0,646
Pseudo-segunda ordem	K_2(gmg^{-1} min^{-1})	0,024
$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_{eq}^2} + \frac{t}{q_{eq}}$	Qeq (mg g^{-1})	4,72
	Qeq (mg g^{-1}) Exp	4,68
	R^2	0,999
Elovich	A	2,207
$Qt = A + B \ln t$	B	0,414
	R^2	0,905
Difusão Intra-partícula	K_{id1} (mg g^{-1} $min^{-1/2}$)	0,062
$qt = K_{id} t^{1/2} + Ci$	C_{i1} (mg g^{-1})	3,393
	R^2	0,642

q_{eq} e q_t = quantidade de adsorvato adsorvida em um determinado tempo (t), K_1 e K_2 = constante pseudo primeira e segunda ordem respectivamente, A e B = constantes de elovich, K_{id} = taxa constante de difusão intra-partícula, c = constante que indica o efeito da camada limite.

3.4. Isoterma de adsorção

A isoterma de biossorção, representada na Figura 5, demonstra a relação de equilíbrio entre a quantidade de material adsorvido e a concentração da solução aquosa em equilíbrio (Tagliaferro et al., 2011), sendo que a capacidade máxima de adsorção no equilíbrio encontrada foi de 37,13 mg g^{-1}. Possivelmente a existência de grupamentos funcionais na superfície da biomassa deve ter favorecido a interação entre o corante e o adsorvente (Rodrigues et al., 2006).

O comportamento gráfico da isoterma pode fornecer informações importantes sobre o modelo matemático que o representa, auxiliando na determinação do mecanismo de adsorção, podendo sugerir o tipo de adsorção que ocorre entre o adsorvente e adsorvato (Honorato et al., 2015; Tagliaferro et al., 2011).

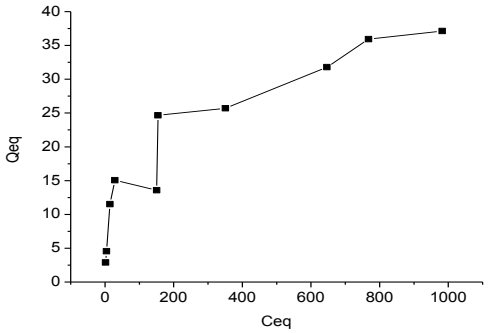


Figura 5. Isoterma de biossorção do corante vermelho 4B pelo biossorvente de bagaço de cana-de-açúcar in natura.

De modo a compreender a isoterma de biossorção, foram aplicados os modelos matemáticos de Langmuir e Freundlich Dubinine Radushkevich (DER) e Temkim. (Honorato et al., 2015; Massocatto, 2013; Temkin e Pyzhev, 1940). Os valores obtidos encontram-se na Tabela 2.

Tabela 2. Parâmetros dos modelos de Langmuir, Freundlich, Temkin e Dubinine (DER).

Modelo	Parâmetro	Valor
Langmuir $\frac{C_{eq}}{q_{eq}} = \frac{1}{q_m b} + \frac{C_{eq}}{q_m}$	q_m(mg. g^{-1})	38,29
	Q_{eq}Exp (mg. g^{-1})	37,13
	b(L mg^{-1})	0,011
	R^2	0,945
Freundlich $\log q_{eq} = \log K_f + \left(\frac{1}{n}\right) \log C_{eq}$	K_f (mg.g^{-1})	3,034
	n	2,687
	R^2	0,914
Temkin $q = B_1 \ln K + B_1 \ln_c$	k_t (K.J.mg^{-1})	0,584
	B_1 (dm^3.mg^{-1})	5,257
	R^2	0,887
Dubinini (DER) $\ln q_e = \ln q_d - B_d E^2$	q_d	20,68
	B_d	1,905 E^{-6}
	E	512,23
	R^2	0,600

b = constante de equilíbrio de adsorção, q_m = quantidade máxima de adsorvato por unidade de massa do biossorvente, k_f e n = constantes de Freundlich, k = constante de equilíbrio de ligação, correspondente à energia de ligação máxima, b_1 = calor da adsorção, b_d = constante relacionada à energia livre média de adsorção por mols do adsorvato, q_d = capacidade da saturação teórica.

Analisando os valores da Tabela 2, o modelo de Langmuir é o que melhor descreve os dados de adsorção, apresentando o coeficiente de linearidade (R^2) mais próximo de 1, (R^2=0,945). Contudo, o modelo de Freundlich também deve ser levado em conta uma vez que R^2 encontrado foi de 0,914. Sendo assim, é mais adequado descrever o processo de biossorção como uma combinação desses dois tipos de interação.

O modelo de Langmuir assume que a bissorção ocorre em monocamada e os sítios de biossorção são considerados homogêneos, tendo todos a mesma energia. Já o modelo de Freundlich assume que a adsorção ocorre em multicamadas indicando uma superfície heterogênea (Fávere et al., 2010; Tagliaferro et al., 2011).

De acordo com Boas et al. (2012), a intensidade de biossorção pode ser observada através do valor de (n), extraída do modelo de Freundlich. Segundo o autor, quanto maior o valor de (n), maior também será a intensidade de interação entre biossorvente e o corante, e ainda, o valor de n > 1 indica que a biossorção ocorreu de forma favorável. Estes dados corroboram com a cinética de pseudo segunda-ordem, indicando uma forte interação entre o adsorvente e adsorvato.

4. CONCLUSÕES

Os ensaios revelaram que a capacidade de biosssorção do corante vermelho 4B pelo biossorvente de bagaço de cana-de-açúcar é mais favorável em solução com pH 2. O equilíbrio de biossorção ocorre em 260 min,

apresentando uma cinética de pseudo segunda-ordem e isoterma de Langmuir, sendo que a capacidade máxima de adsorção foi 37,13 mg g^{-1}. Esses resultados indicam que o bagaço de cana-de-açúcar pode ser utilizado como uma alternativa na remoção do corante vermelho 4B presentes em efluentes aquosos, podendo posteriormente este material ser incinerado, ou ainda recuperado, tanto biossorvente como corante, através do processo de dessorção.

5. AGRADECIMENTOS

A Universidade Estadual do Oeste do Paraná – UNIOESTE, *Câmpus* Toledo-PR.

6. REFERÊNCIAS

ACEMIOGLU, B. Adsorption of Congo red from aqueous solution onto calcium-rich fly ash. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 274, p. 371–379, 2004.

BANDEIRA, R. L. C.; SILVA, A. A. da; OLIVEIRA, T. F.; GOMES, K. K. P.; SILVA, M. L. P. da. *Estudo cinético da remoção do corante vermelho 4b por dolomita termicamente modificada*. IN: XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química - XX COBEQ, Florianópolis, out. 2014,

BOAS, N. V.; CASARIN, J.; CAETANO, J.; GONÇALVES JUNIOR, A. C.; TARLEY, C. R. T.; DRAGUNSKI, D.C. Biossorção de cobre utilizando-se o mesocarpo e o endocarpo da macadâmia natural e quimicamente tratados. Revista Brasileira Engenharia Agrícola e Ambiental, v. 16, n.12, 1359-1366, 2012.

FÁVERE, V. T.; RIELLA, H. G.; ROSA, S. Cloreto de n-(2-hidroxil) propil-3-trimetil amônio quitosana como adsrovernte de corantes reativos em solução aquosa. Quimica Nova, v. 33, n. 7, p. 1476-1481, 2010.

FEBRIANTO, J.; KOSASIH, A. N.; SUNARSO, J.; JU, Y.; INDRASWATI, N.; ISMADJI, S. et al. Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: a summary of recent studies. *Journal of Hazardous Materials*, v. 162, n. 2, p. 616-645, 2009.

GEROLA, G. P.; VILAS BOAS, N.; CAETANO J.; TARLEY T. C. R.; GONÇALVES JR, A. C.; DRAGUNSKI, D. C. Utilization of Passion Fruit Skin By-Product as Lead (II) Ion Biosorbent. *Water, Air and Soil Pollution*, v. 224, n. 2 p. 1446-1457, 2013.

GONÇALVES, M.; GUERREIRO, M. C.; BIANCHI, M. L.; OLIVEIRA, L. C. A.; PEREIRA, E. I.; DALLAGO, R. M. Produção de carvão a partir de respiduo de erva-mate para a remoção de contaminantes orgânicos do meio aquoso. *Ciência e Agrotecnologia*, v. 31, n. 5, 2007.

HO, S. Y.; MCKA, Y. G. Pseudo-second order model for sorption process. Process Biochemistry, n.34, p.451-465, 1999.

HONORATO, A. C.; MACHADO, J. M.; CELANTE, G.; BORGES, W. G. P.; DRAGUNSKI, D. C.; CAETANO, J. Biossorção de azul de metileno utilizando resíduos agroindustriais. *R. Bras. Eng. Agríc. Ambiental*, v.19, n.7, p.705–710, 2015.

IBRAHIM, M. N. M. NGAH, W. S. W.; NORLIYANA, M. S.; DAUD, W. R. W.; RAFATULLAH, M.; SULAIMAN, O.; HASHIM, R A novel agricultural waste adsorbent for the removal of lead (II) íons from aqueous solutions. Journal of Hardous Materials, v. 182, n. 1-3, p.377-385, 2010.

KIMURA, I. Y.; GONÇALVES JR., A. C.; STOLBERG, J.; LARANJEIRA, M. C. M.; FÁVERE, V. T. de. Efeito do pH e do tempo de contatonaadsorção de corantes Reativos por microesferas de quitosana. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, p. 51-57, 1999.

MACHADO, F. M. Adsorção do corante sintético vermelho reativo 194 de efluente aquoso por nanotubos de carbono de paredes múltiplas e por carvão ativo. 2011. 60 f. Monografia (Engenharia de Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Rio Grande do Sul, 2011.

MASSOCATTO, C. L. *Biossorção de metais pesados utilizando resíduos agroindustriais modificados por fungos basidiomicetos*. 2013. 78 f. Dissertação (Mestrado em Biotecnologia aplicada à agricultura) – Universidade Paranaense, Umuarama, 2013.

MIMURA, A.M.S., VIEIRA, T.V. de A., MARTELLI, P.B., GORGULHO, H. de F.,Aplicação da casca de arroz na adsorção dos íons Cu^{2+}, Al^{3+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}. Quím. Nova, v. 33, p. 1279-1284, 2010

MÓDENES, A. N.; ROSS, A. A.; SOUZA, B. V.; DOTTO, J. GERALDI, C. Q.; ESPINOZA-QUIÑONE, F. R.; KROUMOV, A. D. Biosorption of BF-4B Reactive Red Dye by using Leaves of Macrophytes *Eichhornia crassipe. Int. J. Bioautomation*, v.17, n. 1, p. 33-44, 2013.

PEIXOTO, F.; MARINHO, G.; RODRIGUES, K. Corantes têxteis: Uma revisão. *HOLOS*, v. 5, p. 98- 106, 2013.

QUADROS, S. S. *Tratamento e reutilização de efluentes têxteis gerados nos tingimentos de tecidos de algodão*. 2005. 110 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Centro de Ciências Exatas e Naturais, Universidade Regional de Blumenau, Blumenau, 2005.

RECH, A. L. Biossorção de íons metálicos utilizando caroço de açaí (*Euterpe oleracea Mart.)* como adsorvente alternativo. 2014. 129 f. Tese (Doutorado em Agronomia) – Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Marechal Cândido Rondon, 2014.

RODRIGUES, R. F., TREVEZOLI, R. L., SANTOS, L. R. G., LEÃO, V. A. E BOTARO, V. R. Adsorção de metais pesados em serragem de madeira tratada com ácido cítrico. Engenharia Sanitária e Ambiental, v. 11, n.1, p. 21-26, 2006.

SILVA, F. M.; SANTANA, S. A. A.; BEZERRA, C. W. B.; SILVA, H. A. S. Adsorção do corante têxtil azul de remazol R por pseudocaule da bananeira (Musa sp). *Revista Caderno de Pesquisa*, São Luís, v. 17, n. 3, 2010.

SILVA, W. L. L.; OLIVEIRA, S. P. Modificação das características de adsorção do bagaço de cana para remoção de azul de metileno de soluções aquosas. *Scientia Plena*, v. 8, n. 9, p. 1 -9, 2012.

SOTO, M. L.; MOURE, A.; DOMÍNGUEZ, H.; PARAJÓ, J. C. Recovery, concentration and purification of phenolic compounds by adsorption: A review. *Journal of food Engineering*, v. 105, p. 1-27, 2011.

TAGLIAFERRO, G. V.; PEREIRA, P. H. F.; RODRIGUES, L. A.; DA SILVA, M. L.C.P. Adsorção de chumbo, cádmio e prata em óxido de nióbio (v) hidratado preparado pelo método da precipitação em solução homogênea. *Química. Nova*, v. 34, N. 1, p. 101-105, 2011

TEMKIN M. J. E PYZHEV, V. Recent modifications to Langmuir isotherms. *Acta Physiochim USSR*, v. 12, p. 217-222, 1940

VALDMAN, E.; ERIJMAN, L.; PESSOA, F. L. P.; LEITE, S. G. F. Continuous biosorption of Cu and Zn by immobilized waste biomss *Sargassum sp. Process Biochemistry*, v. 36, n 8-9, p. 869-873, 2001.

ZANONI, M.V.B.; CARNEIRO, P. A. O descarte dos corantes têxteis. *Ciência hoje***,** v. 29, n. 174, p. 61-68, 2001.

ZHOU, L.; HUANG, J.; HE, B.; ZHANG, F.; LI, H. Peach gum for efficient removal of methylene blue and methyl violetdyes from aqueous solution. *Carbohydrate Polymers*, v. 101, p. 574– 581, 2014.

ADSORÇÃO DE AMOXICILINA EM CARVÃO ATIVADO GRANULADO: CINÉTICA, ISOTERMAS E CURVAS DE RUPTURA

M. A. E. de Franco[1]; N. K. Haro[1]; E. P. Thurow[1]; R. de P. Soares[1]; L. A. Féris[1]

1-Departamento de Engenharia Química – Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Rua Ramiro Barcelos, 2777, sala 153 – CEP: 90035-007 – Porto Alegre- RS – Brasil
Telefone: (51) 3308-2150 – Email para contato: marcela.eq@gmail.com

RESUMO: A amoxicilina é um antibiótico amplamente consumido e concentrações residuais têm sido detectadas em efluentes e águas subterrâneas, caracterizando um grande problema para a química ambiental. Neste contexto, tecnologias alternativas são propostas para o tratamento deste tipo de contaminante em água. O presente trabalho propõe a aplicação da adsorção da amoxicilina em carvão ativado granulado. Verificou-se que a cinética de adsorção do fármaco segue o modelo de pseudosegunda ordem, e que a isoterma de Sips descreve melhor a condição de equilíbrio. Na adsorção em coluna de leito fixo foram avaliadas diferentes vazões e massa do leito. Em vazões maiores, obteve-se menor tempo de ruptura, maior tempo de saturação e menor volume de efluente tratado por grama de carvão. Quanto maior a massa do leito, maior foi o tempo de ruptura e de saturação. Na modelagem das curvas, o modelo de *Dose Response* foi o que apresentou maior coeficiente de determinação.

PALAVRAS-CHAVE: amoxicilina; cinética de adsorção; coluna de leito fixo; curvas de ruptura.

ABSTRACT: The detection of a widely consumed antibiotic amoxicillin in effluents and groundwater is a problem for the environmental chemistry. In this context, alternative technologies are proposed for the treatment of this type of contaminant in water. This work aims to study the adsorption of amoxicillin onto granular activated carbon. Adsorption showed to follow a pseudo second order kinetics. Sips isotherm was the most appropriate model to describe the equilibrium adsorption when compared to Langmuir and Freundlich models. Fixed bed column studies were performed in order to evaluate the effects of flow rate and mass of carbon. An increase of the flow rate decreased the breakthrough time and increased saturation time. Also, less effluent could be treated by grams of activated carbon. With more carbon in the column, breakthrough and saturation times were longer. Dose Response was the model that best described the breakthrough curves.

KEYWORDS: amoxicillin; adsorption kinetics; fixed bed column; breakthrough curves.

1. INTRODUÇÃO

O termo contaminantes emergentes é geralmente utilizado para se referir a compostos que anteriormente eram desconhecidos e considerados insignificantes em termos de concentração em mananciais de água (Stuart *et al.*, 2012). Atualmente, fármacos, drogas ilícitas, produtos de higiene, surfactantes, pesticidas, têm sido detectados em corpos hídricos, apresentando um risco potencial de causar efeitos adversos para meio

ambiente e para a saúde humana (Valcárcel *et al*., 2011). Em geral, muitos destes contaminantes não são totalmente removidos por processos convencionais de tratamento de efluentes, devido ao seu caráter recalcitrante e não biodegradável (Álvarez-Torrellas *et al*., 2016).

Os fármacos, por sua vez, formam um grupo de substâncias de grande relevância neste contexto, tendo em vista que são continuamente encontrados em águas superficiais e subterrâneas (Stuart *et al*., 2012), água potável (Ternes *et al*., 2002), água encanada, rios (Valcárcel *et al*., 2011), oceanos, sedimentos e solo (Klavarioti *et al*., 2009).

A amoxicilina é um dos antibióticos mais comercializados devido a sua extensa gama de atuação contra bactérias (Chayid e Ahmed, 2015). Muitos métodos têm sido propostos para realizar o tratamento de águas residuais contendo amoxicilina, como a nanofiltração com membranas (Homayoonfal e Mehrnia, 2015), biodegradação (Liu *et al*., 2015), ozonização (Andreozzi *et al*., 2005), processo de Fenton (Li *et al*., 2015), degradação catalítica (Weng *et al*., 2014) e a adsorção.

Segundo Chayid e Ahmed (2015), a adsorção tem se mostrado um processo efetivo na remoção de muitos antibióticos em solução aquosa, como a ampicilina (Ghauch *et al*., 2009), tetraciclina, cefalexina, penicilina G (Pouretedal e Sadegh *et al*., 2014), flumequina (Sotelo *et al*., 2013) e cloranfenicol (Liao *et al*., 2013). O carvão ativado é um dos adsorventes mais utilizados por apresentar elevada porosidade e área específica, além de demonstrar uma grande capacidade de remoção de diversos contaminantes orgânicos e inorgânicos (Pouretedal e Sadegh *et al*., 2014).

O presente trabalho tem como objetivo estudar a adsorção da amoxicilina em solução aquosa empregando carvão ativado granulado comercial como sólido sorvente. A cinética de adsorção foi investigada segundo os modelos mais estudados (pseudoprimeira e pseudosegunda ordem), assim como as condições de equilíbrio representadas pelas isotermas de Langmuir, Freundlich e Sips.

Ensaios foram realizados em coluna de leito fixo utilizando diferentes massas de carvão e também variando a vazão de alimentação. O desempenho da coluna foi avaliado em termos do tempo de ruptura, tempo de saturação e volume de efluente tratado por grama de carvão. Por fim, os modelos analíticos de Thomas e *Dose Response* foram utilizados para descrever os dados experimentais das curvas de ruptura.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Materiais

A amoxicilina (CAS 26787-78-0, massa molar de 365,4 g mol^{-1}, Figura 1) utilizada nos experimentos foi fornecida pela Sigma-Aldrich. O carvão ativado granulado foi adquirido da Dinâmica (CAS 7440-44-0). Antes de ser utilizado nos experimentos o carvão foi peneirado (granulometria média entre 1,168 e 2,362 mm), lavado com água destilada e seco à temperatura ambiente. Os ensaios de adsorção em batelada foram realizados em frascos *schott* com capacidade de 250 mL. Foi utilizado um agitador de Wagner (Marconi, MA 160BP) para promover o contato da solução com o adsorvente, na frequência de 28 (±2) rpm. A temperatura de realização dos ensaios foi a ambiente, em torno de 25°C.

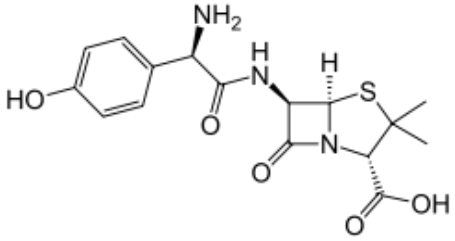


Figura 1. Molécula da amoxicilina.

2.2. Metodologia experimental

2.2.1. Ensaios cinéticos: A cinética de adsorção foi investigada realizando experimentos em diferentes tempos de contato (de 5 a 180 minutos) utilizando uma solução de amoxicilina de 20 mg L^{-1}, concentração de carvão de 1 g L^{-1}, volume de 100 mL, temperatura de 25°C e pH natural (≅ 6,0). A quantidade adsorvida, em mg de poluente por g de carvão, em cada instante, foi calculada segundo a seguinte equação:

$$q_t = \frac{(C_0 - C).V}{X} \quad (1)$$

Em que C_0 é a concentração inicial (mg L^{-1}), C é a concentração no tempo t (mg L^{-1}), V é o volume da solução (mL) e X é a massa de carvão (g).

Os modelos cinéticos de pseudoprimeira e pseudosegunda ordem, descritos a seguir, foram usados para analisar os dados experimentais.

$$ln(q_t - q_e) = \ln(q_e) - K_1 t \quad (2)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e} + \frac{t}{q_e} \quad (3)$$

Onde q_e é a quantidade adsorvida no equilíbrio (mg g^{-1}), K_1 é a constante cinética do modelo de pseudoprimeira ordem (min^{-1}), K_2 a constante cinética do modelo de pseudosegunda ordem (g mg^{-1} min^{-1}) e t é o tempo em minutos.

2.2.2. Isotermas de adsorção: Diferentes concentrações de amoxicilina em solução aquosa foram preparadas (5 a 400 mg L^{-1}) e colocadas em contato com o carvão na concentração de 1 g L^{-1}, volume de 100 mL, temperatura de 25 ºC e pH 6. O tempo total de contato foi de 150 minutos.

As isotermas de Langmuir (Equação 4), Freundlich (Equação 5) e Sips (Equação 6) foram utilizadas para avaliar o equilíbrio de adsorção.

$$q_e = \frac{q_L K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (4)$$

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (5)$$

$$q_e = \frac{q_S K_S C_e^{1/m}}{1 + K_S C_e^{1/m}} \quad (6)$$

Em que q_L é a constante de capacidade máxima de sorção (mg g^{-1}); K_L é a constante de Langmuir correspondente à energia de sorção (L mg^{-1}); K_F ((mg g^{-1})/(L mg^{-1})$^{1/n}$) e n são parâmetros empíricos de Freundlich que medem a capacidade de adsorção e a intensidade de adsorção, respectivamente; q_s (mg g^{-1}) é a constante de capacidade máxima de sorção expressa por grama de sorvente; K_S (L mg^{-1})$^{1/m}$ é a constante de equilíbrio de Sips e *m* é um parâmetro adimensional que caracteriza a heterogeneidade do sistema.

2.2.3. Coluna de leito fixo: Os ensaios foram realizados em uma coluna de vidro com dimensões de 1,2 cm de diâmetro interno e 20 cm de altura total. Uma bomba peristáltica (MS Tecnopon BP 200) forneceu a vazão necessária, avaliada em 3, 4 e 5 mL min^{-1}, para que a solução de amoxicilina atravessasse a coluna em fluxo ascendente. O leito de carvão teve sua massa variada em 0,3, 0,5 e 0,7 g. A concentração de amoxicilina nos ensaios de coluna foi de 40 mg L^{-1} e o pH da solução foi o natural. Já a temperatura de operação foi a ambiente, de 25°C. Na saída da coluna foram retiradas amostras de 2 mL em tempos pré-determinados para posterior análise.

De acordo com Cruz-Olivares *et al.* (2013), muitos modelos matemáticos têm sido aplicados para fazer a predição da performance da coluna e utilizados para o cálculo das constantes cinéticas e capacidades de adsorção de colunas de leito fixo. De forma a melhor analisar as curvas de ruptura obtidas, os dados experimentais foram ajustados aos modelos

analíticos de Thomas (Thomas, 1944) e modelo de *Dose Response* (Yan *et al.*, 2001).

O modelo de Thomas (Equação 7) é um dos modelos mais utilizados para prever o comportamento da curva de ruptura. Ele considera que a adsorção segue a isoterma de Langmuir, despreza a existência de dispersão axial na coluna e prevê que cinética seja de segunda ordem e reversível.

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{1+\exp\left[\left(\frac{k_{th}}{Q}\right).(q_0 X - C_0 Q t)\right]} \quad (7)$$

Em que C é a concentração na saída da coluna (mg L^{-1}), C_0 é a concentração inicial (mg L^{-1}), k_{th} é a constante cinética de Thomas (mL min^{-1} mg^{-1}), Q é a vazão (mL min^{-1}), q_0 é a capacidade de sorção (mg g^{-1}), X é a massa do leito em g e t é o tempo em minutos.

O modelo de *Dose Response* (Equação 8) tem sido comumente utilizado em farmacologia para descrever diferentes tipos de processos e também tem sido aplicado para descrever a adsorção em coluna (Cruz-Olivares *et al*., 2013). Segundo Chiavola *et al*. (2012), este modelo minimiza os erros matemáticos do ajuste ao modelo de Thomas, além de fazer as mesmas considerações.

$$\frac{C}{C_0} = 1 - \frac{1}{1+\left(\frac{C_0 Q t}{q_0 X}\right)^a} \quad (8)$$

Em que a é uma constante.

2.3. Metodologia analítica

A amoxicilina em solução foi quantificada em um espectrômetro UV/Vísivel (Thermo Scientific, Genesys 10S UV-Vis) no comprimento de onda de 230 nm.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Ensaios cinéticos

A cinética da adsorção da amoxicilina em carvão ativado foi avaliada utilizando os dois principais modelos atualmente estudados: pseudoprimeira e pseudosegunda ordem. A Tabela 1 apresenta os resultados obtidos.

Tabela 1. Parâmetros dos modelos cinéticos de pseudoprimeira e pseudosegunda ordem.

Modelo de Pseudoprimeira ordem	
$q_{e,\,calc}$ (mg g^{-1})	1,572 ± 0,010
K_1 (min^{-1})	0,084 ± 0,010
R^2	0,83
Modelo de Pseudosegunda ordem	
$q_{e,\,calc}$ (mg g^{-1})	1,726 ± 0,003
K_2 (g mg^{-1} min^{-1})	0,073 ± 0,003
R^2	0,95

A comparação entre os valores dos coeficientes de determinação (R^2) dos ajustes realizados indicou que o modelo de pseudosegunda ordem foi o que melhor se adequou aos dados experimentais. Além disso, a quantidade de amoxicilina adsorvida na condição de equilíbrio foi de 1,65 mg g^{-1}, e este modelo foi o que mais se aproximou deste resultado, com um erro próximo a 4%.

Segundo Pouretedal e Sadegh (2014), a principal consideração do modelo de pseudosegunda ordem é a da adsorção como reação química, ou seja, quimissorção. Outros autores que estudaram a adsorção da amoxicilina em carvão ativado preparado a partir de biomassa (Moussavi *et al*., 2013; Chayid e Ahmed, 2015) também citam que o modelo de pseudosegunda ordem descreveu de forma mais satisfatória a cinética de adsorção da amoxicilina quando comparada ao modelo de pseudoprimeira ordem. Resultados similares foram encontrados para a adsorção de outros antibióticos, como a cefalexina (Nazari *et al*., 2015).

3.2. Isotermas de adsorção

O estudo do equilíbrio de adsorção é de grande importância para a compreensão dos mecanismos que regem as interações de uma molécula em um determinando sólido sorvente. Três modelos de isotermas foram utilizados para ajuste dos dados experimentais (Tabela 2).

Tabela 2. Parâmetros das isotermas de Langmuir, Freundlich e Sips

Langmuir	
q_L (mg g^{-1})	11,567 ± 0,080
K_L (L mg^{-1})	0,054 ± 0,080
R^2	0,97
Freundlich	
K_F ((mg g^{-1})/(L mg^{-1})$^{1/n}$)	1,680 ± 0,136
n	2,764 ± 0,136
R^2	0,95
Sips	
q_s (mg g^{-1})	14,129 ± 0,047
K_S (L mg^{-1})$^{1/m}$	0,0280 ± 0,047
m	0,726 ± 0,047
R^2	0,96

Os resultados sugerem que a isoterma de Langmuir ajusta melhor os dados quando comparada à isoterma de Freundlich. No entanto, o maior R^2 foi encontrado para a isoterma de Sips, sugerindo uma adsorção superficial heterogênea. Segundo Haro (2013), a isoterma de Sips em baixas concentrações de poluente segue a isoterma de Freundlich, pois prevê uma adsorção reversível e não restrita a uma monocamada. Já em concentrações mais elevadas, a adsorção ocorre em monocamada, característica principal da isoterma de Langmuir.

Chayid e Ahmed (2015) também concluíram em seu trabalho que a isoterma de Sips também foi a que melhor descreveu os dados experimentais da adsorção da amoxicilina em carvão ativado preparado a partir da biomassa da cana-do-reino.

3.3. Coluna de leito fixo

3.3.1. Efeito das variáveis: As curvas de ruptura da coluna de leito fixo foram traçadas com o objetivo de avaliar a influência de duas variáveis: vazão de alimentação e massa do leito. Os resultados constam na Tabela 3.

A Figura 2 apresenta as diferentes curvas de ruptura obtidas para diferentes vazões. É possível verificar que quanto maior a vazão empregada na coluna, menor foi o tempo de ruptura observado. Já o tempo necessário até que se atingisse a saturação da coluna foi maior em vazões menores.

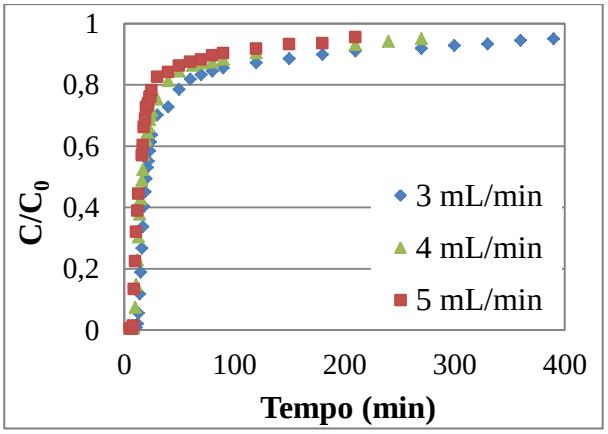


Figura 2. Curvas de ruptura da amoxicilina em diferentes vazões (C_0 = 40 mg L^{-1}, massa do leito = 0,5 g, pH 6 e T = 25°C).

Segundo Liao *et al.* (2013), vazões maiores refletem em tempos de ruptura menores por estreitarem a espessura do filme onde ocorre a transferência de massa externa à partícula. Contudo, há um aumento na

transferência de massa global e a saturação é mais rapidamente atingida. Resultados similares foram encontrados por Sabio *et al.* (2006) e Odalipo e Gazi (2014).

Os valores na Tabela 3 indicam que quando se utilizou a menor vazão, maior foi a quantidade de efluente tratado por unidade de massa de carvão. Em razão disso, para fazer a avaliação diferentes massas de leito foi utilizada a vazão mais baixa testada, de 3 mL min^{-1}.

Tabela 3. Resultados da adsorção da amoxicilina em coluna de leito fixo de carvão ativado granulado comercial.

Condições experimentais			Tempo de ruptura (min)	Tempo de saturação (min)	Volume de efluente tratado por g de carvão (L g^{-1})
C_0 (mg L^{-1})	Q (mL min^{-1})	m (g)			
40	3	0,5	13	390	2,34
40	4	0,5	9,6	270	2,17
40	5	0,5	8,3	210	2,10
40	3	0,3	13	300	2,99
40	3	0,7	14	480	2,06

A Figura 3 apresenta as curvas de ruptura obtidas variando a massa do leito de carvão. Além do valor de 0,5 g, foi testada uma massa menor, de 0,3 g e maior, de 0,7 g.

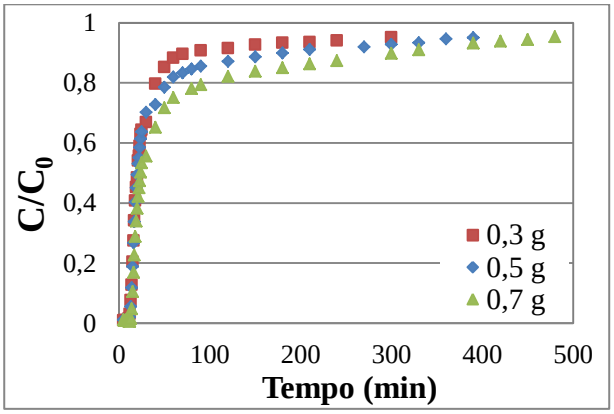


Figura 3. Curvas de ruptura da amoxicilina em empregando diferentes massas de leito (C_0 = 40 mg L^{-1}, vazão = 3 mL min^{-1}, pH 6 e T = 25°C).

Os resultados obtidos indicaram que o tempo de ruptura não foi afetado significativamente nos valores de 0,3 e 0,5 g de carvão. No entanto, ele foi maior para a massa de 0,7 g. Este resultado está de acordo com o observado na adsorção de outros antibióticos, como a flumequina. Quando se aumenta a quantidade de adsorvente no leito, mais sítios estão disponíveis para que ocorra a sorção, e maior é a área superficial (Sotelo *et al.*, 2013). Já o tempo de saturação aumentou expressivamente com o aumento da quantidade de carvão empregada na coluna.

Com relação ao volume de efluente tratado por unidade de carvão, verificou-se que o aumento da massa do leito diminuiu esta quantidade, ou seja, houve uma queda no desempenho da coluna. Canteli (2013) afirma que este fato pode estar relacionado ao aumento da "cauda" formada pela curva de ruptura quando se aumentou a massa de carvão no leito, o que indica aumento da perda (dispersão) do poluente através do leito.

3.3.2. Modelagem das curvas de ruptura: A Tabela 4 apresenta os resultados dos ajustes das curvas de ruptura ajustados aos

modelos analíticos de Thomas e de *Dose Response*.

Os coeficientes de determinação obtidos nos dois modelos sugerem que o modelo de Thomas, de forma geral, não é capaz de descrever satisfatoriamente as curvas de ruptura. Já utilizando o modelo de *Dose Response*, o R^2 dos experimentos apresentou valores entre 0,95 e 0,98, indicando que apesar de fazer as mesmas considerações do modelo de Thomas, ele foi capaz de minimizar os erros matemáticos do ajuste. Calero *et al.* (2009) obtiveram resultado similar ao estudar a biossorção de cromo (III).

Na análise dos parâmetros do modelo de *Dose Response*, observa-se que a capacidade de adsorção sofreu maior influência da massa de carvão. Ao aumentar a massa do leito, verificou-se que q_0 diminuiu, o que pode ser comparado ao resultado observado anteriormente, de que o volume de efluente tratado diminuiu com o aumento da massa do leito.

Tabela 4. Parâmetros das curvas de ruptura dos modelos de Thomas e de *Dose Response*.

Condições experimentais			Modelo de Thomas			Modelo de *Dose Response*		
C_0 (mg L^{-1})	Q (mL min^{-1})	m (g)	k_{th} (mL min^{-1} mg^{-1})	q_0 (mg g^{-1})	R^2	q_0 (mg g^{-1})	a	R^2
40	3	0,5	0,40	0,0241	0,45	0,005	3,00	0,95
40	4	0,5	0,49	0,0189	0,31	0,006	2,92	0,96
40	5	0,5	0,68	0,0141	0,36	0,006	2,88	0,97
40	3	0,3	0,84	0,0256	0,47	0,009	3,44	0,98
40	3	0,7	0,34	0,0252	0,50	0,005	1,93	0,95

Assim como no trabalho de Canteli (2013), o parâmetro a diminui com o aumento da vazão, de 3,00 para 2,88. Já as capacidades da coluna calculadas pelo modelo de *Dose Response* apresentaram resultados muito próximos. Portanto, fez-se a comparação dos valores de q_0 encontrados pelo modelo de Thomas, onde foi verificado que a capacidade da coluna foi maior para vazões mais baixas de alimentação (Canteli, 2013).

4. CONCLUSÃO

Os experimentos realizados indicam que a adsorção em carvão ativado é um processo viável para a remoção de amoxicilina em água. Foi possível verificar que a adsorção do fármaco seguiu uma cinética de pseudosegunda ordem, caracterizando a existência de reação química (quimissorção). O estudo das isotermas de equilíbrio indicou que a isoterma de Sips é o modelo que melhor descreveu os dados experimentais. Pelo processo contínuo em coluna de leito fixo, a adsorção foi avaliada variando a vazão de alimentação e a massa do leito de carvão ativado. O desempenho da coluna, em termos de volume de efluente tratado por grama de carvão, mostrou ser maior quando se empregou uma menor vazão na coluna e menor massa de leito. Nessa condição, a adsorção foi mais efetiva, sendo verificada também pelos parâmetros dos modelos analíticos utilizados: a quantidade adsorvida, q_0 (mg g^{-1}), foi maior nas condições acima citadas.

5. REFERÊNCIAS

ÁLVAREZ-TORRELLAS, S.; RODRÍGUEZ, A.; OVEJERO, G.; GARCÍA, J. *Chemical Engineering Journal*, v 283, p. 936 – 947, 2016.

ANDREOZZI, R.; CANTERINO, M.; MAROTTA, R.; PAXEUS, N. *Journal of Hazardous Materials*, v 122 (3), p. 243 – 250, 2005.

CALERO, M.; HERNÁINZ, F.; BLÁZQUEZ, G.; TENORIO, G.; MARTÍN-LARA, M.A. *Journal of Hazardous Materials*, v 171, p. 886 – 893, 2009.

CANTELI, A. M. D. *Recuperação do aroma de café, benzaldeído, em coluna de adsorção utilizando carvão ativado.* Dissertação de Mestrado em Engenharia Química, UFPR, Curitiba, 2013, 129p.

CHAYID, M.A.; AHMED, M.J. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v 3, p. 1592 – 1601, 2015.

CHIAVOLA, A.; D'AMATO, E.; BACIOCCHI, R. *Water Air Soil Pollut.*, v 223, p. 2373 – 2386, 2012.

CRUZ-OLIVARES, J.; PÉREZ-ALONSO, C.; BARRERA-DÍAZ, C.; UREÑA-NUÑEZ, F.; CHAPARRO-MERCADO, M.C. *Chemical Engineering Journal*, v 228, p. 21 – 27, 2013.

GHAUCH, A.; TUQAN, A.; ASSI, H.A. *Environmental Pollution*, v 157, p. 1626 – 1635, 2009.

HARO, N. K. *Remoção de bisfenol-A por adsorção*. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química, UFRGS, Porto Alegre, 2013, 120p.

HOMAYOONFAL, M.; MEHRNIA, M.R. *Separation and Purification Technology*, v 130, p. 74 – 83, 2014.

KLAVARIOTI, M.; MANTZAVINOS, D.; KASSINOS, D. *Environment International*, v 35 (2), p. 402 – 417, 2009.

LI, M.; ZENG, Z.; LI Y.; AROWO, M.; CHEN, J.; MENG, H. *Journal of Environmental Management*, v 150, p. 404 – 411, 2015.

LIAO, P.; ZHAN, Z.; DAI, J.; WU, X.; ZHANG, W.; WANG, W.; YUAN, S. *Chemical Engineering Journal*, v 228, p. 496 – 505, 2013.

LIU, Y.; WANG, F.; CHEN, X.; ZHANG, J.; GAO, B. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, v 111, p. 138 – 145, 2015.

MOUSSAVI, G.; ALAHABADI, A.; YAGHMAEIAN, K.; MAHBOUBE, E. *Chemical Engineering Journal*, v 217, p. 119 – 128, 2013.

NAZARI, G.; ABOLGHASEMI, H.; ESMAIELI, M. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, v. 000 (in press), p. 1-9, 2015.

ODALIPO, A.A.; GAZI, M. *Journal of Water Process*, v 8, p. 81 – 91, 2015.

POURETEDAL, H.R.; SAGEDH, N. *Journal of Water Process Engineering*, v 1, p. 64 – 73, 2014.

SABIO, E.; ZAMORA, F.; CAÑAN, J.; GONZÁLEZ-GARCÍA, C.M.; GONZÁLEZ, J.F. *Water Research*, v 40, p. 3053 – 3060, 2006.

SOTELO, J.L.; OVEJERO, G.; RODRÍGUEZ, A.; ÁLVAREZ, S.; GARCÍA, J. *Chemical Engineering Journal*, v 228, p. 102 – 113, 2013.

STUART, M.; LAPWORTH, D.; CRANE, E.; HART, A. *Science of the Total Environment*, v 416, p. 1 – 21, 2012.

TERNES, T.; MEISENHEIMER, M.; MCDOWELL, D.; SACHER, F.; BRAUCH, H.J.; PREUSS, G.; WILME, U.; SEIBERT, N.Z. *Environmental Science Technology*, v 36, p. 3855 – 3863, 2002.

THOMAS, H.C. *Journal of the American Chemical Society*, v 66, p. 1664 – 1666, 1944.

VALCÁRCEL, Y.; ALONSO, S.G.; RODRÍGUEZ-GIL, J.L.; GIL, A.; CATALÁ, M. *Chemosphere*, v 84, p. 1336 – 1348, 2011.

YAN, G.; VIRARAGHAVAN, T.; CHEN, M. *Adsorption Science Technology*, v 19, p. 25 – 43, 2001.

WENG, X.; SUN, Q.; LIN, S.; CHEN, Z.; MEGHARAJ, M.; NAIDU, R. *Chemosphere*, v 103, p. 80 – 85, 2014.

SORÇÃO DE COBRE, ZINCO, NÍQUEL E CHUMBO EM LATOSSOLOS

D.B. Ruiz[1]; L.V. Constantino[2], G.M.C. Barbosa[1], M.J. Santos[2]

1. Área de solos - Instituto Agronômico do Paraná
2. Departamento de Química – Universidade Estadual de Londrina
PR 445, s/n – CEP: 00000-000 – Londrina- PR – Brasil
Telefone: (43) 3371-4880 – Fax: (43) 3371-4286 – Email: mjyabe@uel.br

RESUMO: A complexidade que determina a capacidade de um solo reter metais pode ser um entrave com relação ao seu comportamento no que se refere à sua disponibilidade ou toxicidade. O objetivo deste estudo foi construir curvas de sorção para íons cobre (Cu^{2+}), zinco (Zn^{2+}), níquel (Ni^{2+}) e chumbo (Pb^{2+}) no solo utilizando isotermas de sorção, além de avaliar a forma de interação destes íons nos latossolos. O experimento consistiu em ensaios de sorção em batelada utilizando individualmente Cu^{2+}, Zn^{2+}, Pb^{2+} e o Ni^{2+} em dois latossolos: Latossolo vermelho distroférrico (LVd) e Latossolo vermelho eutroférrico (LVe). Para as isotermas de sorção, soluções do íon metálico, variando de 1,0 a 10 meq L^{-1}, foram colocadas em contato com o solo na proporção de 1:10. Após o equilíbrio, as amostras de solo pós-sorção com a maior concentração inicial (10 meq L^{-1}) de cada íon metálico foram analisadas por espectrometria de fluorescência de raios X por dispersão de energia (EDXRF). A maior capacidade de sorção (*b*) ocorreu para Pb^{2+} e Ni^{2+} sobre o LVe e Cu^{2+} e Zn^{2+} para o LVd. Ainda, os resultados mais elevados para a capacidade máxima de sorção foram relacionados ao Cu^{2+}, seguido por Pb^{2+}, Zn^{2+} e Ni^{2+}.

PALAVRAS-CHAVE: disponibilidade de metais; solos; sorção de metais em solos.

ABSTRACT: The complexity of a soil retaining metal can be a barrier to study their behavior in respect to availability and toxicity. Thereby, the aim of this study was to determine sorption isotherms for copper (Cu 2+), zinc (Zn 2+), nickel (Ni 2+) and lead (Pb 2+) ions in soil and evaluate their behavior in latosols. The experiment was carried out in batch single sorption tests for Cu^{2+}, Zn^{2+}, Pb^{2+} and Ni^{2+} in two latosols: dystrophic Red Latosol (LVd) and eutrophic Red Latosol (LVe). For sorption isotherms, the metal ion solutions, ranging from 1.0 to 10 meq L^{-1}, were placed in contact with the soil at 1:10. After equilibrium, the post-sorption soil samples with the highest initial concentration (10 meq L^{-1}) of each metal ion were analyzed by energy-dipersive X-ray fluorescence spectrometry (EDXRF). The highest maximum sorption capacity (*b*) was found for Pb^{2+} and Ni^{2+} on LVe and for Cu^{2+} and Zn^{2+} on LVd. The highest maximum sorption capacity were related to Cu^{2+}, followed by Pb^{2+}, Zn^{2+} and Ni^{2+}.

KEYWORDS: metal availability; soils; soil metal sorption

1. INTRODUÇÃO

Os Latossolos encontram-se amplamente distribuídos pelo Brasil. Como unidade dominante, ocupa cerca de um terço da superfície do território nacional, ocorrendo praticamente em todas as regiões do país sob diferentes condições climáticas, relevo e material de origem (Camargo et al., 1987).

Os solos designados por Latossolos são considerados profundos, ricos em óxidos secundários de ferro e alumínio, ou ambos, pobres em bases e silicatos primários, podendo conter quantidades consideráveis de quartzo e caulinita (Aleva, 1992), e quantidade mais ou menos uniforme de argila ao longo do perfil, com elevada estabilidade de agregados e baixo conteúdo de silte em relação à argila.

Mesmo o solo sendo uma barreira natural, alguns fatores que determinam sua capacidade em reter metais são complexos, dificultando o entendimento e as possibilidades de previsão do comportamento desses elementos em longo prazo (Oliveira e Mattiazzo, 2001).

Uma das características que diferenciam os metais tóxicos de outros elementos, além de sua não biodegradabilidade, é que a sua toxicidade é controlada por suas propriedades físicas e químicas (pH, temperatura, potencial redox, capacidade de troca catiônica, competição com outros metais, ligação com ânions, e a composição e força iônica da solução do solo), sendo que o estado de oxidação pode determinar a mobilidade, a toxicidade e a disponibilidade de íons (Meurer et. al. , 2006).

A concentração dos elementos-traço na solução do solo, sua disponibilidade e mobilidade são principalmente controladas por reações de sorção e dessorção na superfície dos colóides do solo (Kabata-Pendias e Pendias, 2001).

A sorção é um dos processos mais importantes na química dos metais contaminantes no solo, sendo definida como o acúmulo de um determinado elemento na interface entre a superfície sólida e a solução adjacente. Define-se então *sorvato* como o material que se acumula em uma interface; *sorvente* como a superfície sólida na qual o sorvato se acumula (Sposito, 1989).

Quando a interação entre íons e superfície das partículas do solo é de natureza eletrostática, a sorção é caracterizada como não-específica, sendo decorrente da troca iônica com as demais espécies iônicas (Meurer et. al. 2006), com a formação de complexos de esfera externa, em cujo mecanismo o íon é atraído eletrostaticamente pela superfície carregada do solo sem que haja grande dependência da configuração eletrônica do grupo funcional da superfície do solo. A interação envolve a adsorção do íon na sua forma hidratada, diminuindo a energia de ligação entre a superfície do solo e o íon metálico (Sposito, 1989).

Com relação à adsorção específica, os íons são adsorvidos por ligações covalentes, ficando mais fortemente retidos e ocorre quando o metal forma complexos (MOH^{+}), com alta energia de ligação, em superfícies que contém grupos hidroxila, especialmente óxido-hidróxidos de Ferro (Fe), Manganês (Mn) e Alumínio (Al) (Alloway e Ayres, 1997). Os silicatos também podem apresentar habilidade de adsorver especificamente íons metálicos (Yu, 1997). A adsorção específica é fortemente dependente do pH, e responsável pela retenção de uma maior quantidade de íons metálicos do que a troca de cátions (Alloway e Ayres, 1997).

O comportamento de elementos-traço nos solos tem sido avaliado mediante isotermas de sorção e pode ser avaliado por modelos matemáticos, como os de Langmuir, Freundlich, duplo de Freundlich-Langmuir, entre outros (Altin et. al., 1998).

O objetivo deste estudo foi construir curvas de sorção para íons cobre, zinco, níquel e chumbo no solo utilizando as isotermas de sorção para avaliar as formas de interação dos íons metálicos nos latossolos.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

O experimento consistiu em ensaios de sorção em batelada utilizando os íons metálicos Cobre (Cu^{2+}), Zinco (Zn^{2+}), Chumbo

(Pb^{2+}) e Níquel (Ni^{2+}) de forma individual em dois tipos de solo diferentes, um Latossolo vermelho distroférrico (LVd) e um Latossolo vermelho eutroférrico (LVe) (Santos et al., 2006).

Foram feitas análises granulométricas (Tabela 1) e químicas (Tabela 2) além de fluorescência de raios X por energia dispersiva (EDXRF) (Tabela 3) de cada solo antes da sorção para a sua caracterização. A quantificação de fósforo (P), carbono (C), pH, alumínio (Al), H+Al, cálcio (Ca), magnésio (Mg) e potássio (K) no solo foi realizada com base na metodologia de Pavan et. al. (1992).

Tabela 1. Granulometria dos solos estudados.

	Análise Granulométrica		
	Argila	**Silte**	**Areia**
		%	
LVe	64,35	13,25	22,40
LVd	70,65	11,10	18,25

Tabela 2. Análise química dos solos estudados.

	Análise Química					
	pH	**P**	**C**	**CTC**	**V**	**SAl**
LVe	4,5	27,2	17,3	13,5	38,1	12,7
LVd	4,6	48,4	17,2	15,3	49,4	3,7

P (mg $kg^{-}1$); C (g kg^{-1}); CTC = Capacidade de Troca de Cátions (%); V = Saturação por Bases (%); SAl = Saturação por Alumínio (%).

Tabela 3. Análise de EDXRF dos solos estudados.

	Forma de Óxidos %			
	Fe_2O_3	**Al_2O_3**	**SiO_2**	**Outros**
LVe	63,6	15,7	11,1	9,6
LVd	65,7	16,0	9,5	8,8

Para a construção das curvas de sorção, a 1,000 g de amostra de cada solo foram adicionados, em tubos separados, 10 mL de uma solução nas concentrações de 1,0; 2,0; 4,0; 6,0; 8,0; e 10,0 meq L^{-1} de cada íon metálico. A concentração inicial real das soluções em cada ponto da curva foi determinada por espectrometria de emissão ótica com plasma de argônio induzido (ICP-OES). O pH de cada amostra foi medido previamente e os tubos foram mantidos sob agitação lenta (30 rpm) por 24 horas e temperatura constante (20°C). Após agitação, as amostras foram centrifugadas e mediu-se o pH novamente para verificar se houve a sorção dos íons metálicos.

Após atingir o equilíbrio, as amostras foram filtradas em membranas de 40 µm e foi realizada a quantificação por ICP-OES para determinação da concentração em equilíbrio (*Ceq*). Por diferença com a concentração inicial (*Ci*), a concentração sorvida (*Csor*) foi calculada para cada íon metálico na isoterma. Após a sorção, as amostras do ponto de maior concentração de cada metal nos diferentes solos foram analisadas por EDXRF para caracterizar a sorção.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

As isotermas dos íons metálicos nos dois solos foram ajustadas pelo modelo duplo de Freundlich-Langmuir. Na sorção do chumbo, o LVe apresentou maior capacidade máxima de sorção, b=59,5 meq Kg^{-1} (R^2=0,929) quando comparado ao LVd, com b=44,5 meq Kg^{-1} (R^2=0,911), conforme demonstrado na Figura 1.

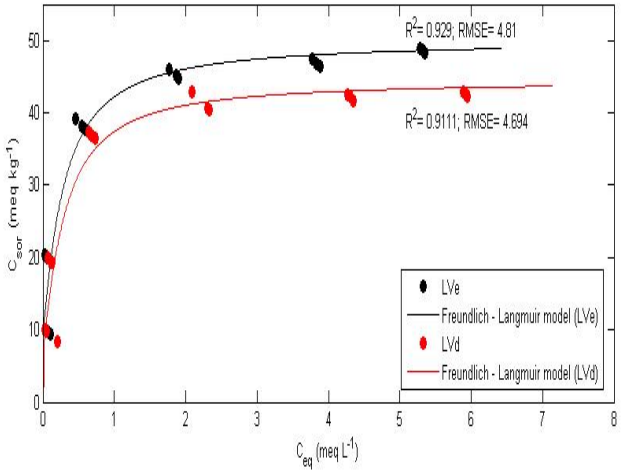


Figura 1. Isotermas de sorção para Pb^{2+}.

A sorção do Pb^{2+} nos dois solos foi comprovada através dos espectros de EDXRF (Figura 2), nos quais o pico identificado pela seta é o de Pb^{2+} (10,55 keV). Após realizar a sorção observa-se um aumento na intensidade da energia de um pico, indicado pela seta, não observado no solo pré-sorção.

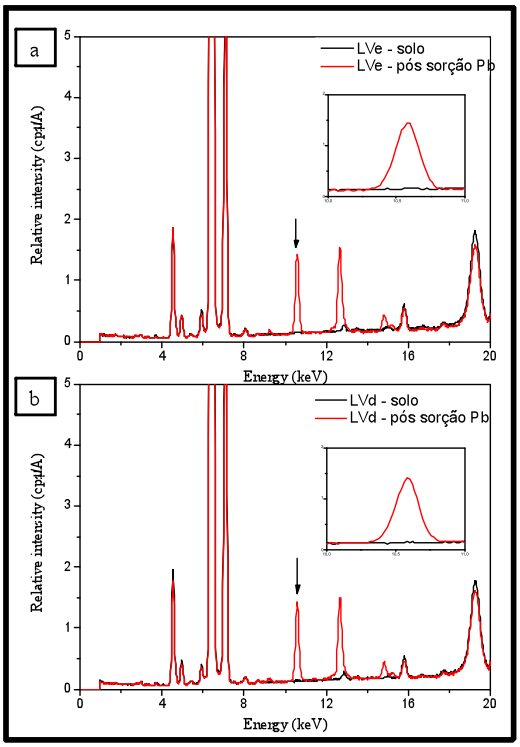


Figura 2. Espectros de EDXRF pré- e pós-sorção do Pb^{2+}. LVe (a) e LVd (b).

Com relação à sorção do Cu^{2+}, ocorreu o oposto ao observado para o Pb^{2+}. A capacidade máxima de sorção foi para o LVd (b=77,3meq Kg^{-1}, R^2= 0,9737) quando comparado ao LVe (b=60,4meq Kg^{-1}, R^2= 0,9235), como se pode observar na Figura 3.

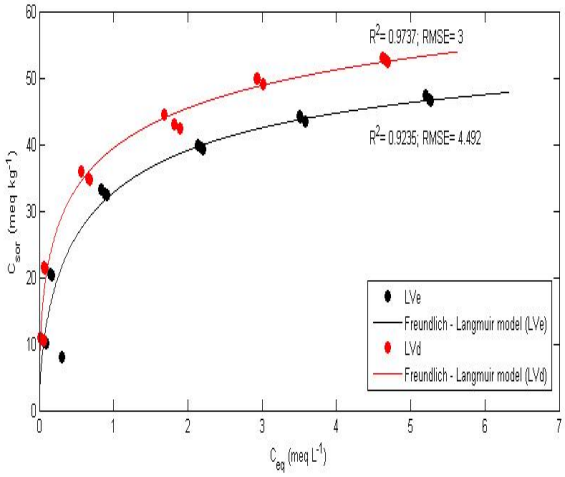


Figura 3. Isotermas de sorção para Cu^{2+}.

Nos espectros de EDXRF de cada solo pré-sorção e pós-sorção do Cu^{2+} (Figura 4), nota-se em 8,042 keV (pico indicado pela seta) uma maior intensidade pós-sorção. Sendo esse pico referente à energia do Cu^{2+}, sua sorção é confirmada nos dois solos.

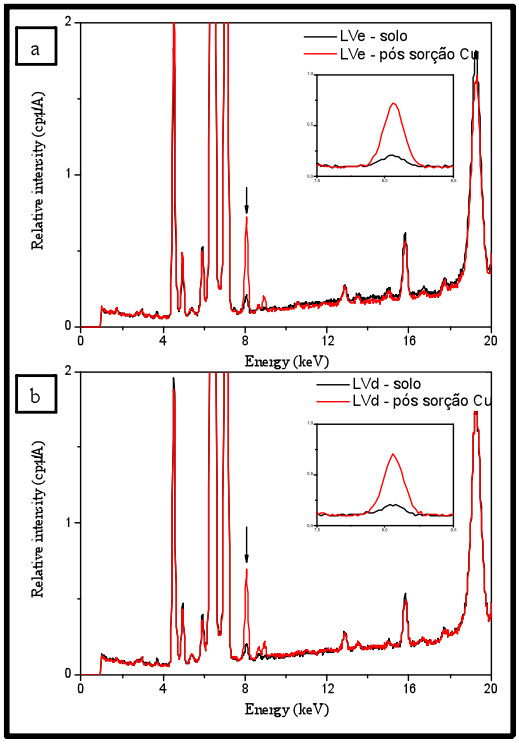


Figura 4. Espectros de EDXRF pré- e pós-sorção do Cu^{2+}. LVe (a) e LVd (b).

Nota-se, no entanto, que tanto para Pb^{2+} quanto para Cu^{2+}, a diferença de sorção nos dois solos não foi significativa, devido às interações de Cu^{2+} e Pb^{2+} com os colóides dos solos serem predominantemente mais específicas e menos dependentes das cargas superficiais (Guilherme e Anderson, 1998); Pierangeli et al., 2001). A sorção específica envolve a troca de metais com ligantes presentes na superfície dos colóides, formando ligações covalentes. Segundo Atkins (1994), um colóide é um sistema de duas fases no qual partículas menores que 5 mm encontram-se dispersas em outra substância. Deste modo, os colóides do solo são formados pela interface existente entre a solução do solo e os constituintes da fase sólida. Os principais componentes da fração dispersa coloidal do solo são os materiais orgânicos e os minerais secundários da fração argila (argilominerais expansíveis e oxi-hidróxidos de ferro e alumínio). Os minerais da fração silte, menores que 5 mm também compõem a interface coloidal do sistema, mas pouco influenciam nos fenômenos sortivos do solo. Como os dois solos são muito semelhantes nestes atributos, houve pequena diferença na capacidade máxima de sorção.

Em relação à sorção do Zn, o LVd obteve o maior valor de capacidade máxima de sorção (b=60,3meq Kg^{-1} R^2=0,9803) em comparação ao LVe (b=26,1 meq Kg^{-1} R^2=

0,9518) (Figura5).

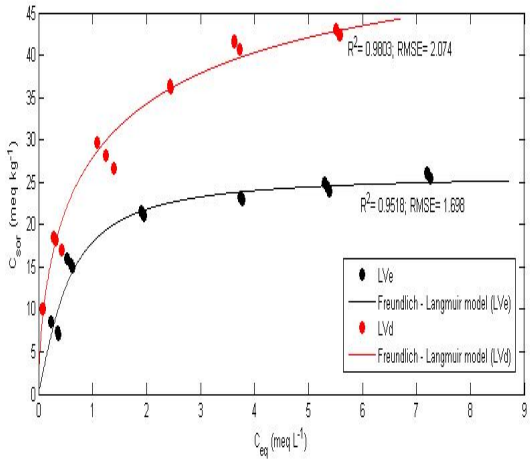


Figura 5. Isotermas de sorção para Zn^{2+}.

Analisando os espectros de EDXRF pré- e pós-sorção do Zn^{2+} para cada solo (Figura 6), também foi possível comprovar a sorção. No pico referente ao Zn^{2+} com 8,632 keV (indicado pela seta) observa-se uma maior intensidade nos espectros pós-sorção em ambos os solos.

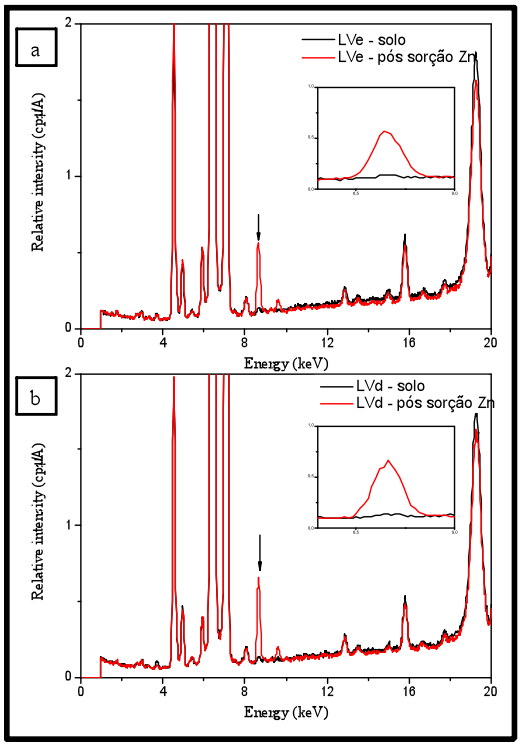


Figura 6. Espectros de EDXRF pré- e pós-sorção do Zn^{2+}. LVe (a) e LVd (b).

A diferença na capacidade máxima de sorção entre os dois solos pode ser explicada pela correlação sugerida por Couto et al. (1992), que se baseia na alta relação entre sorção do Zn^{2+} e o fósforo remanescente (P_rem). Deve-se destacar que Nascimento (2001) também encontrou correlação entre P_rem e o coeficiente de Zn^{2+} sorvido. Desta forma, analisando os valores de P extraídos com Mehlich-1 para os dois solos (Tabela 2), as concentrações de 48,3 mg Kg^{-1} para o LVd e de 27,1 mg Kg^{-1} para o LVe podem ser um indício de que a maior quantidade de P reflete uma maior sorção de Zn^{2+}.

Na sorção do Ni^{2+}, os dois Latossolos apresentaram valores semelhantes quanto à capacidade máxima de sorção, com b=32,4 meq Kg^{-1}, R^2=0,9817 para o LVe e b=28,6 meq Kg^{-1}, R^2=0,9949 para o LVd (Figura 7). A sorção de Ni^{2+} em ambos os solos é comprovada pelos espectros de EDX (Figura 8), pelo pico em 7,473 keV pós-sorção, cuja intensidade é muito maior do que na pré-sorção.

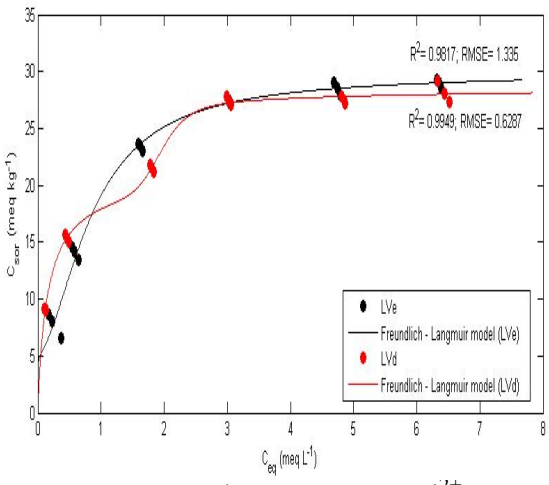


Figura 7. Isotermas de sorção para Ni^{2+}.

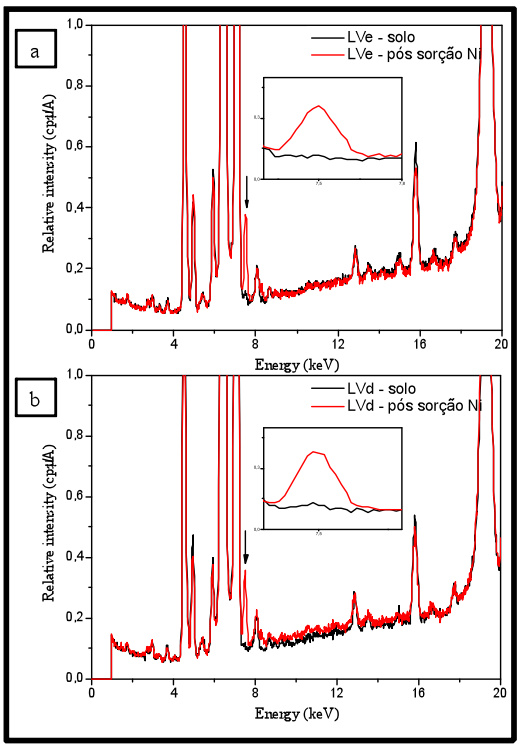


Figura 11. Espectros de EDXRF pré- e pós-sorção do Ni^{2+}. LVe (a) e LVd (b).

No entanto, os dois Latossolos atingem suas capacidades máximas de sorção de formas diferentes. Nota-se primeiramente que o Ni^{2+} se complexa através de interações eletrostáticas mais fracas no LVd, sendo que para o LVe, a sorção se dá preferencialmente por ligações covalentes. Tal resultado será ainda comprovado por outra modelagem matemática, relacionando o coeficiente de distribuição entre as fases sólida e líquida com a concentração sorvida e separando sítios de interação específica de sítios de interação não-específica.

É importante salientar que segundo McBride (1994) o tipo de interação metal-superfície do solo para a retenção de Ni^{2+} é mais dependente de interações eletrostáticas com os sítios de troca da fase sólida, enquanto outros íons metálicos dependem de interações covalentes com a estrutura de minerais. Assim, a retenção de Ni^{2+} é favorecida com o aumento do pH, e conseqüente aumento de cargas negativas dependentes do pH.

Adicionalmente, propriedades dos metais como eletronegatividade, dureza e constantes de hidrólise, são conhecidas por afetar a sorção (McBride, 1994; Flogeac et al., 2007). Neste contexto, metais com maior constante de hidrólise, K_h, são sorvidos de forma específica em uma maior extensão (Alloway, 1995). De acordo com Stumm (1992) há uma tendência de íons metálicos interagirem quimicamente com a superfície dentro de uma faixa de pH, para formar hidroxo-espécies. Os primeiros valores de pK_h para os metais estudados são Pb(7.7), Cu(7.7), Zn(9.2) e Ni(9.4) (Srivastava, 2005), consistentes com a sequência da capacidade máxima de sorção ($Pb^{2+} \approx Cu^{2+} > Zn^{2+} > Ni^{2+}$) encontrada neste estudo. Em função da configuração eletrônica e a possibilidade de formação de ligações π com os orbitais d, o Ni^{2+} pode ser considerado o íon mais mole, de acordo com a teoria de Pearson, dentre os íons estudados, e conseqüentemente com possibilidade de interação não-específica. As interações mais fortes com o centro duro OH^- serão para os íons Pb^{2+} e Cu^{2+}.

4. CONCLUSÕES

Os íons Pb^{2+} e Cu^{2+} apresentaram a maior capacidade de sorção para os dois tipos de solo (LVe e LVd), com interações preferencialmente específicas devido a características intrínsecas, como constante de hidrólise, dureza e não disponibilidade de orbitais d para formação de ligações π, enquanto os íons Zn^{2+} e Ni^{2+} demonstraram uma capacidade de sorção menor, com interações não-específicas e possibilidade de maior mobilização no solo. Destaca-se uma grande diferença na capacidade de sorção de Zn entre os dois solos, provavelmente devido à maior concentração de fósforo no solo LVd, colocando o Zn^{2+} em uma situação de

complexação semelhante à de Pb^{2+} e Cu^{2+}, imobilizando-o de forma mais eficiente.

A sorção pode ser correlacionada aos espectros de EDXRF, úteis em sua comprovação. Desta forma, os estudos de sorção realizados demonstraram provável mobilização de zinco e principalmente de íons níquel, e retenção de íons chumbo e cobre, com conseqüências diretas para a qualidade na produção alimentar e ambiental.

Considerações devem ser feitas sobre possíveis variações no pH do meio, que influenciam diretamente a mobilidade de íons metálicos em solos.

5. REFERÊNCIAS

ALEVA, G.J.J. The CORLAT Handbook; draft version 1.2. Brussels, International Soil Reference and Information Center, 1992. 91p. (Corlat Technical Publication, 1).

ALLOWAY, B., 1995. **Heavy Metals in Soils**, 1st Edition. Blackie Academic and Professional, Glasgow.

ALLOWAY, B. J., AYRES, D. C. **Chemical principles of environmental pollution**. 2 ed. London: Chapman & Hall, 1997. 395 p.

ALTIN, O., ÖZBELGE, H.Ö., DOGU, T. Use of general purpose adsorption isotherms for heavy metal-clay mineral interactions. **J. Colloid Interface Sci.**, 130:130-140, 1998.

ATKINS, P. W.; **Physical Chemistry**; Oxford University Press; Oxford, 1994.

CAMARGO, M.N.; KLAMT, E.; KAUFFMAN, J.H. Classificação de solos usada em levantamento pedológico no Brasil. **Boletim Informativo da Sociedade Brasileira de Ciência de Solo**, 12(1): 11-33, 1987.

COUTO, C.; NOVAIS, R.F.; TEIXEIRA, J.L; BARROS, N.F. & NEVES, J.C.L. Níveis críticos de zinco no solo e na planta para o crescimento de milho em amostras de solos com diferentes valores do fator capacidade. **R. Bras. Ci. Solo**, 16:79-87, 1992.

FLOGEAC, K., GUILON, E., APLINCOURT, M., 2007. Competitive sorption of metal ions onto a north-eastern France soil. Isotherms and XAFS studies. **Geoderma** 139, 180–189.

GUILHERME, L.R.G.; ANDERSON, S.J. Copper sorption kinetics and sorption hysteresis in two oxide-rich soils (Oxisols): Effect of phosphate pretreatment. In: JENNE, E.A., ed. **Adsorption of metals by geomedia: Variables, mechanisms, and model applications.** San Diego, Academic Press, 1998. p. 209-228.

KABATA-PENDIAS, A., PENDIAS, H. **Trace elements in soils and plants**. 3.ed. Boca Raton, CRC Press, 2001. 413 p.

McBRIDE, M.B. **Environmental chemistry of soils**. New York, Oxford University Press, 1994. 406p.

MEURER, E. J., RHEINHEIMER, D.; BISSANI, C. A. In: Meurer, E.J (2006) **Fundamentos de química do solo.** 3. ed. Porto Alegre: Evangraf, p. 73-99.

NASCIMENTO, C.W.A. **Dessorção, extração e fracionamento de zinco, cobre e manganês em solos.** Viçosa, Universidade Federal de Viçosa, 2001. 60p. (Tese de Doutorado)

OLIVEIRA, F.C.; MATTIAZZO, M.E. (2001). Mobilidade de metais pesados em um latossolo amarelo distrófico tratado com lodo de esgoto e cultivado com cana-de-açúcar. **Scientia Agrícola**, v. 58, p. 807-812.

PAVAN, M. A.; BLOCH, M. F. M.; ZEMPULSKI, H. da C.; MIYAZAWA, M.; ZOCOLER, D. C. **Manual de analise química de solo e controle de qualidade.** Londrina, Iapar, 1992. (Circular, 76).

PIERANGELI, M.A.P.; GUILHERME, L.R.G.; OLIVEIRA, L.R.; CURI, N. & SILVA, M.L.N. Efeito da força iônica da solução de equilíbrio sobre a adsorção/dessorção de chumbo em Latossolos brasileiros. **Pesq. Agropec. Bras.**, 36:1077-1084, 2001.

SANTOS, H. G. dos; JACOMINE, P. K. T.; ANJOS, L. H.C. dos; OLIVEIRA, V. A. de; OLIVEIRA, J. B. de; COELHO, M. R.; LUMBRERAS, J. F.; CUNHA, T. J. F. (Ed.). **Sistema brasileiro de classificação de solos**. 2 ed. Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 2006. 306p.

SPOSITO, G. **The chemistry of soils**. New York: Oxford University Press, 1989. 277 p.

SRIVASTAVA, P., SINGH, B., ANGOVE, M., 2005. Competitive adsorption behavior of heavy metals on kaolinite. **J. Colloid Interface Sci.** 290, 28–38.

STUMM, W., 1992. **Chemistry of the solid-water interface**. John Wiley and Sons, New York. 428 pp.

YU, T.R. **Chemistry of variable charge soils**. New York: Oxford University Press, 1997. 505 p.

REMOÇÃO DOS ÍONS Cu^{2+} E Pb^{2+} EM ARGILA ESMECTÍTICA SÓDICA

J.G.A. Câmara[1]; J.F. Ferreira[1]; C.A.M. Abreu[1], M.A.M. Sobrinho[1]

1-Departamento de Engenharia Química – Universidade Federal de Pernambuco
Rua Prof. Arthur de Sá, s/n – Cidade Universitária CEP: 54.740-521 – Recife - PE – Brasil
Telefone: (81) 2126-7289 – Email: mottas@ufpe.br

RESUMO: Os resíduos líquidos gerados nas indústrias petroquímicas possuem diferentes composições químicas que inclui óleos e graxas, benzeno, tolueno e metais pesados, tais como níquel, cádmio, cobre e chumbo. Com a implantação da refinaria Abreu e Lima próxima à área de preservação ambiental, esta pesquisa focou na busca de um pós-tratamento para a citada refinaria de modo a preservar e manter o equilíbrio ecológico de região. Assim foi estudada a remoção dos íons cobre (Cu^{+2}) e chumbo (Pb^{+2}) por adsorção em argilas esmectitas in natura e tratadas oriundas do distrito de Boa Vista-PB. O material adsorvente foi caracterizado mineralogicamente, em relação à área superficial específica e volume poroso e capacidade de troca catiônica. Foi aplicado o modelo de troca iônica o qual indicou uma capacidade de 0,99mg.g^{-1} e 1,10mg.g^{-1} para os íons Cu^{+2} e Pb^{+2}, respectivamente. As constantes cinéticas foram de 0,049 L.mg^{-1}.min^{-1} e 0,063 L.mg^{-1}.min^{-1}, respectivamente.

PALAVRAS-CHAVE: Chumbo, Cobre, Troca Iônica.

ABSTRACT: wastewaters from petrochemical industries have different chemical compositions include oils and greases, benzene, toluene and heavy metals such as nickel, cadmium, copper and lead. By deploying the refinery Abreu e Lima next to the environmental conservation area, this research focused on the search for a post-treatment for the refinery effluents to preserve and maintain the ecological balance of the region. So was studied the removal of copper ions (Cu^{+2}) and lead (Pb^{+2}) adsorption on smectite clays in natura and processed coming from the district of Boa Vista-PB. The adsorbent material is characterized mineralogical in relation to the specific surface area and pore volume and cation exchange capacity. It was applied to the ion exchange model which indicated a capacity of 0.99 mg.g^{-1} and 1.10 mg.g^{-1} for Cu^{+2} and Pb^{+2} ions, respectively. Kinetic constants were 0.049 L.mg^{-1}.min^{-1} and 0.063 L.mg^{-1}.min^{-1}, respectively.

KEYWORDS: Lead, Copper, Ion Exchange.

1. INTRODUÇÃO.

A utilização das argilas esmectíticas para produção das argilas sódicas e organofílicas pode trazer uma série de benefícios à sociedade, como por exemplo: a utilização de um resíduo industrial como matéria-prima para a produção de um adsorvente, agregando-o valor (Câmara, 2015)

A aplicação de argilas como material adsorvente é uma excelente alternativa aos adsorventes convencionais utilizados no tratamento de efluentes por se tratar de um material abundante, possuir custo de produção baixo em relação a outros adsorventes, apresentar uma grande área superficial e elevadas taxas de transferência de massa e pode ser regenerado periodicamente (Qu et al., 2009).

1.1. Adsorção de íons metálicos

A aplicação de argilas para remoção de íons metálicos tem sido estudada por vários autores. Cardoso e Lemos (2014) avaliaram a adsorção simultânea do Cu^{+2}, Zn^{+2} e Ni^{+2} em argilas da formação Solimões. A remoção de íons Cu^{+2} de soluções aquosas foi estudada por Bhattacaryya e Gupta (2006) utilizando como adsorventes as argilas caulinita e montmorilonita e suas modificações por meio de tratamentos químicos com ZrO e TBA (tetrabutilamônio). Neto et al. (2014) realizaram calcinação, ativação ácida e tratamento com sódio em argilas bentonitas tipo Bofe e avaliaram a capacidade destas argilas modificadas na adsorção de níquel e cobre. Diferente dos trabalhos supra citados, no presente trabalho foi realizada apenas um tratamento com sódio.

Os argilominerais do grupo da esmectita são constituídos por duas folhas de silicatos tetraédricas, com uma folha central octaédrica, unidas entre si por oxigênios comuns às folhas. As substituições de átomos de Si^{4+} das folhas tetraédricas por átomos de Al^{3+}, ou de Al^{3+} por Mg^{2+} ou Ca^{2+} nas folhas octaédrica, são chamadas substituições isomórficas, e não causam distorção na estrutura das lamelas, uma vez que todos esses átomos possuem tamanhos similares (NEUMANN et al., 2000). Em contrapartida, estas substituições geram um excesso de carga negativa nas camadas das argilas, que é responsável por algumas das propriedades importante das argilas (NEUMANN et al., 2000).

Durante o presente estudo foi constatado que o mecanismo de remoção dos íons metálicos pela argila sódica era o de troca iônica.

1.2. Modelo Matemático

De acordo com Matos (2009) a reação de troca catiônica envolvendo a argila e os cátions de metais pesados pode ser representada pela Equação 01.

$$M^{n+}+XA \leftrightarrow MA+nX^{+} \qquad (01)$$

na qual *M* indica o cátion na solução inicial, *X* são os cátions trocáveis presentes na argila, *n* é o número de carga e *XA* é a argila com o cátion inicial.

O processo de remoção de íons de metais pesados presentes em um efluente por meio de uma reação de troca catiônica usando uma superfície sólida há uma evolução cinética até o estabelecimento do equilíbrio fluido-sólido. As Equações 02 e 03 apresentam a estequiometria desse processo.

$$Cu^{2+} + NaA \leftrightarrow CuA + 2\,Na^{+} \qquad (02)$$

$$Pb^{2+} + NaA \leftrightarrow PbA + 2Na^{+} \qquad (03)$$

Para o desenvolvimento cinético foi aplicada a Equação 01 e considerando M_1 os metais Cu^{2+} e Pb^{2+} e M_2 o Na^{+}, obtem-se a Equação 04.

$$rM=K_1[M_1^{+2}]\times[M_2A]-K_{-1}[M^{2+}]^2\times[M_1A] \qquad (04)$$

Calculando-se o avanço da reação, chega-se a Equação 05.

$$x=\frac{[M_1^{+2}]_0-[M_1^{+2}]}{1}=\frac{[M_2^{+}]}{2} \qquad (05)$$

Assim tem-se:

$$[M_2^{+}]=2\times([M_1^{+2}]_0-[M_1^{+2}]) \qquad (06)$$

Se substituir a Equação 06 na Equação 04, chega-se a Equação 07.

$$rM=K_1\times[M_1^{+2}]\times[M_2A]-K_{-1}\times[M_1A]\times(2\times([M_1^{+2}]_0-[M_{1+2}]))^2 \qquad (07)$$

No equilíbrio $r_M=0$ e $Keq = K_1/K_{-1}$, tem-se:

$$r_M=K_1\{[M_1^{+2}]\times[M_2A]-(4/K_{eq})\times[M_1A]\times([M_1^{+2}]_0-[M_1^{+2}])^2\} \qquad (08)$$

Nas condições de equilíbrio químico são aplicadas ao equilíbrio de trocas catiônicas entre a argila e os íons metálicos, tem-se a constante de equilíbrio expressa em termos das atividades dos componentes. Pode-se assim re-escrever este equilíbrio na forma dos coeficientes de atividades. Considerando-se que em soluções diluídas o coeficiente de atividade é igual à 1 e tomando-se como iguais os coeficientes de atividade dos componentes sólidos e realizando-se ajustes matemáticos, obtém-se a Equação 09.

$$K_{eq} = \left(\frac{q_{eq}}{Q_{max} - q_{eq}}\right)\left(\frac{4\left(C_0 - C_{eq}\right)^2}{C_{eq}}\right) \quad (09)$$

na qual q_{eq} a concentração do íon metálico na fase sólida ($mg.g^{-1}$), C_{eq} a concentração do íon na fase líquida em equilíbrio com a fase sólida ($mg.L^{-1}$), K_{eq} a constante de equilíbrio ($mg.L^{-1}$), q_{max} a capacidade máxima de troca catiônica que representa a concentração total de sítios ativos disponíveis para a troca ($mg.g^{-1}$) e C_0 a concentração do metal na solução inicial ($mg.L^{-1}$).

Reformulando-se a Equação 09 e apresentando-a na forma linear obtém-se a Equação 10.

$$\frac{1}{q_{eq}} = \frac{4}{K_{eq}q_{max}} \times \left[\frac{\left(C_0 - C_{eq}\right)^2}{C_{eq}}\right] + \frac{1}{q_{max}} \quad (10)$$

Desta forma, a expressão da taxa de remoção de um íon metálico na solução é dada pela Equação 11.

$$r_M = k_1 C^n (q_{max} - q) - k_{-1}(C_0 - C)^m q \quad (11)$$

na qual: m e n as ordens das reações direta e inversa (adimensionais), C a concentração residual do metal (Cu^{+2} ou Pb^{+2}) presente na fase líquida ($mg.L^{-1}$), C0 a concentração inicial do metal (Cu^{+2} ou Pb^{+2}) na fase líquida ($mg.L^{-1}$), q a concentração do metal (Cu^{+2} ou Pb^{+2}) presente na fase sólida ($mg.g^{-1}$) e k_1 e k_{-1} as constantes cinéticas de troca iônica.

Aplicando-se ordem direta n = 1 e ordem inversa m = 2 na Equação 11, admitindo-se interação monocomponente, obtém-se a Equação 12:

$$r_M = k_1\left\{C(q_{max} - q) - \frac{4}{K_{eq}}q(C_0 - C)^2\right\} \quad (12)$$

Para processos em banho finito, efetuando-se um balanço de massa em um reator batelada, tem-se:

$$M_A \times r_M = -V_L \times \frac{dC}{dt} \quad (13)$$

sendo: M_A a massa de argila (g), V_L o volume de solução (L) e r_M a velocidade de troca iônica (mg/min.g).

Substituindo a Equação 13 na Equação 12, obtém-se a Equação 14.

$$-\frac{dC}{dt} = \frac{M_A}{V_L}(k_1 C^n (q_{max} - q) - k_{-1} q[2(C_0 - C)]^m) \quad (14)$$

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Argila esmectítica policatiônica, conhecida como argila chocolate, foi extraída da mina Bravo, localizada no distrito de Boa Vista no município de Campina Grande do Estado da Paraíba.

Para a produção das argilas com as propriedades requeridas foi necessária a realização de um pré-tratamento nas argilas in natura. O pré-tratamento consiste em procedimentos de limpeza e adequação das argilas para ensaios tecnológicos que compreende as operações de quarteamento, britagem, secagem e moagem, realizadas segundo metodologia descrita por Câmara (2015).

As argilas foram avaliadas quanto suas capacidades de troca catiônica (CTC), no Instituto de Pesquisas Agronômica de Pernambuco (IPA), utilizando a metodologia descrita em (EMBRAPA, 1997). A difração de raios-X, realizada em difratômetro de marca Rigaku, modelo Ultima e a determinação da área superficial específica e do volume de poros, determinada em analisador da marca Micromeritics, modelo ASAP 2010, foram realizadas no Instituto Tecnológico de Pernambuco ITEP. As metodologias estão descritas em (Cavalcanti et al., 2009)

Foram preparadas soluções contendo os íons de metais pesados (cobre e chumbo) a partir de soluções padrão de cada metal com concentrações de 1000ppm cada, as quais foram diluídas em água deionizada. O pH da suspensão foi ajustado a partir de soluções 0,1M de HCl e 0,1M de NaOH.

A determinação da concentração dos metais foi realizada por Espectrometria de emissão óptica

com plasma (ICP-OES) da Central Analítica do DQF-UFPE.

Os estudos adsortivos e de troca iônica foram realizados em batelada através de um banho finito. Foi empregada a argila que reuniu as melhores condições de eficiência de remoção e capacidade de troca ou adsorção para os metais Cu^{+2} e Pb^{+2}. As condições operacionais definidas através de um planejamento fatorial (concentração inicial 10 mg/L; 0,1g de argila sódica; 4 horas, 50ºC, 200 rpm.).

Para avaliação da cinética de adsorção e de troca iônica dos sistemas monocomponente, foram utilizados erlenmeyers de 125mL com tampa. Em cada erlenmeyer foram adicionados 25mL do efluente sintético, contendo cada solução apenas um dos poluentes, com uma concentração inicial de 10mg/L e 0,1g do adsorvente. Os erlenmeyers foram colocados em uma mesa agitadora e incubadora shaker Marconi modelo MA420. O contato fluido-sólido dos sistemas foi mantido nos intervalos de 1, 2, 3, 5, 10, 15, 30, 45, 60, 90, 120, 150, 180, 210 e 240 minutos. Ao final das bateladas as amostras foram filtradas e analisadas para determinação das concentrações finais de cada analito. Os ensaios foram realizados em duplicata, utilizando-se a média das medidas.

As isotermas de equilíbrio foram determinadas para os sistemas monocomponente e para os sistemas multicomponentes dos íons metálicos (Cu^{+2} + Pb^{+2}).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Caracterização

Os resultados da Capacidade de Troca Catiônica (CTC), Tabela 01, indicam que a troca de cálcio e magnésio por sódio, na argila chocolate, demostrou-se um procedimento adequado para a troca de íons. Os resultados encontrados neste trabalho estão de acordo com as faixas de troca catiônica para argilas esmectitas expressas na literatura.

Tabela 01. CTC das argilas chocolate In natura e sódica (meq/100 g)

Argila chocolate	CT (meq/100g)						CTC meq/100g	pH
	Ca	Mg	Na	K	Al	H		
In natura	18,51	37,24	15,20	0,48	1,11	3,78	81,34	5,90
Sódica	2,63	3,32	77,79	0,59	0,21	0,13	89,39	10,10

De acordo com Aguiar e Novais (2002), que realizaram estudos sobre caracterização dos argilominerais, a capacidade de troca catiônica das argilas esmectitas está na faixa de 80–150 meq/100g. Segundo Baraúna (2006), essa capacidade de troca catiônica encontra-se na faixa de 70–130 meq/100g.

Com o tratamento observa-se ainda um aumento do número de íons trocáveis de 81,34 meq/100g para 89,39 meq/100g. A substituição dos íons naturais por íon Na^{+} na superfície da argila promove um incremento na capacidade de hidratação em relação à argila in natura. Isto produz uma interação líquido-sólido mais eficiente, proporcionando uma capacidade de troca catiônica superior.

Na difração de raios-X (Figura 1) foram analisadas as distâncias interplanar (Câmara, 2015) da argila in natura seca a 300°C e hidratada e da argila sódica seca a 100°C e hidratada.

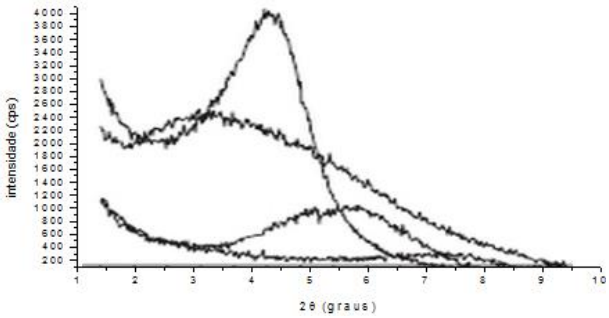


Figura 2. Difração de raios-X das argilas In natura seca (a) e hidratada (b), e sódica seca (c) e hidratada (d).

A difração de raios-X (DR-X) da argila Chocolate In natura e após tratamento com carbonato de sódio foram realizadas condições de hidratação iguais. Os difratogramas revelaram que para a argila In natura seca e hidratada picos de 1,547 nm e 1,964nm, respectivamente. Para as argilas sódicas secas e hidratadas os picos foram de 1,263 nm e 2,451 nm. Como se verifica na Figura 2, a argila sódica seca apresentou espaçamento

basal inferior ao da argila In natura seca, isto se deve ao logo período de exposição à temperatura elevada (300ºC).

A análise dos dados do BET, de acordo com métodos padrões, permite calcular os parâmetros texturais, que são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2. Resultado da análise de Área Superficial das argilas In natura e sódica

Tipo de Argila	Área poros ($m^2.g^{-1}$)	Área externa ($m^2.g^{-1}$)	Área total ($m^2.g^{-1}$)
In natura	32,38	56,32	88,71
Sódica	29,20	41,11	70,31

A partir da análise da Tabela 2 pode-se verificar que as áreas totais, áreas de poros e externa das argilas sofreram variações esperadas. O aumento da área superficial é ocasionado pelos tratamentos químicos que ao aumentar o espaçamento basal, aumenta também as áreas totais da argila. O resultado da distribuição do diâmetro dos poros para argila chocolate indica ocorrência de uma estrutura mesoporosa.

3.2. Equilíbrio

Com a finalidade de verificar o comportamento independente dos íons Cu^{+2} e Pb^{+2}, como monocomponentes em solução aquosa, considerando a remoção dos íons da fase líquida para a superfície das argilas sódicas, as isotermas experimentais de equilíbrio dos íons Cu^{+2} e Pb^{+2} foram construídas em três temperaturas diferentes: 30, 50 e 70 ºC. Estudos cinéticos prévios indicaram 60 minutos como o tempo necessário para atingir o equilíbrio para ambos os metais, assim como para mistura bicomponente. As isotermas obtidas estão apresentadas nas Figuras 3 e 4, respectivamente.

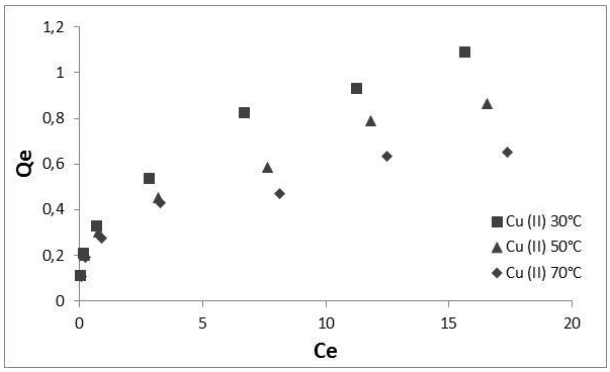


Figura 3. Isotermas de equilíbrio de troca dos íons cobre (II). Condições: adsorvente argila sódica, m = 0,10 g; V_L = 0,025 L

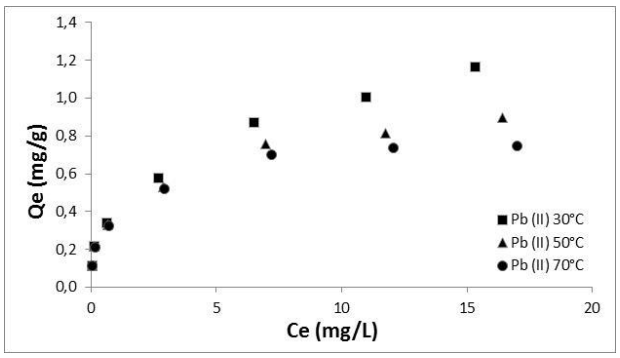


Figura 4. Isotermas de equilíbrio de troca dos íons chumbo (II). Condições: adsorvente argila sódica, m = 0,10 g; V_L = 0,025 L.

As isotermas de equilíbrio mostradas nas Figuras 3 e 4 mostram que a adsorção dos íons cobre (II) e chumbo (II) são desfavorecidas com o aumento da temperatura do sistema.

Nas Figuras 5 e 6 estão apresentadas as isotermas de ajuste do modelo de troca iônica para os íons Cu+2 e Pb+2 com a argila sódica, formulado segundo a expressão da Equação 15.

$$\frac{1}{q_{eq}} = \frac{4}{K_{eq}\,Q_{max}} \times \left[\frac{\left(C_0 - C_{eq}\right)^2}{C_{eq}}\right] + \frac{1}{Q_{max}} \qquad (15)$$

As isotermas mostradas nas Figuras 5 e 6 mostram que o modelo de equilíbrio de troca iônica se ajustou satisfatoriamente aos valores experimentais apresentando R^2 superior a 0,9 para os dois íons avaliados.

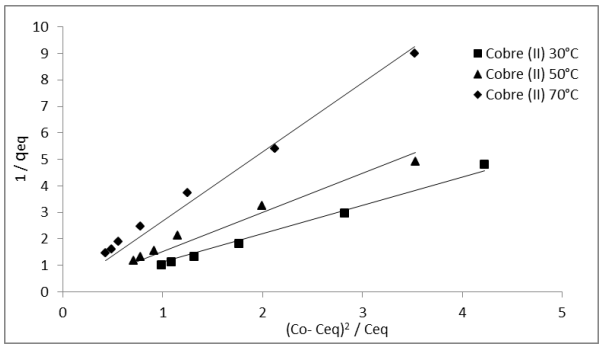


Figura 5. Isotermas de ajuste do modelo de troca iônica para os íons Cu^{+2} com a argila sódica. Condições: adsorvente argila sódica, m = 0,10 g; V_L = 0,025 L, pH=6,0.

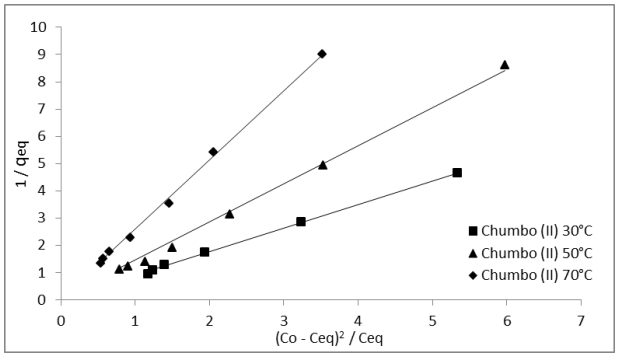


Figura 6. Isotermas de ajuste do modelo de troca iônica para os íons Pb^{+2} com a argila sódica. Condições: adsorvente argila sódica, m = 0,10 g; V_L = 0,025 L, pH=6,0.

Na Tabela 03 estão relacionados os valores das capacidades de troca para os íons cobre (II) e chumbo (II), avaliadas nas três temperaturas.

Tabela 03. Capacidade de troca dos íons Cu^{+2} e Pb^{+2} em sistema monocomponente. Condições: adsorvente argila sódica, m = 0,10 g; V_L =0,025L.

Capacidade de troca catiônica ($mg.g^{-1}$)		
Temperatura	**Íons cobre (Cu^{+2})**	**Íons chumbo (Pb^{+2})**
30 °C	0,99	1,10
50 °C	0,86	0,91
70 °C	0,67	0,76

Na Tabela 04 estão apresentados os valores estimados das constantes de equilíbrio de troca iônica.

Tabela 04. Constante de equilíbrio de troca dos íons Cu^{+2} e Pb^{+2} em sistema monocomponente. Condições: m = 0,10 g; V_L = 0,025L.

Constante de equilíbrio de troca catiônica		
Temperatura	**Íons cobre (Cu^{+2})**	**Íons chumbo (Pb^{+2})**
30 °C	0,205	0,255
50 °C	0,149	0,157
70 °C	0,074	0,088

Os dados da Tabela 03 mostram que com o aumento da temperatura houve a diminuição da capacidade de troca iônica dos íons metálicos cobre (II) e chumbo (II) conforme observado na análise das isotermas mostradas nas Figuras 3 e 4. De acordo com a Tabela 03, os íons Cu^{+2} e Pb^{+2} apresentaram capacidade de troca máxima (qm) iguais a 0,99 $mg.g^{-1}$ e 1,10 $mg.g^{-1}$, a uma temperatura de 30 °C. A análise dos dados obtidos mostra que o íon Pb^{+2} detém uma capacidade de troca maior que a apresentada pelo íon Cu^{+2}, em relação à argila sódica. Pode-se ressaltar que os íons chumbo (II) apresentaram constante de equilíbrio superior ao dos íons cobre (II). Também se percebe que a constante de equilíbrio dos dois íons aumentou com o aumento da temperatura.

Nota-se que a argila sódica apresentou uma seletividade maior para os íons chumbo (II) em relação aos íons cobre (II). Isto ocorre, possivelmente devido ao tamanho do raio iônico dos íons metálicos. De acordo com Rocha et al (2010), entre cátions de mesma valência a seletividade aumenta com o raio iônico, pois quanto maior for o volume do íon, mais fraco é o seu campo elétrico na solução. Segundo os valores das constantes de equilíbrio de troca iônica dos dois metais, há identificação de maior favorecimento à troca do íon Pb^{+2}.

As isotermas de equilíbrio dos íons Cu+2 e Pb+2 em mistura bicomponente foram construídas em três temperaturas: 30, 50, 70 ºC e estão apresentadas nas Figuras 5 e 6.

As isotermas de troca iônica para os íons Cu+2 e Pb+2 em sistema bicomponente foram ajustados ao modelo de equilíbrio (Equação 15), permitindo calcular os parâmetros constantes de

equilíbrio de troca iônica (Tabela 05), de acordo com Câmara (2015).

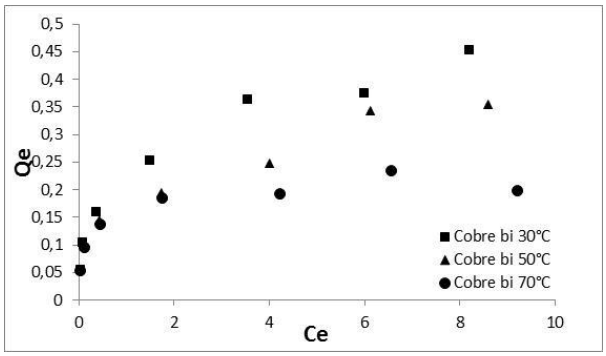


Figura 5. Isotermas de troca iônica do cobre (II). Sistema bicomponente. Efeito da temperatura. Condições: massa 0,1g, volume 25mL

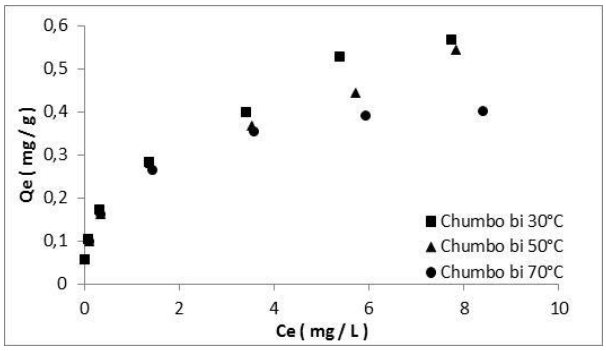


Figura 6. Isotermas de troca iônica do chumbo (II). Sistema bicomponente. Efeito da temperatura. Condições: massa 0,1g, volume 25mL

Tabela 5. Constante de equilíbrio de troca dos íons cobre (Cu^{+2}) e chumbo (Pb^{+2}) em sistema bicomponente. Efeito da temperatura. Condições: adsorvente argila sódica, massa de 0,1g; volume de 25mL; temperaturas de 30, 50 e 70ºC.

Temperatura	Íons cobre (Cu^{+2})		Íons chumbo (Pb^{+2})	
	K_{eq}	R^2	K_{eq}	R^2
30 °C	0,021	0,98	0,047	0,95
50 °C	0,016	0,99	0,040	0,97
70 °C	0,011	0,97	0,034	0,99

Na Tabela 5 pode-se observar que os íons chumbo (Pb^{+2}) apresentaram constante de equilíbrio superior a dos íons cobre (Cu^{+2}), como observado nos sistemas monocomponente. Percebe-se ainda que a constante de equilíbrio diminui com o aumento da temperatura, indicando que o processo de troca iônica tem comportamento exotérmico.

Mais uma vez pode-se constatar que o íon chumbo (Pb^{+2}) apresentou afinidade mais elevada pela superfície da argila sódica em comparação aos íons cobre (Cu^{+2}). De acordo com Rocha et al. (2009), em geral, a troca iônica com o sódio da argila aumenta com a diminuição dos valores de pKa. No entanto, para os íons Cu^{+2} e Pb^{+2}, que apresentam valores de pKa iguais, para o íon Pb^{+2}, cujo o tamanho iônico é maior, a troca pode ser mais efetiva.

Para avaliar o comportamento das isotermas de troca iônicas dos sistemas monocomponente e bicomponente foram construídos os gráficos mostrados na Figura 7. Nelas são apresentadas as isotermas de troca iônica dos compostos iônicos cobre (II) e chumbo (II) em solução monocomponente em comparação com as isotermas das misturas bicomponente.

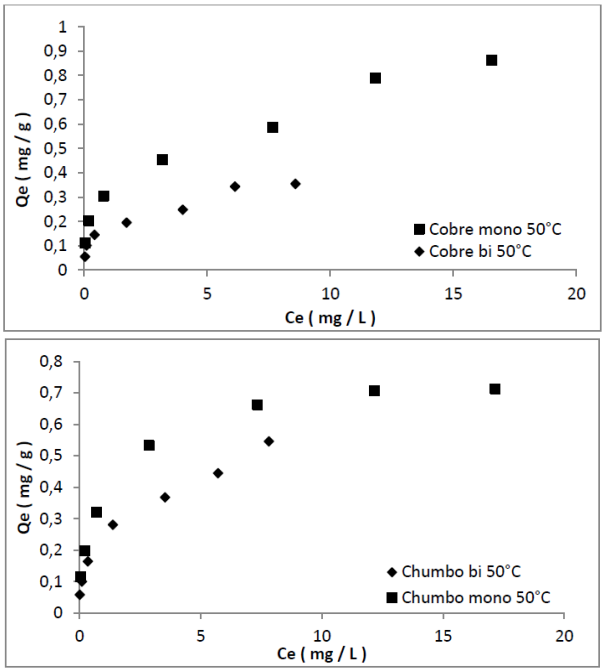


Figura 61: Isotermas de troca iônica do Cu^{2+} (a) e Pb^{2+} (b). Comparação monocomponente mistura bicomponente. Condições: massa 0,1g, volume 25mL, temperatura 50ºC.

4. CONCLUSÕES

O tratamento químico da argila chocolate In natura com carbonato de sódio proporcionou o aumento do número de íons trocáveis, o que pôde ser observado através da determinação da Capacidade de Troca Catiônica das argilas In natura, sódica.

A análise de difração de raios-X das argilas indicou um espaçamento basal de 1,964nm para a argila In natura, 2,451nm para a argila sódica e 2,099nm para a argila organofílica.

A análise de BET mostrou que a argila chocolate nas formas In natura, sódica e organofílica apresentam áreas superficiais de 88,71m².g^{-1}; 70,31m².g^{-1} e 107,72m².g^{-1}, respectivamente.

Os dados da cinética de remoção dos íons Cu^{2+} e Pb^{+2} foram ajustados ao modelo cinético de troca iônica e apresentaram coeficientes de ajuste linear (R^2) de 0,96 e 0,95, respectivamente, mostrando que os dados se ajustaram satisfatoriamente ao modelo.

A argila sódica apresentou capacidade de troca máxima de 0,99 mg.g^{-1} e 1,10 mg.g^{-1} para os íons Cu^{+2} e Pb^{+2}, respectivamente, a 30°C. Os dados de equilíbrio de troca iônica confirmaram que a argila sódica apresenta maior seletividade por íons Pb^{2+} em relação aos íons Cu^{2+}.

No equilíbrio bicomponente dos íons metálicos, a argila sódica apresentou maior seletividade para os íons Pb^{+2} como observado no sistema monocomponente. Além disso, em comparação ao sistema monocomponente constatou-se competitividade entre os íons Cu^{+2} e Pb^{+2} pelo sítios da argila.

5. REFERÊNCIAS

AGUIAR, M. R. M. P.; NOVAES, A. C.; GUARINO, A. W. S. Química Nova, v. 25, n. 6B, p. 1.145-1.154, 2002.

BARAÚNA, O.S. Processo de adsorção de pigmentos de óleo vegetal com argilas esmectiticas acido-ativadas. Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química, São Paulo, 2006.

BHATTACARYYA, K. G.; GUPTA, S. S. Separation and Purification Technology, v. 50, p. 388 – 397, 2006.

CÂMARA, J.G.A. Modificação de argilas esmectitas e aplicação na remoção de metais e aromáticos presentes nos efluentes da indústria petroquímica. Tese de Doutorado. PPG em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco.171p. 2015.

CARDOSO, V. M. M; LEMOS, V. P. Rev. Virtual Quim., 6 (2), p. 169-189, 2014.

CAVALCANTI, J.V.F., ABREU, C.A.M., MOTTA SOBRINHO, M.A., BARAÚNA, O.S., PORTELA, L.A.P. Quim. Nova, v. 32, n. 8, p.2051-2057, 2009.

EMBRAPA. Manual de métodos de análise de solo / Centro Nacional de Pesquisa de Solos. 2. ed. Rio de Janeiro, 212p., 1997

MATOS, M. G. N.; DINIZ, V. G.; ABREU, C. A. M.; · KNOECHELMANN, A.; SILVA, V. L. Adsorption. v. 15, p. 75–80, 2009.

NETO, A. F. A.; VIEIRA, M. G. A.; SILVA, M. G. C.. Brazilian Journal of Chemical Engineering. v. 31, Nº. 04, p. 1047 – 1056, 2014.

NEUMANN, M. G.; GESSNER, F.; CIONE, A. P. P.; SARTORI, R. A.; CAVALHEIRO, C. C. S.; Química Nova, v. 23, n.6, p. 818 – 824, 2000.

QU, F.; ZHU, L.; YANG, K.. Journal of Hazardous Materials. v. 170. p. 7-12, 2009

REMOÇÃO DE GLIFOSATO UTILIZANDO CARVÃO ATIVADO IMPREGNADO COM COMPOSTOS METÁLICOS DE FERRO E MANGANÊS

N. U. Yamaguchi[1]; S. Hamoudi[2]; A. M. S. Vieira[3], R. Bergamasco[4]

1-Departamento de Engenharia Química – Universidade Estadual de Maringá
Av. Colombo, 5790, Bloco D90 – CEP: 87020-900 – Maringá- PR – Brasil
Telefone: (44) 3011-4781 – Email: nataliaueda@hotmail.com
2-Departamento de Solos e Engenharia Agroalimentar – Université Laval
Av. Colombo, 5790, Bloco D90 – G1V 0A6 – Quebec- QC – Canadá
Telefone: +1(418) 656-2131 ramal 8460 Fax: +1(418)656-3723 – Email: safia.hamoudi@fsaa.ulaval.ca
3-Departamento de Engenharia de Alimentos – Universidade Estadual de Maringá
Av. Colombo, 5790, Bloco D90 – CEP: 87020-900 – Maringá- PR – Brasil
Telefone: (44) 3011-5093 – Email: angelicamsalcedo@hotmail.com
4-Departamento de Engenharia Química – Universidade Estadual de Maringá
Av. Colombo, 5790, Bloco D90 – CEP: 87020-900 – Maringá- PR – Brasil
Telefone: (44) 3011-4748 – Email: ro.bergamasco@hotmail.com

RESUMO: No presente trabalho carvão ativado granular foi impregnado com compostos metálicos de manganês e ferro, CAG/Mn/Fe, para remoção de glifosato. Estudos em batelada para remoção de glifosato foram realizados para determinação de condições ótimas de operação. Com relação ao tempo de contato e a capacidade de adsorção máxima, a adsorção de glifosato aumentou com o tempo de contato e atingiu o equilíbrio com 24 h apresentando uma capacidade de adsorção máxima de 8,64 mg g^{-1} à 45°C. O modelo de Freundlich e o modelo cinético de pseudo-segunda-ordem melhor ajustaram-se aos dados experimentais. Estudos termodinâmicos revelaram que a adsorção do glifosato em CAG/Mn/Fe é espontânea, endotérmica e realizável na faixa de temperatura de 5–45°C. Portanto, o adsorvente desenvolvido apresentou-se com alternativa atrativa para remoção eficiente de glifosato no tratamento de águas e processos de purificação.

PALAVRAS-CHAVE: carvão ativado; glifosato; ferro; manganês.

ABSTRACT: In the present work activated carbon impregnated with manganese and iron metallic compounds, CAG/Mn/Fe, for the removal of glyphosate. Batch studies for the removal of glyphosate were performed for the determination of the best operation conditions. With respect to the contact time and the maximum adsorption capacity, the adsorption of glyphosate increased with the contact time and reached the equilibrium within 24h presenting a maximum adsorption capacity of 8.64 mg g^{-1} at 45°C. The Freundlich model and pseudo-second-order kinetic model better fitted to the experimental data. Thermodynamics studies reveled that the adsorption of glyphosate on CAG/Mn/Fe is spontaneous, endothermic and feasible at the range of temperature of 5-45°C. Therefore, the adsorbent developed in this work proved to be alternative to the efficient removal of glyphosate in the water treatment and purification processes.

KEYWORDS: activated carbon; glyphosate; iron; manganese.

1. INTRODUÇÃO

O glifosato é um herbicida organofosforado, não-seletivo, sistêmico e pós-emergente usado em muitas culturas alimentares e não-alimentares, bem como áreas não-agrícolas, áreas recreativas, para controle de ervas aquáticas (Weidenhamer e Callaway, 2010).

A molécula ativa do glifosato foi descoberta pelo químico Franz em 1971 e introduzida pela Monsanto no início dos anos 70 como formulação comercial do produto Roundup®, sendo rapidamente adotado pelos agricultores, tornando-se em poucas décadas o herbicida mais utilizado no mundo, devido ao seu valor acessível (Borggaard e Gimsing, 2008).

Porém, as altas quantidade de glifosato utilizadas globalmente em diversas áreas, exigem que sejam feitos estudos devido à preocupação com o seu impacto no meio ambiente e à saúde humana (Helander et al., 2012), visto que o glifosato está sendo introduzido ao ambiente através de várias rotas, como por exemplo: durante a sua fabricação, utilização, escoamento após o uso (Solomon e Thompson, 2003).

Muitos estudos recentes sugerem que o glifosato é responsável por muitos efeitos prejudiciais à saúde dos seres vivos, tais como, efeitos endócrinos (Sanchis et al., 2012), mutagênicos e carcinogênicos (Lin e Garry, 2000), genotóxicos (Manas et al., 2009), e também pode causar efeitos neurológicos (Paganelli et al., 2010).

A adsorção é considerada como método mais promissor e robusto para purificação de água a um baixo custo e alta eficiência. Materiais à base de carbono tem sido explorado extensivamente para aplicações de adsorção devido à sua boa estabilidade, diversidade estrutural, baixa densidade, e aplicabilidade para produção em larga escala (Chowdhury e Balasubramanian, 2014).

Dentre os adsorventes, o carvão ativado é o preferido devido à sua estrutura altamente porosa e grande área específica (Malaviya e Singh, 2011). É usado extensivamente para a remoção de diferentes tipos de poluentes da água, tais como íons metálicos, corantes, fenóis, pesticidas, substancias húmicas, detergentes, cloro e até mesmo micro-poluentes (Delgado et al., 2012).

Este trabalho visou desenvolver, caracterizar e avaliar a aplicação em batelada o carvão ativado modificado com compostos metálicos avaliando a eficiência dos materiais em relação à remoção do herbicida glifosato desenvolvendo dessa forma, possíveis alternativas para tratamento de água.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Desenvolvimento de Carvão ativado Impregnado com Compostos Metálicos

Utilizou-se o carvão ativado granular (CAG) obtido da casca de coco de dendê (16X52 mesh) e a técnica da impregnação úmida com excesso de solvente, nas concentrações 0,5% de manganês e ferro. A escolha do método e das concentrações de metais foi baseada e adaptada da patente "Carvão ativado impregnado com prata e cobre para eliminação de micro-organismos da água" (Bergamasco, 2010).

A impregnação foi realizada em evaporador rotativo, onde foram adicionados CAG e água deionizada na proporção 1:1 (m/m), e cloreto de ferro e cloreto de manganês em solução em quantidades suficientes para atingir a concentração nominal de 0,5% de manganês e ferro. Essa mistura permaneceu então sob agitação (20 rpm), à temperatura ambiente por 24 horas. Depois desta etapa, o excesso de água foi retirado utilizando pressão negativa à 60ºC por 1 h e à 80ºC por 30 min, em seguida a amostra foi levada para secagem em estufa à 100ºC por 24 horas. Após a secagem, o carvão foi submetido ao tratamento térmico em mufla à 300°C por 3 horas.

2.2. Avaliação do Processo de Adsorção para Remoção de Glifosato

A concentração de glifosato nas amostras foi determinada por cromatografia de íons (CI) em cromatógrafo de íons modelo 850 ICS 2500 DIONEX, equipado com uma coluna IonPac AS18 (4 x 250 mm), com detector eletroquímico operado isocraticamente à 1 ml/L usando 20 mM de solução de KOH como fase móvel e uma corrente de 50 mA.

O processo de adsorção e as condições ótimas de operação foram determinados por meio

da realização de experimentos cinéticos de adsorção, isotermas de adsorção, além da determinação dos parâmetros termodinâmicos. Os ensaios foram conduzidos em batelada em incubadora com shaker orbital.

2.2.1. Experimentos Cinéticos de adsorção: Os ensaios de equilíbrio de adsorção foram realizados com 800 mg de CAG/Mn/Fe, em 80 ml de solução de glifosato. Com concentração inicial de 20 mg L^{-1}. A solução foi agitada em shaker à 150 rpm durante intervalos pré-determinados até 48 horas à 25ºC, o sobrenadante foi filtrado e sua concentração de glifosato determinada por meio da cromatografia de íons e a quantidade de glifosato adsorvido foi calculada de acordo com a Equação 01.

$$q = \frac{(C_o - C_e)V}{m} \qquad (01)$$

2.2.2. Experimentos de Isotermas de Adsorção: Os ensaios de adsorção foram realizados com 200 mg de CAG/Mn/Fe, em 20 ml de solução de glifosato. As concentrações iniciais foram de 5, 10, 20, 30, 40, 60, 80 mg L^{-1}. As soluções foram agitadas em shaker à 150 rpm durante 24 horas à 25ºC, o sobrenadante foi filtrado e sua concentração de glifosato determinada por meio da cromatografia de íons e a quantidade de glifosato adsorvido foi calculada de acordo com a Equação 01. O mesmo experimento foi repetido para as temperaturas de 5, 15, 35 e 45ºC

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Cinética de Adsorção

A adsorção do glifosato em CAG/Mn/Fe em função do tempo de equilíbrio está apresentado na Figura 1. Este ensaio foi realizado à temperatura ambiente, 25°C, durante 36 h para determinar o tempo de equilíbrio pra o processo de adsorção. Foi encontrado que a adsorção alcança o equilíbrio em 24 h.

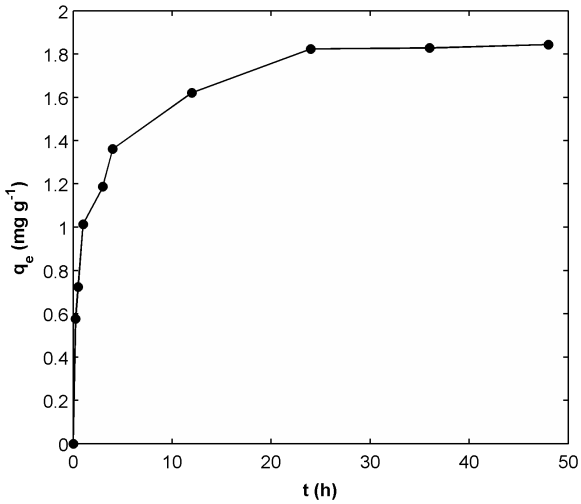


Figura 1. Efeito do tempo de contato na cinética de adsorção (T=25°C).

Para avaliar a diferentes cinéticas adsorção, os modelos de pseudo-primeira-ordem Equação 02, pseudo-segunda-ordem, Equação 03, e modelo de difusão intra-partícula, Equação 04, foram utilizados para ajustar aos dados experimentais:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \qquad (02)$$

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \qquad (03)$$

$$q_t = k_d t^{1/2} + C \qquad (04)$$

onde q_e e q_t (mg g^{-1}) são as concentrações de glifosatos adsorvidas de glifosatos no tempo de equilíbrio e no tempo t, respectivamente, k_1 (h^{-1}) é a constante de velocidade da Equação 02, k_2 (g mg^{-1} h^{-1}) é a constante de velocidade da Equação 03 para a adsorção, k_d (mg $g^{-1}h^{-0,5}$) é a constante de difusão da equação 04. C é a interceptação e refere-se à espessura da camada limite. Segundo o modelo, se o gráfico de q versus $t^{1/2}$ for linear a difusão ocorre intraparticula no processo de adsorção. Se a curva passa pela origem, então a difusão intraparticula é o único que controla a taxa de adsorção, caso contrário, outros mecanismos estão envolvidos (Choy et al., 2004).

Na Tabela 1 e 2 estão apresentados os resultados calculados com as Equações 01 a 03 à partir dos gráficos da Figura 2.

Tabela 1. Parâmetros dos modelos cinéticos Pseudo-primeira e segunda ordem.

Experimental	Pseudo-primeira-ordem			Pseudo-segunda-ordem		
	K_1 (min^{-1})	$q_{e,cal}$ (mg g^{-1})	R^2	K_2 (g mg^{-1} min^{-1})	$q_{e,cal}$ (mg g^{-1})	R^2
1.844	0,002	1,100	0,944	0,009	1,877	0,999

Tabela 2. Parâmetros do modelo Difusão Intra-partícula

K_p (mg g^{-1} $min^{-0.5}$)	C	R^2
0,062	0,401	0,942
0,008	1,451	0,759

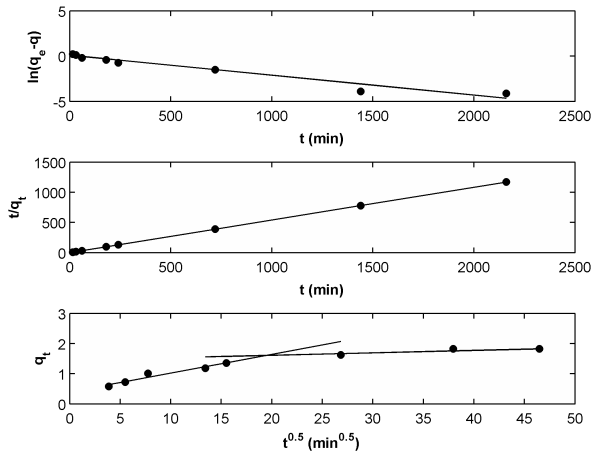


Figura 2. Modelos cinéticos de Pseudo-primeira-ordem (A), Pseudo-segunda-ordem (B), Intra-partícula (C) para adsorção de glifosato.

É demonstrado que o modelo cinético de pseudo-segunda-ordem descreve melhor os dados experimentais que o modelo de pseudo-primeira ordem com um coeficiente de correlação (R^2) de 0,999 (Figura 2 e Tabela 1), sendo os valores de q_e calculados muito próximos ao valores (1,877 mg g^{-1} para 1,844 mg g^{-1}) experimentais. O ajuste bem sucedido dos dados com o modelo cinético de pseudo-segunda-ordem sugere que a quimissorção é a etapa determinante de controle de velocidade de adsorção (Madadrang et al., 2012).

A Figura 2C apresenta os dados ajustados pelo modelo de difusão intra-partícula. Foi encontrado uma curva não-linear que inclui duas regiões lineares, os resultados estão apresentados na Tabela 2. A primeira região é atribuída à rápida transferência de glifosato da solução para a superfície do adsorvente, enquanto que a segunda porção, ocorre a difusão intra-partícula. De acordo com (Weber e Morris, 1963), se a difusão intra-partícula é o fator controle de taxa de velocidade de reação, o gráfico de q_t versus $t^{1/2}$ deve ser linear e passar pela origem. Significativamente, a multiliniariddade e o desvio da origem indicam que a difusão intra-partícula não é o fator único de controle de taxa de velocidade da reação (Yang et al., 2014).

3.2. Isotermas de Adsorção

A Figura 3 apresenta as isotermas de adsorção de glifosato em CAG/Mn/Fe em cinco temperaturas diferentes. Os modelos de equações de Langmuir, Equação 05, e Freundlich, Equação 06, foram aplicados para os dados experimentais de adsorção.

$$q_e = \frac{q_{\max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (05)$$

$$q_e = K_F C^{1/n} \quad (06)$$

onde q_e é a quantidade de glifosato adsorvido por unidade de massa de adsorvente (mg g^{-1}), C_e é concentração de glifosato adsorvido em solução no equilíbrio (mg L^{-1}), q_{max} é a a capacidade máxima de adsorção (mg g^{-1}), K_L é a constante de Langmuir, K_F e n são constantes de Freundlich relacionadas com a capacidade de adsorção e a intensidade de adsorção respectivamente.

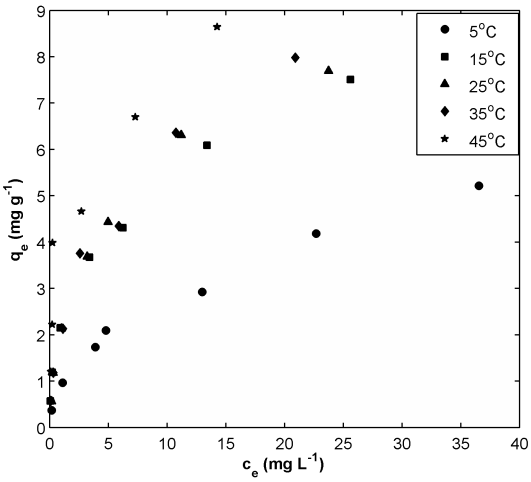


Figura 3. Isotermas de adsorção de glifosato por CAG/Mn/Fe à diferentes temperaturas.

Os parâmetros relativos para os dois modelos estão listados na Tabela 3. O modelo de adsorção de Freundlich apresentou melhor ajuste aos dados experimentais, indicando que a adsorção de glifosato ocorre em multicamadas devido à superfície heterogênea do carvão ativado. A constante de Freundlich (1/n) está relacionada a intensidade da adsorção, sendo fácil de adsorver quando está entre $0.1<1/n\leq0.5$, tem algumas dificuldade de adsorção quando está entre $0.5\leq1/n\leq1$ e sendo dificuldade de adsorção quado a constante é $1/n>1$ (Liu et al., 2012). Os resultados obtidos indicam que o glifosato é facilmente adsorvido em CAG/Mn/Fe.

Tabela 3. Parâmetros dos modelos de Langmuir e Freundlich ajustados aos dados experimentais.

T (°C)	Parâmetros de Langmuir			Parâmetros de Freundlich		
	q_m	K_L	R^2	K_F	1/n	R^2
5	6,523	0,0851	0,958	0,9025	0,4863	0,995
15	8,441	0,2171	0,929	2,0804	0,4111	0,996
25	8,793	0,2388	0,980	2,1369	0,4110	0,984
35	9,003	0,2779	0,984	2,3723	0,4042	0,982
45	9,178	0,4903	0,926	3,0296	0,3976	0,981

3.3. Parâmetros Termodinâmicos

A Figura 3 mostra o efeito da temperatura na adsorção de glifosato em CAG/.Mn/Fe. Pode-se observar que a adsorção de glifosato depende da temperatura. Um aumento na temperatura corresponde à um aumento na adsorção de glifosato. A energia livre de Gibbs (ΔG) padrão pode ser calculada pela Equação 07.

$$\Delta G^0 = -RT\ln K_C \qquad (07)$$

Onde R é a constante universal do gás (8,314 J mol^{-1} K^{-1}), T é a temperatura absoluta (K). A constante de equilíbrio termodinâmico K_C é definida pela Equação 08.

$$K_C = \frac{q_e}{C_e} \qquad (08)$$

K_C pode ser calculado plotando-se o gráfico de $\ln(q_e/C_e)$ como função de q_e. Este método supõe

que em baixas concentrações, a isoterma de adsorção é uma linha reta e é conhecido como método da constante de equilíbrio (Salvestrini et al., 2014). A variação de entalpia (ΔH°) e variação de entropia (ΔS°) padrão podem ser calculados de acordo com a equação de Van't Hoff, Equação 09.

$$\ln K_C = \frac{\Delta S°}{R} - \frac{\Delta H°}{RT} \qquad (09)$$

Plotando-se o gráfico de ln K_C versus 1/T obtém-se um gráfico linear, e os valores de ΔH e ΔS podem ser obtidos à partir da curva e da interceptação do gráfico, respectivamente. Os resultados obtidos com as análises termodinâmicas indicam se o processo é espontâneo, endotérmico ou exotérmico e o tipo de mecanismo adsorção e estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 4. Parâmetros Termodinâmicos calculados.

Temperatura (°C)	ΔG° (kJ mol^{-1})	ΔH° (kJ mol^{-1})	ΔS° (J mol^{-1} K^{-1})
5	0,527		
15	-0,281		
25	-0,979	20,924	-73,250
35	-1,275		
45	-2,606		

Os valores de AG° são negativos, exceto para à temperatura de 5°C, indicando que o processo é de adsorção de glifosato é espontâneo para todas as temperaturas, exceto à 5°C. Os valores de AG° se tornam mais negativos com o aumento da temperatura, sugerindo que com o aumento da temperatura a adsorção de glifosato é facilitada. O valor positivo de ΔH° sugere também que o processo de adsorção é endotérmico, que é sustentado pela maior adsorção de glifosato com o aumento da temperatura (Yang et al., 2014).

4. CONCLUSÕES

Os resultados indicaram que o CAG/Mn/Fe apresentou capacidade de adsorção para o glifosato. A capacidade máxima de adsorção de glifosato por $MnFe_2O_4$-G foi de 8,64 mg g^{-1} à 45°C. A alta temperatura foi determinada como sendo favorável no processo de adsorção. Os dados cinéticos e isotermas se ajustaram aos modelos cinéticos de pseudo-segunda-ordem e o modelo de isoterma de Freundlich. A reação de adsorção entre o glifosato e o composto híbrido de $MnFe_2O_4$-G foi determinado como sendo um processo espontâneo e endotérmico. Este estudo demonstrou que o material adsorvente desenvolvido CAG/Mn/Fe mostrou-se como potencial adsorvente para a remoção de glifosato em soluções aquosas para futuras utilizações no tratamento e purificação de água.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior) e à NSERC (Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada) por financiar este projeto.

6. REFERÊNCIAS

BERGAMASCO, R. *Carvão ativado impregnado com prata e cobre para eliminação de microrganismos da água*: secondary title. Brasil: Universidade Estadual de Maringá, 2010.

BORGGAARD, O. K.; GIMSING, A. L. Fate of glyphosate in soil and the possibility of leaching to ground and surface waters: a review. *Pest Management Science*, v. 64, n. 4, p. 441-456, 2008.

CHOWDHURY, S.; BALASUBRAMANIAN, R. Recent advances in the use of graphene-family nanoadsorbents for removal of toxic pollutants from wastewater. *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 204, n. 0, p. 35-56, 2014.

CHOY, K. K. H.; PORTER, J. F.; MCKAY, G. Intraparticle diffusion in single and multicomponent acid dye adsorption from

wastewater onto carbon. *Chemical Engineering Journal*, v. 103, n. 1–3, p. 133-145, 2004.

DELGADO, L. F.; CHARLES, P.; GLUCINA, K.; MORLAY, C. The removal of endocrine disrupting compounds, pharmaceutically activated compounds and cyanobacterial toxins during drinking water preparation using activated carbon—A review. *Science of The Total Environment*, v. 435–436, n. 0, p. 509-525, 2012.

FRANSZ, J. E. *N-PHOSPHONOMETRHYL-GLYCINE PHYTOTOXICANT COMPOSITIONS*: secondary title. United States, 1971. 3.799.758.

HELANDER, M.; SALONIEMI, I.; SAIKKONEN, K. Glyphosate in northern ecosystems. *Trends in Plant Science*, v. 17, n. 10, p. 569-574, 2012.

LIN, N.; GARRY, V. F. In vitro studies of cellular and molecular developmental toxicity of adjuvants, herbicides, and fungicides commonly used in Red River Valley, Minnesota. *J Toxicol Environ Health A*, v. 60, n. 6, p. 423-439, 2000.

LIU, T.; LI, Y.; DU, Q.; SUN, J.; JIAO, Y.; YANG, G.; WANG, Z.; XIA, Y.; ZHANG, W.; WANG, K.; ZHU, H.; WU, D. Adsorption of methylene blue from aqueous solution by graphene. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, v. 90, n., p. 197-203, 2012.

MADADRANG, C. J.; KIM, H. Y.; GAO, G.; WANG, N.; ZHU, J.; FENG, H.; GORRING, M.; KASNER, M. L.; HOU, S. Adsorption Behavior of EDTA-Graphene Oxide for Pb (II) Removal. *ACS Applied Materials & Interfaces*, v. 4, n. 3, p. 1186-1193, 2012.

MALAVIYA, P.; SINGH, A. Physicochemical Technologies for Remediation of Chromium-Containing Waters and Wastewaters. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, v. 41, n. 12, p. 1111-1172, 2011.

MANAS, F.; PERALTA, L.; RAVIOLO, J.; OVANDO, H. G.; WEYERS, A.; UGNIA, L.; CID, M. G.; LARRIPA, I.; GORLA, N. Genotoxicity of glyphosate assessed by the comet assay and cytogenetic tests. *Environ Toxicol Pharmacol*, v. 28, n. 1, p. 37-41, 2009.

PAGANELLI, A.; GNAZZO, V.; ACOSTA, H.; LÓPEZ, S. L.; CARRASCO, A. S. E. Glyphosate-Based Herbicides Produce Teratogenic Effects on Vertebrates by Impairing Retinoic Acid Signaling. *Chemical Research in Toxicology*, v. 23, n. 10, p. 1586-1595, 2010.

SALVESTRINI, S.; LEONE, V.; IOVINO, P.; CANZANO, S.; CAPASSO, S. Considerations about the correct evaluation of sorption thermodynamic parameters from equilibrium isotherms. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, v. 68, n., p. 310-316, 2014.

SANCHIS, J.; KANTIANI, L.; LLORCA, M.; RUBIO, F.; GINEBREDA, A.; FRAILE, J.; GARRIDO, T.; FARRE, M. Determination of glyphosate in groundwater samples using an ultrasensitive immunoassay and confirmation by on-line solid-phase extraction followed by liquid chromatography coupled to tandem mass spectrometry. *Anal Bioanal Chem*, v. 402, n. 7, p. 2335-2345, 2012.

SOLOMON, K.; THOMPSON, D. Ecological Risk Assessment for Aquatic Organisms from Over-Water Uses of Glyphosate. *Journal of Toxicology and Environmental Health, Part B*, v. 6, n. 3, p. 289-324, 2003.

WEBER, W. J.; MORRIS, J. C. Kinetics of adsorption on carbon from solution. *Journal of the Sanitary Engineering Division*, v. 89, n. 2, p. 31-60, 1963.

WEIDENHAMER, J. D.; CALLAWAY, R. M. Direct and indirect effects of invasive plants on soil chemistry and ecosystem function. *J Chem Ecol*, v. 36, n. 1, p. 59-69, 2010.

YANG, S.; LI, L.; PEI, Z.; LI, C.; LV, J.; XIE, J.; WEN, B.; ZHANG, S. Adsorption kinetics, isotherms and thermodynamics of Cr(III) on graphene oxide. *Colloids and Surfaces A:*

Physicochemical and Engineering Aspects, v. 457,
n., p. 100-106, 2014.

Estudo do processo de adsorção de amoxicilina utilizando carvão ativado como sólido adsorvente

N. K. Haro[1]; M. A. E. de Franco[1]; E. P. Thurow [1]; L. A. Féris[1]

1-Departamento de Engenharia Química – Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Rua Engenheiro Luiz Englert, s/nº - Prédio 12204 – CEP: 90040-040 Porto Alegre - RS – Brasil
Telefone: (51) 3308-4101– Fax: (51) 3308-3277– Email: nkharo@enq.ufrgs.br

RESUMO: A amoxicilina é um fármaco amplamente consumido e sua presença nos corpos hídricos pode promover o desenvolvimento de bactérias patogênicas resistentes, alterando a estrutura da comunidade microbiana na natureza. O objetivo deste trabalho foi avaliar a remoção de amoxicilina de soluções aquosas através do processo de sorção utilizando como sólido sorvente o carvão ativado granular. Foram realizados experimentos de adsorção em batelada avaliando os parâmetros de pH, tempo de residência e concentração do sólido sorvente. Ainda, isotermas de equilíbrio para este sistema foram construídas. Os melhores resultados encontrados nos ensaios de adsorção foram pH 6, tempo de residência de 90 minutos e concentração de sólido adsorvente de 10 g L^{-1} onde foi possível atingir uma remoção de 89,0%. O modelo de isoterma de sorção que melhor se ajustou aos dados experimentais foi o de Langmuir. Os resultados obtidos indicam que o processo proposto apresenta potencial para remoção deste importante contaminante.

PALAVRAS-CHAVE: remoção; adsorção; amoxicilina; carvão ativado.

ABSTRACT: Amoxicillin is a widely consumed drug and its presence in water bodies can promote the development of resistant pathogenic bacteria, changing the structure of the microbial community in nature. The objective of this study was to evaluate the removal of amoxicillin from aqueous solutions by sorption process using the granular activated carbon as solid sorbent. Adsorption experiments were performed in batch evaluating the parameters pH, residence time and concentration of solid sorbent. Still, equilibrium isotherms were constructed for this system. The best results found in the adsorption tests were pH 6, 90 minutes of residence time and solid adsorbent concentration of 10 g L^{-1} where a removal of 89.0% was reached. The sorption isotherm model that best fits the experimental data was the Langmuir. The results indicate that the proposed process presents significant potential for removal of this contaminant.

KEYWORDS: removal; adsorption; amoxicillin; activated carbon.

1. INTRODUÇÃO

Desde a década de 50 existem relatos da presença de fármacos no meio ambiente. Com a evolução tecnológica a partir dos anos 90 o número de estudos e publicações sobre o assunto apresentou um aumento significativo (Silva, 2009). O aumento da utilização de produtos farmacêuticos e a sua liberação contínua no meio ambiente, associados à falta de tecnologias eficientes de tratamento de esgoto, é um grande desafio para os pesquisadores.

A presença dos produtos farmacêuticos é preocupante, tanto do ponto de vista ambiental quanto de saúde pública, pois estes compostos apresentam persistência química, aumentam a

resistência microbiana, e efeitos sinérgicos, que levam às implicações toxicológicas. O lançamento constante desses produtos nos efluentes, mesmo que em baixas concentrações, pode causar efeitos nocivos à vida aquática, afetando diretamente na saúde humana e animal (Onesios *et al.*, 2009). Ainda, pode colocar em perigo a reutilização de águas residuais tratadas, uma opção potencial para alcançar uma gestão sustentável da água (Behera *et al.*, 2011).

Dentre os fármacos mais utilizados estão os antibióticos (Kümmerer, 2001). Os antibióticos têm sido detectados em águas superficiais, águas de consumo, águas residuais e lençóis freáticos (Elmolla e Chaudhuri, 2009; Homen e Santos, 2011). A presença de antibióticos no meio ambiente é proveniente da excreção metabólica após sua utilização na medicina humana e veterinária e da disposição incorreta de produtos e de efluentes industriais e hospitalares (Kemper, 2008). A presença destes antibióticos nos efluentes pode promover o desenvolvimento de bactérias patogênicas resistentes, alterando a estrutura da comunidade microbiana na natureza, e afetando as bactérias suscetíveis (Sacamoto, 2014; Elmolla e Chaudhuri, 2010). Assim a ingestão de fármacos, através de alimentos ou águas contaminadas pode levar a bioacumulação e a biomagnificação, especialmente em direção às espécies no topo da cadeia alimentar (Silva, 2015).

Atualmente são utilizadas várias técnicas para o tratamento de águas contaminadas com produtos farmacêuticos, por exemplo, a ozonização (Moreira, 2015), radiação ultravioleta (UV) (Shaojun *et al.*, 2008), cloração (Navalon *et al.*, 2008), nanofiltração e osmose inversa (Kŏsutic *et al.*, 2007; Radjenovid *et al.*, 2008), porém estes processos apresentam alto custo e as técnicas oxidativas avançadas podem formar outros compostos tão tóxicos quanto os compostos originais (Ding *et al.*, 2012) .

Devido às desvantagens das técnicas citadas anteriormente a remoção ou minimização de poluentes orgânicos e inorgânicos, através do processo de adsorção com carvão ativado vem sendo estudada (Pezoti *et al.*, 2016; Chayid e Ahmed, 2015). A adsorção pode ser utilizada tanto para processos em batelada como contínuos na remoção de compostos químicos persistentes, pode ser aplicada em concentrações mais baixas, é de fácil operação e o material adsorvente pode ser regenerado tornando menor o investimento quando comparada as outras técnicas utilizadas (Silva, 2015).

As técnicas de sorção são versáteis, de fácil operação e eficientes na remoção de poluentes orgânicos. Putra *et al.* (2009), utilizando efluente real de uma empresa farmacêutica, compararam a capacidade de sorção do carvão ativado e da bentonita (argila) na remoção da amoxicilina. Neste estudo, foi possível obter altas taxas de remoção tanto com carvão ativado como para bentonita (95% e 88%, respectivamente). Borges (2010) avaliou a remoção de diclofenaco de sódio, ibuprofeno, naproxeno e amoxicilina utilizando como sólido sorvente filtros de carvão granular biologicamente ativado e para todos os fármacos a remoção foi superior a 80%.

O estudo do equilíbrio de adsorção permite estimar a capacidade do material para adsorver várias moléculas. Este estudo é feito pelas isotermas de adsorção que representam uma relação de equilíbrio entre a quantidade de material sorvido e a concentração na fase fluida a uma temperatura constante.

A isoterma de Langmuir, representada na Equação 1 (Langmuir, 1918), e a isoterma de Freudlich, representada na equação 2, são os modelos teóricos mais simples e mais utilizados em estudos para descrever o equilíbrio de adsorção de amoxicilina em diferentes adsorventes (Pezoti *et al.*, 2016; Mansouri *et al.*, 2015; Silva, 2015; Moussavi *et al.*, 2013; Homem, 2011).

$$q_e = \left(\frac{q_{máx}.K_L.C_e}{1+K_L.C_e}\right) \qquad (01)$$

Onde: q_e é quantidade sorvida no equilíbrio [mg.g^{-1}], $q_{máx}$ é a constante de capacidade máxima de sorção [mg.g^{-1}], K_L é constante de energia de sorção [L.mg^{-1}], Ce é concentração do íon em equilíbrio [mg.L^{-1}].

$$q_e = K_f.C_e^{\frac{1}{n}} \qquad (02)$$

Onde: q_e quantidade sorvida no equilíbrio, expressa em [mg.g^{-1}]; K_f capacidade de sorção, expressa em [mg.g^{-1}][L.mg^{-1}]$^{1/n}$; e C_e concentração

do íon em equilíbrio, expressa em [mg.L^{-1}]. *Kf* e *1/n* são parâmetros empíricos de Freundlich, que dependem de diversos fatores experimentais e se relacionam com a capacidade de sorção do adsorvente e com a intensidade de sorção, respectivamente.

Neste contexto, o presente trabalho tem como objetivo avaliar a remoção de amoxicilina de soluções aquosas através de experimentos de adsorção utilizando carvão ativado comercial (CA) como sólido sorvente.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Especificações dos Reagentes e do Sorvente

Foi utilizado como sólido sorvente o carvão ativo comercial com granulometria entre 1,7 e 2,2 mm (Dinâmica) e como adsorvato amoxicilina (Sigma-Aldrich).

2.2. Solução Sintética de Amoxicilina

Para a realização dos ensaios de sorção foi preparada uma solução estoque com concentração de 500 mg.L^{-1} de amoxicilina em água destilada. A partir desta, foram obtidas as soluções utilizadas para a realização dos ensaios, realizando as diluições necessárias.

Para determinar a concentração da amoxicilina foi utilizado o método de espectrofotometria na região do ultravioleta (Thermo Scientific - modelo Genesis 10S UV-VIS). As leituras foram realizadas no comprimento de onda de 230 nm (Onesius, 2009).

2.3. Ensaios de Sorção

Os ensaios de sorção foram realizados com o objetivo de avaliar a influência das variáveis pH, tempo de residência e concentração de sólido sorvente na remoção de amoxicilina utilizando carvão ativado granular como sólido sorvente.

Os ensaios foram realizados em frascos Schott de vidro com 100 mL de solução de amoxicilina na concentração 20 mg.L^{-1}. Todos os ensaios foram realizados em duplicata.

As etapas dos ensaios de sorção e os valores dos parâmetros utilizados encontram-se na Figura 1.

Etapa 1: Determinação do pH

pHs avaliados: 2, 4, 6, 8 e 10

Tempo de residência: 30 minutos

Concentração de CA: 10 g.L^{-1}

Etapa 2. Determinação do tempo de residência

pH : valor mais adequado encontrado na etapa 1

Tempos de residência avaliados: 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 60, 120, 150 e 180 minutos

Concentração de CA: 10 g.L^{-1}

Etapa 3. Determinação da concentração de CA

pH mais adequado encontrado na etapa 1

Tempode residência encontrado na etapa 2

Concentrações de CA avaliadas: 5, 10, 15, 20, 25 e 30 g.L^{-1}

Figura 1. Etapas dos ensaios de adsorção.

2.4. Isotermas de sorção

Foram construídas as isotermas de adsorção para remoção da amoxicilina realizando ensaios com soluções de diferentes concentrações. As amostras foram agitadas utilizando Incubadora refrigerada Shaker de bancada (CIENTEC - modelo CT-71RN) em temperatura constante de 25 ºC. Os valores dos parâmetros utilizados no experimento encontram-se na Tabela 1.

A Equação 3 mostra o balanço de massa do adsorvato utilizada para determinar a concentração de soluto sorvido na fase sorvente.

$$q_e = \left(\frac{C_i - C_e}{M_s}\right) * V \qquad (03)$$

Onde: q_e é a quantidade de soluto sorvido na fase sólida [mg.g^{-1}], C_i a concentração e adsorvato inicial [mg.L^{-1}], C_e a concentração de equilíbrio ou final do adsorvato [mg.L^{-1}], V o volume da solução e Ms a massa de sorvente [g].

Tabela 1. Parâmetros utilizados nos ensaios de sorção para construção das isotermas.

Parâmetros	
Fixos	
Volume de solução (mL)	100
Concentração sólido adsorvente (g.L^{-1})	10
pH	6
Agitação (rpm)	150
Tempo de residência (min)	150
Temperatura (°C)	25
Variável	
Concentração da solução (mg.L^{-1})	5, 10, 15, 20, 30, 40, 60, 80, 100, 150, 200, 300, 400

Para o ajuste do modelo aos dados experimentais da concentração da amoxicilina sorvida na fase sólida (q_e) em função da concentração de equilíbrio na fase fluida C_e foram utilizadas as isotermas de Langmuir (Equação 1) e Freundlich (Equação 2). O método utilizado para obtenção dos parâmetros e do coeficiente de determinação (R^2) para as isotermas de sorção foi de mínimos quadrados para regressão linear, resolvido com o Solver da planilha Microsoft Office Excel 2010. Para o cálculo de R^2 foi utilizada a Equação 4.

$$R^2 = 1 - \frac{\Sigma(q_{e,cal} - q_{e,exp})^2}{\Sigma(q_{e,exp} - \overline{q_{e,exp}})^2} \qquad (04)$$

Onde: $q_{e,cal}$ é a quantidade sorvida na equilíbrio obtido com o modelo matemático [mg.g^{-1}], $q_{e,exp}$ é a quantidade sorvida no equilíbrio obtida a partir dos dados experimentais [mg.g^{-1}] e $\overline{q_{e,exp}}$ é a quantidade média sorvida no equilíbrio obtida com os dados experimentais [mg.g^{-1}].

Além disso, a validade dos modelos em reproduzir os dados experimentais foi avaliada pelo teste qui-quadrado ($\chi 2$) e pelo desvio padrão amostral (s). Estes índices (χ^2 e s) são calculados pelas equações 5 e 6 respectivamente (Boulinguiez *et al.*, 2008).

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^{n} \frac{(q_{e,calc} - q_{e,exp})^2}{q_{e,exp}} \qquad (05)$$

Onde: $q_{e,calc}$ é a quantidade de BPA sorvida no equilíbrio calculada pelo modelo e $q_{e,exp}$ é a quantidade de amoxicilina sorvida no equilíbrio determinada experimentalmente.

$$S = \sqrt{\frac{\Sigma(q_{e,cal} - q_{e,exp})^2}{N}} \qquad (06)$$

Onde: S é o desvio padrão, $q_{e,cal}$ é a quantidade sorvida no equilíbrio obtida com o modelo matemático [mg.g^{-1}], $q_{e,exp}$ é a quantidade sorvida no equilíbrio obtida a partir dos dados experimentais [mg.g^{-1}] e N é o número de pontos experimentais.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Ensaios de adsorção foram realizados com o objetivo de determinar as condições experimentais escolhidas para o processo de adsorção de amoxicilina em carvão ativado. Para tal, foi avaliada a influência dos parâmetros pH, tempo de residência e concentração de sólido adsorvente.

3.1. Determinação do pH

A Figura 2 apresenta o efeito do pH na adsorção de amoxicilina pelo carvão ativado granular.

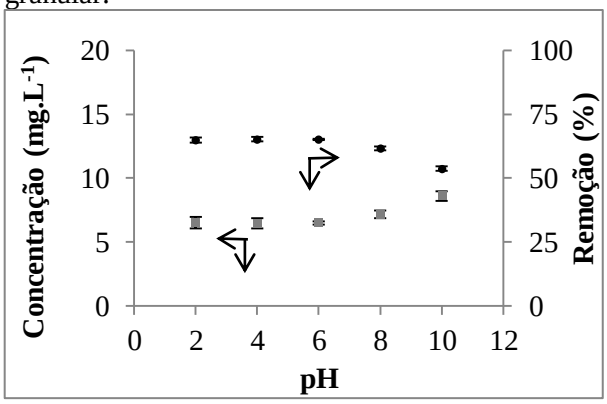


Figura 2. Efeito da variação do pH na remoção de amoxicilina.

De acordo com a Figura 2 pode-se observar que a eficiência de remoção de amoxicilina não apresentou variações consideráveis entre os pHs 2 e 6. Nessa faixa a remoção ficou em torno de 65%. É possível verificar também na Figura 2 que a

remoção diminui em pH superiores a 8. Em pH 10 a remoção não passou de 54%. Assim, considerando a facilidade operacional o pH escolhido como o ponto mais adequado de operação foi 6, por ser mais próximo ao pH neutro e também por ser aproximadamente o pH da solução inicial tornando desnecessário o uso de reagentes químicos para ajuste do mesmo. A remoção em pH=6 foi de 65,07% e a concentração residual do fármaco foi de 6,5 $mg.L^{-1}$.

Putra *et al*. (2009) estudaram a influência do pH na adsorção da amoxicilina em bentonita e em carvão ativado de amostras de efluentes reais da indústria farmacêutica. Os ensaios foram realizados em pH ácido (pH 2 e 5) e neutro (pH 7) com concentração inicial de amoxicilina de 317 $mg.L^{-1}$. O tempo de residência para o ensaio utilizando carvão ativado foi de 35 minutos e a massa de adsorvente utilizada foi de 3,5 g. Os resultados mostraram que a remoção máxima para o carvão ativado ocorreu a pH 5 muito próximo ao pH encontrado nesse estudo. Entretanto, a remoção encontrada por Putra *et al*. (2009) em pH 5 foi superior a encontrada nesse estudo (94% e 65%, respectivamente). Porém, vale ressaltar que a massa utilizada pelos autores foi maior que a usada nesse estudo o que justifica o processo ter sido mais eficiente.

3.2. Determinação do tempo de adsorção

A Figura 3 apresenta o efeito do tempo de adsorção na remoção de amoxicilina.

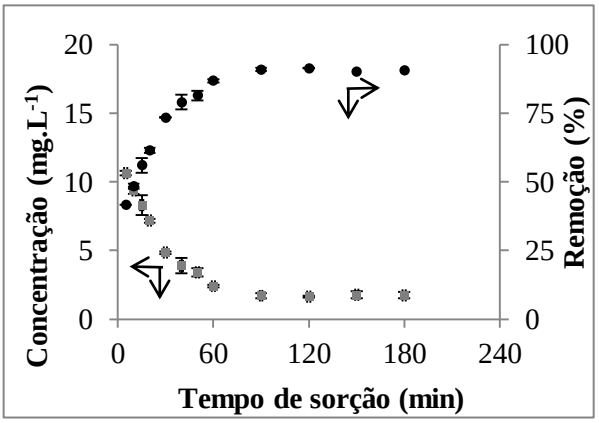


Figura 3. Efeito do tempo de adsorção na remoção de amoxicilina.

Pode-se observar na Figura 3 que a cinética de reação é mais rápida para tempos inferiores a 90 minutos, devido à existência de sítios ativos ainda não ocupados no material adsorvente. Após esse tempo a eficiência de remoção da amoxicilina não apresentou variação considerável indicando que o ponto de equilíbrio entre a adsorção e a dessorção da amoxicilina no adsorvente foi atingido. Nos tempos de 90 a 180 minutos a remoção foi de aproximadamente 90,5%. Como o tempo de residência influencia diretamente no tamanho de equipamentos e no gasto de energia, pois equipamentos maiores requerem maior área para a instalação de plantas industriais, o tempo ótimo escolhido para a remoção de amoxicilina foi de 90 minutos. Neste tempo, a concentração residual média de amoxicilina foi de aproximadamente 1,7 $mg.L^{-1}$.

Moussavi *et al.* (2013) estudaram a remoção de amoxicilina utilizando carvão ativado impregnado com NH_4Cl e carvão ativado comercial como sólido adsorvente. Os resultados mostraram que, para a concentração inicial de 10 $mg.L^{-1}$, foi possível remover 100% da amoxicilina em apenas 30 min de ensaio utilizando o carvão ativado comercial. No entanto, os autores não especificaram a granulometria do carvão utilizado.

Pezoti *et al.* (2016), ao estudar um processo de adsorção de amoxicilina em carvão ativado produzido a partir de sementes de goiaba, observaram que o equilíbrio no processo de adsorção foi atingido em 60 min para uma concentração inicial de amoxicilina de 400 $mg.L^{-1}$, pH 4 e concentração de adsorvente de 1,0 $g.L^{-1}$.

3.3. Determinação da concentração de sólido adsorvente

A Figura 4 mostra a influência da concentração de carvão ativado na a remoção de amoxicilina.

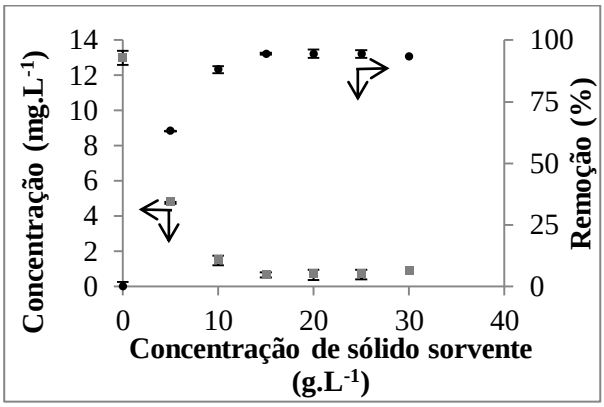


Figura 4. Efeito da variação da concentração de sólido sorvente na remoção da amoxicilina.

De acordo com a Figura 4 é possível observar que a eficiência de remoção da amoxicilina aumentou com o aumento da concentração de adsorvente, até ser atingida uma concentração ótima a partir da qual o percentual de remoção apresenta valores aproximadamente constantes. Esse comportamento pode ser explicado devido à presença de um grande número de sítios ativos no sorvente disponíveis para sorção. Quando o sistema entra em equilíbrio (concentrações de sólido acima de 15 $g.L^{-1}$) mesmo continuando a aumentar a quantidade de adsorvente, este não exerce mais uma grande influência sobre a remoção uma vez que as interações entre soluto-soluto em baixas concentrações de soluto são mais fortes que as interações soluto-adsorvente. A remoção máxima de amoxicilina foi obtida com 15 $g.L^{-1}$ de sólido adsorvente. Nessa concentração foi possível alcançar 94,50% de remoção que corresponde a uma concentração residual de 0,79 $mg.L^{-1}$ de amoxicilina. No entanto, do ponto de vista econômico do processo, com concentração de sólido sorvente próximo a 10 $g.L^{-1}$, são alcançados 89,0% de remoção que esta próxima da máxima (94,5%). Assim, optou-se por trabalhar com a concentração de 10 $g.L^{-1}$ de sólido adsorvente.

A remoção de amoxicilina em casca de amêndoa natural e carbonizada foi estudada por Homem (2011). O autor investigou o efeito da concentração dos sólidos adsorventes no processo de remoção de amoxicilina. Os resultados indicaram que, utilizando a casca de amêndoa natural numa concentração de 17,5 $g.L^{-1}$, foi possível remover somente 35% do poluente mesmo em um tempo de contato elevado (6935 min). Já para a casca carbonizada, utilizando somente 2,5 $g.L^{-1}$ do adsorvente, foi possível remover 100% da amoxicilina em solução em um tempo de contato de 400 min.

3.4. Isotermas de adsorção

As isotermas de adsorção relacionam a relação de equilíbrio entre o soluto presente na solução e o adsorbato retido no adsorvente em uma determinada temperatura. A Figura 5 mostra a comparação entres valores preditos pelos modelos matemáticos de Langmuir e Freundlich e com os dados obtidos experimentalmente para a adsorção da amoxicilina por carvão ativado. Para prever se a adsorção de amoxicilina em solução aquosa foi favorável ou não, levou-se em consideração a forma da isoterma, os parâmetros estatísticos e os valores das constantes para cada modelo.

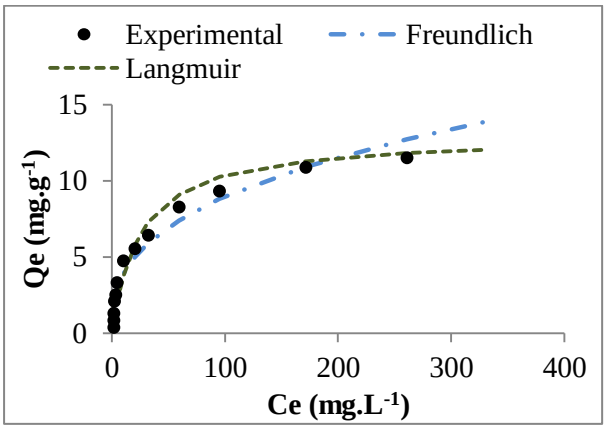


Figura 5. Comparação entre os valores preditos pelos modelos matemáticos e os dados experimentais.

Segundo McCabe *et al*. (2005), a adsorção é favorável se a isoterma apresentar sua curvatura côncava em relação ao eixo da concentração de equilíbrio (Ce). Com esta geometria a inclinação não aumenta com o aumento da concentração de soluto na solução, indicando alta afinidade do sorvente pelo soluto (Giles *et al*., 1960). Neste caso, geralmente as moléculas são sorvidas na superfície e, às vezes apresentam atração intermolecular particularmente forte. Conforme pode ser observado na Figura 5, a curva obtida com os dados experimentais apresenta geometria côncava, sendo assim o processo de adsorção de

amoxicilina com carvão ativado granular é favorável.

É possível verificar também na Figura 5 que os dados experimentais tendem a estabilização. Esse mesmo comportamento é previsto pelo modelo de Langmuir. Assim, o modelo que melhor se ajustou graficamente aos dados experimentais foi o de Langmuir. Entretanto, para concluir qual dos modelos (Langmuir ou Freundlich) melhor se ajustou aos dados experimentais é necessário analisar também os parâmetros e os dados estatísticos obtidos para cada modelo. Os valores estimados dos parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich e os valores da análise estatística para a adsorção de amoxicilina em solução aquosa são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2. Parâmetros das isotermas a 25 ^{o}C obtidos com os dados experimentais.

Langmuir	Freundlich
$q_{máx=}$ 11,57	K_f =1,68
K_L = 0,054	n = 2,76
R^2 =0,97	R^2 = 0,95
S = 0,82	S = 1,07
Erro = 0,08	Erro = 0,14

O modelo de Freudlich é baseado em equações empíricas, onde não há limites para a capacidade de adsorção com o aumento da concentração de sorvato na solução, de modo que o equilíbrio nunca é atingido. De acordo com Giles *et al*. (1960), a análise do termo $1/n$ da equação de Freundlich indica que: quando $n > 1$, a curva Qe versus Ce apresentará forma côncava em relação ao eixo das abscissas, sendo assim, a isoterma é favorável à adsorção; quando $n = 1$, Q_e apresentará forma linear com a variação de Ce; quando $n < 1$ a isoterma apresentará forma convexa em relação ao eixo das abscissas e é caracterizada como desfavorável. Portanto, o parâmetro n de Freundlich está relacionado com a intensidade da interação do adsorvato com o adsorvente. O valor de n obtido neste trabalho é 2,76 o que indica que o processo é favorável.

De acordo com a análise gráfica (vide Figura 5) e pela análise estatística (vide Tabela 2) pode-se concluir que o modelo que melhor se ajustou aos dados experimentais foi o de Langmuir. Para este modelo, os valores dos dados estatísticos obtidos foram de 0,97 para o coeficiente de determinação (R^2), 0,82 para o desvio padrão (S) e 0,080 para o erro experimental absoluto. Tal resultado indica que a adsorção ocorreu em uma monocamada, o que caracteriza a quimiossorção (adsorção química).

4. CONCLUSÕES

Neste trabalho foi avaliada a eficiência de remoção de amoxicilina de soluções aquosas por sorção utilizando como sólido sorvente carvão ativado granular, a fim de avaliar a influência do pH das soluções, do tempo de residência e da concentração de carvão ativado.

De acordo com os resultados obtidos nos ensaios o melhor pH para a sorção de amoxicilina foi o pH 6. O tempo de residência mais adequado ao processo foi 90 minutos e a concentração de sólido sorvente em que se assumiu a melhor condição do processo de sorção foi de 10 $g.L^{-1}$. Nestas condições de operação foi possível obter uma remoção de amoxicilina de aproximadamente 89%.

O modelo de isoterma que melhor se ajustou aos dados experimentais foi o de Langmuir indicando que a sorção ocorreu em monocamada.

A sorção com carvão ativado demonstrou ser um método eficiente para remoção de amoxicilina, sendo uma alternativa viável para tratamento de águas contaminadas com este fármaco.

5. REFERÊNCIAS

BEHERA, S. K.; KIM, H. W.; OH, J.; PARK, H. *Sci. Total Environ.*, v. 409, n. 20, p. 4351–4360, 2011.

BORGES, R.V. *Avaliação da remoção de compostos farmacológicos em filtros de carvão granular biologicamente ativado em escala de laboratório*. 2010. Ilha Solteira, SP: 2010. Dissertação de mestrado, Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, 2010.

BOULINGUIEZ, B.; LE CLOIREC, P.; WOLBERT, D. *Langmuir*, v. 24, p. 6420–6424, 2008.

CHAYID, M.; AHMED, M. J. *J. Environ. Chem. Eng.*, v. 3; p. 1592-1601, 2015.

DING, R.; ZHANG, P.; SEREDYCH, M.; BANDOSZ, T.J. *Water Res.*, v. 46, p. 4081-4090, 2012.

ELMOLLA, E.; CHAUDHURI, M. *J. Hazar Mater* , v. 172, p. 1476-1481, 2009.

ELMOLLA, E.S., CHAUDHURI, M. J. *Hazard. Mater.*, v. 173, p. 445–449, 2010.

GILES, C.H; MACEWANS, T.H; NAKHWA, N; SMITH, D. *J. Chem. Soc.*, p. 3973-3993, 1960.

HOMEM, V. *Tecnologias Alternativas de Remoção de Antibióticos de Águas Contaminadas.* Porto, Portugal: 2011. Tese de Doutorado, Universidade do Porto, 2011.

HOMEM, V.; SANTOS, L. *J. Environ. Manage.*, v. 92, p. 2304–2347, 2011.

KEMPER, N. *Ecol. Indic.* V.8, p.1-13, 2008.

KOŠUTIC, K., DOLAR, D., AŠPERGER, D., KUNST, B. *Sep. Purif. Technol*., v. 53, p. 244-249, 2007.

KÜMMERER, K. *Chemosphere*, v.75, p. 417-434, 2009.

LANGMUIR, I. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 40, p. 1361-1403, 1918.

McCABE, W. L., SMITH, J. C. E HARRIOTT, P. *Unit Operations of Chemical Engineering*. S.1: Higher Education. Seventh Edition, 2005.

MANSOURI, H.; CARMONA, R. J.; GOMIS-BERENGUER, A.; SOUISSI-NAJAR, S.; OUEDERNI, A.; ANIA, C. O. *J. Colloid Interf. Sci.*, v. 449, p. 252-260, 2015.

MOREIRA, N. F. F.; ORGE, C. A.; RIBEIRO, A.R.; FARIA, J. L.; NUNES, O. C.; PEREIRA, M. F. R.; SILVA, A. M.T. *Water Res.*, v. 87, p. 87–96, 2015.

MOUSSAVI, G.; ALAHABADI, A.; YAGHMAEIAN, K.; ESKANDARI, M. *Chem. Eng. J.*, v. 217, p. 119-128, 2013.

NAVALON, S., ALVARO, M., GARCIA, H., *Water Res.*, v. 42, p. 1935-192, 2008.

ONESIOS, K. M., YU, J. T., BOUWER, E. J. *Biodegradation*, v. 20, p. 441-466, 2009.

PEZOTI, O.; CAZETTA, A. L.; BEDIN, K. C.; SOUZA, L. S.; MARTINS, A. C.; SILVA, T. L.; SANTOS JÚNIOR, O. O.; VISENTAINER, J. V.; ALMEIDA, V. C. *Chem. Eng. J*, v. 288, p. 778-788, 2016.

PUTRA, E.K., PRANOWO, R., SUNARSO, J., INDRASWATI, N., ISMADJI, S. *Water Res.*, v. 43, p. 2419-2430, 2009.

RADJENOVID, J., PETROVID, M., VENTURA, F., BARCELÓ, D. *Water Res.*, v. 42, p. 3601-3610, 2008.

SACAMOTO, P. H. *Avaliação dos processos fenton e fotofenton aplicado no tratamento de um efluente sintético contendo o antibiótico amoxicilina*. Ribeirão Preto, SP: 2014. Dissertação de mestrado, Universidade de Ribeirão Preto.

SHAOJUN, J., SHOURONG, Z., DAQIANG, Y., LIANHONG, W., LIANGYAN, C. J. *Environ. Sci.*, v. 20, p. 806-813, 2008.

SILVA, J.A.A.A. *Remoção de amoxicilina de matrizes aquosas por adsorção em leito fixo com casca de amêndoa carbonizada*. Porto, Portugal: 2009. Dissertação de mestrado, Universidade do Porto, 2009.

SILVA, N. C. *Adsorção de antibióticos em meio aquoso utilizando diferentes adsorventes.* Ilha Solteira, SP: 2015. Tese de Doutorado, Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, 2015.

ESTUDO DA EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO DE BTX PRESENTE EM ÁGUA CONTAMINADA COM GASOLINA UTILIZANDO Fe/Al_2O_3 COMO ADSORVENTE

N. K. C. Araújo[1]; D. K. S. Guimarães[1]; V. J. F. Júnior[1]; A. D. Gondim[1]; D. R. Silva[1]

1- Centro de Ciências Exatas e da Terra – Universidade Federal do Rio Grande do Norte
Av. Senador Salgado Filho, 3000 – CEP: 59078-970 – Natal- RN – Brasil
Telefone: (84) 99224-0004 – Email: nayonara@hotmail.com

RESUMO: Este trabalho teve como objetivo avaliar a eficiência da remoção de BTX presente em uma amostra sintética de água contaminada com gasolina através de processos de adsorção, empregando a alumina suportada com ferro (Fe/Al_2O_3) como catalisador heterogêneo. Foram realizados ensaios, onde foi colocada a solução sintética para reagir na presença de Fe/Al_2O_3 em um sistema fechado e agitação mecânica, variando a concentração do catalisador em 2, 4 e 6 $g.L^{-1}$. A cada 0, 10, 30, 60, 90 e 120 minutos, foram retiradas alíquotas dessa solução, e levadas para análise através da técnica de CG-FID com extração por *headspace*. Os resultados indicaram que o Fe/Al_2O_3 a uma concentração de 6 $g.L^{-1}$ e o tempo de reação de 90 minutos resulta em um rendimento de 65,8% para a remoção de benzeno, 89,1% em tolueno, 89,9% de a ɱ,ρ -xileno e 93,3% para os θ-xilenos.

PALAVRAS-CHAVE: adsorção; alumina; BTX; tratamento de água

ABSTRACT: This study aimed to evaluate the efficiency of removal of BTX present in a synthetic sample of water contaminated with gasoline through adsorption processes employing alumina supported with iron (Fe/Al_2O_3) as heterogeneous catalyst. Tests were carried out where synthetic solution to react in the presence of Fe/Al_2O_3 in a sealed and mechanical stirring system is placed, by varying the concentration of catalyst 2, 4 and 6 $g.L^{-1}$. To each 0, 10, 30, 60, 90 and 120 minutes, aliquots of this solution were taken and brought to analysis by GC-FID technique headspace extraction. The results indicated that the Fe/Al_2O_3 at a concentration of $6g.L^{-1}$, pH 4 and 90 minutes reaction time, results in an efficiency of 65,8% for the removal of benzene, 89,1% for toluene, 89,9% for ɱ,ρ- xylene and 93,3% for the θ-xylenes.

KEYWORDS: adsorption; alumina; BTX; water treatment

1. INTRODUÇÃO

Diante da crescente demanda por recursos hídricos, a exploração da água subterrânea é uma alternativa para o abastecimento público e para o desenvolvimento econômico da sociedade, pois, além de ser abundante, normalmente apresenta melhor qualidade comparada às águas superficiais (CETESB, 2005).

As fontes de contaminação das águas subterrâneas são inúmeras, dentre elas atividades de mineração e uso de defensivos agrícolas (ALABURDA & NISHIHARA, 1998; REBOUÇAS, 1996), vazamentos de depósitos de lixo químico, derramamentos

acidentais de produtos químicos e os vazamentos em dutos e tanques de armazenamentos subterrâneos de combustível (ALVES, 2012).

Em um derramamento de gasolina, uma das principais preocupações é a contaminação de aqüíferos que sejam usados como fonte de abastecimento de água para consumo humano (CORSEUIL & MARINS,1997). Os maiores problemas de contaminação por vazamento de combustível são atribuídos aos hidrocarbonetos monoaromáticos, benzeno, tolueno e xilenos (orto-, meta-; para-), denominados de BTX (SILVA *et al*., 2002), pois são os constituintes que têm maior solubilidade e mobilidade em água e, portanto, atingirão mais facilmente o lençol freático (MARIANO, 2006).

Diversas alternativas tecnológicas para tratamento de águas subterrâneas têm sido utilizadas, com diferentes índices de eficiência no controle da remoção de compostos orgânicos voláteis, tais como: eletrofloculação (POON, 1997), fotocatálise heterogênea (DONAIRE, 2007), fitorremediação (MORENO & CORSEUIL, 2001), porém entre tantas técnicas de tratamentos, o processo de adsorção tem sido destaque devido sua metodologia simples e viabilidade econômica, ganhando importância como um processo de separação e purificação nas últimas décadas, sendo também um dos métodos mais eficientes empregados na remoção de cor, odor, óleos e poluentes orgânicos (RAFATULLAH *et al*., 2010).

Inúmeros materiais podem ser utilizados como adsorventes, no entanto, os mais comumente empregados, segundo Geankoplis (1993) são: o carvão ativado, a sílica gel, a alumina, a peneira molecular de zeólitos e os polímeros sintéticos ou resinas. Porém, a aplicação de alumina como adsorvente no processo de adsorção para recuperação da água subterrânea tem sido uma rota alternativa e promissora para a remoção de compostos poluentes devido as suas propriedades físico-químicas no processo de adsorção (SMITH *et al*., *2005*), como: elevada área superficial específica, grande quantidade de grupos funcionais de superfície e tamanho de poro adequado.

Diante do exposto e tendo em vista a grande preocupação com a crise e escassez dos recursos hídricos em todo o país, o presente trabalho visa avaliar a eficiência da alumina suportada com ferro (Fe/Al_2O_3) como adsorvente na remoção de BTX (benzeno, tolueno e xilenos) em água subterrânea, realizando ensaios de adsorção afim de encontrar as condições ótimas para se obter a maior eficiência da remoção desses compostos como um meio de purificar o efluente deixando-o em um limite adequado para ser devolvido ao meio ambiente.

2. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

2.1 Preparo da solução sintética

Com a finalidade de reproduzir uma amostra real de água subterrânea contaminada com BTX, foi preparada uma solução sintética de água contaminada com gasolina, para isso utilizou-se gasolina - tipo C, de um posto de combustível localizado em Natal/RN.

2.2 Deposição do Metal sobre o catalisador

A deposição do metal sobre o adsorvente foi realizada por impregnação com excesso de solvente utilizando-se o nitrato de ferro nonahidratado – $Fe\ (NO_3)_3.9H_2O$ como fonte de ferro. A concentração mássica percentual do ferro depositado em relação à massa do adsorvente (em base seca) foi fixada em 30 %.

2.3 Caracterização do adsorvente

a) Difração de Raios X:

A difração de raios X é um método apropriado para caracterização e identificação da estrutura e das fases cristalinas presentes na amostra. As amostras foram caracterizadas em um difratômetro da SHIMADZU XRD 6000, operando com radiação CuKa (λ=1,54 A) a uma voltagem de 40 kV e corrente de 30 mA. Os dados foram coletados na faixa 2θ de 5 - 100° com uma velocidade de varredura de 2° por minuto e usando um tempo de aquisição de 1s/passo.

A identificação das fases presentes na amostra é baseada na comparação de um perfil desconhecido com o conjunto de difração padrão coletado e mantido pelo JCPDS (*Joint Committe on Powder Diffraction Standards*).

b) Fluorescência de Raios X

A técnica de fluorescência de Raios X fornece informações qualitativas e quantitativas da composição química de um material, e baseia-se na emissão de sinais de Raios-X de comprimento de onda característico de cada elemento presente na amostra quando átomos são excitados.

As análises foram realizadas utilizando um equipamento da marca SHIMADZU, modelo XRF-1800.

2.4 Ensaios de Adsorção

O estudo de adsorção dos compostos orgânicos (BTX) utilizando Fe/Al_2O_3 para identificar a influência do tempo de contato necessário para que fosse alcançado o equilíbrio entre adsorvente e adsorvato deram-se através da realização de diferentes ensaios, onde foi colocado a amostra sintética de gasolina para reagir em presença do adsorvente em um sistema fechado e agitação mecânica, variando a concentração do catalisador em 2 $g.L^{-1}$, 4 $g.L^{-1}$ e 6 $g.L^{-1}$.

Foram retiradas alíquotas de 10 mL foram retiradas, em tempos de 0,10, 30, 60, 90 e 120 minutos e levadas para análise através da técnica de cromatografia gasosa por ionização de chama (CG-FID) modelo GC-2010 da SHIMADZU, com extração por *headspace* no mesmo dia em que foi realizado o ensaio, para avaliar qual concentração do catalisador tem maior eficiência na remoção.

O método de extração para BTX em água subterrânea foi baseado no USEPA 8021b para voláteis aromáticos e halogenados por cromatografia gasosa usando detector por ionização em chama (FID), visto que é um método bastante utilizado para determinar os compostos orgânicos voláteis em uma variedade de matrizes, incluindo águas subterrâneas. A extração por *headspace* foi realizada usando o auto amostrador automático, modelo AOC-5000, da SHIMADZU.

Um volume de 10 mL de amostra foi transferido para um vail de 20 mL e vedado com lacre de alumínio e septo de teflon, posteriormente introduzido no auto-amostrador automático. As condições de incubação do *headspace* estão apresentadas na **Tabela 1**. Após o período de incubação/extração foram recolhidos 1 mL do *headspace* confinado no frasco, por meio de uma seringa do tipo *gastight*, previamente aquecida a 85ºC, em seguida injetada no cromatógrafo sob condições cromatográficas previamente estabelecidas (**Tabela 2**).

Tabela 1. Condições de incubação do *headspace.*

Condições de incubação do *Headspace*	
Temperatura de incubação, ºC	85
Tempo de incubação, min	30
Temperatura da seringa, ºC	90

Tabela 2. Condições cromatográficas estabelecidas para realizar as análises de BTX.

Coluna	OV-624 (30m x 0,53mm)
Temperatura do forno	Inicial: 35°C, 7ºC.min^{-1}até 180°C
Gás de arraste	Nitrogênio (6mL.min^{-1})
Gás da chama do FID	Hidrogênio e ar sintético
Temperatura do injetor	250°C
Modo de injeção	Splitess
Temperatura do FID	250°C
Gás de arraste	Nitrogênio
Tempo da corrida	25 min

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Caracterização do adsorvente

Na **Figura 1**, é apresentado o difratograma da alumina suportada com ferro (Fe/ Al_2O_3). Verifica-se a partir da referência cristalográfica 46-1212, analisada pelo banco de dados JCPDS, do programa *Cristalographyc Search Match* que correspondente à α-alumina de simetria hexagonal, obtida em fase única, corroborando com os resultados obtidos por Evangelista (2011). Há também a presença de picos correspondentes ao Fe_2O_3, onde os valores das distâncias interplanares, intensidade relativa e 2θ dos difratogramas experimentais coincidem com os valores listados na ficha cristalográfica 33-664, do banco de dados JCPDS, do programa *Cristalographyc Search Match.*

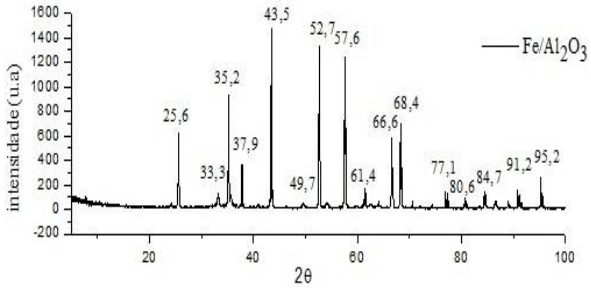


Figura 1. Análise de DRX da Fe/ Al_2O_3

Os resultados de fluorescência (FRX) para a amostra suportada com ferro (Fe/Al_2O_3) são apresentados na **Tabela 3**.

Tabela 3. Composição química da amostra de Fe/Al_2O_3.

Composição química	Quantidades (%)
Al	71,4231
Fe	28,3170
Impurezas	0,2598

3.1 Influência da concentração do adsorvente e o tempo de reação

Os potenciais de adsorção da Fe/Al_2O_3 foram avaliados através do cálculo da eficiência de remoção (%), obtido a partir da seguinte relação entre as concentrações iniciais (C_i) e finais (C_f) do componente adsorvido (Equação 1).

$$R\ (\%) = (C_i - C_f)/C_0 * 100\% \quad (1)$$

3.2 Influência da concentração do adsorvente e do tempo de reação utilizando alumina suportada com ferro (Fe/Al_2O_3)

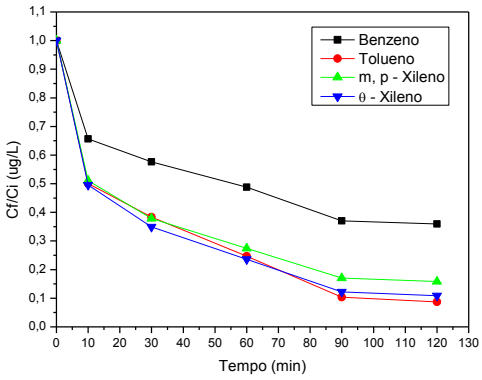
A **Tabela 4** mostra as eficiências de remoção (%) dos contaminantes para alumina suportada com ferro (Fe/Al_2O_3), após os 120 minutos de reação.

Tabela 4. Eficiência de remoção (%) dos BTX em função da concentração inicial de alumina suportada com ferro (Fe/Al_2O_3).

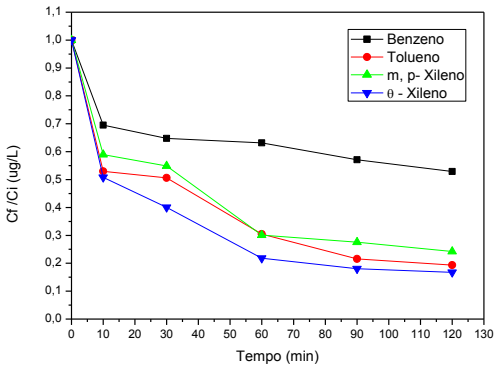
Conc. Fe/Al_20_3 ($g.L^{-1}$)	Eficiência de remoção (%)			
	Benzeno	Tolueno	m,p-Xileno	θ-Xileno
2	64,1	91,3	84,1	89,2
4	47,0	80,5	75,8	83,1
6	65,8	89,1	89,9	93,3

De acordo com os dados da **Tabela 4** observa-se que a adsorção de BTX ocorre na seguinte ordem: tolueno> xileno> benzeno. Com exceção do ensaio utilizando 4g.L^{-1} do adsorvente onde o θ-xileno obteve maior eficiência de remoção (83,1%) que o tolueno (80,5%).

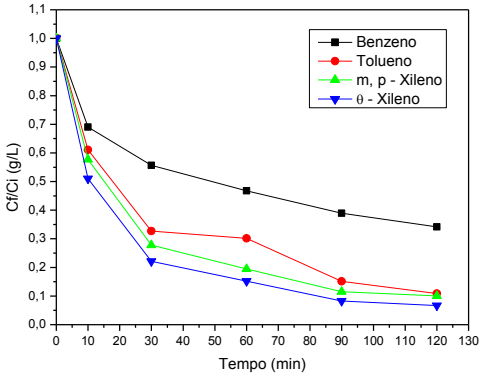
Verifica-se na **Figura 2** que a remoção dos compostos ocorre no tempo de aproximadamente 90 minutos. E, que a concentração dos hidrocarbonetos aromáticos estudados decai com o tempo de reação.



a)



b)



c)

Figura 2. Ensaios de adsorção utilizando alumina dopada com ferro. A) 2g.L^{-1} Fe/Al_2O_3; B) 4g.L^{-1} Fe/Al_2O_3; C) 6 g.L^{-1} Fe/Al_2O_3,

Verifica-se também que a reação que apresenta maior percentual de remoção é quando foi utilizada a concentração de 6 g.L^{-1} de Fe/Al_20_3 em 90 minutos de reação, ou seja, as remoções dos compostos BTX aumentam com o aumento da massa do adsorvente. Isto, segundo Schneider (2008) normalmente é atribuído a uma maior disponibilidade da área superficial, com a decorrente presença de mais sítios ativos de adsorção.

Segundo Srivastava (2005) a adsorção é mais rápida nos estágios iniciais do processo, ao passo que é mais lenta próxima ao equilíbrio. Este comportamento ocorre, pois, no início, há uma grande quantidade de sítios vazios para a adsorção. Com o decorrer do tempo, o número de sítios vazios diminui e começa a haver também a presença das forças repulsivas das moléculas de hidrocarbonetos já adsorvidas, o que dificulta o processo de adsorção nos sítios restantes.

6. CONCLUSÃO

A alumina suportada com ferro utilizada neste estudo apresentou uma boa capacidade de adsorção dos hidrocarbonetos aromáticos

avaliados, sendo bastante eficiente na remoção de BTX. O ensaio que obteve melhor eficiência no resultado foi o de concentração 6 $g.L^{-1}$ de Fe/Al_2O_3, com uma porcentagem de remoção de 65,8% para o benzeno, 89,1% para o tolueno, 89,9% para os m,p - Xilenos e 93,3% para os θ-Xilenos.

REFERÊNCIAS

ALABURDA, J; NISHIHARA, L. Presença de compostos de nitrogênio em águas de poços. *Revista de Saúde Pública*, 32, n.2, 160-165, 1998.

ALVES, Camila Graciele Rolim. *Degradação de compostos orgânicos voláteis usando o catalisador SBA-15 contendo titânio.* 2012. 92f. Dissertação (Mestrado em química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Centro de Ciências exatas e da Terra, Programa de Pós Graduação em Química, Natal.

CETESB. (2005) *Valores orientadores para solo e águas subterrâneas no Estado de São Paulo*. Decisão de Diretoria nº 195-2005 - 23 de novembro de 2005. 4 p.

CORSEUIL, Henry Xavier; MARINS, Marcus Dal Molin. Contaminação de águas subterrâneas por derramamentos de gasolina: o problema é grave. *Revista Engenharia Sanitária e Ambiental*, v. 2, n. 2, p. 50-54, 1997.

MARIANO, Adriano Pinto. *Avaliação do potencial de biorremediação de solos e de águas subterrâneas contaminados com óleo diesel*. 2006. 162f. **Tese** (doutorado) – Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, Rio Claro.

REBOUÇAS, Aldo Cunha. Diagnóstico do setor de hidrologia. **Caderno Técnico**, v. 2, p. 42-46, 1996.

SILVA, Rosimar Lima Brandao et al. Estudo da contaminação de poços rasos por combustíveis orgânicos e possíveis conseqüências para a saúde pública no Município de Itaguaí, Rio de Janeiro, Brasil. *Cad Saúde Pública*, v. 18, n. 6, p. 1599-607, 2002.

SCHNEIDER, J. B., Fernandes, I. J., Kieling, A. G., Caetano, M. O., & Brehm, F. A. Caracterização de águas subterrâneas contaminadas por hidrocarbonetos como etapa inicial para sua remediação. In: 26º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, ABES – Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental. Porto Alegre/RS, 2011.

SRIVASTAVA, V.C.; Swamy, M.M.; Mall, I.D.; Prasad, B.; Mishra, I.M. Adsorptive removal of phenol by bagasse fly ash and activated carbon: equilibrium, kinetics and thermodynamics.*Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 272, n. 1, p. 89-104, 2006.

AVALIAÇÃO DA ADSORÇÃO POR CARVÃO DE OSSOS BOVINOS E CARVÃO ATIVADO CONVENCIONAL PARA A REMOÇÃO DE ORGÂNICOS RESIDUAIS PRESENTES EM CONCENTRADO SALINO DA ETAPA DE ELETRODIÁLISE REVERSA PARA REUSO DA ÁGUA EM REFINARIAS DE PETRÓLEO

P.G.V. Ferreira[1]; M. A. P. Cruz[1]; S. D.F. Rocha[2]; P.L.Mesquita[3]

1- Graduandas em Engenharia Química da Universidade Federal de São João del-Rei. *Campus* Alto Paraopeba. Rodovia MG 443, km 07, Fazenda do Cadete - Ouro Branco - MG -Brasil - CEP: 36420-000 - Email: patriciagribelvf@gmail.com; alexandrapcruz@hotmail.com
2- Departamento de Engenharia de Minas - Universidade Federal de Minas Gerais - Av. Antônio Carlos, 6.627 - Campus Pampulha - Belo Horizonte - MG – Brasil -Email:sdrocha@demin.ufmg.br
3- Departamento de Engenharia Química e Estatística - Universidade Federal de São João del-Rei *Campus* Alto Paraopeba. Rodovia MG 443, km 07, Fazenda do Cadete - Ouro Branco - MG - Brasil CEP: 36420-000 -Email:patriciamesquita@ufsj.edu.br

RESUMO: Este trabalho avaliou a adsorção, em carvão de ossos bovinos e carvão ativado convencional, de contaminantes orgânicos residuais presentes um efluente concentrado salino proveniente da etapa de eletrodiálise reversa (EDR) em refinaria de petróleo. Os testes de adsorção foram realizados em batelada em agitador de frascos a T=25±1°C, pH=7,2±0,3 e rotação de 200 rpm. O modelo de isoterma que melhor se ajustou aos dados experimentais para ambos os adsorventes foi o modelo de Freundlich e os parâmetros obtidos sugeriram adsorção favorável quando empregado o carvão convencional (n=2,880, Kf=1,372).O carvão convencional foi mais eficazem razões sólido/líquido superiores a 3,2g de adsorvente/kg de efluente. Entretanto, a remoção com carvão de ossos bovinos não pode ser negligenciada (37%). Estudos de regeneração térmica e química deste adsorvente sinalizaram, no primeiro ciclo recuperação, um aumento da eficiência de remoção dos contaminantes orgânicos, e futura avaliação custo/benefício poderá ser fundamental para seleção do adsorvente.

PALAVRAS-CHAVE: tratamento de efluentes; adsorção; carvão de ossos bovinos; reuso de água; regeneração; refinaria de petróleo.

ABSTRACT: This paper investigated the efficiency of adsorption, for both, bonechar and conventional carbon charcoal as adsorbents, for the removal of residual organic compounds, from saline streams of electrodialysis for wastewater treatment in petrochemical industries. Adsorption batch experiments were carried out at 25±1°C, pH= 7,2±0,3 and *200 rpm* in a shaker incubator. The isotherm model of Freundlich fitted well the experimental data for both adsorbents and the parameters obtained suggested a favorable adsorption when using conventional charcoal (n= 2.880, Kf= 1.372). Conventional charcoal was more effective when using solid/liquid ratios greater than 3.2 g sorbent/kg effluent. However, contaminants removal by bonechar cannot be neglected (37%). Thermal and chemical regeneration of this adsorbent showed, during the first cycle of recovery, increased efficiency, indicating that future cost/ benefit evaluation could be decisive to choose the adsorbent to be used.

KEYWORDS: wastewater treatment; adsorption; bonechar; water reuse; regeneration; petroleum industry.

1. INTRODUÇÃO

Devido ao aumento de demanda por água de qualidade e em um cenário de escassez hídrica, destaca-se a tendência de reuso deste recurso no âmbito industrial. Entretanto, a recirculação da água de processo implica em aumento da salinidade nas correntes de concentrado geradas em sistemas de tratamento avançado, como em processos que utilizam membranas, por exemplo.

Uma possível forma de remoção dos íons contaminantes dissolvidos nestas correntes seria a cristalização evaporativa e plantas piloto utilizando este sistema já se encontram em testes em refinarias reais (Becheleni, 2015). No entanto, a eficiência do processo de cristalização pode ser comprometida devido à presença de impurezas no concentrado, dentre elas, compostos orgânicos residuais, refratários ao tratamento biológico de efluentes e tóxicos. Portanto, a remoção destes orgânicos previamente à cristalização seria desejável e vantajosa, do ponto de vista de processo, e relevante, em termos de remoção de toxicidade proveniente dos compostos fenólicos, benzênicos e hidrocarbonetos, tipicamente presentes neste efluente (Gazzaneo, 2013).

Uma das várias técnicas de que se poderia dispor para este fim seria a adsorção, que traz a vantagem de ser um processo já consolidado, em geral de boa operacionalidade e eficiência. O material mais largamente empregado como adsorvente para fins de tratamento de água/efluente é o carvão ativado convencional, formado majoritariamente por carbono. Entretanto, os custos atrelados a este material podem cada vez mais desencorajar seu uso para fins de tratamento de efluentes e a investigação de outras alternativas de baixo custo tem sido expressiva. Neste contexto, ganham importância os biosorventes, adorventes gerados a partir de resíduos de outros tipos de indústria e, dentre eles, o carvão de ossos bovinos vem se destacando em diversas aplicações em tratamento de águas contaminadas, uma vez que apresenta uma composição diferenciada (majoritariamente hidroxiapatita, pequenas quantidades de $CaCO_3$ e apenas 10% em massa de carbono (Brunson e Sabatini, 2014;Hashemi *et al.*, 2013; Rocha *et al*., 2011).

Desta forma, este trabalho teve como objetivos avaliar, com testes em batelada e em escala de bancada, os processos de adsorção, usando os adsorventes carvão de ossos bovinos e carvão ativado convencional, para a remoção dos compostos orgânicos residuais presentes em efluente concentrado salino da etapa de eletrodiálise reversa (EDR) de uma refinaria de petróleo real, bem como investigar a regeneração térmica e química do carvão de ossos bovinos saturado com este efluente.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

O efluente avaliado foi o concentrado salino da etapa de eletrodiálise reversa (EDR) do tratamento avançado de efluentes de uma refinaria de petróleo real. O carvão ativado de ossos bovinos utilizado nos testes foi fornecido pela empresa Bonechar Carvão Ativado e caracterizado pelo método de Brunauer, Emmett and Teller (BET), para determinação da área superficial e porosidade.

A análise granulométrica do carvão de ossos bovinos foi realizada por peneiramento, utilizando-se peneiras (Bertel Indústria Metalúrgica – Ltda) da série ABNT com aberturas de dimensões 6, 12, 32, 48, 60 e 100mesh (6300, 3350, 1400, 500, 300 e 152µm), por 15 min a 5 rpm.

O tempo de equilíbrio foi determinado em teste em batelada para uma razão sólido/líquido de 3,2g carvão.kg^{-1}efluente. O sistema foi mantido sob agitação magnética e

as amostras foram coletadas em tempos pré-determinados, totalizando 23 horas.

Os ensaios de adsorção foram realizados em incubadora shaker TECNAL- TE-421 com temperatura controlada (25±1°C) e ph neutro (7,7±0,1) para diferentes razões sólido/líquido (0,4, 0,8, 1,6, 3,2 e 6,4g de adsorvente.kg^{-1} de efluente) e a obtenção das isotermas de Freundlich, Langmuir e BET foi possível por ajuste dos modelos aos pontos experimentais utilizando-se o software *Statistics*®.

A regeração do carvão de ossos bovinos foi realizada termicamente, utilizando-se mufla, com 5g de carvão de ossos, a 300ºC por 60 minutos, e quimicamente, com solução de hidróxido de sódio 0,225mol.L^{-1}, a 50ºC, por um tempo de contato de 5 horas.

A quantificação de orgânicos foi obtida pelo parâmetro Carbono Orgânico Dissolvido (COD). As amostras, previamente filtradas em papel de filtro quantitativo faixa azul (8µm), foram analisadas em cromatógrafo Shimadzu, modelo COD-VCPN, amostrador ASI-V Shimadzu, usando o método de oxidação associado à combustão catalítica a temperaturas de, aproximadamente, 680°C e um detector de infravermelho, conforme descrito por Becheleni *et al.* (2015).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A caracterização dos carvões ativados utilizados revelou que o carvão granular fino de ossos bovinos possui diâmetro médio (D_{50}) na faixa de 200µm e área superficial de 141,72m^2·g^{-1}. Adicionalmente, resultados obtidos nos estudos de Ribeiro (2011) classificam o tamanho dos poros da estrutura do carvão de ossos bovinos como mesoporos. Já o carvão convencional utilizado para fins comparativos apresentou diâmetro médio na faixa de 900µm e área superficial de 783,85m^2.g^{-1}.

O tempo de equilíbrio do processo de adsorção para o sistema carvão de ossos bovinos e orgânicos residuais da corrente de concentrado salino da EDR foi determinado com base nos resultados apresentados na Figura 1. Observou-se que no decorrer da primeira hora de experimento, o COD diminuiu aproximadamente 57% em relação ao valor inicial e após este período, a variação da concentração de COD torna-se inferior a 5%. Portanto, determinou-se como tempo de equilíbrio o período de 2 horas. Em outras palavras, após 2 horas de experimento, ocorreu a saturação do adsorvente carvão de osso nas condições avaliadas.

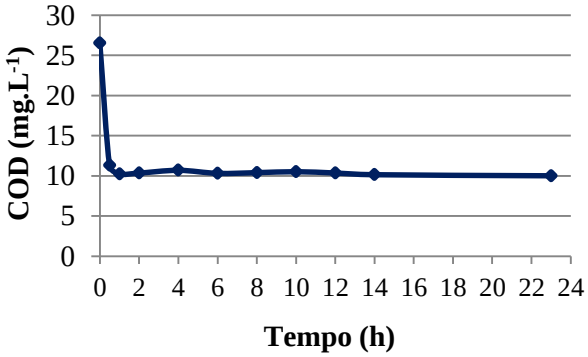
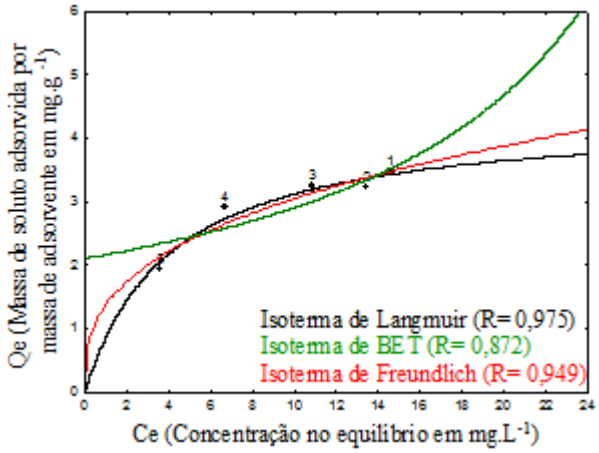


Figura 1. Determinação do tempo de equilíbrio do processo de adsorção de orgânicos residuais em carvão de osso bovino.

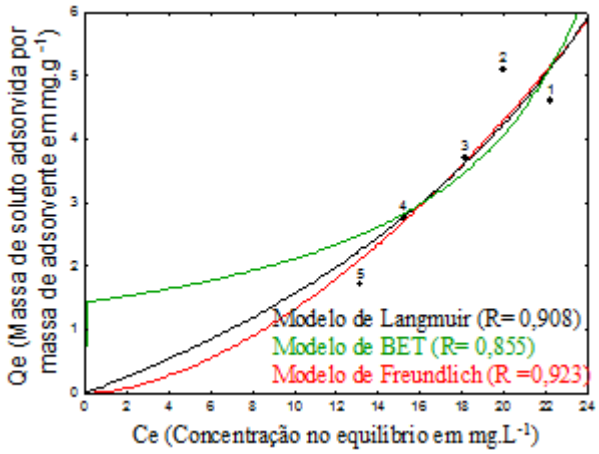
Para avaliar a adsorção, foram construídas isotermas de Langmuir, Freundlich e BET, apresentadas na Figura2. O modelo de Freundlich foi o que melhor descreveu a adsorção nos dois sistemas estudados: efluente concentrado salino da EDR e carvão de ossos bovinos como adsorvente e efluente concentrado salino da EDR e carvão ativado convencional como adsorvente.

O ajuste deste modelo aos dados experimentais pressupõe que a adsorção ocorreu em multicamadas em ambos os casos, hipótese razoável para o efluente avaliado, rico em hidrocarbonetos de cadeia longa. De fato, após caracterização do efluente na USP (Gazzaneo, 2013) 5 compostos orgânicos

foram assumidos como majoritários: um benzênico, um fenólico e 3 hidrocarbonetos de cadeia longa (1,3-bis(1,1-dimetiletil)-benzeno, 2,4-bis(1,1-dimetiletil)-fenol,5-(2-metilpropil)-nonano, hexadecano e heptadecano). Portanto, é razoável assumir que as moléculas orgânicas de cadeia longa possam se sobrepor em camadas múltiplas.



(a)



(b)

Figura 2. Ajuste dos modelos de Langmuir, BET e Freundlich aos dados obtidos experimentalmente obtidos em ensaios de adsorção nas condições de 25±1°C, pH (7,7±0,1) e 200 rpm, usando como adsorvente (a)carvão ativado convencional; (b)carvão ativado de ossos bovinos.

Além disto, comparando-se ambos os adsorventes, observou-se que ambos os parâmetros de Freundlich, K_f e n, foram maiores para adsorção empregando-se o carvão convencional, sinalizando uma adsorção favorável quando utilizado este adsorvente (n entre 2 e 10), como apresentado na Tabela 1.

Segundo Eckenfelder (1980), altos valores dos parâmetros K_f e n sugerem alta adsorção na faixa de concentração estudada, enquanto baixos valores de K_f e n indicam baixa adsorção em concentrações diluídas. Portanto, é de se esperar que, em novos ensaios, com massas maiores de adsorventes, sejam obtidos valores maiores de K_f e n.

Tabela 1. Parâmetros da isoterma de Freundlich para testes de adsorção em bateladas para remoção de contaminantes orgânicos refratários presentes no concentrado salino da EDR, a 25±1ºC, pH 7,7±0,1 e 200rpm

Adsorvente	K_f	n
Carvão Convencional	1,372	2,881
Carvão de Ossos Bovinos	0,026	0,597

Na Figura 3 é apresentada a remoção percentual de COD para diferentes razões sólido-líquido. Foi possível observar que, para razões sólido/líquido inferiores a 1,6g.kg^{-1}, ambos os adsorventes investigados (carvão convencional e carvão de ossos) possuíram capacidade de remoção de contaminantes análogas (e baixas, aproximadamente 8% na razão 0,4g.kg^{-1} e 17% para razão 0,8g.kg^{-1}). De fato, quando empregada uma quantidade muito pequena de adsorvente, menor o número de sítios para que a adsorção ocorra. Entretanto, para razões sólido/líquido superiores a 1,6 g.kg^{-1}, foi notada uma diferença substancial da quantidade adsorvida quando se empregou o carvão convencional.

Além disto, foi observado que, na medida em que se aumentou a razão

sólido/líquido, a remoção percentual de COD não aumentou proporcionalmente e, em função disto, foi decidido adotar a razão 3,2g.kg^{-1} como base para a maior parte das investigações (menor gasto de adsorvente e remoções interessantes). Para esta razão sólido/líquido, verificou-se que o carvão de ossos bovinos removeu cerca de 37% do COD inicial, enquanto o carvão convencional removeu cerca de 57% dos orgânicos do efluente, mais de 1,5 vezes de remoção, comparativamente ao carvão de osso bovino. Uma possível explicação para esta observação seria a constituição química do carvão convencional (majoritariamente carbono), uma vez que o que se investigou foi a remoção dos orgânicos.

Contudo, apenas a eficiência de remoção não é suficiente para avaliar um adsorvente para aplicação industrial. Igualmente importante é a regeneração do adsorvente, para que ele possa ser novamente utilizado, otimizando custos. Desta forma, dois métodos foram avaliados para regeneração do adsorvente carvão de osso: regeneração térmica e regeneração química.

A regeneração térmica testada ocorreu em mufla, a 300ºC por 60 minutos e a regeneração química, com solução de soda (NaOH) 0,225mol.L^{-1}, a 50ºC por um período de 5 horas. Ambos os métodos empregados foram eficientes na regeneração do carvão de osso bovino. De fato e surpreendemente, o carvão de osso regenerado, quando usado como adsorvente, chegou a atingir um maior percentual de remoção dos orgânicos refratários, comparativamente ao carvão virgem, como pode ser observado na Figura 3. A hipótese que surgiu desta observação seria a de que os métodos de regeneração foram capazes de modificar a superfície do carvão de osso física e quimicamente, alterando as interações adsorvente/adsorvato, similarmente ao que foi observado por Rezaee *et al.*(2013). Estes pesquisadores, investigando a remoção de formaldeído do ar por carvão de ossos bovinos modificados com ácido acético, observaram uma melhor adsorção, comparativamente ao carvão de osso não modificado, e atribuíram este fato à alteração de propriedades físicas e químicas do adsorvente, tais como aumento da área superficial e da modificação da ligação do formaldeído aos grupos hidroxila e carbonila.

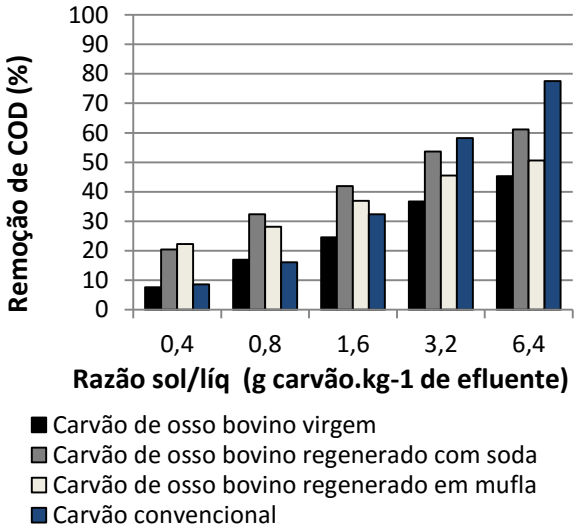


Figura 3. Remoção percentual de COD para os carvões de osso virgem, após regeneração térmica e após regeneração química, e para o carvão convencional (em batelada, a 25± 1ºC, pH 7,7±0,1 e 200 rpm).

Com o aumento na capacidade adsorptiva e da remoção percentual de COD, o carvão de ossos bovinos regenerado apresentou uma adsorção próxima à do carvão convencional virgem, chegando a adsorver mais que o mesmo em várias das faixas de concentração de adsorvente.

Outra observação interessante que se pôde extrair foi que o ganho que as metodologias de regeneração trouxeram em termos de retenção de contaminantes na fase sólida para menores razões sólido-líquido (aumento da capacidade adsorptiva) foi substancialmente maior. Apesar de maiores massas serem capazes de promover uma maior

remoção percentual pelo aumento de sítios ativos de adsorção (o que, de fato, foi observado – Figura 3), a retenção do contaminante parece mais efetiva quando as massas de carvão são menores. Em outras palavras, parece que a adsorção se dá de maneira mais "eficiente" para pequenas massas de carvão, o que é comprovado pela redução da capacidade adsorptiva com o aumento da massa de carvão e pelo aumento "não proporcional" de remoção de COD, com a massa – a remoção cresce, mas não proporcionalmente à razão sólido/líquido, parece que se vai caminhando para se atingir um platô. Como exemplo, cita-se que a variação da razão sólido líquido de 3,2g.kg^{-1} para 6,4g.L^{-1} de carvão de ossos bovinos implicou em um aumento de apenas cerca de 8% na remoção de COD. Talvez esta observação possa ser atribuída a um maior potencial inicial (força propulsora maior, menos sítios ativos disponíveis, maior "interesse" de ocupação pelos contaminantes). Outra possibilidade seria facilidade de difusão por entre as partículas, já que, quando em número maior, algumas partículas de adsorvente já ocupadas poderiam ser empecilho no caminho das espécies até os sítios ativos disponíveis.

Em termos comparativos dos métodos de regeneração, utilizando-se o carvão de ossos bovinos regenerado com solução de soda, a remoção percentual de orgânicos, comparativamente ao carvão regenerado em mufla, para praticamente todas as razões sólido/líquido investigadas, foi maior, como apresentado na Figura 3.Tomando-se a razão sólido/líquido de 3,2g.kg^{-1} como referência, o carvão de ossos bovinos regenerado em mufla removeu cerca de 45% do COD inicial, enquanto o carvão de ossos bovinos regenerado com solução de soda removeu cerca de 53%. Dessa maneira, a remoção percentual de COD, atribuída à regeneração em soda excedeu em 16% a regeneração utilizando mufla.Com isso, o carvão de osso regenerado chegou a percentuais de remoção de orgânicos próximos ao do carvão ativado convencional (de 57%) e uma futura avaliação econômica seria fundamental para se concluir acerca da aplicabilidade prática de ambos os adsorventes investigados nestes sistemas de tratamento de efluentes.

4. CONCLUSÃO

O estudo da adsorção proposto para comparar a capacidade dos carvões ativado convencional e de osso bovino virgens para a remoção dos orgânicos residuais presentes no concentrado salino da EDR da etapa de tratamento avançado de efluentes na indústria do petróleo mostrou que o desempenho do carvão convencional superou o carvão de osso virgem.

Em termos de porcentagem de remoção de carbono orgânico dissolvido, o carvão ativado convencional chegou a remover 1,6 vezes mais orgânicos que o carvão de osso bovino, de forma a sugerir que este material pudesse ser mais adequado para ser aplicado como adsorvente nos sistemas estudados e nas condições em que os ensaios foram realizados.

O carvão ativado convencional se mostrou mais interessante para remoção de orgânicos residuais a partir de razões sólido-líquido de 3,2 g.kg^{-1}. A adsorção foi favorável neste adsorvente (n= 2,881) e pareceu ocorrer em multicamadas (ajuste da isoterma de Freundlich).

Entretanto, a remoção de orgânicos por carvão de ossos bovinos não pode ser negligenciada (quase 40% para razão sólido-líquido de 3,2g.kg^{-1}) e os processos de regeneração (térmica e química) propostos e adotados para o carvão de ossos bovinos aumentaram substancialmente a eficiência de retenção destes contaminantes nos adsorventes, chegando a se equipararem às eficiências do carvão convencional.

Portanto, novos estudos estão em andamento para investigar a capacidade de recuperação dos carvões com vistas a verificar a viabilidade econômica e futuro escalonamento do processo.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BECHELENI E.M.A., BORBA R. P., SECKLER M.M., ROCHA S.D.F. Water recovery from saline streams produced by electrodialysis, *Environmental Technology*, Vol 36(3), 386- 394, 2015.

BRUNSON, L.R., e SABATINI, D.A. (2014). Practical considerations, column studies and natural organic material competition for fluoride removal with bone char and aluminium amended materials in the Main Ethiopian Rift Valley. *Science of the total environment* 488-489.p.580-587.

ECKENFELDER, W. W., 1980, *Principles of Water Quality Management*. 1 ed. Boston, USA, CBI PublishingCompany Inc.

GAZZANEO, V. (2013). Caracterização e separação de hidrocarbonetos contidos em efluente aquoso de refinaria de petróleo visando o reuso da água. Universidade de São Paulo, São Paulo, 32f.

HASHEMI, S., REZAEE, A., NIKODEL, M., GANJIDOST, H., MOUSAVI, S.M. (2013). Equilibrium and kinetic studies od the adsorption of sodium dodecylsulfate from aqueous solution using bone char. *ReacKinetMech Cat* 109, p.443-446.

REZAEE, A., RANGKOOY, H., JONIDI, A., KHAVANINI, A. (2013). Surface modification of bone char for removal of formaldehyde from air.*Applied Surface Science*.286, p.235-239.

ROCHA, S. D. F. ; RIBEIRO, M.V. ; VIANA, P.R.M. ; MANSUR, M. B. (2011) . *Bone char: An alternative for removal of diverse organic and inorganic compounds from industrial wastewater.* In: AmitBhatnagar. (Org.).Application of Adsorbents for Water Pollution: Bentham Science Publishers Ltd., v.14

6. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq e à FAPEMIG pelo suporte financeiro a este trabalho, bem como à UFMG e à UFSJ pela infraestrutura cedida.

POTENCIALIDADE DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR COMO BIOSSORVENTE DE Cr(VI): EQUILÍBRIO E ESTUDO CINÉTICO

P. N. Peixoto[1]; J. D. Pinheiro[2]; J. G. S. Lira[2]; T. F. Souza[1]; E. N. Reis[1]; R. F. Sena[2]; E. Jesus[1*]

1- Departamento de Engenharia Química – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química -Universidade Federal de Sergipe
Av. Marechal Rondon, S/N – CEP: 49000-100 – São Cristóvão-SP - Brasil
Email: edilsonjs@ufs.br (*)
2- Departamento de Engenharia Química – Centro de Tecnologia – Universidade Federal da Paraíba

RESUMO: Neste trabalho, bagaço de cana-de-açúcar (*Saccharum L.*) in natura e com tratamento térmico foram utilizados na remoção de Cr(VI) de soluções aquosas. A determinação de Cr(VI) foi feita por espectrofotometria UV-visível através da complexação com 1,5-difenilcarbazida, medindo a absorbância em 540 nm. Os experimentos foram realizados a 25 ± 1 °C, pH 2, a massa do biossorvente 100 mg e variando a concentração do Cr(VI) entre 1 a 10 mg L^{-1}. No estudo cinético, o tempo de equilíbrio foi de 100 minutos para o bagaço de cana-de-açúcar. O modelo de pseudo-segunda ordem foi o que melhor representou os dados cinéticos experimentais. A isoterma Freundlich foi a que melhor descreveu os dados experimentais de equilíbrio. O bagaço de cana-de-açúcar tratado termicamente mostrou-se com maior capacidade de adsorção, apresentando k_f igual a 0,333 [(mg g^{-1}) (L mg^{-1})1/n] e a do bagaço *in natura* igual a 0,073 [(mg g^{-1}) (L mg^{-1})1/n].

PALAVRAS-CHAVE: bagaço de cana-de-açúcar; remoção de Cr(VI); biossorção; cinética; equilíbrio.

ABSTRACT: Removal of heavy metal ions from wastewater has been successfully achieved by using green sorbents. In this work, sugarcane bagasse (Saccharum L.) in natura an with thermal treatment were used as biosorbent for the removal of Cr(VI) from aqueous solution. The concentration of metal was determined by UV-VIS spectrometry at 540 nm by using as complex the 1,5-diphenylcarbazide. The experiments were conducted at 25 ºC; initial pH around 2; 100 mg of biossorbent and initial concentration range of Cr(VI) from 1 to 10 mg L^{-1}. In the kinetic study, the contact time for sugarcane bagasse were 100 min. The dynamical data coming from batch experiments followed the pseudo-second order kinetic model. The equilibrium data were best determined by the Freundlich isotherm. Bagasse sugarcane heat treated showed with higher adsorption capacity, with k_f equal to 0.333 [(mg g^{-1}) (L mg^{-1})1/n] and the bagasse in natura equal to 0.073 [(mg g^{-1}) (L mg^{-1})1/n].

KEYWORDS: sugarcane bagasse; biosorption; equilibrium; kinetic; removal of Cr(VI).

1. INTRODUÇÃO

A adsorção é, normalmente, a técnica aplicada industrialmente na remoção de diversos poluentes de efluentes, visando o atendimento de normas ambientais. Entretanto, uma limitação desta técnica é o custo associado ao adsorvente, sobretudo devido às elevadas temperaturas empregadas na sua obtenção, em geral superiores a 700 °C e, além disso, a regeneração pode ser complexa.

A utilização de biossorventes alternativos na obtenção no processo de biossorção, principalmente os considerados de baixo custo, pode melhorar a relação custo/benefício deste processo. Além do carvão ativado, vêm sendo utilizados biomateriais na remoção de íons de cromo, como folhas de araucária (Shukla e Vankar, 2012), torta de Moringa oleífera Lam. (Gonçalves Junior *et al*., 2013) e casca de arroz (Agrafioti *et al*., 2014).

Os principais produtos resultantes do processo de industrialização nas agroindústrias do semiárido sergipano são: álcool anidro e hidratado; a cachaça e o vinagre, provenientes da cana-de-açúcar; o arroz beneficiado e o pó de arroz; doces diversos oriundos do beneficiamento de frutas como goiaba e banana; doces e polpas derivados do coco; café torrado e solúvel; fumo beneficiado; farinha, bolos e doces derivados da mandioca. A produção destes produtos gera diversos resíduos que podem ser usados como biossorventes

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Obtenção do biossorvente

O bagaço de cana-de-açúcar, após a coleta, foi lavado com água corrente em seguida com água destilada, secos em estufa da Sterilifer modelo SX 1.0, a 100ºC por 1 hora, cortadas e trituradas em um picador forrageiro GP-1500 AB, marca Garthen. O tratamento térmico do bagaço consistiu em aquecimento em mufla da GP Científica, a temperatura de 170°C por 1 hora e 30 minutos. As amostras foram mantidas em frascos e acondicionadas permanentemente em dessecador.

2.2. Análise de matéria orgânica

O procedimento consistiu na queima de 1 g das amostras em cadinho de porcelana em chama oxidante por 30 minutos e, em seguida, na mufla a uma temperatura de 550 ± 25°C por um período de 2 horas. Em seguida colocou-se em um dessecador por 1 hora. Os experimentos foram realizados em duplicata. O percentual de matéria orgânica foi calculado pela diferença das massas do cadinho antes e depois do tratamento térmico.

2.3. Determinação do ponto de carga zero

Colocou-se 0,3 g do biossorvente com 50 mL da solução de NaCl 0,01 mol L^{-1} em erlenmeyer, devidamente fechado, agitado por 24 horas em um agitador magnético (LOGEN LSA58-2). Posteriormente mediu-se o pH da solução de equilíbrio. O valor do pHpcz é determinado quando a diferença entre pH inicial e final é zero. Foram utilizadas soluções com valores de pH entre 3,0 e 9,0.

2.4. Experimentos de remoção de Cr(VI)

As soluções padrões de Cr(VI) foram preparadas pela diluição apropriada da solução estoque de Cr(VI). Foi utilizado agitador magnético (LOGEN LSA58-2) para a correção do pH. O pH da solução foi ajustado ao nível desejado com soluções de 0,1 M de NaOH ou 0,1 M de HCl. O tempo de contato dos experimentos foi conduzido à temperatura ambiente (25±1°C) em um erlenmeyer coberto com volume da solução de 100 mL. Foram utilizados 0,1 g de biossorvente, 12 mesh. A determinação do Cr(VI) foi feita por espectrofotometria pelo método de complexação com 1,5-difenilcarbazida em meio ácido, medindo a absorbância no comprimento de onda de 540 nm usando espectrofotômetro UV-VIS 1240 da SHIMADZU. As concentrações de Cr(VI) foram determinadas usando o valor da absorbância da amostra.

2.5. Estudo cinético

Foram realizados testes de remoção do Cr(VI) em função do tempo. Os modelos cinéticos utilizados foram os de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem. Os tempos de contato de 15, 30, 45, 60, 90, 120, 150, 180 e 480 minutos foram utilizados.

2.6. Fluorescência de Raios-X

A composição química do biossorvente antes e depois da biossorção foi determinada através da fluorescência de raios-X, visando determinar a presença de Cr_2O_3 após a biossorção. A energia de excitação utilizada foi de 50 e 20 keV. As amostras antes e depois da biossorção foram colocadas em uma cubeta e cobertas por um filme de polipropileno de cinco micrometros de

espessura. O equipamento utilizado foi o Shimadzu modelo EDX-800.

2.7. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

A espectroscopia no infravermelho visa determinar as frequências de vibrações dos grupos funcionais presentes no biossorvente. Será realizada a espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier das amostras do biossorvente antes e após a biossorção. Os espectros infravermelhos dos biossorventes foram realizados no Laboratório de Combustíveis, LACOM – DQ/UFPB, em um espectrofotômetro BOMEM-MB, na região de 4000 a 400 cm^{-1}. As amostras foram analisadas na forma de pastilha prensada com KBr.

2.8. Microscopia de varredura eletrônica (MEV)

A micrografia dos materiais foi obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV), em um aparelho Jeol, CEO-143º. As amostras foram montadas sobre uma plataforma de alumínio, utilizando-se fita de carbono dupla face e, em seguida, cobertas com uma fina camada de ouro (espessura média de 11 nm). As condições analíticas utilizadas nas análises foram: resolução nominal 300 e 500x; e voltagem de aceleração do feixe 20 kV. Esta análise se justifica para verificar mudanças na superfície dos biossorventes antes e após a biossorção.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O teor de matéria orgânica do bagaço de cana-de-açúcar foi de 97,3%. A presença de matéria orgânica favorece a presença de grupos funcionais, constituídos de moléculas orgânicas, permitem a ligação de íons metálicos através de diferentes tipos de mecanismos.

Os valores obtidos do pH do ponto de carga zero determinados foram 4,89 para bagaço in natura e de 5,87 para o bagaço tratado termicamente. Para pH abaixo destes valores, a remoção de espécies negativas como as espécies formadas pelo Cr(VI) é favorecida em decorrência da protonação da superfície do biossorvente.

As Figuras 1 e 2 mostram as curvas os percentuais de remoção em função do tempo. Nota-se uma baixa remoção e uma saturação rápida dos sítios ativos do bagaço de cana-de-açúcar in natura.

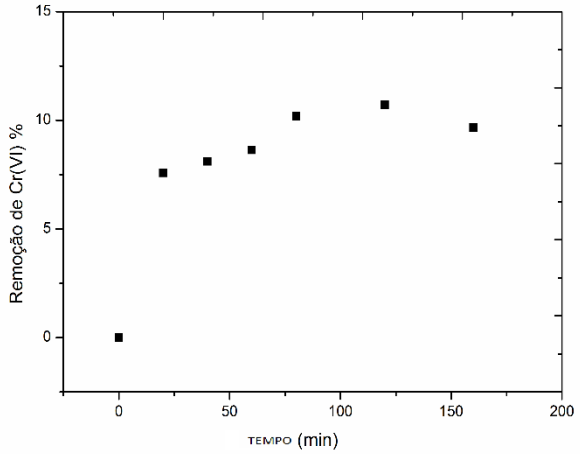


Figura 1. Efeito do tempo de contato na remoção de Cr(VI). Condições: concentração inicial de Cr(VI) 5 mg L^{-1}; quantidade de adsorvente, 0,1 g de bagaço de cana-de-açúcar in natura; temperatura 25 ± 1°C; velocidade de agitação de 150 rpm; pH 2.

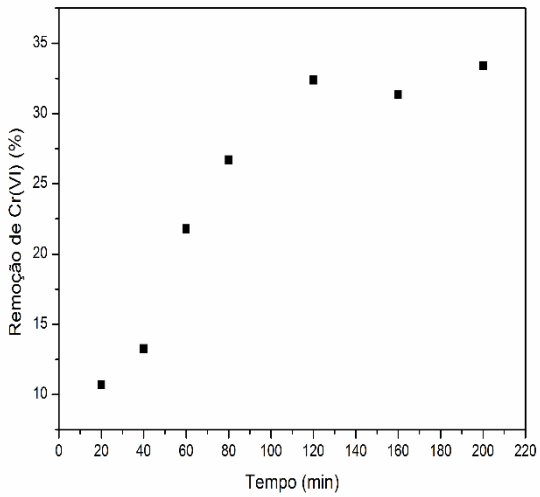


Figura 2. Efeito do tempo de contato na remoção de Cr(VI). Condições: concentração inicial de Cr(VI) 5 mg L^{-1}; quantidade de adsorvente, 0,1 g de bagaço de cana de açúcar com tratamento térmico; temperatura 25 ± 1°C; velocidade de agitação de 150 rpm; pH 2.

As Tabelas 1 e 2 mostram os parâmetros cinéticos, k_1 (min^{-1}) e k_2 (g $mmols^{-1}$ min^{-1}) que são as constantes de velocidade de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem respectivamente e Q_e (mmol g^{-1}) que é a quantidade adsorvida por massa de biossorvente. O modelo de pseudo-segunda ordem consegue descrever bem a cinética de biossorção para os dois biossorventes, pois apresenta um coeficiente de determinação maior que 0,9 para ambos.

Tabela 1. Parâmetros cinéticos segundo o modelo de pseudo-primeira ordem.

Biossorvente	k_1	Q_e	R^2
Bagaço de cana-de-açúcar in natura	0,0279	0,0067	0,7870
Bagaço de cana-de-açúcar tratado termicamente	0,0184	0,0294	0,9863

Tabela 2. Parâmetros cinético usando o modelo de pseudo-segunda ordem.

Biossorvente	k_2	Q_e	R^2
Bagaço de cana-de-açúcar	5,0684	0,0116	0,9851
Bagaço de cana-de-açúcar tratado termicamente	0,2845	0,0484	0,9608

No estudo de equilíbrio (Figuras 3 e 4), foram usados os modelos de isoterma de Langmuir e Freundlich. A Tabela 3 mostra os parâmetros de equilíbrio usando o modelo de Freundlich, sendo Q_e a quantidade adsorvida por massa de adsorvente no equilíbrio (mmol g^{-1}); k_f a constante que indica a capacidade de adsorção do material (mmol g^{-1})(L $mmol^{-1})^{1/n}$; n a eficiência do processo de adsorção, variando com o grau de heterogeneidade.

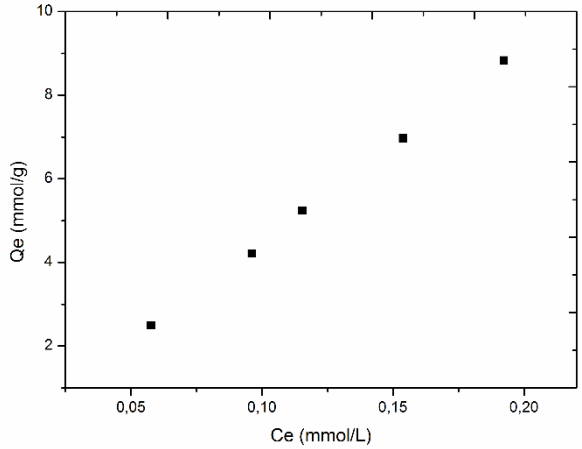


Figura 3. Dados de equilíbrio de biossorção de Cr(VI) usando bagaço de cana-de-açúcar in natura.

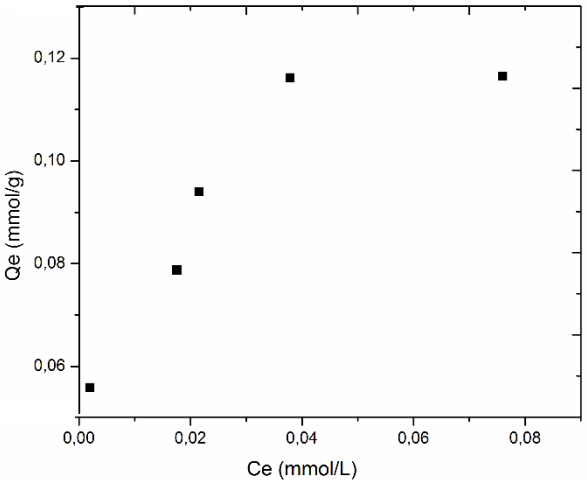


Figura 4. Dados de equilíbrio de biossorção de Cr(VI) usando bagaço de cana-de-açúcar com tratamento térmico.

A constante $1/n$ tem valor entre 0 e 1, e está relacionada à heterogeneidade da superfície (Khosravi *et al.*, 2014), quanto mais próximo de zero mais heterogênea é a superfície. A constante k_f é uma medida aproximada da capacidade de adsorção do adsorvente quanto maior o seu valor, maior é a capacidade de adsorção. Nota-se que o quando o bagaço recebeu tratamento térmico houve aumento de sítios ativos (menor valor de $1/n$) em decorrência, provavelmente, da formação

de novos grupos orgânicos devido a possíveis oxidações da matéria orgânica. Além disso, o bagaço tratado termicamente apresentou maior capacidade de biossorção (k_f).

Tabela 3. Parâmetros de equilíbrio usando a isoterma de Freundlich.

Biossorvente	k_f	*1/n*	R^2
Bagaço de cana-de-açúcar	0,073	0,6593	0,9558
Bagaço de cana-de-açúcar tratado termicamente	0,333	0,3442	0,9045

A Tabela 4 mostra a análise qualitativa por fluorescência de raios X em percentual de óxido de cromo (VI) antes e depois da biossorção.

Tabela 4. Composição química do bagaço da cana-de-açúcar antes e após de biossorção.

Biossorvente	%Cr_2O_3 antes da biossorção	%Cr_2O_3 antes da biossorção
Bagaço cana-de-açúcar in natura	-	33,2
Bagaço de cana-de-açúcar tratado termicamente	-	58,2

As Figuras 4 e 5 mostram os resultados obtidos pela espectroscopia de absorção na região do infravermelho. Nota-se pelas análises que a superfície dos biomateriais é bastante heretogênea, apresentando diversos grupos orgânicos. Observa-se a presença da banda entre 3250-3500 cm^{-1}, indicando a presença de grupos hidroxila (O-H). Bandas observadas entre 2750-2950 cm^{-1} são atribuídas ao estiramento da ligação C-H, provavelmente de ácidos carboxílicos. As bandas em torno de 1734 cm^{-1} e 1049 cm^{-1} estão relacionadas com o grupo –C=O de ácidos carboxílicos (Vinod *et al*., 2010) e à deformação axial simétrica da ligação C-O-C de grupos metoxila (lignina) respectivamente.

A banda em torno de 1375 cm^{-1} está relacionada com a deformação angular –O-H. A banda desenvolvida em torno de 1249 cm^{-1} está relacionada ao grupo –C-O (região que representa os polissacarídeos). Polissacáridos encontrados no bagaço de cana-de-açúcar consistem de biopolímeros com muitos grupos hidroxilo e fenólico (Ahmad *et al*., 2013).

A partir dos valores obtidos para as bandas no espectro de infravermelho do bagaço de cana-de-açúcar, podemos verificar a presença de grupos funcionais característicos que compõem o bagaço de cana-de-açúcar (celulose, hemicelulose e lignina).

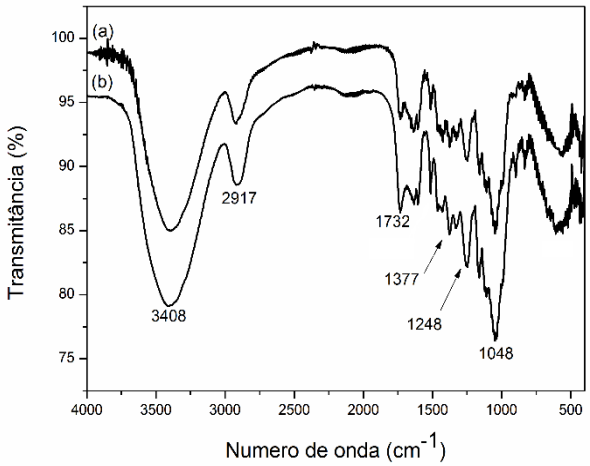


Figura 4. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho do bagaço de cana-de-açúcar in natura (a) antes e (b) após a biossorção.

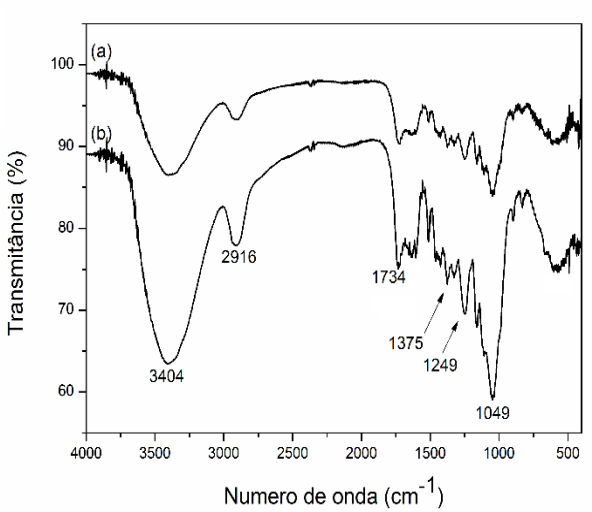


Figura 5. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho do bagaço de cana-de-açúcar tratado termicamente (a) antes e (b) após a biossorção.

A Figura 6 mostra as micrografias do bagaço de cana-de açúcar in natura e com tratamento térmico, antes e após biossorção. Nota-se a mudança na morfologia da superfície do biomaterial após a biossorção do cromo.

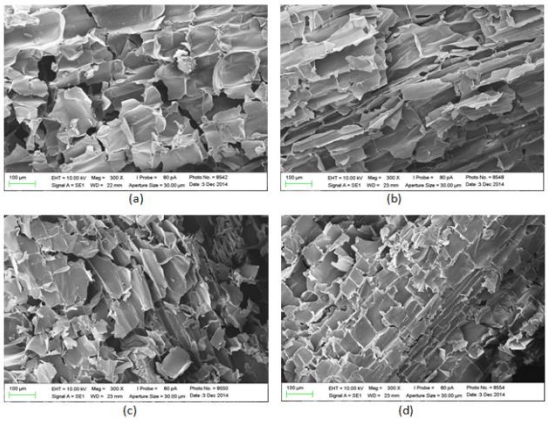


Figura 6. Micrografia do bagaço de cana-de-açúcar in natura antes (a) e após (b) biossorção do Cr(VI) e do bagaço de cana-de-açúcar com tratamento térmico antes (c) e após (d) biossorção do Cr(VI).

4. CONCLUSÕES

O tratamento térmico favoreceu a capacidade de remoção de Cr(VI) no bagaço de cana-de-açúcar, provavelmente devido a mudanças que provoca nos sítios ativos e aumento da porosidade. No estudo de equilíbrio, a isoterma de Freundlich forneceu melhor ajuste aos dados experimentais da biossorção usando o bagaço de cana-de-açúcar, sendo que estes apresentaram superfície bastante heterogênea e tendência à rápida saturação dos sítios ativos, com tempo de equilíbrio entre 120 a 200 minutos.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a UFS e FAPITEC pelo apoio financeiro.

6. REFERÊNCIAS

AGRAFÍOTI, E.; KALDERIS, D.; DIAMADOPOULOS, E. J. *Environ. Manage*. v. 133, p. 309-314, 2014.

AHMAD, W. A.; AHMAD, W. H. W.; KARIM, N. A.; RAJ, A. S. S.; ZAKARIA, Z. A. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2013.

GONÇALVES JUNIOR, A. C.; MENEGHEL, A. P.; RUBIO, F.; STREY, L.; DRAGUNSKI, D. C.; COELHO, G. F. Rev. bras. eng. agríc. ambient. v. 17(1), p. 94-99, 2013.

KHOSRAVI, R.; FAZLZADEHDAVIL, M.; BARIKBIN, B.; TAGHIZADEH, A. A. *Appl. Surf. Sci*. v. 292, p. 670– 677, 2014.

SHUKLA, D.; VANKAR, P. S. *Environ. Sci. Pollut. Res. Journal,* v. 19, p. 2321–2328, 2012.

VINOD, V. T. P.; SASHIDHAR, R. B.; SREEDHAR, B. *Journal of Hazardous Materials, 2010*.

MODIFICAÇÃO QUÍMICA DA CASCA DO COCO PARA REMOÇÃO DE CHUMBO (II): ESTUDO DE CINÉTICA E ISOTERMA DE ADSORÇÃO

S. N. Pacífico[1]; F. I. L. Rodrigues[1]; J. E. da Silva[1]; A. S. Ferreira[1]; L. F. Santiago[1]; R. F. Nascimento[2]; V. O. Sousa Neto[1]

1- Departamento de Química – Centro de Educação Ciência e Tecnologia da Região dos Inhamuns CECITEC– Universidade Estadual do Ceará
Rua Solon Medeiros, S/N - BR 020 Tauá - CE - Cep: 63.660-000 – Fax: (88) 3437 1772 – Email: sara.pacifico@aluno.uece.br , vicente.neto@uece.br
2- Departamento de Química Analítica –Universidade Federal do Ceará UFC- Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Departamento de Química Analítica e Físico-Química. Campus do Pici, Bloco 940 Pici 60451970 - Fortaleza, CE - Brasil

RESUMO: O chumbo é um metal pesado potencialmente tóxico, por isso, o seu uso tende a ser restringido como forma de minimizar os riscos decorrentes do seu acúmulo no meio ambiente. Um método bastante estudado nos últimos anos é a bioadsorção, que utiliza materiais como a casca do coco, que se mostram eficazes no processo de adsorção, possuem baixo custo, abundância e são fontes renováveis. Foram realizados estudos de mecanismo e isoterma de adsorção de Pb^{2+}. No estudo de mecanismo foram utilizadas concentrações de 100, 300 e 500mg.L^{-1} e notou-se que o processo envolve uma difusão intraporo em ambos experimentos. No estudo de isoterma, a concentração das soluções variou de 100-600 mg.L^{-1} de Pb^{2+}. No modelo de Langmuir, a capacidade máxima de adsorção foi 120 mg.g^{-1} e a constante K_L 0,016 mg.L^{-1}. Os valores dos parâmetros K_T e ΔH do modelo de Temkin foram 0,527 mg.L^{-1} e 12,53 KJ.mol^{-1}, respectivamente.

PALAVRAS-CHAVE: chumbo, casca de coco, bioadsorção.

ABSTRACT: Lead is a potentially toxic heavy metal , so its use tends to be restricted in order to minimize the risks arising from their accumulation in the environment. One method extensively studied in recent years is the biosorption, which uses materials such as coconut shell, showing be effective in the adsorption process , have low cost , abundance and are renewable . Mechanism studies were performed and Pb^{2+} adsorption isotherm . In the mechanism of the solutions used in the study were 100, 300 and 500mg.L -1 concentrations and it was noted that the process involves a intraporo diffusion in both experiments. In the study isotherm , the concentration of the solutions ranged from 100-600 mg L.$^{-1}$ Pb^{2+} . In the Langmuir model, the maximum adsorption capacity was 120 mg.g -1 and the constant KL 0.016 mg L^{-1} . The value of K_T and ΔH the Temkin model parameters were 0.527 mg.L^{-1} and 12.53 KJ.mol^{-1}, respectively.

KEYWORDS: lead, coconut husk, biosorption.

1. INTRODUÇÃO

A geração de resíduos contendo metais pesados tem causado uma série de graves problemas ambientais. A presença destes íons metálicos em excesso nos corpos d'água é uma ameaça potencial à saúde pública, à fauna e à flora, pois muitos são conhecidos pela natureza carcinogênica e tóxica (JOHNSON *et al*, 2002).

Nos últimos anos têm-se verificado uma maior preocupação e o interesse com as questões ambientais. Isso tem motivado o desenvolvimento de materiais de baixo custo, grande disponibilidade e com boa capacidade de adsorção. Neste ponto específico a modificação de adsorbentes tem sido empregada, em alguns casos com grande sucesso, com finalidade de se aumentar a capacidade de adsorção desses materiais. Entretanto, outra questão igualmente importante deve ser discutida. Tal questão está associada ao impacto ambiental causado durante o processo de modificação do adsorbente. Tal impacto deve ser menor que o causado pelos poluentes que se deseja remover. O desafio que está posto não é apenas potencializar a capacidade de remoção do adsorbente, mas também encontrar uma modificação mais limpa que justifique sua escolha.

As isotermas podem, frequentemente, ser representadas por equações simples que relacionam diretamente a capacidade de adsorção e a concentração final do adsorbato na solução (VOLESKY, 2004).

Segundo Langmuir (1918), a superfície do adsorbente é completamente homogênea e um número limitado de sítios do adsorbente é ocupado pelo soluto (ÖZKAYA, 2005).

O modelo de Langmuir baseia-se na equação 1.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{max}} C_e + \frac{1}{q_{max}} K_L \qquad (1)$$

Em que:
C_e – é a concentração da espécie no equilíbrio;
qe – é a quantidade adsorvida por massa de adsorbente ($mg.g^{-1}$);
qm – é a capacidade máxima de adsorção na monocamada ($mg.g^{-1}$);
K_L – é a constante de Langmuir ($L.mg^{-1}$);

A isoterma de Temkin assume que o calor de adsorção de todas as moléculas da camada diminui linearmente com a cobertura devido a interação adsorbente-adsorbato, e que a adsorção é caracterizada por uma distribuição uniforme de energias de ligação (CHEN, 2008). O modelo de Temkin é representado pela equação 2:

$$\theta = \frac{RT}{\Delta Q} \ln K_T\, C_e \qquad (2)$$

Em que:
θ - é a cobertura fracionada (θ = qe/qm);
K_T - é a constante de equilíbrio de Temkin ($L.mg^{-1}$);
R - é a constante dos gases ($J.K^{-1}$);
T - é a temperatura absoluta (K);
ΔQ - (-ΔH) é a variação da energia de adsorção ($KJ.mol^{-1}$).

Se a taxa de adsorção seguir uma cinética de segunda ordem a equação que descreve o processo pode ser representada por uma equação não linear, como mostra a equação 3 (Ho; MCKEY, 1998):

$$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t} \qquad (3)$$

Em que:
k_2 - constante de velocidade ($g.mg.min^{-1}$);
q_e - quantidade de metal, adsorvido por quantidade de biomassa($mg.g^{-1}$) no tempo de equilíbrio;
q_t - a quantidade de metal adsorvido por quantidade de biomassa utilizada no tempo t;
t - tempo (min)

O tempo de "meia-vida" $t_{1/2}$ é um parâmetro que pode ser calculado a partir da dos parâmetros k_2 e q_e da equação 4 empregando:

$$t_{1/2} = \frac{1}{k_2 qe} \qquad (4)$$

A equação de Elovich (ROGINSKY & PLAZINSKI, 2006) foi desenvolvida inicialmente para o estudo cinético de

adsorção química de um gás na superfície de um material sólido (SENGIL et al, 2009). A equação 5 tem sido aplicada com sucesso na adsorção de diferentes espécies químicas em meio líquido na forma não linear.

$$q_t = \frac{1}{\beta}\ln(1 + \alpha\beta t) \qquad (5)$$

Em que:
α - é a taxa de adsorção inicial ($mg.g^{-1}.min^{-1}$);
β - constante de dessorção ($mg.g^{-1}$);
q_t - a quantidade de metal adsorvido por quantidade de biomassa ($mg.g^{-1}$);
t - tempo.

O objetivo desse trabalho é estudar a capacidade de adsorção da casca de coco tratada com formaldeído polimerizado (CCFP) em solução sintética de $Pb(NO_3)_2$ (nitrato de chumbo) para remover Pb^{2+}(íons de chumbo).

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Adsorbente (CC)

A casca de coco (CC) foi adquirida do município de Aiuaba e, após a coleta, foi seca ao sol durante 24 horas, cortada em pequenos pedaços e triturada. Logo após, peneirada e separada a fração de 60-100 mesh. A fração foi seca em estufa à 60ºC por 24h e depois acondicionada em dessecador.

2.2 Reagentes Químicos

As soluções e reagentes são todos de grau analítico, são eles: etilenodiaminotetracético (EDTA), indicador negro de eriocromo T, tampão de amônia utilizando hidróxido de amônio (NH_4OH) e cloreto de amônio $(NH_4)Cl$, ácido sulfúrico (H_2SO_4, formaldeído (CH_2O), tampão acetato utilizando ácido acético (CH_3COOH) e acetato de sódio (CH_3COONa) e sulfato de magnésio ($MgSO_4.7H_2O$). Na preparação das soluções foi empregada água destilada.

2.3 Tratamento da casca de coco com formaldeído polimerizado (CCFP)

A casca de coco bruta foi tratada com H_2SO_4 e HCHO 37% de acordo com uma adaptação do método proposta por Noeline e Anirudhan (2005). A mistura foi aquecida a 60°C por 5h sob agitação contínua. A amostra CCFP obtida foi filtrada, lavada repetidas vezes com água destilada, a fim de se retirar o excesso do reagente e seca em estufa a 60°C por 24 horas (SOUSA NETO, 2012). Além de potencializar a capacidade de remoção do adsorbente, o objetivo é também encontrar uma modificação mais limpa que justifique sua escolha.

2.4 Determinação do Pb^{2+}

Foi empregado o método complexiométrico em utilizando uma solução de EDTA padronizada. Empregou-se o branco em todas as análises.

2.5 Infravermelho

Empregou-se, na espectroscopia da região do infravermelho um modelo FTLA 2000-102, ABB-BOMEM equipamento da ABB Inc. (Quebec, QC/Canada). A Análise por Infravermelho foi realizada no Laboratório de Polímeros do Departamento de Química Inorgânica da Universidade Federal do Ceará. Todas as amostras foram preparadas empregando KBr na proporção de 99mg de KBr para 1mg da amostra.

2.6 Análise Elementar

A análise elementar foi realizada num analisador Perkim Elmer, modelo 2400 série II na Central de Análises Químicas da Universidade de São Paulo.

2.7 Análise de BET

Neste trabalho foi empregado N_2 e a sua adsorção foi conduzida empregando um porosímetro modelo BET Flowsorb 2300 Micrometric (Particle & Surface Sciences, Gosford, Australian Inc.). A análise de BET foi realizada no laboratório de Catálise do Departamento de Química da Universidade Federal do Ceará

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Análise elementar

Foi realizado a análise química elementar das amostras CC e CCFP. A análise química elementar de CC e CCFP mostrou que no adsorbente não modificado (CC) o teor de carbono, hidrogênio, nitrogênio e oxigênio foram , respectivamente 39,17%, 5,73%, 1,5% e 53,3%. A amostra modificada (CCFP) contém 43,65% de carbono, 4,92% de hidrogênio, 1,40% de nitrogênio e 50,03% de oxigênio. Os resultados indicam uma ligeira mudança na proporção dos elementos em função da modificação química obtida. Deve-se mencionar uma mudança na coloração do adsorbente de marrom para marrom avermelhado.

3.2 Infravermelho do adsobente

O espectro de FT-IR da casca de coco (CC) e da casca de coco modificada (CCFP), conforme visto na Figura xx, mostra diversos picos de absorção que indicam a presença de diferentes tipos de grupos funcionais nos adsorbentes. Os picos 3409, 2925, 1623, 1380, 1054 e 896 cm-1 estão associados com à celulose. As bandas (larga e forte) cobrindo a faixa de 3000 - 3700 indicam a presença de grupos –OH e –NH enquanto com os picos 1054 e 1164 são atribuídos a vibração do grupo C-O e do grupo C-N.

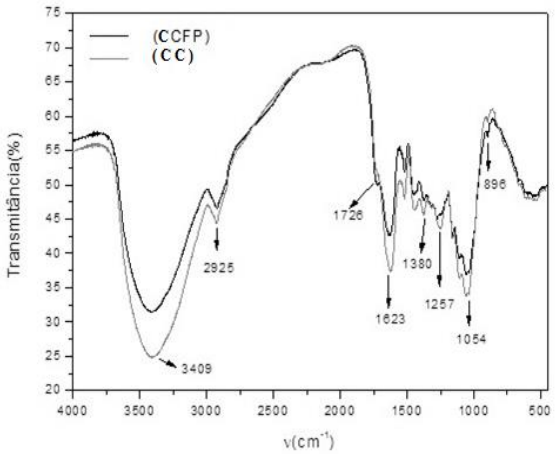


Figura 1 – Infravermelho dos adsorbentes CC e CCFP

3.3 Potencial de Carga Zero

A modificação trouxe grandes mudanças no valor do $pH_{(PZC)}$. Na amostra não modificada CC o $pH_{(PZC)}$ determino foi 4,5. Esse valor foi reduzido a 2,7 após modificação (amostra CCFP). Esse efeito sugere uma considerável alteração na superfície do material modificado.

3.4 Estudo de isoterma e cinética

O estudo de cinética foi realizado, empregando agitador orbital a 150 rpm, mediante a retirada das amostras do banho de equilíbrio em intervalos de tempo de 2, 4, 6, 8, 10, 15, 20, 30, 40 e 50 minutos. A massa do adsorbente empregada foi de 50 mg. O residual de Pb^{2+} foi determinado por titulação complexiométrica empregando uma solução padrão de EDTA.

O valor da capacidade de adsorção q($mg.g^{-1}$) após cada tempo, foi determinada aplicando-se a equação 6.

$$q = \frac{(Co - Ce)xV}{m} \qquad (6)$$

Em que:
q - capacidade de adsorção $mg.g^{-1}$;
Co - concentração inicial ($mg.L^{-1}$);

Ce - concentração no equilíbrio no tempo t ($mg.L^{-1}$);
m – massa do adsorbente (g);

Ambos os estudos foram realizados em batelada, conduzidos em agitador orbital, sendo que o estudo de equilíbrio foi realizado com 50 mg do adsorbente em contato com 25 mL da solução do metal em frasco cônico de 100 mL. Para o estudo de adsorção do Pb^{2+}, a concentração das soluções variou de 100 a 600 $mg.L^{-1}$. Em ambos os estudos, o adsorbente foi submetido às mesmas condições experimentais: rotação de 150 rpm, pH 5,5 (pH do tampão acetato) e temperatura de 28ºC. No estudo de isoterma o tempo de contato foi de 2h.

3.5 Influência da Concentração na Adsorção.

A figura 1 mostra a quantidade adsorvida de Pb^{2+} (q,$mg.g^{-1}$) em função do tempo em diferentes concentrações. O efeito do tempo de contato e concentração inicial do íon chumbo sobre a adsorção do material em diferentes concentrações iniciais do íon metálico é mostrado na Figura 1. A figura indica que a adsorção aumenta com o tempo de contato e atinge a equilíbrio após 50 min. No entanto, o aumento é relativamente mais elevado durante inicial 30 min. rápido aumento da adsorção durante o estágio inicial pode ser presumivelmente devido à disponibilidade de sitio ativos na superfície do bioadsorvente. O aumento lento na fase posterior é devido provavelmente a difusão do soluto para os poros do adsorvente, porque os sites externos são completamente ocupados. Também infere-se da Figura 1 que a adsorção aumenta com o aumento da concentração inicial do íon metálico em qualquer momento de contato com o adsorvente. E como esperado a capacidade aumentou o aumento da concentração do íon chumbo, ao passo que a remoção diminui.

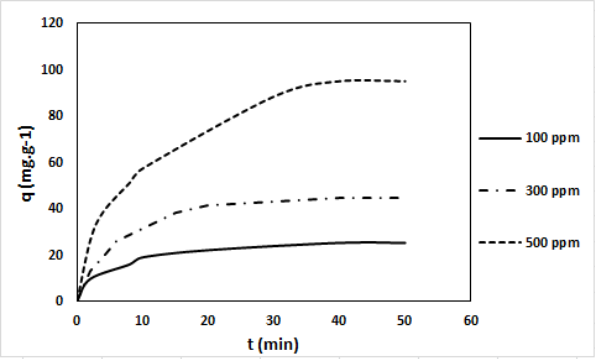


Figura 1. Cinética de adsorção do Pb^{2+} em soluções sintéticas (100 $mg.L^{-1}$, 300 $mg.L^{-1}$, 500 $mg.L^{-1}$) com CCFP. Condições experimentais a pH = 5,5 mantido com tampão acetato.

3.6 Aplicação dos modelos cinéticos sobre o adsorbente CCFP

A figura 2 mostra o modelo de pseudo segunda ordem de Ho. Pode-se notar que existe uma boa concordância entre os dados teóricos e experimentais indicando que o modelo descreve bem o processo de adsorção. O equilíbrio foi alcançado no tempo de 40 min com um valor de q= 25 $mg.g^{-1}$ (Co= 100$mg.L^{-1}$).

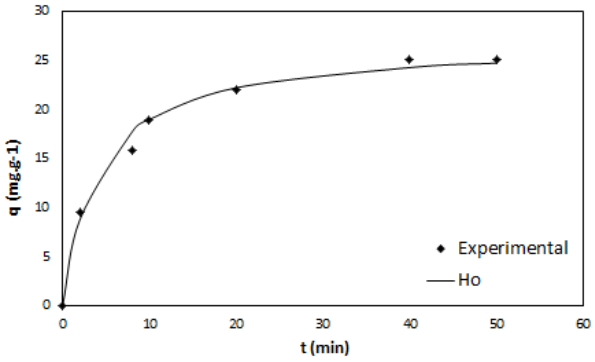


Figura 2. Dados experimentais e teóricos aplicando o modelo de pseudo segunda ordem de Ho, obtidos no estudo de adsorção do Pb^{2+} em solução sintética (100 $mg.L^{-1}$) sobre o adsorbente CCFP. Condições experimentais: pH=5,5 mantido com tampão acetato. Agitação 150 rpm.

A figura 3 mostra a aplicação da equação não linear de Elovich. Observa-se uma boa concordância entre os valores teóricos e experimentais, O modelo de Elovich sugere que o processo envolve uma quimissorção.

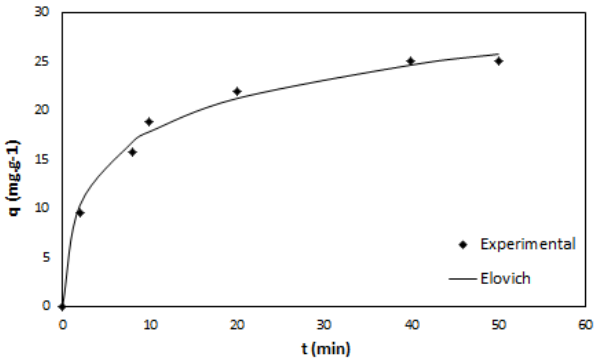


Figura 3. Aplicação da equação de Elovich a solução sintética de Pb^{2+} (100 $mg.L^{-1}$) com o adsorbente CCFP. Condições experimentais: pH= 5,5 mantido com tampão acetato. Agitação 150 rpm.

Na tabela 1 estão representados os parâmetros relativos ao modelo de Ho. Observando-se os valores de $\mathbf{t_{1/2}}$ é possível notar que, quando se aumenta a concentração, o valor de $t_{1/2}$ também aumenta, isso pode ser atribuído ao fato de ser necessário tempos maiores para atingir o equilíbrio quando se aumenta a concentração. Em relação aos valores de $\mathbf{k_2}$, o valor decresce ao longo do aumento da concentração, isso se pode ser atribuído a uma melhor eficiência na transferência de metal para a superfície do material ocasionado também (pois a modificação também tem esse propósito) pelo aumento do gradiente de concentração.

Na tabela 2, estão representados os parâmetros da equação de Elovich. Analisando os valores de α, percebe-se que são diretamente proporcionais à concentração.

Tabela 1. Parâmetros do modelo de pseudo segunda ordem para o estudo de cinética de adsorção de Pb^{2+} no adsorbente CCFP. Condições experimentais: pH=5,5 (tampão acetato), agitação:150rpm, fração média granulométrica do adsorbente 60-100mesh.

	Modelo de pseudo segunda ordem CCFP				
	$q_{(exp)}$	$t_{1/2}$	q_{cal}	k_2	χ^2
100 $mg.L^{-1}$	($mg.g^{-1}$)	(min)	($mg.g^{-1}$)	($g.mg^{-1}.min^{-1}$)	
	27,71	4,10	26,78	$9,15x10^{-3}$	0,31
300 $mg.L^{-1}$	$q_{(exp)}$	$t_{1/2}$	q_{cal}	k_2	χ^2
	($mg.g^{-1}$)	(min)	($mg.g^{-1}$)	($g.mg^{-1}.min^{-1}$)	
	44,33	5,94	51,38	$3,3x10^{-3}$	0,25
500 $mg.L^{-1}$	$q_{(exp)}$	$t_{1/2}$	q_{cal}	k_2	χ^2
	($mg.g^{-1}$)	(min)	($mg.g^{-1}$)	($g.mg^{-1}.min^{-1}$)	
	95	7,56	109,1	$1,2x10^{-3}$	1,48

Tabela 2. Parâmetros da equação de Elovich para o estudo de cinética de adsorção de Pb^{2+} no adsorbente CCFP.

100 mg.L^{-1}	**q_e**	**α**	**β**	**R^2**	**χ2**
	(mg.g-1)	(mg.g^{-1}.min^{-1})	(g.mg^{-1})		
	27,71	17,52	2x10^{-1}	0,999	0,22
300 mg.L^{-1}	**q_e**	**α**	**β**	**R^2**	**χ2**
	(mg.g-1)	(mg.g^{-1}.min^{-1})	(g.mg^{-1})		
	44,33	18,23	8,4x10^{-2}	0,997	1,22
500 mg.L^{-1}	**q_e**	**α**	**β**	**R^2**	**χ2**
	(mg.g-1)	(mg.g^{-1}.min^{-1})	(g.mg^{-1})		
	95,00	21,37	3,7x10^{-2}	0,999	0,41

3.7 Isoterma de Adsorção

A Figura 4 mostra as isotermas de adsorção do Pb^{2+} no adsorbente CCFP empregando regressão linear. Verifica-se que os dados teóricos e experimentais são bastante concordantes sugerindo que, tanto o modelo de Langmuir como o de Temkin descreveram bem o processo de adsorção.

Os parâmetros de adsorção para os modelos de Langmuir e Temkin estão resumidos na Tabela 3. A partir desses dados é possível verificar que a adsorção predominou tanto por formação de monocamadas como formação de multicamadas com interações laterais. A capacidade máxima de adsorção qe foi igual a 120,5 mg.g^{-1}. O valor de KL foi 1,6x20^{-2} L.mg^{-1} . Os parâmetros de Langmuir estão na tabela 3. O modelo de Temkin sugere que o processo de adsorção é exotérmico com DH= -12,53 kJ.mol^{-1}. Os dados teóricos de ambos os modelos foram concordantes com os dados experimentais.

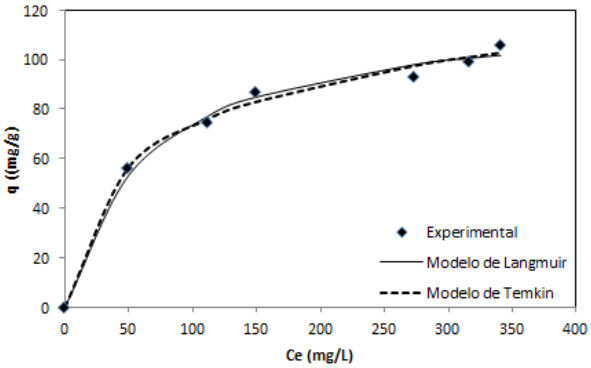


Figura 4. Isoterma de adsorção do Pb^{2+} sobre o adsorbente CCFP empregando regressão linear. Condições experimentais: pH = 5,5 mantido com tampão acetato.

Tabela 3. Parâmetros de adsorção empregando a análise linear. Os dados se referem a adsorção de Pb^{+2} na amostra de CCFP. Condições experimentais: pH=5,5

Langmuir	**q_m (mg.g^{-1})**	**K_L (L.mg^{-1})**	**R^2**
	120,5	1,6x20^{-2}	0,9906
Temkin	**ΔH (KJ.mol^{-1})**	**K_T (L.mg^{-1})**	**R^2**
	-12,53	0,52	0,9698

4. CONCLUSÃO

O estudo de cinética do adsorbente CCFP mostrou que o processo de adsorção envolve uma quimissorção. Os modelos de Ho e Elovich descreveram bem o processo de adsorção.

O estudo de equilíbrio mostrou que os modelos de Langmuir e Temkin descreveram bem o processo de adsorção. O valor de q_{max}=

120,5 $mg.g^{-1}$.O modelo de Langmuir sugere uma superfície mais homogênea, enquanto o modelo de Temkin apresentou adsorção exotérmica com $\Delta H < 0$.

O estudo de adsorção mostrou que a casca de coco modificada com formaldeído polimerizado pode ser empregada como bioadsorbente na remoção de Pb^{+2}.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

CHEN, Z.; Ma, W.; Han, M. *Biosorption of nickel and copper onto treated alga (Undaria pinnatifida): Application of isotherm and kinetic models.* Journal of Hazardous Materials, 155, 327(2008).

HO, Y. S.; MCKAY, G. *Sorption of Dye from Aqueous Solution by Peat. Chemical Engineering Journal, 70,115(1998).*

JOHNSON, P. D.; WATSON, M. A.; BROWN, J.; JEFCOAT, I. A. *Peanut hull pellets as a single use sorbent for the capture of Cu(II) from wastewater. Waste management, v.22, p. 471-480, 2002.*

NOELINE, B. F; MANOHAR, D. M.; ANIRUDHAN, T. S *Kinetic and equilibrium modelling of lead(II) sorption from water and wastewater by polymerized banana stem in a batch reactor , Separation and Purification Technology*. 45,131. 2005;

ÖZKAYA, B. *Adsorption and desorption of phenol on activated carbon and a comparison of isotherm models.* Journal of Hazardous Materials. B 129,158. 2005;

RUDZINSKI, W.; PLAZINSKI, W. *Kinetics of solute adsorption at solid/solutioninterfaces: a theoretical development of the empirical pseudo-first and pseudosecond order kinetic rate equations, based on applying the statistical rate theory of interfacial transport. Journal of Physical Chemistry., 110B,16514(2006);*

ŞENGIL, I. A.; ÖZACAR, M.; TÜRKMENLER; H., *Kinetic and isotherm studies of Cu(II) biosorption onto valonia tannin resin*. Journal of Hazardous Materials 162,1046(2009).

SOUSA NETO, V. O. *Modificação química da casca do coco bruto (cocos nucifera) para remoção de Cu(II) de efluente sintético e industrial: estudo de isoterma de adsorção, cinética e coluna de leito fixo.* Tese: Engenharia Civil-Saneamento Ambiental. Universidade Federal do Ceará, Fortaleza - CE, 2012.

6. AGRADECIMENTOS

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), a Fundação Cearense de Apoio ao Desenvolvimento Científico e Tecnológico (FUNCAP) e ao Programa de Bolsas de Iniciação Científica da UECE (IC/UECE).

ADSORÇÃO DE FENOL EM MEIO AQUOSO UTILIZANDO CAULE DE MILHO COMO *TEMPLATE* POROGÊNICO DE SÍLICA

C. H. Rosa[1]; T. J. Lopes[1]; J. H. Z. dos Santos[2]

1- Universidade Federal do Rio Grande - FURG, Campus Santo Antônio da Patrulha.
Rua Barão do Caí, 125 Cidade Alta CEP: 95500-000 - Santo Antônio da Patrulha – RS.
Telefone: (51) 3662-7815 – Email: clarissa.rosa@furg.br, tjlopes@furg.br.
2-Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS, Instituto de Química, Departamento de Química Inorgânica. Av. Bento Gonçalves 9500. Agronomia. CEP: 91501-970 - Porto Alegre, RS - Brasil
Telefone: (51) 3308-7238 - Email: jhzds@iq.ufrgs.br.

RESUMO: No presente trabalho, amostras de sílica modificada com caule de milho foram sintetizadas via processo sol-gel utilizando duas rotas catalíticas: ácida e *two-step*. Os métodos de extração térmico e ultrassom também foram avaliados. Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier, análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio, BET e MEV foram usadas para caracterizar do adsorvente. O material foi então submetido a testes de adsorção para remoção de fenol em soluções aquosas. Evidenciou-se que a escolha da rota catalítica usada no preparo dos adsorventes afeta as características morfológicas e texturais do material, fazendo com que suas capacidades adsortivas variem. Quanto aos métodos de extração, a calcinação removeu maior parte das fibras de caule de milho (90%). A rota *two-step* provou ser a mais eficiente na remoção de fenol em meio aquoso, remoção de 28%.

PALAVRAS-CHAVE: tetraetoxisilano (TEOS); processo sol-gel; resíduo agroindustrial.

ABSTRACT: The method of heat extraction and ultrasound were also evaluated. Fourier transform infrared spectroscopy, elemental analysis of carbon, hydrogen and nitrogen, BET and SEM were used to characterize the material. The samples were subjected to adsorption test to remove phenol in aqueous solutions. It was evident that the choice of catalytic route used in the preparation of adsorbents affected the morphological and textural characteristics of the material, causing its variation of adsorptive capabilities. The calcination was the extraction method that removed the most of the corn stalk fibers (90%). The two-step route proved to be the most efficient in removing phenol in an aqueous medium (28%).

KEYWORDS: tetraethoxysilane (TEOS); sol-gel process; agroindustrial residue.

1. INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, a indústria química tem enfrentado desafios no que diz respeito à descarga de efluentes e ao impacto ambiental associado. Cada vez mais, os órgãos fiscalizadores estão focando sua atenção para a prevenção da poluição e as legislações têm restringido gradativamente os limites de emissão desses poluentes nos corpos hídricos.

O fenol é um dos compostos amplamente utilizado em diversos setores industriais, tais como nos ramos farmacêutico, cosmético, têxtil, petroquímico, de tintas e polímeros, entre outros. Seu poder poluidor é demasiado, visto que é tóxico e possui baixa biodegradabilidade, tornando-se prejudicial aos organismos aquáticos, plantas e seres humanos mesmo em baixas concentrações (Brasil, 2011).

Com isso, é crucial que sejam utilizados métodos de remoção desse poluente e seus

análogos dos rejeitos industriais. Diferentes tecnologias são passíveis de serem utilizadas, as quais incluem as seguintes: oxidação eletroquímica, osmose reversa, coagulação química, tratamento biológico e adsorção. Dentre essas, a adsorção tem ganhado grande destaque devido à alta eficiência, fácil operação e potencial remoção de contaminantes em baixas concentrações.

Pesquisas para o desenvolvimento de materiais adsorventes de baixo custo e com alta eficiência têm ganhado atenção especial, principalmente na obtenção de adsorventes alternativos (Bhatnagar e Sillanpaa, 2010). Muitos são os trabalhos científicos que utilizam materiais que seriam descartados como resíduos, principalmente os da indústria, como possíveis adsorventes, a fim de obter materiais com alta eficiência e baixo custo (Tran et al., 2015; Mbui et al., 2002 e Nagda et al., 2007).

Com base em todas essas considerações, o escopo do presente foi investigar as potencialidades e limitações do desenvolvimento de material adsorvente que utiliza caule de milho como *template* porogênico encapsulado em matriz de sílica pelo método sol-gel.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Preparo dos Adsorventes

Duas diferentes rotas foram empregadas para a preparação das amostras de adsorventes, usando tetraetoxisilano (TEOS) como fonte de silício no processo sol-gel, sendo assim designadas: rota ácida (A) e rota *two-step* (TS) (Escobara e Santos, 2014 e Escobara et al., 2015).

Na rota A empregou-se como catalisador o ácido clorídrico 0,5 M na proporção 1:2 HCl/TEOS.

Na rota TS primeiramente utilizou-se HCl 0,5 M (proporção 1:2 HCl/TEOS) e, após transcorrida uma hora, foi adicionado NH_4OH 0,2 M (proporção 1:2 NH_4OH/TEOS).

Nas rotas catalíticas A e TS foram adicionados 120mg de caule de milho, seguindo-se com a adição de TEOS e, finalmente, o catalisador. À temperatura de 25ºC, a solução foi constantemente agitada até a gelificação ou precipitação. Posteriormente, os produtos obtidos foram secos à temperatura ambiente.

Todas as rotas catalíticas foram maceradas em almofariz após a etapa de secagem. Para todas as rotas catalíticas acima foram produzidas também amostras não contendo caule de milho, para comparação durante os testes de adsorção.

Foram avaliados dois métodos de extração para remoção do *template*: térmico e por ultrassom. A extração térmica foi conduzida da temperatura ambiente a 600°C em mufla por 4h. A extração com ultrassom foi realizada utilizando etanol como solvente durante 15 min. Após, o sólido foi filtrado e seco em estufa.

2.2 Caracterização dos Adsorventes

Para determinar a composição química elementar (CHN) dos adsorventes, utilizou-se o analisador Perkin Elmer M-CHNS/O modelo 2400 (Wellesley, MA, EUA).

Espectrometria de infravermelho (FTIR) foi a técnica utilizada para identificar os grupamentos funcionais presentes sobre a superfície dos adsorventes e seu envolvimento no processo de adsorção. Para tal, usou-se um espectrofotômetro de infravermelho com transformada de Fourier PerkinElmer Spectrum 100 operando em modo ATR - refletância total atenuada. As medidas foram feitas somando-se 35 *scans* com resolução de 4 cm^{-1}.

A técnica de microscopia eletrônica de varredura foi usada para examinar a morfologia dos adsorventes. As imagens foram obtidas em um microscópio JSM 6060 equipado com um detector Everhart-Thornley (elétrons secundários) e operou sob tensão de 5 kV.

A área específica foi determinada pelo método Brunauer-Emmett-Teller (BET) a -196ºC com pressão parcial de alcance de $0,2 < P/P_0 < 1,0$. O equipamento usado foi Micromeritics TriStar II 3020. Antes de cada análise, as amostras foram pré-aquecidas a 120ºC por 12h sob vácuo. O volume total do poro foi medido pela dessorção em ponto único a $P/P_0 = 0,984$. O diâmetro dos poros foi determinado usando o método Barret-Joyner-Halenda (BJH).

2.3 Determinação da concentração de Fenol

Foram preparadas soluções aquosas de fenol com concentração inicial conhecida. Posteriormente, aos ensaios de adsorção a concentração final Fenol foi determinada via espectrofotometria na região do UV a comprimento de onda de 270 nm.

2.4 Sistema estático de Adsorção

Os testes de adsorção foram conduzidos adicionando-se 100 mg de adsorvente em um Erlenmeyer, no qual 20 mL de solução de fenol de concentração de 15 $mg.L^{-1}$ foram adicionados. As misturas foram constantemente agitadas em uma mesa agitadora a 150 rpm a 30°C por 15h. Após, as amostras foram centrifugadas a 7500 rpm por 15 minutos e a concentração do adsorbato foi determinada, conforme item 2.3.

Foram testadas também amostras sintetizadas em cada uma das duas rotas catalíticas sem o caule de milho, a fim de comparar a eficiência dos materiais.

A capacidade de adsorção de fenol no equilíbrio e o percentual de fenol adsorvido pelos adsorventes foram calculados utilizando a Equação 01.

$$R = \frac{C_0 - C_e}{C_0}.100 \qquad (01)$$

onde: R é o percentual de remoção de fenol (%) e C_0 e Ce são as concentrações de fenol inicial e no equilíbrio ($mg.L^{-1}$).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Obtenção dos adsorventes

A presença do caule de milho alterou a cinética das reações de hidrólise e condensação do processo sol-gel, pois, em todas as rotas catalíticas, as amostras que continham o resíduo levaram maior tempo (24h) para gelificar/precipitar do que as sílicas sem o mesmo.

3.2 Caracterização dos adsorventes

3.2.1 Características químicas

Inicialmente, realizou-se a caracterização dos adsorventes quanto à composição elementar baseada nos teores de C, N e H em % (m/m), conforme a Tabela 1.

Tabela 1 - Composição química elementar dos adsorventes sintetizados.

Rotas	Amostras	C (%)	H (%)	N (%)
Two-step	Sem Milho	0,59	1,14	0,17
	In natura	2,28	1,41	0,16
	Ultrassom EtOH	3,66	1,75	0,10
	Calcinada	0,31	0,17	0,09
Ácida	Sem Milho	0,15	2,05	0,05
	In natura	2,76	3,06	0,08
	Ultrassom EtOH	3,65	2,93	0,07
	Calcinada	0,18	0,49	0,05

Analisando a Tabela 1 é possível verificar que todas as amostras de sílica sem a presença do *template* dispõem de teor de carbono no material final, provavelmente decorrente de grupos etóxi residuais não reagidos.

Além disso, considerando os métodos de extração utilizados, verificou-se que o mais eficiente na remoção da parte orgânica é a calcinação, pois reduz consideravelmente o percentual de carbono na amostra.

As amostras extraídas em ultrassom com etanol apresentaram um aumento no percentual de carbono, provavelmente devido ao residual de álcool contido nos poros do material.

Foram analisados, através de FTIR, os grupamentos funcionais presentes o caule de milho seco, antes de incorporá-lo à sílica (Figura 1) e nas amostras de sílica sem milho, *in natura*, extraídas com ultrassom e calcinada para as duas rotas catalíticas. Um exemplo de espectro das sílicas funcionalizadas (rota ácida) pode ser visto na Figura 2.

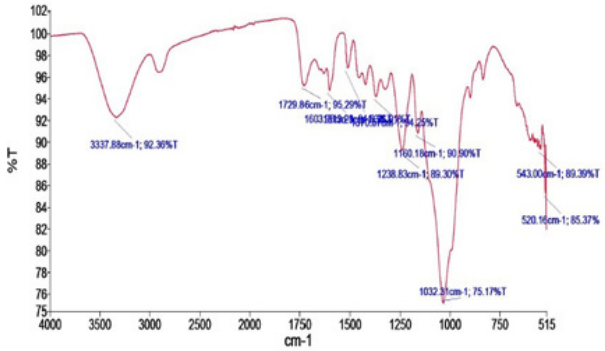


Figura 1 - Espectro de FTIR do caule de milho.

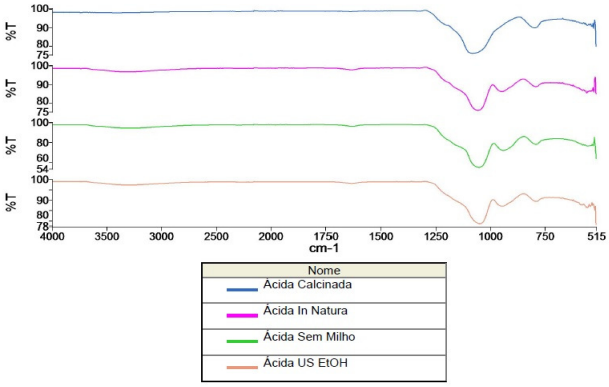


Figura 2 - Espectro de FTIR da rota ácida.

Analisando a Figura 1, verificou-se a presença de uma banda característica de hidroxila evidenciada em 3330 cm^{-1}. Este estiramento é devido aos grupos hidroxila da celulose, hemicelulose e lignina presentes no caule de milho, ou ainda, pela presença de água no material. Pode-se verificar também em torno de 2885 cm^{-1} a presença de estiramento C-H de grupos alquila da celulose, hemicelulose e lignina. Em 1730 cm^{-1} existe a presença da banda de carbonila, provavelmente oriunda de grupos éster dos monômeros da hemicelulose ou lignina. A banda em torno de 1032 cm^{-1} trata-se dos estiramentos (C-O)-C da celulose presente na estrutura do caule de milho.

Conforme Boonamnuayvitaya et al. (2006) as bandas características para sílica estão resumidas na Tabela 2.

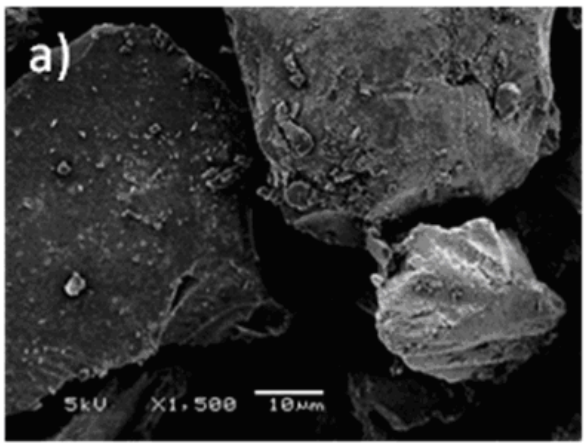
Tabela 2 - Bandas de FTIR

Banda (cm^{-1})	Grupo Funcional
625-480	Si-O-Si
810-800	$Si-OC_2H_5$
955-830	Si-OH
1090-1010	Si-O-Si
1650	O-H
3450-3300	O-H

Todas as rotas catalíticas resultaram em espectros similares ao da Figura 2, apresentando, de acordo com a Tabela 2, bandas discretas de O-H (3450-3300 e 1650 cm^{-1}), indicando a presença de água, bandas características de siloxano (Si-O-Si - 1050 cm^{-1}) e bandas de estiramento C-H (810-800 cm^{-1}) do material de partida (TEOS) que não reagiu. Em 1650 cm^{-1} observa-se uma leve saliência, que poderia sugerir a banda de carbonila. No entanto, o método ATR pode não ter sido suficiente para verificar alguns grupos funcionais do caule de milho, talvez devido ao fato de que as fibras estejam encapsuladas na sílica. Além disso, a ausência de algumas bandas do caule de milho nos espectros de sílica modificada pode indicar que este material foi removido da sílica através dos procedimentos de extração.

3.2.2 Características morfológicas

A Figura 3 mostra as micrografias das amostras calcinadas obtidas por MEV, com ampliação de 1500 vezes.



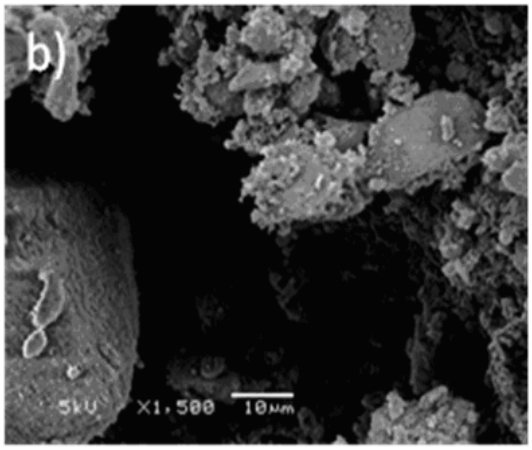


Figura 3 - Imagens do MEV ampliadas 1500x das amostras calcinadas (a) ácida e (b*) two-step.*

Comparando-as entre si, pode-se concluir que as diferentes rotas produzem partículas de sílica com tamanhos diferentes. A rota ácida gerou partículas com diâmetro superior e superfície homogênea e planar quando comparada ao material produzido pela outra rota. A sílica obtida pela rota *two-step* apresentou menor diâmetro e maior rugosidade em sua superfície.

3.2.3 Características texturais

Na Tabela 3 constam os resultados das análises de área específica, volume e diâmetro dos poros do material sintetizado.

Tabela 3- Características de textura dos adsorventes

Rotas	Área Específica ($m^2.g^{-1}$)	Volume dos Poros ($cm^3.g^{-1}$)	Diâmetro dos Poros (nm)
Ácida	505,4	0,300	3,30
Two-Step	332,0	0,772	8,58

Analisando as informações acima, percebe-se que a rota ácida apresentou elevada área específica, embora o volume e diâmetro dos poros sejam pequenos. A rota *two-step* possui valores maiores nos quesitos volumes de poros e diâmetros de poros.

Também, foi possível classificar pelas isotermas de adsorção e dessorção de Nitrogênio pela IUPAC (SING et al., 1985), que a rota ácida poderia ser classificada como tipo I, apresentando concavidade para baixo e se aproximando do limite $P/P_0 \rightarrow 1$. Esse tipo de isoterma é característico de material microporoso (< 2 nm), embora a rota ácida tenha apresentado tamanhos de poro superior a 2 nm (3,30 nm), o que caracteriza material mesoporoso. Isso pode ser explicado devido ao fato de que o material sintetizado possui poros com tamanhos limítrofes entre duas faixas.

A rota *two-step* pode ser classificada do tipo IV, típica de material mesoporoso que, após estar completamente preenchido pelo gás, continuam adsorvendo em múltiplas camadas sobre a superfície do material.

3.3 Testes de adsorção de fenol

Na Figura 4 são apresentados os percentuais de adsorção de fenol para cada amostra sintetizada nas rotas catalíticas.

Na Figura 4 pode-se verificar que a rota *two-step* foi a que apresentou melhor capacidade de adsorção de fenol. Para cada rota, um método de extração foi mais eficiente, não coincidindo entre as rotas. As sílicas sem caule de milho apresentou, na rota ácida, capacidade de adsorção quase tão boa quanto às amostras com o *template*. A amostra *in natura* (sem extrações) apresentou bons resultados e, na rota ácida, obtendo a melhor remoção de fenol dentro de sua categoria.

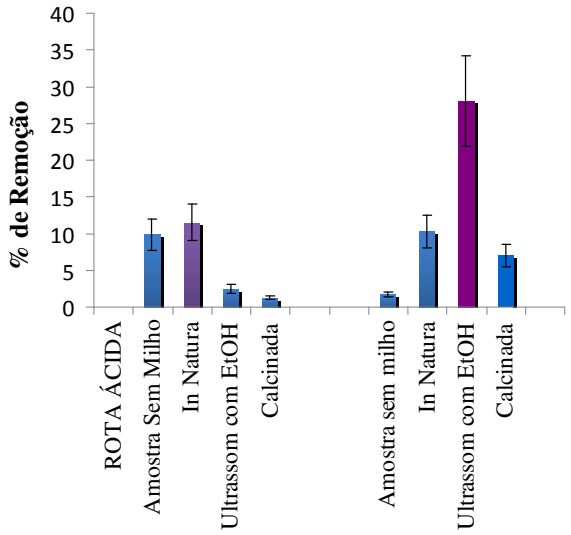


Figura 4 - Remoção de fenol para as duas rotas catalíticas estudadas.

4. CONCLUSÕES

Os presentes resultados permitiram concluir que foi possível utilizar o caule de milho como *template* porogênico nas rotas sol-gel, apesar de que o tempo de gelificação/precipitação foi alterado, quando se compara as amostras *in natura* com aquelas sem caule de milho.

Com as análises texturais pôde-se perceber que o tamanho dos poros atingiu valores de 3,30 a 8,58 nm, sendo então possível classificar os adsorventes sintetizados como material mesoporosos.

Referente aos métodos de extração, verificou-se que a calcinação é mais eficiente na remoção do caule de milho do que a extração em ultrassom usando o etanol como solvente. Isso está evidenciado nas análises elementares.

Verificou-se também que a escolha da rota catalítica afeta consideravelmente a morfologia e a textura da sílica modificada. A rota *two-step* produziu partículas menores e mais rugosas, enquanto a rota ácida gerou partículas maiores e com superfícies mais homogêneas. No que tange às características texturais, a rota que produz material com elevada área específica não necessariamente produz poros grandes e volumosos.

Os testes de adsorção de fenol comprovaram que a rota mais eficiente na remoção do analito foi a *two-step*, amostra extraída no ultrassom com etanol, sendo que esta ainda apresentou baixa eficiência quando se leva em consideração o tempo necessário para o processo (15h). Tal comportamento é justificado pelo material apresentar volume e diâmetro dos poros elevados, ainda que essa amostra não possua a maior área específica obtida neste estudo.

Conclui-se, que a inter-relação existente entre a área específica, o volume e o tamanho do poro, a estruturação da superfície e o método de extração é fundamental na capacidade de adsorção das sílicas modificadas pela presença do caule de milho.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BHATNAGAR, A.; SILLANPAA, M. *Chemical Engineering Journal*, v. 157, p. 277–296, 2010.

BOONAMNUAYVITAYA, V.; TAYAMANON, C.; TANTHAPANICHAKOON, W. *Chemical Engineering Science*, v. 61, p. 1686-1691, 2006.

BRASIL. Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA.

ESCOBARA, C. C.; DALLEGRAVEB, A.; LASARINA, M. A.; SANTOS, J.H. Z. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects,* v. 486, p. 96 – 105, 2015.

ESCOBARA, C. C.; SANTOS, J.H. Z. *Journal of Separation Science*, v. 37, p. 868–875, 2014.

MBUI, D. N.; SHIUNDU, P.M.; NDONYE, R.M.; KAMAU, G.N. *Journal of Environmental Monitoring,* v. 4, p. 978–984, 2002.

NAGDA, G. K.; DIWAN, A. M.; GHOLE, V. S. *Applied Ecology and Environmental Research*, v. 5, p. 1–9, 2007.

SING, K. S. W. *Pure and Applied Chemistry*, v. 57, n. 4, p. 603-619, 1985.

TRAN, V. S.; GUO, W.; NGO, H.H.; LIANG, S.; ZHANG, J.; TON-THAT, C. *Bioresource Technology*, v. 182, p. 353-363, 2015.

CARACTERIZAÇÃO DE ZEOLITAS CLINOPTILOLITA DESTINADAS À REMEDIAÇÕES DE EFLUENTES COM PRESENÇA DE METAIS.

V. C. de Souza[1]; P. Vinaches[1]; H. M. B. Eustáquio[1]; S. B. C. Pergher[1]

1- Laboratório de Peneiras Moleculares (LABPEMOL) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte
Campus de Lagoa Nova – CEP: 59078-900 Natal- RN – Brasil
Email: lelessacastro@hotmail.com

RESUMO: As zeólitas são materiais que podem ser encontrados na natureza ou sintetizados no laboratório. As propriedades desses materiais e aplicações estão relacionadas com a estrutura e composição. A zeólita natural clinoptilolita apresenta seletividade por íons de pequenos raios e bastante aplicada na remoção de metais de soluções, remoção de NH_3, tratamento de esgoto. Uma empresa Brasileira utiliza e comercializa a clinptilolita natural e modificada para esse efeito. Neste trabalho foi realizada a caracterização por difratrometria de raios-X, espectrometria de fluorescência de raios-X, termogravimetria e microscopia eletrônica de varredura. O potencial zeta e a capacidade de troca catiônica foram medidos afim de avaliar o material e aperfeiçoar sua aplicação na adsorção de íons metálicos.

PALAVRAS-CHAVE: adsorção; zeólitas naturais; modificações; clinoptilolita.

ABSTRACT: Zeolites can be found in nature or synthesized in laboratory. The properties of these materials and applications are related to their structure and composition. The natural zeolite clinoptilolite presents selectivity for small ions and is fairly applied in metal removal, removal of NH_3 and treatment of residues. Brazilian company uses natural and modified clinoptilolite for this applications. In this paper the zeolites were characterized by x ray diffraction, x ray fluorescence, thermogravimetry and scanning electron microscopy. Zeta potential and cationic exchange capacity were measured to evaluate of the material and to improve its application in adsorption of metal ions.

KEYWORDS: adsorption; natural zeolites; modifications; clinoptilolite.

1. INTRODUÇÃO

Atualmente, mediante a escassez de água com qualidade, tem-se mostrado grande interesse em preservar esse bem natural. De acordo com cada tipo de uso, a água deve apresentar características, físicas, químicas e biológicas que garantam a segurança do usuário, a qualidade do produto final e a integridade dos componentes com os quais entraram em contato (Mierzwa, 2014).

Nesse sentido, acredita-se que as peneiras moleculares sejam materiais com bom desempenho para adsorção de íons na água. Peneiras moleculares pode ser definido como um grupo de materiais que possuem características de selecionar moléculas ou íons de acordo com seu tamanho. Nesse grupo encontram-se as zeólitas (Mascarenhas, 2001).

As zeólitas tem em sua composição estruturas cristalinas constituídas por (SiO_4) e (AlO_4) tetraedros ligados através dos átomos de O dos seus vértices (Payra, P., 2003). Apresentam poros com aberturas de até 20Å (microporos) (Mascarenhas, 2001). A estrutura das zeólitas apresenta canais e cavidades de dimensões moleculares, nos quais se encontram moléculas de água, adsorvatos e cátions compensadores de carga. Esses canais e cavidades presentes nesse

tipo de material lhe conferem uma estrutura porosa a qual permite uma superfície interna muito grande quando comparada com a externa (Mascarenhas, 2001, Pace, 2000).

Existem vários tipos de zeólitas, que podem ser encontrados na natureza (naturais) ou podem ser sintetizados (sintéticas) e têm vastas aplicações, incluindo catálise e adsorção (Camblor, 2011). As propriedades desses materiais e aplicações estão relacionadas com a estrutura e composição (Pace, 2000). A zeólita natural clinoptilolita é do grupo da Heulandita, com relação Si/Al menor ou igual a 4 e pode ser vista na Figura 1 (IZA, 2015). Essa zeólita apresenta seletividade por íons de pequenos raios, devido a suas cavidades. É bastante aplicada na remoção de metais de soluções, remoção de NH_3, tratamento de esgosto (Pace, 2000, www.iza_online.org, 2015). As zeólitas naturais modificadas são já aplicados na adsorção de íons metálicos como Cu^{+2} , Pb^{+2} e Mn^{+2} (Weihua, 2006, Taffarel, 2010) e são úteis também na catálise (Azmi, 2014).

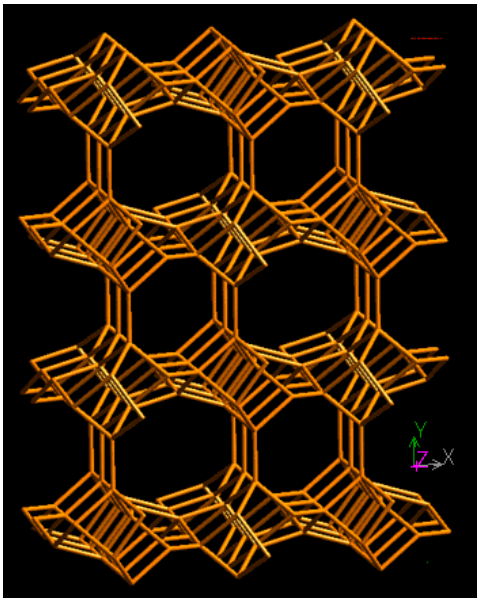


Figura 1. Estrutura da Heulandita.

Os óxidos de manganês apresentam uma grande área de superfície, estrutura microporosa, carga superficial negativa e elevada afinidade por íons metálicos, sendo assim um bom material para remoção de metais pesados de efluentes, porém, a aplicação do óxido de manganês não é favorável devido a fatores econômicos e características físicas e químicas desfavoráveis (Taffarel, 2010, Zou, 2006). Dessa forma, torna-se viável o uso de zeólitas naturais que apresentam baixo custo, modificadas com óxidos de manganês que devido as suas propriedades poderá dar origem a um material com melhorias de propriedades e promissor para adsorção de metais em efluentes. A Tabela 1 mostra a capacidade de adsorção de materiais como zeólitas revestidos com óxido de manganês para alguns íons metálicos (Taffarel, 2010).

Tabela 1. Valores da capacidade de adsorção de vários materiais revestidos com óxido de manganês para diferentes íons metálicos (Taffarel, 2010).

Íons	**Materiais**	**$q_{máx}$ (mg.g^{-1})**
As^{3+}	Alumina revestida com MnO	42,5
As^{3+}	Resina revestida com MnO	52,4
As^{6+}	Resina revestida com MnO	22,5
Cd^{2+}	Diatomita modificada com MnO	26,6
Cu^{2+}		105,4
Cu^{2+}	Bentonita modificada com MnO	9,9
F^-		7,1
Pb^{2+}	Zeólita revestida com MnO	75,0
Pb^{2+}	Alumina revestida com MnO	58,9
U^{6+}	Zeólita revestida com MnO	17,6

O objetivo deste trabalho foi estudar as caracterizações da zeólita clinoptilolita natural e a zeólita clinoptilolita modificada, pelo grande potencial desses materiais como adsorvente de íons metálicos em meio aquoso.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

As amostras do material em estudo de zeólito natural e zeólita natural modificada, foram fornecidas por uma empresa brasileira.

2.1. Espectrometria de fluorescência de raios-X

A composição química foi avaliada por uma espectrometria de fluorescência de raios-X (EDX-720, Rh-alvo).

2.2. Difractometria de raios-X

As análises de Difratogramas de raios-X foram obtidas num difractometro Bruker D2 Phaser de 5º a 45º utilizando radiação Cu (λ = 1,54 Â), um detector de Lynxeye (192 canais) e ranhura divergente 0,02 mm.

2.3. Termogravimetria

A análise termogravimetrica dinâmica foi realizada num equipamento Netzsch TG 209F3 em um cadinho de alumina sob uma atmosfera de nitrogênio com temperatura de 25 ° C a 900 ° C com taxa de aquecimento de 10 ° C / min.

2.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As imagens de microscopia eletrônica de varredura foram obtidas com a utilização de um microscópio Hitachi TM 3000 tabletop, com sistema de detecção de elétrons retroespalhados, onde os aumentos de 50 e 2000 vezes foram usados para ambas as amostras.

2.5. Potencial Zeta

As análises de potencial Zeta foram realizadas em equipamento Zeta Meter, pela técnica de eletroflorese.

Preparou-se uma solução de zeólita em água com relação massa/volume = 0,5% e variou-se o pH de 2 a 12.

2.6. Capacidade de troca catiônica

Para a avaliação da capacidade de troca, o seguinte procedimento foi executado: adição de quantidades aproximadas das zeólitas em um tubos falcon, após, adicionou-se uma solução de 1mol/L de Acetato de Sódio (NaAc), de modo a manter a proporção massa/volume. A solução foi mantida em contato sobre agitação a 200 rpm, durante 18h. Centrifugou-se o material a temperatura de 25°C, durante 6 minutos e rotação de 2000 rpm. Descartou-se o líquido e prosseguiu com 3 lavagens. Secou-se em estufa a 60°C e após esfriar realizou-se pesagem da zeólita novamente.

Adicionou-se uma solução de 1mol/L de Acetato de amônia (NH_4Ac), de modo a manter a proporção massa/volume. A solução foi mantida em contato sobre agitação a 200 rpm, durante 1h. Centrifugou-se o material a temperatura de 25°C, durante 6 minutos e rotação de 2000 rpm. Retirou-se o sobrenadante e armazenou para análise. Secou-se em estufa a 60°C e após esfriar realizou-se pesagem da zeólita novamente. Repetir essa etapa 4 vezes. Os sobrenadantes foram avaliados em absorção atômica e determinou-se a capacidade de troca da zeólita natural e a modificada.

2.7. Análise de área específica

As isotermas de adsorção da zeólita natural e natural modificada foram obtidas a aproximadamente 77K, em nitrogênio usando o ASAP 2020 V4.03. O BET e t-Plot foram obtidos de acordo com Rouquerol (Rouquerol, 1999, Thommes, 2015).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Espectrometria de fluorescência de raios-X

A análise de Espectrometria de Fluorescência de Raios-X nos permite obter a composição de óxidos presente nas zeólitas, dessa forma concluímos que o tratamento da empresa brasileira aplicado a zeólita resultou na alteração da quantidade de óxido de manganês, que aparece em maior quantidade na zeólita natural modificada, sugerido

que a modificação feita no material foi com óxido de manganês. A composição da zeólita natural e da natural modificada pode ser vista na Tabela 2.

Tabela 2. Composição das zeólitas natural e natural modificada.

Composição (óxidos)	Zeólita natural	Zeólita natutal modificada
SiO_2	56,1	38,6
Fe_2O_3	14,1	10,0
Al_2O_3	12,2	8,0
CaO	5,4	8,5
SrO	3,8	2,3
K_2O	2,8	2,1
ZrO_2	2,6	1,6
MgO	1,3	0,6
BaO	0,8	0,6
TiO_2	0,6	0,3
MnO	0,1	16,8
CuO	0,1	0,1
ZnO	0,1	0,1
SO_3	-	9,1
Tb_4O_7	-	1,1
YO_3	-	0,1

3.2. Difractometria de raios-X

Os difratogramas resultantes foram analisados com o programa da Bruker Diffrac-EVA empregando a base de dados Crystallography Open Database e podem ser visto na Figura 2.

A clinoptilolita e a mordenita foram as principais fases identificadas no difratograma, com 57% de clinoptilolita e 43% de mordenita na zeólia natural e para modificada 60% de clinoptilolita e 40% de mordenita. A cristalinidade das amostras também foi calculada e obteve 63% de cristalinidade na zeólita natural e 69% na natural modificada.

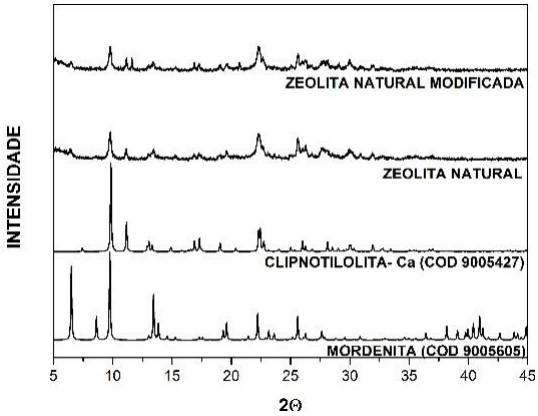


Figura 2. Difractogramas de raios-X das zeólitas.

3.3. Análise Termogravimétrica (TG)

A curva da análise termogravimétrica (Figura 3) apresenta algumas variações entre as zeólitas natural e a natural modificada, de modo que, a zeólita natural, perde água em uma etapa de perda de massa, já a zeólita natural modificada apresenta três eventos de perda de água. Isso pode ser explicado provavelmente devido às modificações realizadas no material. Os eventos de perda de massa de ambas as zeólitas podem ser visto na Figura 3.

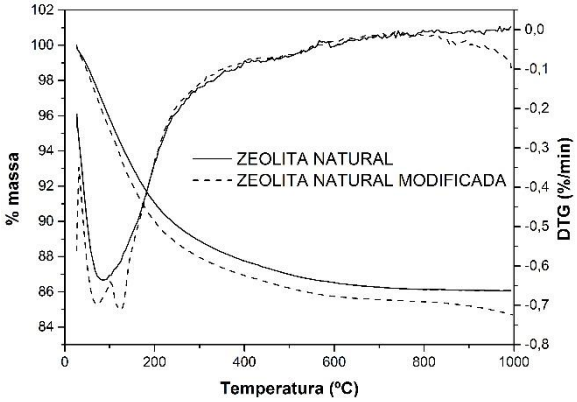


Figura 3. Análise termogravimétrica.

3.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A partir das imagens obtidas no microscópio eletrônico de varredura, que podem ser vista na Figura 4, observa-se a deposição de uma morfologia diferente na zeólita natural modificada quando se compara a zeólita natural modificada com a natural, o que pode ser

deposição de MnO, pois, como vimos na análise química, a zeólita natural modificada aparece com níveis mais elevados de MnO, o que sugere que a modificação feita a partir de oxidantes KMnO4 e HCl, para deposição de grandes quantidades de óxidos de manganês na superfície do material zeolítico.

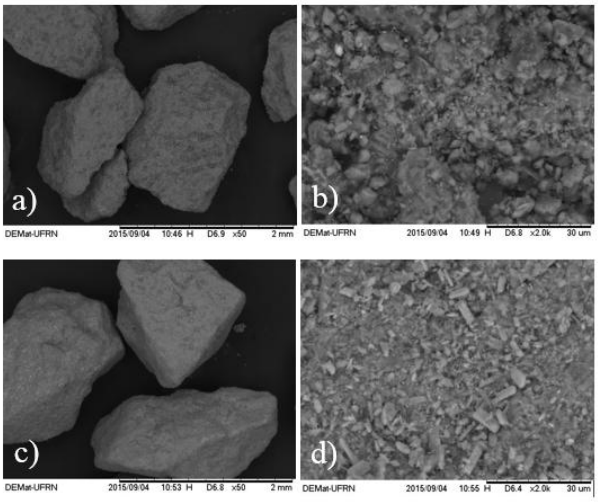


Figura 4. Microscopia eletrônica de varredura das zeólitas natural a) e b) e da natural modificada c) e d).

3.5. Potencial Zeta

O Potencial Zeta fornece a carga superficial do material, e essa carga varia com a variação de pH, devido a interação da concentração de íons H^+ na solução (Akgul, 2014).

Todas as faixas de pH para ambas Zeólitas apresentaram carga superficial negativa, o que favorece adsorção de matérias com carga positiva, como metais em efluentes, exceto para pH aproximadamente 2 em que a zeólita está no ponto isoelétrico, ou seja, se apresenta com carga superficial neutra, além disso, os valores de maior potencial zeta estão em pHs aproximadamente neutro, o que viabiliza economicamente o processo de adsorção.

A Figura 5 mostra o comportamento do material zeolítico em função do pH, para pHs ácidos as zeólita natural apresentam o mesmo perfil de curva com uma pequena variação no potencial zeta, isso se inverte para pHs básicos.

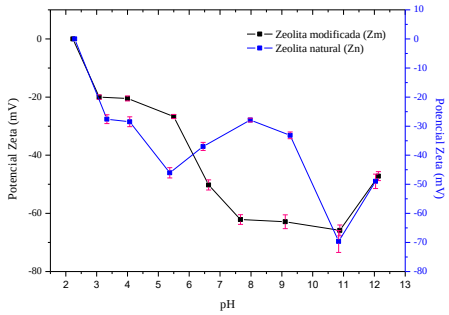


Figura 5. Influência do pH na carga superficial das zeólitas natural e modificada.

3.6. Capacidade de troca catiônica

As capacidade de troca catiônica medida para a zeólita natural e a natural modificada estão representadas na Figura 6. A modificação da zeólita natural diminuiu um pouco, o que era de se esperar pois a incorporação de óxido de manganês pode tampar os poros e influenciar na perda de capacidade de troca catiônica, isso pode ser visto quando se compara a capacidade de troca catiônica de ambas as zeólitas.

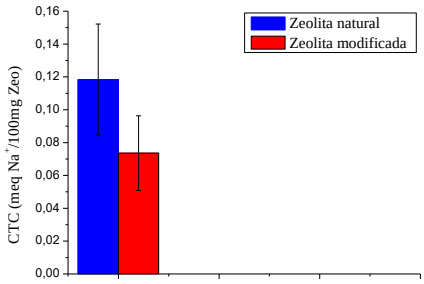


Figura 6. Capacidade de troca catiônica para zeólita natural e modificada.

3.7. Análise de área específica

Algumas das propriedades texturais das zeólitas em estudo podem ser vistas na Tabela 2. Após o tratamento de modificação da zeólita nota-se um aumento na área específica BET, além de um aumento no volume de microporos, área de microporos e área da externa, obtidos pelo t-Plot, essas variações provavelmente estão associadas ao

tratamento que o material foi submetido, provocando possivelmente defeitos de superfície, além da provável remoção de impurezas no interior dos poros, o que levaria o aumento dos microporos.

Tabela 2. Propriedades físicas das zeólitas natural e natural modificada.

BET		
Propriedades	Zeólita natural	Zeólita natural mod.
Área específica (m^2/g)	16	19
C	324,36	345,06
t-Plot		
Volume de microporos (cm^3/g)	0,00251	0,00299
Área específica de microporos (m^2/g)	6	7
Área específica externa (m^2/g)	10	12

4. CONCLUSÃO

Com o estudo realizado nos materiais zeolíticos natural e natural modificado, conclui-se que a zeólita natural foi modificada com uma provável deposição de óxido de manganês o que lhe confere propriedades que o sugerem como um bom candidato para adsorção de metais tais como Pb^{+2}, Cu^{+2} e Mn^{+2}, que aparecem como contaminantes encontrados em efluentes.

5. REFERÊNCIAS

AKGUL, M. *Jour. Of Haz. Mat.*, v 267, p. 1 – 8, 2014.

AZMI, R., DJAJA, N. F., SALEH, R., *Adv. Mat. Res.*, v 911, p. 120-125, 2014

CAMBLOR, M.A., HONG, S.B., *Inorg. Mat. Ser.*, Ed; John Wiley and Sons, 2011.

Crystallography Open Database.
In: http://www.crystallography.net/

Diffrac_eva: bruker, 3.2, 2014.

MASCARENHAS, A. J. S., OLIVEIRA, E. C., PASTORE, H. O. *Cad. Tem. de Quím. Nov*. Edição especial, p.25-34, 2001.

MIERZWA, J. C., HESPANHOL, I., *Edição digital* 2014.

PACE, G. G., RENDÓN, A. M. FUENTES, G. R., *Ed. Innov. Tec.*, 2° edição, 2000.

PAYRA, P., DUTTA, P.K. Zeolites: a primer, in Handbook of Zeolite Science and Technology, 2003.

ROUQUEROL F., ROUQUEROL J., SING K., CHAPTER 6 - *Assessment of Surface Area*, (Eds.) Adsorption by Powders and Porous Solids, Academic Press, London, 1999, pp. 165-189.

TAFFAREL, S. R., RUBIO, J., *Min. Eng.*, v 23, p. 1131–1138, 2010

THOMMES M., KANEKO K., NEIMARK A.V., OLIVIER J.P., RODRIGUEZ-REINOSO F., ROUQUEROL J., SING K.S.W., *Pure and Applied Chemistry*, v 87, p. 1051-1069, 2015.

WEIHUA, Z., RUNPING, H., ZONGZHANG, C., ZHANG, J., JIE, S. *Eng. Aspects*, v 279, p. 238 – 246, 2006.

WWW.iza_online.org. Visualizado em 25/06/2015.

ZOU W., HAN R., CHEN Z., SHI J., HONGMIN L., *J. Chem. Eng.*, v 51, p. 534-541, 2006.

APLICAÇÃO DA ADSORÇÃO COM MACROALGAS VERDES TRATADAS NA REMOÇÃO DE CORANTES EM EFLUENES INDUSTRIAIS

V. G. B. Mendonca[1]; M. A. M. Sobrinho[1]; J. M. Ferreira[2]; R. B. Assis[1]

1-Departamento de Engenharia Química – Universidade Federal de Pernambuco.
Rua Professor Arthur de Sá, S/N – CEP: 50740-521 – Cidade Universitária- PE – Brasil
Telefone: (81) 2126-7274 – Fax: (81) 2126-7274 – Email: vgbm39@gmail.com
2-Centro de Tecnologia e Desenvolvimento Regional - Universidade Federal da Paraíba
Avenida dos Escoteiros, S/N – CEP: 58055-000 – Mangabeira -PB – Brasil
Telefone: (83) 3216-7947 – Fax: (83) 3216-7947

RESUMO: Os problemas ambientais associado à crise de falta de água tem se tornado cada vez mais frequentes, e suas consequências são alarmantes. A indústria têxtil é responsável pela geração de grandes volumes de efluentes, os quais são muitas vezes lançados nos corpos hídricos sem tratamento adequado. O objetivo do trabalho consiste em avaliar a remoção de corantes têxteis por adsorção com macroalgas verdes *Halimeda opuntia* tratadas com H_2SO_4 1N e calcinadas à 1000ºC/10h. A espécie é amplamente encontrada no litoral de Pernambuco. As microfotografias confirmaram eficácia do tratamento ácido, sendo observado maior agrupamento entre as partículas. A análise de superfície específica revelou aumento de 103,9% na área superficial após calcinação. Estudos cinéticos preliminares sugeriram tempo de equilíbrio de 90 minutos. O ponto de carga zero indicou pH de 6,9. O planejamento fatorial comprovou a influência da granulometria no processo adsortivo. A capacidade de adsorção no equilíbrio foi de 24,38 $mg.g^{-1}$.

PALAVRAS-CHAVE: Adsorção, Algas verdes, corantes têxteis.

ABSTRACT: The environmental problems associated with the lack of water has become increasingly common, and its consequences are alarming. The textile industry produces large amounts of waste, which are not often treated adequately. In this paper, the technique of adsorption were used for removal of direct dyes with green macroalgae *Halimeda opuntia*, treated with H_2SO_4 1N and calcined at 1000ºC for 10 hours. This specie is widely found on the coast of Pernambuco. The micrographs confirmed the efficacy of the treatment with acid, so that larger grouping was observed among the particles. The specific surface analysis and porosity revealed increase of 103.92% in surface area after calcination. Kinetic studies suggested that equilibrium had been reached after 90 minutes. The zero charge point showed pH 6.9. The adsorption capacity in balance was 24.38 $mg.g^{-1}$.

KEYWORDS: Adsortion, green algae, textile dyes.

1. INTRODUÇÃO

A crise da falta de água tem se tornado cada vez mais frequente e preocupante. Segundo o relatório "*Água para um Mundo Sustentável*" da Organização das Nações Unidas, em comemoração ao Dia Mundial da Água em 2015, os recursos naturais são fundamentais ao desenvolvimento e o uso sustentável da água deve ser visto de forma especial, de forma a reduzir o estresse ambiental causado pelas mudanças nos fluxos naturais dos rios. Segundo a pesquisa, caso não haja uma

mudança dramática no uso, gerenciamento e compartilhamento do recurso, o mundo enfrentará um déficit de 40% no abastecimento em 2030 (ONU, 2015).

1.1.Material Adsorvente

O trabalho tem como objeto avaliar o processo de remoção do corante têxtil *Indosol Escarlate BL p.* por adsorção com macroalgas verdes *Halimeda opuntia* pertencente à Ordem Bryopsidales (Chlorophyta) (Figura 1).

Figura 1. Alga verde *Halimeda opuntia* "*in natura*" coletada na Praia de Serrambi – PE.

A alga *Halimeda opuntia* é amplamente encontrada no litoral nordestino. Neste trabalho, o material foi coletado na Praia de Serrambi – Ipojuca/PE. Segundo Bezerra *et al*. (2004), o Estado do Ceará também possui uma grande variedade de macroalgas marinhas.

O material apresenta aparência verde-claro a esbranquiçada e são levemente calcificadas. Segundo Rocha *et al.* (2013), os organismos *Halimeda* J. V. Lamour. e *Udotea* J. V. Lamour. (Bryopsidales – Chlorophyta) são exemplos de gêneros calcificados de algas verdes. Nos mares tropicais, as espécies de talos calcificados estão entre os principais produtores primários em recifes de corais e contribuem também na estrutura dos mesmos (Leliaert *et al*., 2012).

A adsorção é favorecida pela presença de dois polimorfos de carbonato de cálcio ($CaCO_3$), aragonita e calcita. Quando aquecida, a aragonita se converte em calcita, em uma reação endotérmica conhecida como *Calcinação*. A Equação 1 mostra a reação de decomposição da calcita, que se inicia a aproximadamente 600ºC (Hudson, 1984).

$$CaCO_{3(s)} \rightarrow CaO_{(s)} + CO_{2\,(g)} \qquad (1)$$

O percentual em massa do elemento cálcio (Ca) tende a aumentar, conforme ocorre a formação do elemento óxido de cálcio (CaO), enquanto que o teor de carbono diminui por causa da formação do gás carbônico (CO_2).

1.2. Adsorvato

1.2.1. Toxicidade do corante: A concentração mínima de corante em um efluente para que este possa ser detectado facilmente é muito baixa (Mattar *et al*., 2013). Devido ao alto potencial de toxicidade dos corantes, cada vez mais se faz necessário à prática de realizar o devido tratamento ao efluente gerado nos processos industriais (Oliveira *et al*., 2014).

O contato com corantes sintéticos tóxicos pode causar desde asma e sensibilização da pele, até câncer de bexiga. Os efeitos tóxicos crônicos, gerados especialmente por corantes insolúveis em água, apresentam significativa importância, visto que esses corantes e seus intermediários demonstram propriedades carcinogênicas e mutagênicas (Peixoto *et al*., 2013).

1.2.2. Aplicação da adsorção com algas marinhas: Segundo El Boujaady *et al.* (2011), as algas são organismos importantes para obtenção de novos materiais em processos de adsorção. A Tabela 1 mostra alguns exemplos de trabalhos que utilizaram organismos marinhos como adsorventes.

O trabalho desenvolvido por Salima *et al.* (2013) propõe a utilização de algas marinhas (Cystoseira stricta) para remoção de corantes catiônicos existente em efluentes industriais. O estudo mostra que a superfície modificada das algas pode ser uma alternativa para remoção de corantes por biossorção, sendo que a capacidade de remoção máxima foi de 526 $mg.g^{-1}$. O trabalho realizado por Cardoso *et al.* (2012) avaliou a utilização de microalgas (*Spirulina platensis*) na remoção de corantes em efluentes aquosos, obtendo 482,2 $mg.g^{-1}$ de remoção. Ncibi *et al.* (2009) e Dogar *et al.* (2010) obtiveram, respectivamente, 274 $mg.g^{-1}$ e 86,1 $mg.g^{-1}$ remoção de azul de metileno com algas verdes. Aksu e Tezer (2005) utilizaram algas verdes

(*Chlorella vulgaris*) na adsorção dos corantes, obtendo 419,5 $mg.g^{-1}$ de remoção.

Tabela 1. Materiais biológicos aplicados em processos de biossorção.

Adsorvente	Referência
Cystoseira stricta	Salima *et al.*, 2013.
Sargassum muticum	Rubin *et al.*, 2005.
Spirulina platensis	Cardoso *et al.*, 2012.
Chlorella vulgaris	Aksu e Tezer, 2005.
Ulva lactuca	Salima *et al.*, 2013.
Enteromorpha spp.	Ncibi *et al.*, 2009.
Gelidium sesquipedale	Vilar *et al.*, 2007.
Ulothrix sp.	Dogar *et al.*, 2010.
Salvínia sp.	Cervelin, 2010.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Os materiais e os equipamentos utilizados no trabalho, assim como a metodologia utilizada serão apresentados abaixo.

2.1. Materiais

Inicialmente é feita uma separação mecânica para retirar os sargaços aos quais o material fica aderido. O material separado foi lavado em água corrente para retirar o excesso de sal e resíduo orgânico.

O material passa por um pré-tratamento com H_2SO_4 1N. Aravindhan *et al.* (2009), quando avaliaram a remoção de fenol por algas verdes, realizaram uma ativação ácida. Eles citam que os auxiliares de pré-tratamento preservam os sítios ativos e estabilizam as cargas superficiais do adsorvente, mantendo-as intactas. Quimicamente, a presença do ácido fornece cargas positivas que reagem com os polos negativos da superfície da alga verde (Aravindhan *et al.*, 2009).

Em seguida o material é lavado novamente com água destilada e seco em estufa à 60ºC por 24 horas, triturado em um almofariz/pistilo e depois separados em três classes de diâmetros: D_1 = 0,149mm (100 Mesh); D_2 = 0,495mm (35 Mesh) e D_3 = 0,841mm (20 Mesh) em peneiras série Tyler. (Figura 2).

Os ensaios de adsorção foram realizados em erlenmeyers de 125 ml, com o auxílio de mesas agitadoras Quimis Q225M. A filtração foi feita em papel de filtro quantitativo faixa azul 640 D/12,5 cm diâmetro Filter Paper. Nas medições para determinação do pH, foi utilizado um medidor de eletrodos digital PHTEK.

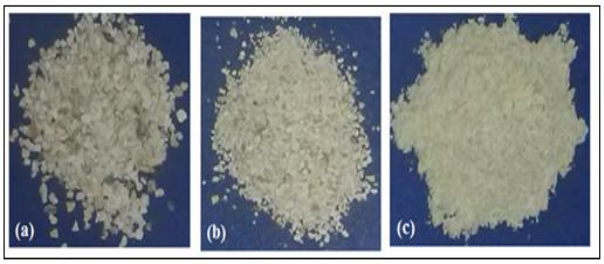


Figura 2. *Halimeda opuntia* "*in natura*". Classificação em série Tyler (a) a 20 mesh (b) a 35 mesh e (c) a 100 mesh.

A construção da curva de calibração e as leituras finais foram realizadas em um espectrofotômetro UV-Visível Thermo modelo Genesys 10. Foi utilizado o software Thermo Scientific Vision Lite ™ versão 2.2.

2.2. Métodos

2.2.1. Adsorvato: Foram preparadas soluções finitas do corante Indosol Escarlate BL p, gentilmente cedidos pela Clariant.

A Lei de Lambert-Beer, a qual estabelece que a absorbância é diretamente proporcional a concentração da solução de amostra, foi utilizada na construção da curva de calibração e na determinação do comprimento de correspondente ao pico de absorção máxima ($\lambda_{máx}$=493 nm).

Na construção da curva de calibração foram preparadas soluções do corante nas concentrações de 0,05; 0,1; 0,5; 1; 3; 5; 15; 40; 60; 80 e 100 $mg.L^{-1}$, de forma que foi obtida uma curva (Equação 2) com total de 11 pontos, erro residual igual a 0,0154 e R^2= 0,99960.

$$y = 1{,}489964e^{-02}.x \qquad (2)$$

2.2.2. Adsorvente: A caracterização do material foi realizada pelos métodos analíticos DRX, BET e MEV. A análise mineralógica por difração de raios-x foi realizada em difratômetro Rigaku, percorrendo a região contínua entre 2º e 100º, com resolução de 0,02º e tensão 40 kV/20 mA. A análise foi realizada através de uma fonte de emissão de raios-X e um detector que relacionam a intensidade da radiação difratada (cps) em função do ângulo 2θ entre o feixe incidente e o feixe difratado. Alguns ângulos apresentam alta intensidade, possibilitando a identificação cristalográfica do material (Skoog e Leary, 1992).

A avaliação da superfície específica e volume de poros mede a adsorção isotérmica do N_2 em termos de uma equação matemática denominada Brunauer-Emmett-Teller (BET).

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi realizada em superscan Shimadzu. As amostras receberam uma película de 20nm de ouro (Au) em metalizadora Quick Coater SC-701 corrente 5mA por 2 minutos aproximadamente.

2.2.3. Planejamento experimental: O estudo teve como objetivo avaliar o comportamento da adsorção em relação a diferentes meios reacionais, através da variação do pH inicial, do tempo de contato e da granulometria do material. Foi elaborado um planejamento fatorial 2^3 completo, constituído por dois blocos de oito (principal e duplicata), mais ponto central em triplicata. A Tabela 2 mostra as variáveis e níveis estudados.

Tabela 2. Variáveis e Níveis estudados.

Variáveis	Níveis		
	-1	0	+1
pH	5	7	9
Tempo (h)	1,5	2,75	4
Diâmetro (mm)	0,149	0,495	0,841

Os resultados foram tratados com o auxílio do Software Statistica 7.0 e os dados foram organizados em ordem não-randômica.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Caracterização

3.1.1. Análise mineralógica dos adsorventes por difração de raios-X: Através da análise mineralógica qualitativa por difração de raios-X (DRX) é possível determinar qualitativamente os compostos minerais presentes (Santos, 1992). A Figura 3 mostra o difratograma de raios-X da alga *Halimeda opuntia* "*in natura*".

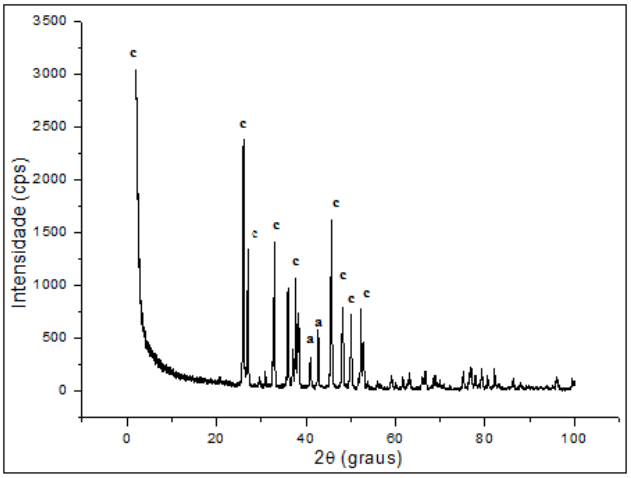


Figura 3. Difratograma de raios-X da alga "*in natura*". Identificação cristalográfica: a) aragonita; c) calcita.

Na Figura 3, é possível observar a presença do $CaCO_3$ sob a forma de seus polimorfos aragonita (a) e calcita (c). O pico principal ocorreu em 2θ=2º. Além disso, o espectro mostra vários outros pequenos picos em 2θ= 26.04º, 27.06º, 32.94º, 35.94º, 37.7º, 41.06º, 42.7º, 45.68º, 48.22º, 50.04º e 52.28º.

3.1.2. Avaliação da superfície específica e volume de poros: O material adsorvente "*in natura*" revelou área superficial de 127,05 $m^2.g^{-1}$ e volume de poros (58,29 Å) igual a $77,82.10^{-3}$ $cm^3.g^{-1}$. Após ser calcinado à 1000ºC/10h, revelou área superficial de 259, 07 $m^2.g^{-1}$ e volume de poros (50,05 Å) igual a $51,26.10^{-3}$ $cm^3.g^{-1}$. Após o processo adsortivo, o material calcinado teve área superficial de 209,41 $m^2.g^{-1}$ e volume de poros (52,85 Å) igual a $52,29.10^{-3}$ $cm^3.g^{-1}$.

É possível observar que houve aumento percentual de 103,92 % na área do material

adsorvente após este ser calcinado à temperatura de 1000ºC por 10 horas. A macro alga *Halimeda opuntia* revelou possuir área superficial grande (127,05 $m^2.g^{-1}$) se comparado com outros organismos. Em Aravindhan *et al.* (2009), por exemplo, foi analisada a alga verde *Caulerpa scalpelliformis*, com área superficial em seu estado "*in natura*" igual à 0,012 $m^2.g^{-1}$.

3.1.3. Microscopia eletrônica de varredura: As imagens obtidas mostram que o material "*in natura*" (Figura 4a) é desuniforme e sua morfologia é difusa. É possível observar elementos em forma de bastão, com porosidade discreta. O pré-tratamento com ácido proporcionou uma melhor compactação entre as partículas, de forma que foi possível observar a formação de aglomerados (Figura 4b). Tal fato pode ser explicado pelas interações entre as cargas elétricas, de forma que as cargas superficiais demonstram estar estabilizadas.

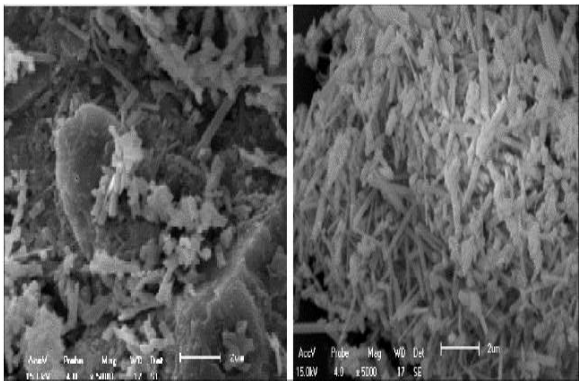


Figura 4. Microfotografia (Mag. 5kx). *Halimeda sp.* (a) antes e (b) após tratamento com ácido.

3.2. Estudos Preliminares

3.2.1. Estudo da influência da granulometria sobre a capacidade de remoção total: Este estudo teve como objetivo avaliar a viabilidade das algas *Halimeda opuntia* "in natura" como material adsorvente. A Figura 5 mostra a variação da concentração do corante ($mg.L^{-1}$) em função do tempo de reação (min). Através dos resultados obtidos, é possível observar o comportamento decrescente da concentração do corante ao longo do tempo em minutos. O material com diâmetro menor D_1 = 0,149mm (100 Mesh) apresenta uma queda mais acentuada (curva em azul), indicando maior capacidade adsortiva.

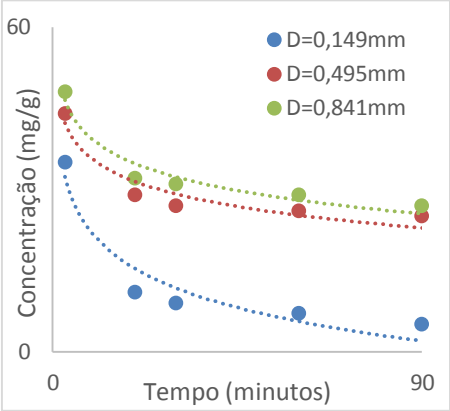


Figura 5. Variação da concentração corante no seio do líquido (C_{A0}=50 ppm; 450 rpm; 30 ºC).

3.2.2. Perfil cinético de adsorção: A Figura 6 mostra o comportamento da capacidade adsortiva (Qeq) em miligramas de corante por grama de adsorvente ao longo do tempo.

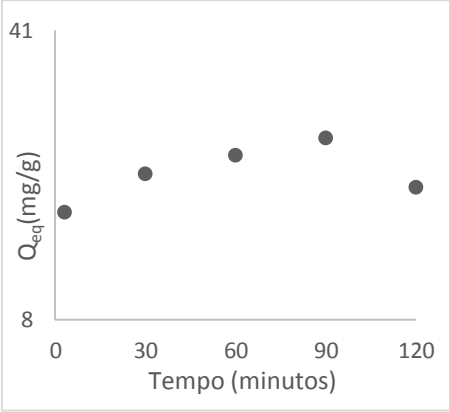


Figura 6. Perfil cinético de adsorção (C_{A0}=50 ppm; 450 rpm; 30 ºC; pH 7).

Inicialmente foi realizado estudo cinético em tempos reacionais no intervalo entre 30 segundos e 60 minutos. Entretanto, os resultados apontaram que o equilíbrio ainda não havia sido alcançado. Por isso, foram adicionados novos ensaios com tempos de 60, 90 e 120 minutos. A Figura 6 sugere que o ponto de equilíbrio cinético fora atingido aos 90 minutos.

3.2.3. Potencial de carga zero (PCZ): O pH do ponto de carga zero – pHPCZ – nos dá o valor da carga total das superfícies externa e interna. Assim, o pH específico do PCZ se refere ao ponto onde há um equilíbrio eletrostático entre as cargas positiva e

negativa. Segundo Regalbuto e Robles (2004), o estudo pode ser realizado pelo *"Métodos dos 11 Pontos"*. O estudo foi realizado em pH iguais a 1,2,3,4,5,6,9,10,11,12 e 13 (Figura 7).

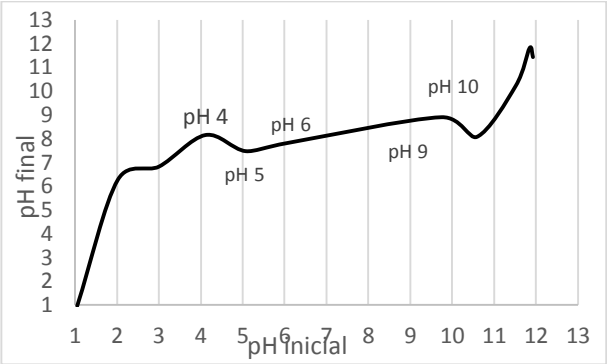


Figura 7. Ponto de Carga Zero (PCZ) para corante *Indosol Escarlate BL p.*

A Figura 7 mostra que um efeito tampão forte foi observado nos pHs 4,5,6, 9 e 10. O ponto de menor variação foi o de pH=6,9.

3.3. Planejamento Fatorial

3.3.1. Efeito do pH e da granulometria: A avaliação do modelo pela metodologia da análise de variância (ANOVA) está apresentada na Tabela 3. Os resultados mostram uma variação explicada pelo modelo igual a 96,5%.

A Figura 8 mostra a influência dos aspectos significativos no modelo através do Gráfico de Pareto.

Tabela 3. Avaliação Estatística.

Fonte Variação	Soma Quadrática	Graus Liberdade
Regressão	2030	2
Resíduos	73,6	12
Falta Ajuste	30,6	2
Erro Puro	43,0	10
Total	2104	14
R^2	96,5	
R^2(Explicável)	98,5	

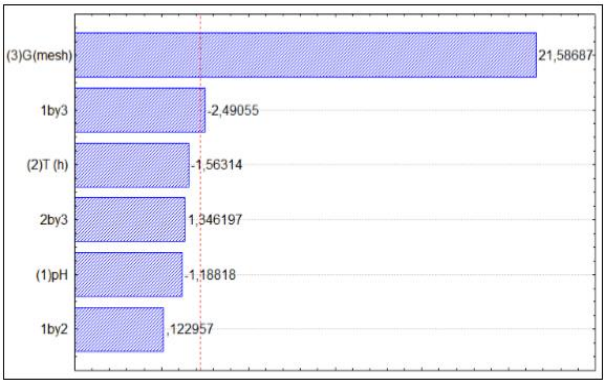


Figura 8. Gráfico de Pareto.

Os resultados confirmaram que a variável de maior influência no processo de adsorção foi a Granulometria (G). Em seguida, o efeito da interação entre o pH e a granulometria (G). A variável T (h) se refere ao tempo de contato entre o adsorvente e o adsorvato. Foi demonstrado que seu efeito não é significativo dentro do intervalo considerado (1hora e 30 minutos – 4 horas). O mesmo ocorreu com a variável pH (1), sendo demonstrado que, com 95% de confiança, seu efeito não é significativo dentro do intervalo considerado (entre pH=5 e pH=9). Dentro deste intervalo, o valor da capacidade de remoção não sofre alterações bruscas.

A Figura 9 comprova a forte influência da variável Granulometria (G), sendo que a capacidade adsortiva aumenta em granulometrias maiores.

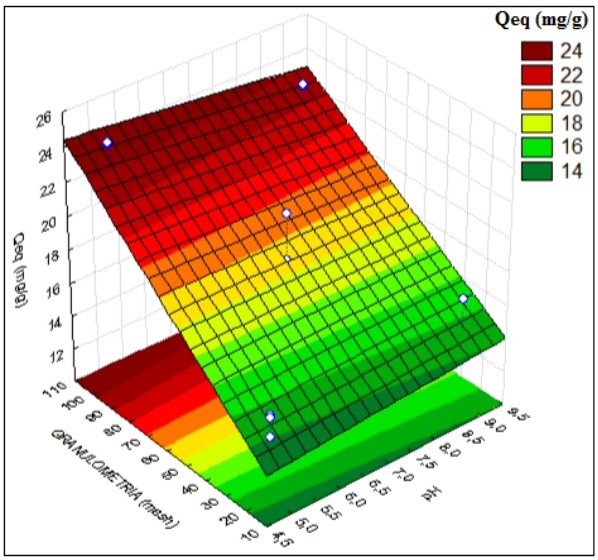


Figura 9. Gráfico de Superfície.

Na Figura 9 é possível observar que a capacidade adsortiva não sofreu influência significativa da variável pH (1). Dentro da faixa de pH considerada (entre 5 e 9), a capacidade adsortiva não sofreu variações bruscas. O valor da capacidade adsortiva no equilíbrio foi de Qeq=24,38 mg.g-1, nas condições pH=3, G=100 Mesh e T=90 minutos. Esse fato comprova o que foi observado na Figura 6 para o tempo de equilíbrio, inicialmente igual a 90 minutos.

3.3.2. Avaliação Estatística: Foi calculado o Teste F (uni-caudal à esquerda) com o objetivo de avaliar o grau de variabilidade entre os dados. Foram obtidos F = 0,74 e $F_{crítico}$ = 0,319. Como o valor de F <= 1 (0,74 < 1), a formulação das hipóteses (uni-caudal à esquerda) será descrita pelas Equações 3 e 4 (Bernal e Silva, 2012).

$$H_0: \sigma_1^2 = \sigma_2^2 \quad (3)$$

$$H_1: \sigma_1^2 < \sigma_2^2 \quad (4)$$

Como o valor de F > $F_{crítico}$ (0,74 > 0,31), a hipótese H_0 não deve ser rejeitada. Assim, pode-se concluir que as variâncias entre os dois blocos de dados são iguais.

Por isso, será realizado o teste t de *Student* para as médias dos dois blocos de dados com variâncias iguais. Foram obtidos Stat t = -0,0037 e $t_{crítico}$ = 1,7396. Como o valor de Stat t < 0 (-0,0037 < 0), a formulação das hipóteses (uni-caudal à esquerda) será descrita pelas Equações 5 e 6.

$$H_0: \mu_1 = \mu_2 \quad (5)$$

$$H_0: \mu_1 < \mu_2 \quad (6)$$

A distribuição de t-Student é simétrica, de maneira que é necessário acrescentar sinal negativo no valor de $t_{crítico}$ (uni-caudal à esquerda). Assim, $t_{crítico}$ = -1,7396. Comparando os resultados, nota-se que -Stat t > -$t_{crítico}$ (-0,0037 > -1,7396), tornando a hipótese H_0 válida (não é rejeitada ao nível de 95% de confiança). Portanto, as capacidades de remoção (Q_{eq}) são iguais entre os dois blocos (principal e duplicata).

4. CONCLUSÃO

Após a realização do trabalho e análise dos resultados, as seguintes consideração podem ser feitas:

A análise mineralógica por difração de raios-X confirmou a natureza carbonácea das algas verdes *Halimeda opuntia*, evidenciando a presença de resquícios de carbonato de cálcio ($CaCO_3$) sob a forma de seus polimorfos aragonita e calcita.

As microfotografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura confirmaram eficácia do tratamento ácido, sendo observado maior agrupamento entre as partículas.

A análise de superfície específica revelou aumento de 103,9% na área superficial após calcinação. A macroalga *Halimeda opuntia* revelou possuir área superficial grande (127,05 $m^2.g^{-1}$) se comparado com outros organismos.

A determinação do ponto de carga zero foi realizado pelo *"Método dos 11 Pontos*". O estudo possibilitou identificar o ponto de menor variação, e o pH=6,9 foi o mais favorável ao processo adsortivo.

O estudo do perfil cinético sugeriu que o ponto de equilíbrio cinético fora atingido aos 90 minutos.

Pelo planejamento experimental conclui-se que a variável que têm mais influência no processo é o diâmetro (granulometria). Os melhores resultados para remoção foram alcançados quando o material possuía diâmetro D_1 = 0,149mm (100 Mesh).

A capacidade de adsorção no equilíbrio foi de 24,38 $mg.g^{-1}$. A pesquisa realizada evidencia que as macroalgas verdes do gênero *Halimeda opuntia* possuem grande potencial no tratamento de efluentes têxteis, contribuindo para redução do impacto ambiental.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ARAVINDHAN, R.; RAO, J. R.; NAIR, B. U. *J. Envir. Manag*. v. 90, p. 1877-1883, 2009.

AKSU Z.; TEZER, S. *Proc. Biochem*. v. 40, Issue, 3-4, p. 1347-1361, 2005.

BERNAL, R; SILVA, N. N. *Univ. S. Pub*., 2012.

BEZERRA, C. A. B.; NETO, T. M.; ALVES, D. I. *Sind. Org. Coop. Bras. Est. Ceará*. p. 36, 2004.

CARDOSO, N. F.; LIMA, E. C.; ROYER, B.; BACH, M. V.; DOTTO, G. L.; PINTO, L. A. A.; CALVETE, T. *J. Hazard. Mat.* v. 241-242, p. 146-153, 2012.

CERVELIN, P. C. *Univ. Est. O. Paraná*, 2010.

DOGAR, Ç.; GURSES, A.; AÇIKIILDIZ, M.; OZKAN, E. *Col. and Surf. B: Biointer*. v. 76, p. 279-285, 2010.

EL BOUJAADY, H.; EL RHILASSI, A.; BENNANI-ZIATNI, M.; EL HAMRI, R.; TAITAI, A.; LACOUT, J. L. *Desal.* v. 275, Issues 1-3, p. 10-16, 2011.

HUDSON, J. H. *Am. Assoc. Petrol. Geol*. v. 68, Issue 4, p. 489-498, 1984.

LELIAERT, F.; SMITH, D.R.; MOREAU, H.; HERRON M.D.; VERBRUGGEN, H.; DELELWICHE, C.F.; DE CLERCK, O. *Crit. Ver. Plant. Scien.*, v. 31, p.1-46, 2012.

MATTAR, M. S.; COSTA, H. B.; BELISÁRIO, M. *Rev. Anal*. n. 12, 2013.

NCIBI, M. C.; HAMISSA, A. M. B.; FATHALLAH, A.; KORTAS.; M.H.; BAKLOUTI, T.; MAHJOUB, B.; SEFFEN, M. *J. Hazard. Mat.* v. 170, p. 1050-1055, 2009.

OLIVEIRA, L. F. C.; FREITAS, J. S.; GENEROSO, C. M.; FIA, R. *Rev. Amb. & Ág*. v. 9, n. 2, 2014.

ONU. Disponível em https://nacoesunidas.org/ate-2030-planeta-pode-enfrentar-deficit-de-agua-de-ate-40-alerta-relatorio-da-onu. Acessado em 22/02/2016.

PEIXOTO, F.; MARINHO, G.; RODRIGUES, K. *Cor. Têxt. Hol*, Ano 29, v. 5, 2013.

REGALBUTO, J. R.; ROBLES, J. *Univ. Illinois*, 2004.

ROCHA, M. C. B. S; CARVALHO, M. F. O; PEREIRA, S. M. B. *XIII Jorn. Ens. Pesq. Ext*., 2013.

RUBIN, E.; Rodriguez, P.; Herrero, R.; Cremades, J.; Barbara, I.; Vicente, M. S. *J. Chem. Tech. Biotech*. v.80, p. 291-298, 2005.

SALIMA, A., BENAOUDA, B., NOUREDDINE, B., DUCLAUX, L. *SciVerse: Wat. Res*. v. 47, Issue. 10, p. 3375-3388, 2013.

SANTOS, P. S. Ciência e Tecnologia de Argilas. São Paulo: Editora Edgard Blucher, 1992.

SKOOG, D. A.; LEARY, J. J. Principles of instrumental analysis. Editora Saunders College Publishing, 1992.

VILAR, V. J. P.; BOTELHO, C. M. S.; BOAVENTURA, R. A. R. *J. Hazard. Mat.* v. 147, p. 120-132, 2007.

SEPIOLITAS NATURAIS MODIFICADAS POR TRATAMENTO ACIDO ASSISTIDO POR MICRO-ONDAS PARA CAPTURA DE CO2 COM ALTA SELETIVIDADE CO_2/N_2

E. Vilarrasa-García[1]; I. Gomes Lima[1]; J.A. Cecilia[2]; M. Bastos-Neto[1]; D.C.S. Azevedo[1]; E. Rodriguez-Castellón[2]

1-Departamento de Engenharia Química, GPSA Grupo de Pesquisa em Separações por Adsorção- Universidade Federal do Ceará- Campus do Pici, Bloco 731– CEP: 60455760 – Fortaleza- CE – Brasil
Telefone: (55) 85 3366-9240 – Email: e.vilarrasa.garcia@gmail.com
2- Departamento de Química Inorgânica, Cristalografia y Mineralogia, NMI Nuevos Materiales Inorgánicos – Universidade de Málaga -Campus de Teatinos, s/n – CP: 29071 – Málaga- AND – España
Telefone: (34) 952-131873

RESUMO: Modificou-se uma argila natural (S) mediante tratamento ácido assistido por micro-ondas (TAMO) com a finalidade de reduzir os tempos de ativação. Através desta modificação, pretendeu-se melhorar as propriedades texturais. Foram estudadas a sepiolita de partida e os materiais dela derivados após 2, 4, 8 e 16 minutos de tratamento. Os materiais foram caracterizados por análise química, FTIR e isotermas de adsorção/dessorção de N_2 a -196ºC. Após o TAMO, verificamos o aumento da área superficial proporcionalmente ao tempo de tratamento. Os materiais foram testados para adsorção de CO_2. As isotermas obtidas ajustaram-se ao modelo de Langmuir. Impregnou-se a sepiolita S-8 com PEI devido ao seu melhor comportamento na adsorção, e foram obtidas as isotermas de adsorção CO_2/N_2 na faixa de pressões até 10 bar. A sepiolita pode ser um adsorvente interessante na captura de CO_2, atingindo até 1,70 mmol de CO_2/g e uma seletividade de 600 a 65ºC e 1bar.

PALAVRAS-CHAVE: argilas; CO_2; PEI, gás de exaustão

ABSTRACT: Sepiolite was treated in HNO_3 with the assistance of microwave radiation. This treatment caused the progressive depletion of Mg^{2+}, the gradual degradation of the sepiolite structure and the formation of an amorphous silica phase which contributes to a noticeable increase of the surface area. The use of microwaves during acid treatment, after 16 minutes, led to materials with similar S_{BET} to those obtained after 48 h with conventional heating methods. The influence of mineralogical impurities, crystallinity and chemical composition in the reactivity of sepiolite to this treatment was also studied. The thus obtained materials were impregnated with PEI and assessed for CO_2 capture and CO_2/N_2 selectivity at different temperatures. Experimental isotherm data were fitted to Langmuir model. It was found that the sepiolite can be an interesting adsorbent to CO_2 capture, reaching 1.70 mmol CO_2 / g at 65 ° C and 1 bar, providing a high CO_2/N_2 selectivity

KEYWORDS: clays; CO_2; PEI, flue gas

1. INTRODUÇÃO.

Os recursos energéticos constituem um fator fundamental para o desenvolvimento da humanidade. Neste sentido, o petróleo, que vem sendo extraído desde o final do século XIX e amplamente utilizado após a Segunda Guerra Mundial, constitui uma fonte de combustíveis líquidos e de produtos químicos de relativo baixo custo, que por um lado contribuiu para a industrialização do mundo e, adicionalmente, para o aumento da qualidade de vida. Em troca, é importante destacar a geração e liberação de grandes quantidades de CO_2 em consequência da utilização massiva do petróleo como fonte energética, o que pode afetar o meio ambiente e contribuir com o aquecimento global (Turner, 1999; Kruse *et al*., 2002).

A concentração de CO_2 na atmosfera variou de 280 ppm em 1750 a 401,8 ppm em 2015, com uma tendência de aumento nos últimos 10 anos de 2,06 ppm/ano (WMO, 2015). Aproximadamente 75% deste aumento se deve às emissões de CO_2 através do uso de combustíveis fósseis, enquanto 25% é devido ao aumento das emissões relacionadas com a atividade agropecuária (IPCC, 2007). Nas últimas décadas, as emissões de CO_2 provenientes de combustíveis fósseis mostraram uma tendência ascendente, enquanto as geradas por atividades agrícolas apresentaram uma tendência relativamente constante (Canadell *et al*., 2007; Gill *et al*, 2007; Solomon *et al*, 2007; Raupauch *et a*l, 2007). Todas as perspectivas propostas pelo Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas (IPCC) concordam com um aumento das emissões de CO_2 provenientes da queima de combustíveis fósseis até 2100.

Neste sentido e com a finalidade de reduzir essas emissões têm sido estudados pela comunidade cientifica distintos materiais sólidos que possam substituir as técnicas convencionais de captação de CO_2, as quais se baseiam em absorção em aminas, com as desvantagens de alto consumo de energia e problemas de corrosividade, degradação e grande tamanho das instalações. Neste contexto, têm sido estudados como possíveis alternativas adsorventes sólidos como carvões, MOFs, zeolitas, hidrotalcitas e sólidos mesoestruturados.

Neste trabalho, utilizou-se uma argila natural como material de baixo custo e empregou-se uma nova técnica para potenciar as propriedades texturais do material e favorecer sua aplicabilidade para adsorção. Existem inúmeras referências a tratamentos térmicos e ácidos em argilas naturais (Gonzales-Pradas *et al*., 2005; Tan *et al*., 2004; Kara *et al*., 2003; Dekany *et al*., 1999; Balci, 1996) com a finalidade de melhorar o desempenho do material como adsorvente/catalisador. Assim, tratamentos ácidos e térmicos tem sido tradicionalmente usados para melhorar as capacidades de adsorção de sepiolita (Jiménez-López *et al*., 1978). Estes tratamentos alteram significativamente os canais microporosos, e aumentam em paralelo a superfície específica e os centros ácidos. Na maioria das situações, são necessárias pelo menos 24 horas (Vicente Rodríguez *et al*., 1994) para obter materiais com boas propriedades. Por meio de tratamento ácido assistido por micro-ondas, em poucos minutos obtiveram-se materiais com áreas de superfície especifica superiores e que, após funcionalização, puderam ser exitosamente utilizados na captura de CO_2 apresentando alta seletividade CO_2/N_2 nas condições de saída de gás de chaminé.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

A sepiolita usada como base para a adsorção de CO_2 foi a que nomeamos S (proveniente de Barajas, Madri, Espanha). 1 grama desta sepiolita foi tratada com 10 mL de HNO_3 0,2 N durante 2, 4, 8 e 16 min, utilizando a irradiação de micro-ondas (800 W), em reator de vidro cilíndrico aberto. Rotulamos as amostras como S-2, S-4, S-8 e S-16 para os materiais obtidos após 2, 4, 8 e 16 minutos de tratamento. A sepiolita de base e os materiais obtidos foram caracterizados por meio de difração e fluorescência de raios X, isotermas de adsorção/dessorção de N_2 a -196ºC, análise química e espectroscopia de absorção ao infravermelho.

As isotermas de adsorção/desorção de CO_2 até 1 bar de pressão foram obtidas em um equipamento volumétrico (ASAP 2020, Micromeritics, EUA). As isotermas de CO_2, N_2, CO_2/N_2 até 10 bar e o volume especifico do sólido foram conduzidas em uma balança de suspensão

magnética equipada com uma unidade de dosagem de gases (Rubotherm, Alemania).

3. CARACTERIZAÇÃO

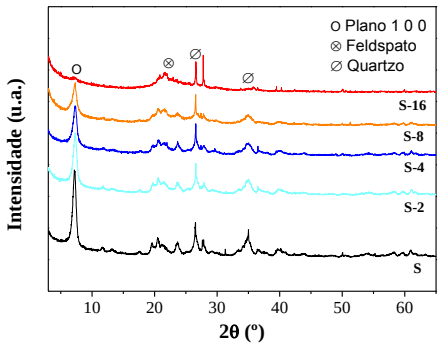


Figura 1. Difratogramas de raios X da sepiolita de partida (S) e dos materiais obtidos por meio de tratamento ácido assistido por micro-ondas depois de 2 min (S-2), 4 min (S-4), 8 min (S-8) e 16 min (S-16).

Na Figura 1, encontram-se os difratogramas da sepiolita de partida e dos materiais obtidos depois do tratamento ácido, em que se pode observar que o tratamento ácido assistido por micro-ondas provoca o desaparecimento da reflexão atribuída ao plano (1 0 0). Além disso, nos difratogramas aparecem impurezas atribuídas à presença de quartzo e feldspatos.

A composição química dos materiais foi calculada por meio de fluorescência de raios X. A partir dos resultados podemos comprovar que não só temos mudanças estruturais depois do tratamento ácido (Figura 1) como também alterações na composição química dos materiais (Tabela 1).

O tratamento ácido assistido por micro-ondas provoca a lixiviação seletiva dos íons Mg^{2+} que ocupam as posições octaédricas, ao passo que as quantidades de Al^{3+} e K^{+} permanecem constantes. Esta dissolução dos íons Mg^{2+} pode estar relacionada com a deterioração estrutural do material, como se verificou nos difratogramas.

As isotermas de adsorção/dessorção de N_2 a -196ºC também foram obtidas e representadas na Figura 2. Todas as isotermas são tipo II com ciclo de histerese H3 (Thommes *et al.*, 2015), relacionado com a presença de pacotes laminares ou poros em forma de fenda.

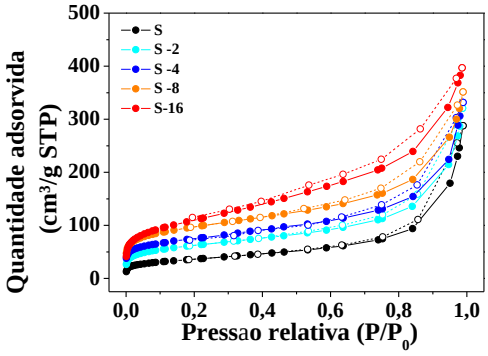


Figura 2. Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 a -196ºC para as amostras degaseificadas a 200ºC sob vácuo

Na Tabela 2 estão resumidos os valores da área superficial especifica calculada por meio da equação BET, volume e diâmetro de poro para duas temperaturas de desgasificação.

A temperatura de desgaseificação dos materiais é um parâmetro muito importante na determinação das propriedades texturais, devido à presença de água zeolitica, adsorvida e água de coordenação que pode ser removida ou permanecer no adsorvente a depender da temperatura com que se efetue o pré-tratamento. Além da presença da água em distintos ambientes químicos, o fato de que a sepiolita base mostre uma área especifica maior a 120ºC que a 200ºC pode ser devido ao colapso da estrutura, situação que acontece a 175ºC sob vácuo (Serna *et al.*, 1975).

Em geral, é observado um aumento na área superficial desde os primeiros minutos de tratamento, acompanhado de um aumento no volume de poro e declínio no diâmetro de poro, especialmente por meio de desgaseificação a 200ºC sob vácuo. O aumento da área especifica pode estar relacionado com a aparição de uma fase de sílica amorfa consequência da dissolução da camada octaédrica da sepiolita no transcurso do tratamento ácido (Vicente Rodríguez *et al.*, 1994). Ao invés do que foi observado na amostra de partida (S), é observado um maior valor na área especifica das sepiolitas tratadas quando são desgaseificadas a 200ºC e, na maioria dos casos,

existe uma relação entre a proporção da sílica amorfa na amostra e a diferença na área especifica obtida para as duas temperaturas de desgaseificação.

Tabela 1. Analise químico da sepiolite base e dos materiais obtidos com o tratamento ácido assistido por micro-ondas

	%SiO_2	**%MgO**	**%Al_2O_3**	**%K_2O**	**%TiO_2**	**%Fe_2O_3**	**%CaO**	**%MnO**	**%P_2O_5**
S	63,18	18,82	1,67	0,44	0,078	0,275	<0,60	<0,05	<0,045
S-2	67,01	15,24	1,72	0,45	0,087	0,260	<0,60	<0,05	<0,045
S-4	69,73	13,26	1,67	0,45	0,082	0,248	<0,60	<0,05	<0,045
S-8	73,46	9,19	1,66	0,45	0,088	0,209	<0,60	<0,05	<0,045
S-16	84,53	1,27	1,86	0,59	0,094	<0,200	<0,60	<0,05	<0,045

Tabela 2. Propriedades texturais calculadas para duas temperaturas diferentes de desgasificação.

Amostra	S_{BET} (m^2/g)	V_{poro} (cm^3/g)*1	Diâmetro poro (nm) *2	S_{BET} (m^2/g)	V_{poro} (cm^3/g)*1	Diâmetro poro (nm) *2
$T_{desgasif.}$		200ºC			120ºC	
S	128	0,38	11,9	252	0,38	11,7
S-2	206	0,43	8,3	248	0,43	10,2
S-4	296	0,46	6,9	261	0,37	8,9
S-8	366	0,56	6,2	275	0,37	15,1
S-16	433	0,66	6,1	293	0,46	7,5

*1Vp: obtido a partir da quantidade de N_2 adsorvido a $p/p_0 \approx 0,996$
*2Dp: calculado pelo método BJH na curva de dessorção.

Os espectros infravermelhos com Transformada de Fourier foram também obtidos para todos os materiais, tanto a sepiolita de partida como as amostras obtidas após tratamento acido assistido por micro-ondas.

Na Figura 3 são observadas diferentes bandas. A região entre 3700-3000 é atribuída as vibrações por elongação dos grupos –OH. Assim, as bandas localizadas a 3689 e 3633 cm^{-1} e a 3564 cm^{-1} são relacionadas aos grupos –OH e as moléculas de água respectivamente coordinados com os cátions Mg^{2+} (Frost *et al*., 2001). A perda de intensidade de estas bandas com o aumento do tempo de tratamento verifica a lixiviação das espécies Mg^{2+}, conforme discutido anteriormente. Outros conjuntos de bandas observados nos

espectros são: entre 1700-1600 cm^{-1} relacionadas com as flexões dos grupos –OH e entre 1300-900 cm^{-1} atribuidas as vibrações por elongação das ligações Si-O (Van Der Marel and Beutelspacher 1976).

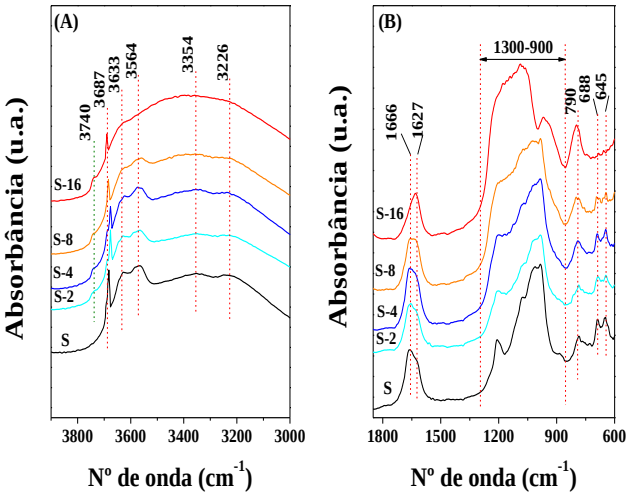


Figura 3. Espectros infravermelhos por Transformada de Fourier para as amostras S, S-2, S-4, S-8 e S-16 nas regiões (A) 4000-3000 e (B) 1900-600 cm^{-1}

4. RESULTADOS DE ADSORÇÃO

Na Figura 4 são representadas as isotermas de adsorção/dessorção de CO_2 a 25ºC para a sepiolita base e os materiais resultantes do tratamento ácido assistido por micro-ondas. As isotermas foram obtidas depois de regenerar os materiais sob vácuo a 200ºC.

Os dados experimentais das isotermas de adsorção foram ajustados ao modelo de Langmuir (Equação 01) e os parâmetros de ajuste e as capacidades de adsorção de CO_2 a 25ºC e 1 bar são apresentados na Tabela 3.

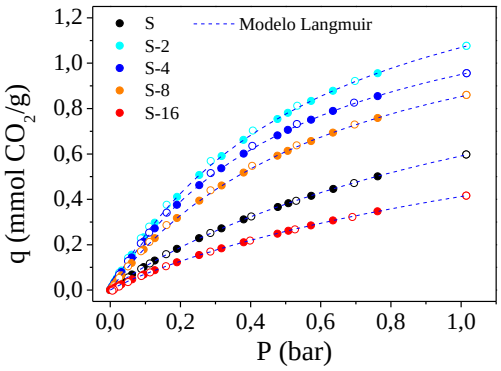


Figura 4. Isotermas de adsorção/dessorção de CO_2 a 25ºC. Pontos cheios(●) para dados de adsorção e vazios(○) para dessorção. Ajuste dos dados experimentais ao modelo de Langmuir (linha descontinua azul)

Tabela 3. Parâmetros de Langmuir e capacidade de adsorção a 25ºC e 1 bar

Amostra	Parâmetros Langmuir		q (mmol CO_2/g)
	q_{max} (mmol CO_2/g)	b (bar^{-1})	
S	1,10±0,02	1,05±0,03	0,60
S-2	1,70±0,04	1,66±0,05	1,08
S-4	1,50±0,02	1,75±0,01	0,96
S-8	1,42±0,01	1,50±0,06	0,86
S-16	0,57±0,05	1,76±0,11	0,42

$$q = \frac{q_m . bP}{1 + bP} \qquad (01)$$

Através das isotermas de adsorção de CO_2 pode se observar que, depois de 2 minutos de tratamento assistido, o material praticamente dobra a quantidade adsorvida de CO_2 nas condições estudadas. Outros materiais modificados tipo argilas encontrados na bibliografia, como a bentonita intercalada com MEA (Elkhalifah *et al.*, 2015) e a bentonita ativada com acido (Volzone 2007) apresentaram 0,79 e 0,75 mmol de CO_2/g a 25ºC respectivamente.

Com o aumento do tempo de tratamento se observa uma perda da capacidade de adsorção apesar de terem sido observadas propriedades texturais favoráveis. Este fato pode ser atribuída à

lixiviação das espécies Mg^{2+} presentes nos centros octaédricos da sepiolita levando a uma perda da microporosidade por um colapso da estrutura com um maior tempo de tratamento com ácido (Vicente-Rodríguez *et al*., 1994).

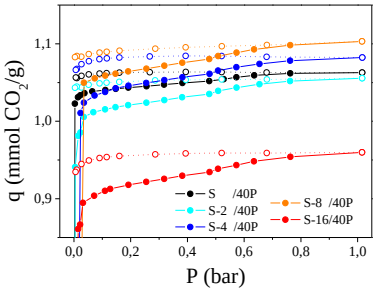


Figura 5. Isotermas de adsorção/dessorção de CO_2 a 25ºC para a sepiolita de base e todas as amostras obtidas por meio do TAMO impregnadas com 40% de PEI em peso

Com a finalidade de escolher a amostra como suporte para impregnar com distintas quantidades de polietilenimina, todas as amostras foram impregnadas com uma quantidade fixa de PEI (40%) usando a metodologia reportada por Xu *et al*. (2009). Na Figura 5 são representadas as isotermas de adsorção/dessorção de CO_2 a 25ºC

Todas as isotermas apresentaram ciclo de histerese relacionado com a presença das aminas. A amostra S-8 (40% de PEI) foi a que maior quantidade de CO_2 adsorveu (1,11 mmol CO_2/g a 1 bar e 25ºC), e por isso a amostra foi escolhida para realizar outras impregnações com distintas quantidades de PEI. Assim, a amostra S-8 foi também impregnada com 20, 30 e 50% de PEI e os dados correspondentes de analise química elementar estão recolhidos na Tabela 4.

Tabela 4. Percentagens atômicas de C e N obtidos por análise elementar e capacidade de adsorção de CO_2 a 25 ºC e 1 bar

Amostra	Analise Elementar (CNH)		q (mmol CO_2/g)
	C	N	
20% PEI	8,90	5,03	0,66
30% PEI	26,84	15,26	1,15
40% PEI	23,12	12,21	1,11
50% PEI	15,25	8,52	0,97

Através dos resultados da análise elementar da Tabela 4 e das isotermas de adsorção a de CO_2 a 25ºC, a máxima carga de PEI aceitável para este material fica no intervalo entre 30 e 40% de PEI. Quando a amostra é impregnada com 30% de PEI, a percentagem de N é 15,26%, atingindo-se 1,15 mmol de CO_2/g a 25ºC e 1 bar. Além disso, para as duas amostras que maior quantidade de PEI retiveram, foram obtidas as isotermas de adsorção de CO_2 a 45 e 65ºC. Na Tabela 5 temos os valores de capacidade de adsorção a 1 bar para as amostras impregnadas ao 30 e 50% em peso de PEI a 25, 45 e 65ºC.

Tabela 5. Quantidades adsorvidas de CO_2 a 0.15 bar em mmol de CO_2/g

Amostra	q (mmol CO_2/g), P=0,15 bar		
S-8	25ºC	50ºC	65ºC
30%PEI	1,12	1,37	1,67
50%PEI	0,89	0,90	1,05

Encontraram-se maiores capacidades de adsorção na amostra S-8 impregnada com 30% de PEI em a faixa de temperaturas estudada.

Finalmente, obtiveram-se as isotermas de adsorção de CO_2, N_2 e a mistura CO_2/N_2 (15/85% v/v) da amostra S-8/30% PEI a 25 e 65ºC na balança de suspensão magnética equipada com unidade de dosagem de gás. As isotermas de mistura obtidas em cenário de gás de exaustão foram ajustadas com boa precisão a partir dos parâmetros de Langmuir estimados para as isotermas de gás puro usando o modelo Langmuir estendido (Markham e Benton, 1931).

A sepiolita obtida após 8 min de tratamento acido assistido por micro-ondas e impregnada com PEI apresentou uma seletividade a 0,15 bar em termos de g de CO_2/ g de N_2 de 258 e 640 a 25ºC e 65ºC respectivamente.

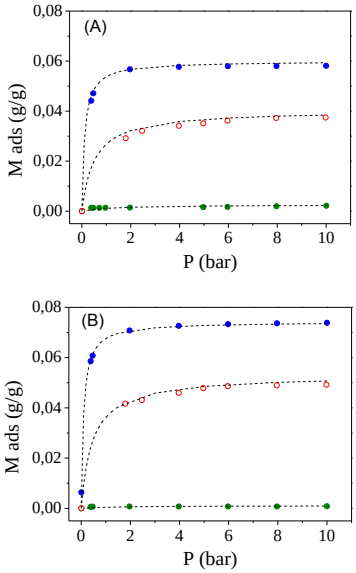


Figura 5. Isotermas de CO_2 (azul), N_2 (verde) e mistura CO_2/N_2 15/85 v/v (vermelha) a (A) 25ºC e (B) 65ºC para amostra S-8 impregnada com 30% PEI.

5. CONCLUSÕES

O tratamento com ácido assistido por micro-ondas mostrou-se um método eficaz para ativar sepiolitas. Utilizando este tipo de tratamento foi possível obter, em poucos minutos, materiais com áreas de superfície semelhantes aos obtidos mediante tratamentos tradicionais (mais de 48 horas).

Os resultados revelaram que o tratamento com ácido assistido por micro-ondas provoca uma amorfização progressiva da sepiolita e a produção de materiais com estruturas parcialmente rompidas, o que é acompanhado por uma grande perda de massa devido à lixiviação de Mg^{2+} nas camadas octaédricas. No entanto, a análise química e difração de raios X sugerem que a estrutura cristalina subsiste, ainda parcialmente, mesmo após de Mg^{2+} haver sido lixiviado. O tratamento com ácido assistido por micro-ondas melhora a capacidade de adsorção de CO_2 dos materiais, embora ocorre posterior diminuição com o prolongamento do tempo de tratamento, possivelmente devido a perda da microporosidade.

Dentre os materiais obtidos por tratamento ácido assistido por micro-ondas, foi escolhido aquele que para uma quantidade fixa de PEI impregnada teve a maior capacidade de adsorção de CO_2 a 25°C e 1 bar (S-8). Assim, a amostra S-8 foi impregnada com diferentes quantidades de PEI. A quantidade de N adicionado e, por conseguinte, a capacidade de adsorção de CO_2 é maior no valor intermédio de PEI carregado no material (30% em peso). A interação do CO_2 com o PEI é termicamente ativada, de modo que a retenção de CO_2 aumenta com a temperatura no intervalo estudado (25 a 65° C), o que é desejável em cenários de emissão de pós-combustão, atingindo-se 1,67 mmol CO_2/g (0,15 bar) e uma seletividade em termos de g de CO_2/ g de N_2 de 600 a 65ºC

5. AGRADECIMENTOS

Agradecemos ao projeto CTQ2012-37925-C03-03 (Ministerio de Economía y Competitividad de España) e aos fundos FEDER, projeto RNM 1565 (Excelencia, Junta de Andalucía) e ao projeto Europeo 295156 FP7-PEOPLE-2011-IRSES pelo suporte financeiro.

E. Vilarrasa-Garcia agradece a CAPES/PNPD (Ministério da Educação Brasileiro).

6. REFERÊNCIAS

BALCI, S. *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, v. 66, p. 72–78, 1996.

CANADELL, J.G., LE QUÉRÉ, M., RAUPACH, M.R., FIELD, C.B., BUITENHUIS, E.T., CIAIS, P., CONWAY, T.J., GILL, N.P., HOUGHTON, R.A., MARLAND, G. *PNAS*, v. 104, p. 18866–18870, 2007.

DEKANY, I., TURI, L., FONSECA, A., NAGY, B.J. *Appl. Clay Sci.*, v. 14, p. 141–160, 1999.

ELKHALIFAH, A. E.I.; BUSTAM, M.A; SHARIFF, A.M; MURUGESAN, T. *Appl. Clay Sci*. v .107, p. 213-219, 2015.

FROST, R.L.; LOCOS, O.B.; RUAN, H.; KLOPROGGE, J.T. *Vib. Spectrosc.* v. 27 p. 1-13, 2001

GONZALES-PRADAS, E., SOCIAIS-VICIANA, M., SAIFI, M., URENA-AMATE, M.D., FLORES-CESPEDES, F., FERNANDEZ-PEREZ, M., VILLAFRENCA-SANCHEZ, M. *Water Res*. v. 39, p.1849–1857, 2005.

HEYDARY-GORJI, A., BELMABKHOUT, Y., SAYARI, A. *Langmuir*, v. 27, p. 12411-12416, 2011.

IPCC, Climatic change 2007, Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change, 1st ed., Geneva, 2008.

JIMÉNEZ-LÓPEZ, A., LÓPEZ-GONZÁLEZ, J. de D., RAMÍREZ-SAÉNZ, A., RODRÍGUEZ-REINOSO, F., VALENZUELA-CALAHORRO, C., ZURITA-HERRERA, L. *Clay Miner.* v. 13, p. 375-385, 1978.

KARA, M., YUZER, H., SABAH, E., CELIK, M. *Water Res*., v. 37(1), p. 224–232, 2003.

KRUSE, B., GRINNA, S., BUCH, C. Hydrogen – Status of Muligheter, Bellona, U.S., 2002.

MARKHAM, E.C; BENTON, A.F. *J.Am. Chem. Soc*. v. 53, p. 497-506, 1931.

RAUPACH, M.R., MARLAND, G, CIAIS, P., LE QUÉRÉ, M, CANADELL, J.G., KLEPPER, G., FIELD, C.B. *PNAS*, v. 104, p. 10288–10293, 2007.

SERNA, C., AHLRICH, J.L., SERRATOSA, J.M. *Clays and Clay Minerals*, v. 23, p. 452-457, 1975.

SOLOMON, S., QIN, D., MANNING, M., CHEN, Z., MARQUIS, M., AVERYT, K.B., TIGNOR, M., MILLER, H.L. Cambridge and New York, Cambridge University Press, 2007.

TAN, Ö., YILMAZ, L., ZAIMOGLU, A.S, v.58(7-8), p. 1176-1179, 2004.

THOMMES, M.; KANEKO, K.; NEIMARK, A.V;.OLIVIER, J.P.; RODRÍGUEZ- REINOSO, F.; ROUQUEROL, J; SING, K.S.W. *Pure. Appl. Chem*, v. 9-10, p. 1051-1069, 2015

TURNER, J.A. *Science*, v. 285, p. 687-689, 1999.

VAN DER MAREL, H.W.; BEUTELSPACHER, H.. Atlas of Infrared Spectroscopy of Clay Minerals and Their Admixtures. Elsevier, New York 1976

VOLZONE, C. *Appl. Clay Sci*. v. 36 p.191-196

VICENTE RODRIGUEZ, M.A., LÓPEZ GONZÁLEZ, J., BAÑARES MUÑOZ, M.A. *Clay Miner.* v. 29, p. 361-367, 1994.

World Meteorological Organization. The State of Greenhouse gases in the atmosphere using global observations through 2007, WMO Greenhouse Gas Bulletin, 2015.

XU, X., SONG, C., ANDRESEN, J.M., MILLER, B.G., SCARONI, A.W. *Micropor. Mesopor. Mater.* , v. 62, p. 29-45, 2003

FIBRAS DE CARBONO ATIVADAS MICROPOROSAS DE PRODUÇÃO BRASILEIRA E DE BAIXO CUSTO COMO ADSORVENTES PARA A DEPOSIÇÃO DE PRATA VISANDO APLICAÇÕES ANTIBACTERIANAS

J. T. Matsushima[1,3], H.H. Bernardi[2], M. A. Amaral jr[3], J. S. Marcuzzo[2,3],M. R. Baldan[3]

1- ETEP Faculdades Av. Barão do Rio Branco, 882 – CEP: 12242-800 – São José dos Campos – SP – Brasil Telefone: (12) 3947 2200 – e-mail: jtmatsushima@yahoo.com.br
2- FATEC (Faculdade de Tecnologia do Estado de São Paulo) Av. Cesare Mansueto Giulio Lattes, 1350, Eugênio de Melo - CEP 12247-014 - São José dos Campos - SP – Brasil. Telefone (12) 3905-2423 – email: jossano@gmail.com
3-LABEMAC (Laboratório de Materiais Carbonosos) – LAS (Laboratório Associado de Sensores e Materiais) – INPE (Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais) Av. dos Astronautas, 1758 – CEP: 12277-010 – São José dos Campos - SP – BrasilTelefone: (12) 32086558 – email: baldan@las.inpe.br

RESUMO: Fibras de carbono ativadas (FCA) microporosas de origem brasileira e de produção de baixo custo foram testadas como substrato para a deposição de prata visando aplicações antibacterianas. O aspecto microporoso adquirido pelo processo de ativação melhorou as características adsorvedoras das FCA por meio do aumento da área superficial específica como também da funcionalização química superficial. Tais características determinaram a deposição espontânea de prata sobre as FCA de forma simples e barata sem a necessidade do requerimento de equipamentos sofisticados ou mesmo procedimentos experimentais complexos. C*lusters* de prata em sítios preferenciais das FCA foram revelados por microscopia eletrônica de varredura. A presença de núcleos de Ag formado em toda a extensão das FCA foi analisada por espectroscopia dispersiva de raios-X. Picos de difração de raios X das diferentes fases cristalinas revelaram a excelente qualidade da Ag. Os ensaios bacterianos em dois meios (StaphylococcusAureais e Escherichia Coli) de cultura confirmaram a efetividade Ag como bactericida e bacteriostático.

PALAVRAS-CHAVE: fibras de carbono ativadas, deposição, nanoparticulas, prata, atividade antibacteriana

ABSTRACT: Microporous Activated Carbon Fibers (ACF) from Brazil and low cost production were tested as support for silver deposition for antibacterial applications. The microporous aspect acquired from activation process improved the adsorption capacity of the ACF due to increase of the specific surface area and also the surface chemical functionalization. Such properties were crucial to deposit spontaneously silver on ACF using simple and low cost procedure without the requiring sophisticated equipment or even complex experimental procedures. Silver clusters on preferred ACF sites were revealed by scanning electron microscopy and the presence of Ag cluster formed throughout the ACF was confirmed by X-ray dispersive spectroscopy. X-ray diffraction patterns of different crystalline phases proved the excellent silver quality. Bacterial tests in two culture (Staphylococcus Aureais e Escherichia Coli) media confirmed the effectiveness Ag as bactericidal and bacteriostatic.

KEYWORDS: activated carbon fibers, deposition, nanoparticles, silver, antibacterial activity.

1. INTRODUÇÃO

Fibras de carbono ativadas (FCA) são materiais que se caracterizam por apresentarem elevada área superficial específica e alta capacidade de adsorção devido a sua estrutura altamente porosa. Por conta destas características intrínsecas, FCA têm sido amplamente usadas em processos catalíticos e em processos de separação e de purificação (Bansal *et al.*, 1998; Calvert e Englund, 1984; Noll *et al.*, 1992). Especificamente, FCA tem demonstrado ser um excelente material aplicado como substrato, para a incorporação de nanopartículas de prata (Ag), tendo em vista suas aplicações como antibactericidas (Park e Jiang, 2005; Yoon *et al.*, 2008 a e b).

É importante ressaltar que as propriedades físico-químicas dos diferentes tipos de fibras de carbono existentes se diferem de acordo com o método empregado para a sua produção. A partir das considerações feitas, este trabalho tem como foco viabilizar a aplicação de fibras carbono produzidas a partir de fibras de poliacrilonitrila (PAN) têxtil como substrato para a deposição de nanopartículas de Ag, tendo em vista o uso do precursor PAN têxtil como determinante para a produção de fibras de carbono de alto desempenho mecânico e de elevada atividade bactericida, aliado a um processo de produção de baixo custo e genuinamente brasileiro.

O processo de ativação das fibras de carbono foi uma etapa importante realizada neste trabalho, uma vez que sua aplicação foi determinante para melhorar suas características adsorvedoras através do aumento da área superficial específica, como também adquirir a funcionalidade química superficial necessária (Bansal *et al.*, 1998; Park, 1999), para a deposição de Ag em escala nanométrica.

No que diz respeito a sua aplicação como agente bactericida, a grande vantagem da Ag obtida na forma de nanopartículas, quando comparadas as suas formas iônicas e *"bulk"* se deve ao seu papel fundamental na geração catalítica de espécies oxidativas reativas a partir do oxigênio dissolvido em solução, que pode atacar diretamente a membrana celular das bactérias (Cioffi e Rai, 2012).

O método mais comumente usado para deposição de Ag consiste na redução de íons prata que ocorre tanto por processos eletroquímicos como a utilização de agentes redutores específicos. Geralmente, o método requer a aplicação de energia elétrica extra ou certas substâncias potencialmente redutoras, que tornam o processo de deposição mais caro e complexo, seja pelo uso de equipamentos sofisticados ou requerimento de substâncias redutoras adicionais.

Neste trabalho é proposto um método de deposição de Ag mais simples e barato, cujo processo de deposição sobre as FCA ocorre de forma espontânea sem a necessidade de aplicar energia elétrica extra ou mesmo o uso adicional de substâncias redutoras para que seja efetivada a deposição de Ag com dimensão na escala nanométrica. Tais vantagens se justificam pelas características intrínsecas apresentadas pelas FCA devido a sua excelente propriedade adsorvedora.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Produção das FCA

O processo de produção das fibras de carbono é descrito por Marcuzzo *et al.* (2014), cujo desenvolvimento foi apoiado projeto FAPESP PIPE 12/51087-6.

A ativação foi feita por oxidação térmica de fibras de carbono produzidas a partir de fibras PAN de origem têxtil. O processo iniciou-se com a oxidação térmica da fibra PAN seguido do processo de carbonização realizado a 900ºC em atmosfera de argônio e finalizou-se com a ativação a 1000°C em atmosfera de CO_2.

A análise da área superficial da FCA por medidas de isotermas de N_2 aplicando-se o formalismo de BET (Brunauer-Emmett-Teller) revelou a produção de um material altamente poroso constituído de microporos caracterizados pela isoterma resultante. Utilizando-se o formalismo de NLDTF (Non Local Density Functional Theory), determinou-se a função de distribuição de poros, de onde se caracterizou a largura máxima de poros de 3,2 nm com dimensão média de poros em torno de 1,2 nm.

A capacidade de adsorção das FCA foi avaliada através de isotermas de iodo e de azul de metileno. O levantamento destas isotermas revelou

uma elevada capacidade de adsorção das FCA comparada ao material de carbono ativado. O número de iodo alcançou 1800 mg/g enquanto que para o azul de metileno obteve-se 700 mg/g. Os carvões ativados, em geral, apresentam capacidade adsortiva em torno de 1000 mg/g de iodo e 300 mg/g de azul de metileno.

2.1. Nanopartículas de prata sobre as FCA

Para o processo de deposição de nanopartículas de Ag utilizou-se 2,0 g de FCA. A deposição de Ag foi realizada por 24 h, mergulhando-se as FCA em 200 ml de uma solução aquosa 2,0 g/l de íons Ag^+.

A análise do aspecto morfológico das FCA com nanopartículas de Ag foi feita utilizando-se a técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), na qual se utilizou um Microscópio eletrônico de varredura marca Tescan com capacidade de análise de Energia Dispersiva por Raios X (EDX).

O aspecto estrutural da Ag sobre as FCA foi analisado pela técnica de Difração de Raios-X utilizando um difratômetro da marca PANalytical, da série X'PertPRO.

A avaliação da atividade antibacteriana das FCA com nanopartículas de Ag foi realizada por meio do método de difusão em Agar e foram utilizadas culturas de Escherichia Coli e Staphylococcus Aureais inoculadas em placas de Petri contendo Agar Mueller-Hilton. Neste sistema, foram colocados pedaços de feltro de FCA sem e com nanopartículas de Ag. Também, foi colocada uma moeda de prata coloidal como padrão de análise da atividade antibacteriana.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 apresenta a imagem MEV obtida para as FCA com nanopartículas de Ag. Analisando-se a imagem MEV, verifica-se que presença de partículas de Ag distribuídas de forma não uniforme sobre a superfície das FCA. Esta não uniformidade é justificada pela diferença de energia superficial caracterizada pela rugosidade e pela presença de defeitos estruturais. Como pode ser visualizado na imagem MEV, regiões específicas das FCA são constituídas por *clusters* de Ag formadas pela condição de energia superficial favorecida. No entanto, por toda extensão das FCA entende-se que houve a impregnação de Ag cuja técnica de MEV utilizada não apresentou resolução suficiente para a caracterização da morfologia resultante.

Com o acoplamento MEV à técnica de Espectroscopia de Dispersão de Raios-X (EDS) foi possível analisar de forma semi-quantitativa a presença elementar de Ag em toda a região mapeada. Esta análise foi fundamental para certificar a presença de Ag mesmo naquelas regiões em que não foi possível a caracterização por MEV.

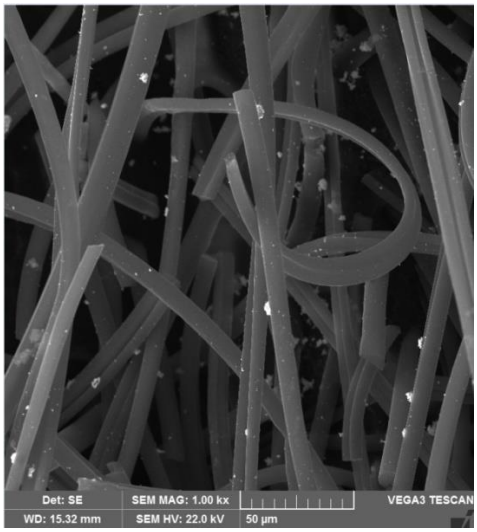


Figura 1. Imagem de MEV das FCA com Ag.

A Figura 2a mostra a imagem MEV das FCA com as três regiões mapeadas para a análise química de Ag e identificadas como spectrum 10, 11 e 12. Os espectros de EDS obtidos para as 3 regiões mapeadas estão apresentadas nas Figuras 2b, 2c e 2d. A Figura 2b refere-se ao espectro de EDS para a região identificada como spectrum 10. Este espectro foi obtido a partir do mapeamento realizado diretamente sobre os *clusters* de Ag. No espectro fica evidenciado o sinal de energia emitida a partir da análise elementar de Ag revelando uma porcentagem em peso de 78% de Ag para a região mapeada. A Figura 2c traz o espectro de EDS para a região identificada como spectrum 11. Este espectro foi levantado tendo em vista mapear uma região porosa das FCA, que, a partir da análise por MEV, não foi possível identificar a presença de partículas de Ag. No

espectro é observado um sinal de energia emitida baixo a partir da análise elementar de Ag, o que identifica a presença de Ag na extensão da região analisada. A partir deste resultado, pode-se afirmar que houve a deposição de Ag, porém, leva-se a crer na formação de nanopartículas de Ag distribuídas, exclusivamente, nos poros das FCA. Uma terceira região (spectrum 12) foi mapeada analisando-se uma região com a presença de *clusters* de Ag e a região porosa das FCA. O espectro de EDS é apresentado na Figura 2d. No espectro pode ser observado um sinal de energia emitida para a análise elementar de Ag maior do que aquele verificado no espectro da Figura 2c, revelando uma porcentagem em peso de 0,6% de Ag para a região mapeada. Com os resultados de análise MEV com acoplamento à técnica de EDS verificou-se que o processo de deposição de Ag sobre as FCA ocorreu com a formação de *clusters* de Ag em determinados sítios ativos das FCA com uma distribuição uniforme de nanopartículas de Ag depositadas por toda a extensão dos poros das FCA. Isso pode ser mais bem visualizado na Figura 3 que ilustra a imagem MEV delimitada por uma região específica das FCA com Ag (Figura 3 A) e os respectivos mapeamentos de Ag (Figura 3B) e de C (Figura 3C).

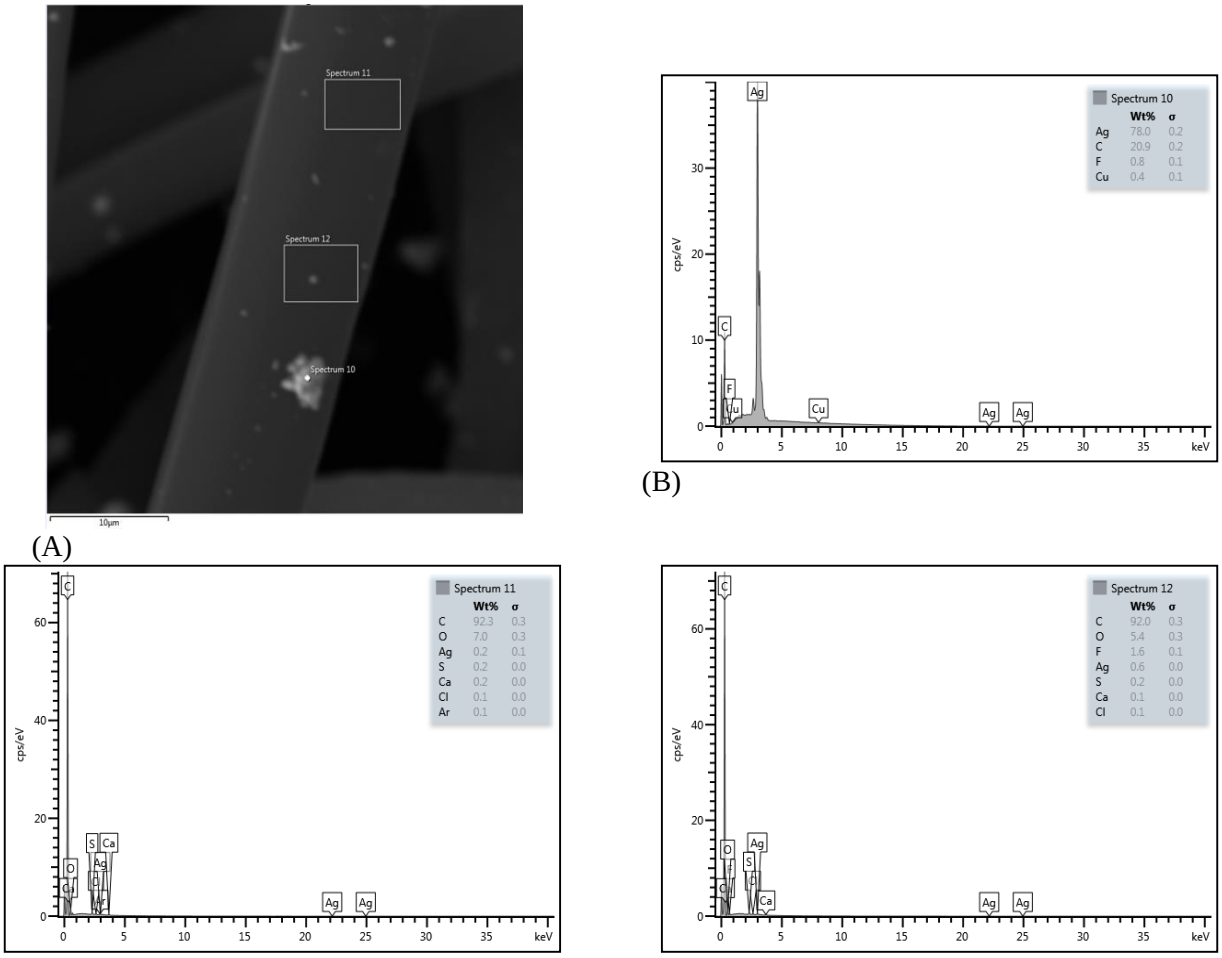


Figura 2. (A) imagem MEV das FCA com as três regiões mapeadas para a análise química de Ag; (B) espectro de EDS para a região identificada como spectrum 10; (C) espectro de EDS para a região identificada como spectrum 11 e (D) espectro de EDS para a região identificada como spectrum 12.

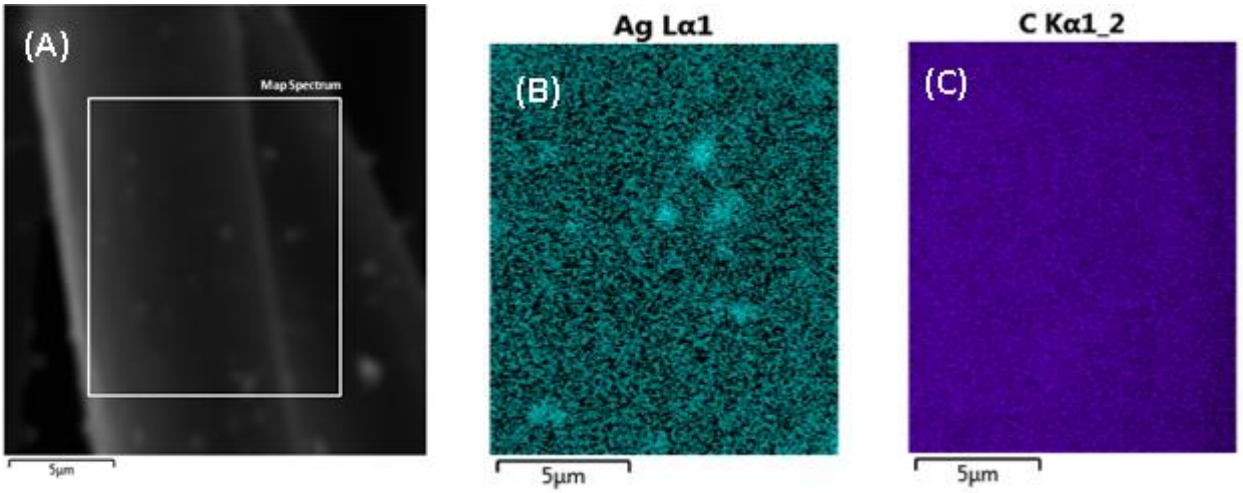


Figura 3. (A) imagem MEV delimitada por uma região específica das FCA com Ag; (B) mapa de EDS para a Ag; (C) mapa de EDS para o C.

O aspecto morfológico resultante das FCA em termos da distribuição de poros com dimensões nanométricas associadas com a deposição de nanopartículas de Ag pode ser determinante para potencializar a ação antimicrobiana, já que sua grande área superficial pode proporcionar um maior contato com as bactérias, aderindo-se à membrana celular e penetrando-se na célula.

A Figura 4 ilustra o difratograma de raios-X das FCA com nanopartículas de Ag.Os picos de difração relacionados na Figura 4 indicam a formação de diferentes fases cristalinas de Ag. A presença marcante dos planos cristalográficos relacionados no difratograma revela a alta pureza das nanopartículas de Ag depositadas sobre as FCA.

Os efeitos antimicrobianos da Ag depositada sobre as FCA foram caracterizados usando o método de difusão em Agar utilizando dois tipos de culturas, Escherichia Coli e Staphylococcus Aureais inoculadas em placas de Petri. Os resultados foram analisados medindo-se os halos de inibição formados nas FCA com Ag e na prata coloidal. As Figuras 5 e 6 ilustram os halos de inibição formados nas FCA com Ag e na prata coloidal para as culturas de Staphylococcus Aureais e Escherichia Coli, respectivamente.

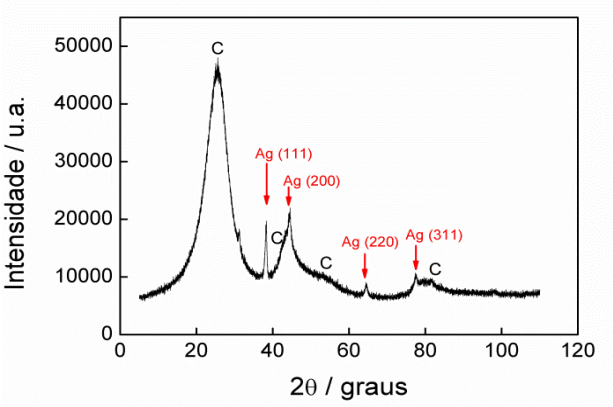


Figura 4. Difratograma de raios-X das FCA com Ag.

As FCA com Ag apresentaram halos de inibição semelhantes ao da prata coloidal, o que mostra que a Ag presente nas FCA apresenta atividade bactericida. Por outro as FCA sem prata, as bactérias investigadas não cresceram dentro ou mesmo ao seu redor determinando sua característica bacteriostática.

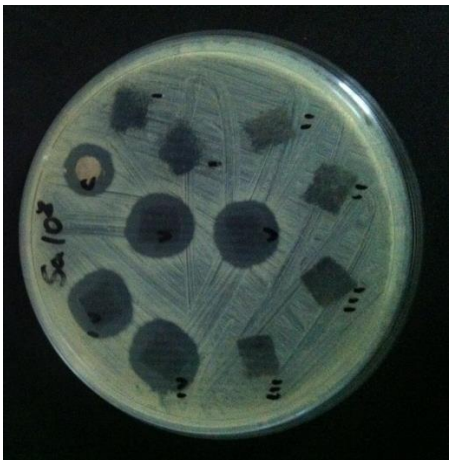


Figura 5. Imagem dos halos de inibição formados nas FCA com Ag e prata coloidal para a cultura de Staphylococcus Aureais.

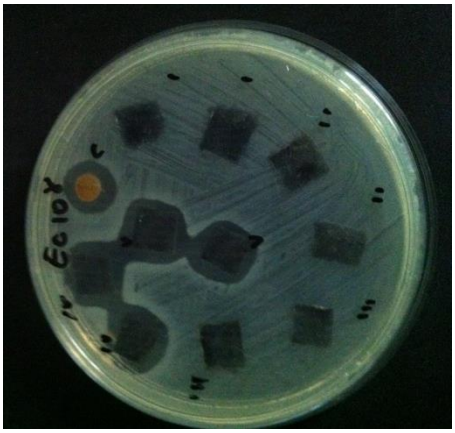


Figura 6. Imagem dos halos de inibição formados nas FCA com Ag e prata coloidal para a cultura de Escherichia Coli.

4. CONCLUSOES

A partir deste trabalho, conclui-se que as FCA de produção genuinamente brasileira e de baixo custo apresentaram excelentes características adsorvedoras por conta do aumento da área superficial específica resultante do processo de ativação realizado. Além disso, o processo de ativação, além de proporcionar a formação de poros foi também fundamental para que as FCA adquirissem funcionalidades superficiais específicas. Essas características peculiares foram determinantes para que ocorresse a deposição espontânea de Ag sobre as FCA em razão da condição superficial de energia específica adquirida. Como conseqüência, o método de deposição de Ag tornou-se mais simples e barato dispensando-se o uso de energia elétrica bem como o uso de substâncias redutoras específicas.

Análises morfológicas e estruturais realizadas por MEV acoplada ao EDS e por EDX revelaram a formação de *clusters* de Ag de forma não homogênea em sítios preferenciais por conta das imperfeições estruturais presentes nas FCA. A presença de núcleos de Ag foi também confirmada analisando-se a Ag elementar mapeada em toda a extensão das FCA. A qualidade da Ag foi analisada por EDX confirmado pela presença dos picos de difração das diferentes fases cristalinas da Ag.

Os ensaios bacterianos usando dois meios de cultura confirmaram a efetividade da Ag depositada nas FCA como bactericida e bacteriostático.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Prof. Dr. Ivan Koh da Escola Paulista de Medicina – Universidade Federal de São Paulo pelos ensaios bacteriológicos e a FAPESP pelo suporte financeiro ao projeto PIPE 12/51087-6.

6. REFERÊNCIAS

BANSAL, R.C.; DONNET, J. B.; STOECKLI, F. *Active Carbon:* New York, Dekker, 1998.

CALVERT, S.; ENGLUND, H. M. *Handbook of Air Pollution Technology:* New York,Wiley, 1984.

CIOFFI, N.; RAI, M. *Nano-Antimicrobials – Progress and Prospects:* Berlim, Springer, 2012.

MARCUZZO, J. S.; CUÑA, A,; TANCREDI, N.; POLIDORO, H.A.; OTANI, S.; OTANI, C. *Anais do 10° Encontro Brasileiro de Adsorção*, 2014.

NOLL, K. E.; GOUNARIS, V.; HOU, W. S. *Adsorption Technology for Air-Water Pollution Control:* MI, Lewis, 1992.

PARK, S. J. *Interfacial Forces and Fields: Theory and Applications*, New York, Dekker, 1999.

PARK, S. J.; JANG, Y. S. J. Colloid Interface Sci., v.261, p. 238-243, 2005.

YOON, K. Y.; BYEON, J. H.; PARK, J. H.; JI, J. H.; BAE, G. N.; HWANG, J. *Environ. Eng. Sci*., v. 25, p. 289-294, 2008.

YOON, K. Y.; BYEON, J. H.; PARK, C. W.; HWANG, J. *Environ. Sci. Technol.*, v. 42, p. 1251-1255, 2008.

BIOSENSOR OF HORSERADISH PEROXIDASE IMMOBILIZED ONTO SELF-ASSEMBLED MONOLAYERS: OPTIMIZATION OF THE DEPOSITION ENZYME CONCENTRATION

R. A. Felisardo[1]; C. M. F. Soares[1]; A. T. Fricks[1]; E. B. Cavalcanti[1]; Á. S. Lima[1]; A. M. Luque[1]

1- Instituto de Tecnologia e Pesquisa-ITP- Universidade Tiradentes
Av. Murilo Dantas, 300 - CEP: 49032-490 – Aracaju – SE - Brazil
Telefone (79) 3218-2190 – Email: ar_ml@hotmail.com

ABSTRACT: A study of horseradish peroxidase biosensors is presented here. This enzyme was chemically linked to self-assembled monolayers of 3-mercaptopropionic and 11-mercaptoundecanoic acids. Gold electrodes were used as holders. The determination of the optimum concentration of the enzyme in the deposition solution onto the monolayers to form the biosensors is the main scope of this work. This concentration was established at 10 μmol L^{-1} for the 3-carbon molecule and 5 μmol L^{-1} for the 11-carbon molecule used here. Furthermore, the good quality of the formation of the thiols monolayers was confirmed by using potassium ferricyanide as an electrochemical probe and reductive desorption voltammograms. To conclude, the substrate guaiacol was employed successfully to validate the designed biosensors.

KEYWORDS: biosensors; monolayers; peroxidase; deposition; optimization.

1. INTRODUCTION

Horseradish peroxidase (HRP) is a redox enzyme with iron in its prosthetic group and with an isoelectric point that ranges between 8.7 and 9.0 (Welinder, 1979).

Guaiacol is one of the compounds that HRP is capable of oxidizing. This compound is converted into tetraguaiacol in the presence of hydrogen peroxide and its oxidation rate can be followed thanks to the absorbance of this oxidized form at a wavelength of 470 nm (Fricks *et al.*, 2009).

This measurement of the absorbance or the transmittance of a compound in solution contained in a transparent cuvette according to the Beer's law (Skoog *et al.*, 2002) is plausible thanks to UV-visible molecular absorption spectrocopy. UV-visible spectroscopy is a technique of worth: it may be both quantify and qualify a substance.

The other technique used here is the cyclic voltammetry. This is the most extended electrochemical method because of its powerful diagnosis of electrochemical processes and its facility to change the parameters from one measurement to the next one. This technique is highly recommended for fundamental studies of determining electron transfer rates because of its qualitative and semi-quantitative behavior (Skoog *et al.*, 2002). Cyclic voltammetry consists of modifying the applied potential onto a system with electron transfer species in one direction first and in the opposite one later at a constant scan rate. As a result the electrochemical intensity of current of a system is measured (Bard e Faulkner, 2001).

Metallic electrodes (especially gold ones) covered with self-assembled monolayers (SAMs) of ω-mercaptoalcanoic acids (Whitesides *et al.*, 2005; Zoski, 2007) have been widely studied with cyclic voltammetry (Luque *et al.*, 2014; Luque *et al.*, 2012; Smith and White, 1993).

These SAMs are ideal surfaces to anchor enzymes according to their easy and reproducible preparation and to their facility to modify their surface (Darder *et al.*, 1999; Li and Dong, 1997; Hernández-Cancel *et al.*, 2015; Imabayashi *et al.*,

2001). HRP was immobilized onto SAMs in order to create an electrochemical biosensor.

Mendes *et al.* (2008) showed an exhaustive study of the utilization of different thiols to form this biosensor. Those ones with small hydrocarbon chains like 3-mercaptopropionic acid (MPA) presented more defects, whilst those ones with longer hydrocarbon chains like 11-mercaptoundecanoic acid (MUA) made more difficult the electron transfer.

However, none of those published studies using an electrochemical biosensor of HRP onto SAMs exposed an optimal enzyme deposition concentration to the best of our knowledge. This work refers especially to this matter.

2. MATERIALS AND METHODS

2.1. Reagents

Potassium chloride P. A. (≥99.5%) was acquired from Merck. Potassium ferricyanide P. A. (95-99%), sulphuric acid P. A. (95-99%), hydrogen peroxide P.A. (20-60%) and pure guaiacol (≥97%) were Vetec products. Sodium phosphate monobasic monohydrate P. A. (98.0-103.0%) and sodium hydroxide P. A. (95.5-100.5%) were from Nuclear brand. Absolute ethylic alcohol (≥99.3%) was supplied by Fmaia. 3-mercaptopropionic acid (>99%), 11-mercaptoundecanoic acid (>95%), 1-ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl)carbodiimide hydrochloride (commercial grade), N-hydroxysuccinimide (98%) and peroxidase from horseradish type VI RZ 253 units/mg solid were from Sigma-Aldrich. Buffers solutions of pH 4.00 and 7.00 and dimethyl sulfoxide P. A. were from Neon brand. Ultrapure water was provided by a Direct – Q device from Millipore.

2.2. Electrochemical measurements

A reference electrode of Ag/AgCl/KCl (saturated), a polycrystalline gold electrode of 0.02 cm^2 of area as the working electrode (WE), a VMP3 potentiostat, an EC-Lab software and a double jacketed glass cell of 80 mL were supplied by BioLogic Science Instruments and used in all the electrochemical experiments. The counter electrode of Pt was homemade. An ultra-thermostat bath model 521 / 2 D from Nova Ética was utilized to set the temperature at 25 °C. Comprised nitrogen of high purity (>99,998%) from Praxair brand was bubbled for at least 30 min before measuring except for the cleaning treatment where bubbling for 10 min was enough. An inert atmosphere was maintained during measurements. Phosphate buffer in aqueous solutions at pH 7 was chosen as support electrolyte.

One-scan cyclic voltammograms with the $K_3Fe(CN)_6$ probe and plotting density of current j versus potential E were registered in a phosphate buffer solution 100 mmol L^{-1} at pH 7 containing $K_3Fe(CN)_6$ 1 mmol L^{-1} (Bard and Faulkner, 2001). j was simply found out through Equation 1:

$$j = \frac{i}{A_g} \qquad (01)$$

i is the current intensity in A and A_g is the geometric area of the WE in cm^2.

Reductive desorption experiments were carried out at 1 V s^{-1} in 60 mL of an aqueous NaOH 500 mmol L^{-1} solution. A one-scan cyclic voltammogram was applied between 0.25 V and -1.45 V starting at 0.25 V.

Cell original volume was 60 mL for those experiences quantifying guaiacol in the medium. H_2O_2 65 μmol L^{-1} and phosphate buffer 20 mmol L^{-1} solutions at pH 7 were worked out. Accretions of variable volumes of guaiacol 100 mmol L^{-1} were carried out. N_2 was bubbled for 1 min after every increase and an additional minute was waited before doing every measurement later. One-and-a-half-scan cyclic voltammograms to elaborate the MPA line were recorded between 0.10 V and -0.35 V. Those ones used to create the MUA line were made from 0.30 V to -0.55 V. The potential window was smaller for the MPA system. It was due to the fact that this system cannot resist more extreme potentials. All the voltammograms began at the more positive potentials. A scan rate of 100 mV s^{-1} was always applied. Current intensity measurements were done at the second forward scan after smoothing the voltammograms.

2.3. Spectrophotometric measurements

All the spectrophotometric measurements were worked up in a Biochrom Libra S22 UV-visible spectrophotometer and with the help of

a Biochrom Data Capture from Biochrom Ltd. Quartz cuvettes of 10 mm of path length and 3.5 mL of volume from Kasvi made possible reading the absorbance at a wavelength of 470 nm. A room temperature of ~ 25 °C was selected.

Fricks *et al*. (2009) method leaded to the calculation of the enzyme immobilization efficiency (*IE*). Samples with 2.76 mL of phosphate buffer solutions 100 mmol L^{-1} at pH 6, 0.10 mL of guaiacol aqueous solution 100 mmol L^{-1}, 0.04 mL of HRP at a variable concentration and 0.10 mL of H_2O_2 2 mmol L^{-1} were applied to a dilution of the HRP original solution and to the excess of HRP after the immobilization. The reference had no enzyme.

Kinetics of conversion of guaiacol in tetraguaiacol catalyzed by HRP in the presence of H_2O_2 were studied for 3 minutes taking into account the molar extinction coefficient of the product $\varepsilon_{\lambda=470\ \mathrm{nm}}$ = 26.6 mmol L^{-1} cm^{-1} (Hirata *et al.*, 1998) and the Beer's law (Equation 2):

$$A = \varepsilon_{\lambda=470\ \mathrm{nm}} b c_{\mathrm{tetraguaiacol}} \qquad (02)$$

in which A is the absorbance (dimensionless), b is the path length of the cuvette (1 cm), $c_{\mathrm{tetraguaiacol}}$ is the concentration of the originated product and $\varepsilon_{\lambda=470\ \mathrm{nm}}$ was introduced formerly.

The quantity of HRP that produces 1 µmol of tetraguaiacol per minute at 25 °C and at pH 6 is defined as enzymatic activity unit (*U*). *IE* (%) was calculated using Equation 3, according to Minovska *et al.* (2005):

$$IE(\%) = \frac{U_0 - U_f}{U_0} \cdot 100 \qquad (03)$$

where U_0 are the enzymatic activity units of the offered HRP for the immobilization and U_f are the enzymatic activity units for the enzyme in excess after the immobilization.

2.4. Biosensor preparation

First of all, the WE was polished with 0.3 and 0.05 µm alumina suspensions of Teclago brand successively. After that, it was sonicated twice for around five minutes each time in a Kondortech digital ultrasonic washing machine. A treatment with a Piranha solution (H_2SO_4 7: 3 H_2O_2) was applied next. At the end, an electrochemical treatment from -0.35 V to 1.50 V at a scan rate of 100 mV s^{-1} in a H_2SO_4 50 mmol L^{-1} solution was done.

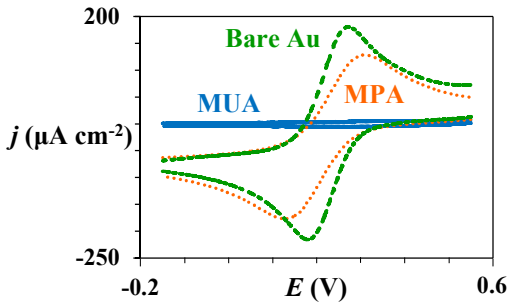
MPA or MUA from 1 mmol L^{-1} solutions were deposited onto the electrode during 1 hour after cleaning the electrode with some water. A deposition of a mixture of 1-ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl)carbodiimide hydrochloride 100 mmol L^{-1} and N-hydroxysuccinimide 100 mmol L^{-1} in dimethyl sulfoxide (DMSO) solutions was executed for 3 hours (Aslam and Dent, 1998) to activate the carboxylic acid groups. Solutions of HRP 50 µmol L^{-1} were prepared in phosphate buffer 4.4 mmol L^{-1}. A 2 µL drop of the enzyme was placed onto the surface after rinsing three times with DMSO and twice with phosphate buffer solution.

3. RESULTS AND DISCUSSIONS

3.1. SAMs characterization

3.1.1. $K_3Fe(CN)_6$ probe test: $K_3Fe(CN)_6$ is commonly employed as an electrochemical probe because of its facility for transferring electrons at an electrochemical surface. This transfer should be avoided if this compound cannot reach the WE surface. Theoretically, it is expected that the deposition of a monolayer onto the electrode impedes the arrival of $K_3Fe(CN)_6$ at the WE surface and the electron transfer consequently. The separation of peak potentials, E_{pa} - E_{pc}, where E_{pa} is the anodic peak potential and E_{pc} is the cathodic peak potential, increments from 68 mV for the bare Au to 110 mV for the Au/MPA modified electrode at 10 mV s^{-1} when using an electrochemical probe as $K_3Fe(CN)_6$ (data not plotted). This separation was so strong for the Au/MUA modified electrodes that it was not possible to determine the peak potentials in that case. Nicholson (1965) model enabled the calculation of an electronic transfer rate constant k_s of $9 \cdot 10^{-3}$ cm s^{-1} for the bare gold electrode and of 10^{-3} cm s^{-1} for a Au/MPA SAM. Chances are that the transfer of electrons diminishes when MPA is put onto the gold surface and gets blocked when

MUA is linked to the gold electrode. This way, peaks separation increased when fixing MPA onto the gold surface. An electrochemical test of the MPA (···: orange dotted line) and MUA (—: cyan solid line) SAMs with $K_3Fe(CN)_6$ at 100 mV s^{-1} is displayed in Figure 1 showing a similar behavior to the one already commented. The typical voltammogram for the bare Au WE is also graphed (---: green dashed line).



3.1.2. SAMs reductive desorption: Figure 2 exhibits typical reductive desorption voltammograms (j Vs. E) for MPA (···: orange dotted line) and MUA (---: cyan dashed line) from -0.15 V to -1.35 V. This kind of voltammograms indicates if the monolayers desired were deposited onto the gold electrodes or not. They also allow giving numbers about the quantity of the thiolic molecules that are deposited. This information can be used to estimate the quality of the immobilization because it leads to know whether the monolayers are well-formed or not. The quantity of thiol adsorbed onto the gold electrode can be estimated from the peak charge. Surface coverage of electroactive centers (Γ) for MPA was $5 \cdot 10^2$ pmol cm^{-2}, whilst for MUA resulted in $9 \cdot 10^2$ pmol cm^{-2}. These values inform that the monolayers are approximately complete taking into account a surface excess charge of 80 μC cm^{-2} (Ramírez *et al.*, 2007), which could be replaced for $8 \cdot 10^2$ pmol cm^{-2}. It is plausible to reckon a microscopic area of 0.022 cm^2 for MUA through the Equation 4 (Bard and Faulkner, 2001):

$$A_m = \frac{Q}{nF\Gamma} \qquad (04)$$

where A_m is the desired microscopic area, Q is the charge of the electroactive centers measured experimentally, n is the number of mols of electrons taking part in the electronic transfer process, F is Faraday's constant and Γ is obtained from the literature (Ramírez *et al.*, 2007). When this area is compared with the geometric area of the electrode, 0.020 cm^2, via Equation 5, a roughness factor (Bard and Faulkner, 2001) of 1.08 is achieved. This number is connected to a small number of defeats when considering the electrode surface. Since there is not a big difference between both areas, all the plots and tables in this work are focused exclusively in the geometric one.

$$\rho = \frac{A_m}{A_g} \qquad (05)$$

Symbol ρ in Equation 5 is called as the roughness factor. A_m and A_g were explained before. Moreover, peak potentials of -1.127 V for MPA and -1.045 V for MUA were needed to break the linkage between the SAMs molecules and the gold surface. Since more energy is necessary to remove MUA SAMs from the metal surface, these values may be pointing at a stronger linkage of the monolayers constituted by the longer hydrocarbon chain, so that they provide more compact SAMs.

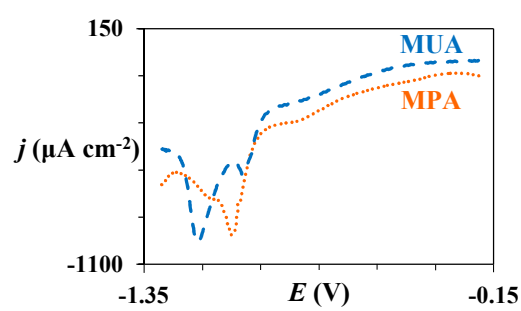


Figure 2. Reductive desorption voltammograms.

3.2. Optimization of the immobilized enzyme quantity

Figure 3 exposes *IE* versus the concentration of HRP (C_{HRP}) used in every deposition for a monolayer prepared with MPA (○,···: orange circles and red dotted line) and with MUA (□,---: cyan squares and blue marine dashed line). A

plateau of maximum *IE* (IE_{max}) of around 41 % was reached in the MPA case. Table 1 teaches how the optimum C_{HRP} was elected:

Table 1. Calculation of the optimum C_{HRP} for the Au/MPA/HRP system from information comprehended in Figure 3.

C_{HRP} (mol L^{-1})	*IE* (%)	*IE* / IE_{max}
5×10^{-6}	26	0.63
10×10^{-6}	32	0.78
15×10^{-6}	36	0.88
20×10^{-6}	37	0.90
30×10^{-6}	39	0.95

IE / IE_{max} ratio lends a hand to know how complete the theoretical maximum of 41 % was. The idea is to use the shortest quantity of C_{HRP} with the most advantageous *IE* / IE_{max} ratio, so a compromise between C_{HRP} and *IE* / IE_{max} must be arranged. Perhaps a C_{HRP} of 10 µmol L^{-1} which almost validates the theoretical IE_{max} (~0.8 times IE_{max}) might be an intelligent decision.

However, an absolute true maximum was perceived for the Au/MUA/HRP system. The maximum *IE* (~51 %) was achieved at a C_{HRP} of 5 µmol L^{-1}.

On one hand, it seems rational that an increase in the HRP concentration would lead to a bigger *IE*: the more enzyme molecules are in contact with the electrode surface, the more would end linked to this. It appears to one that is deducible getting a maximum value in the *IE* since there is a point that no more enzyme molecules can stay at the electrode surface. MPA system behavior may be understood from this perspective.

On the other hand, perchance interactions in solution between protein molecules are not as easily fractured when the hydrocarbon chain increases. A large number of HRP molecules will connect with each other more than a few molecules would do. The MUA SAM is tighter and more uniform than the MPA SAM and it does not have such a simple access to those HRP molecules in solution. Some would say that the MUA SAM has difficulties in collapsing those junctions beforehand constructed by the HRP molecules.

Just to know if it is a logical value for the *IE*, a comparison with those data of Minovska *et al.* (2005) has to be done. Their minimal *IE* is 53 %, although it must be known that their study was focused in lipases instead of HRP and that their supports were different from the ones which are presented here. Additionally, HRP was attached covalently onto modified chitosan beads reaching a minimum *IE* of 70.4 % (Monier *et al.*, 2010), but those compounds had many active sites to link the protein while the molecules of the biosensor explained here only have one active site each and many steric impediments because the separation between neighbor hydrocarbon chains for MPA (Dubois and Stelacci, 2008) and MUA (Azzaroni *et al.*, 2001; Mendoza *et al.*, 2007) SAMs is about 0.5 nm and the diameter of a HRP molecule is 2.5-3.0 nm (Herren *et al.*, 1997).

To sum up, there are no evident proofs to classify the uttermost *IE* related in this text (51 %) as an undesirable one. Consequently, it seems reasonable to fix these concentrations of 5 µmol L^{-1} for MUA and 10 µmol L^{-1} for MPA as the optimum for the HRP deposition.

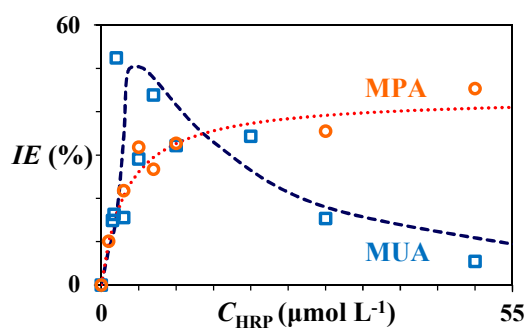


Figure 3. HRP deposition concentration optimization.

3.3. Biosensor electrochemical response

The successive addition of guaiacol in a solution where HRP is immobilized onto the working electrode carries out a variation of the voltammetric signals. The coming scheme points out this fact (Ferri *et al.*, 1998):

$$\mathrm{HRP[Fe(III)]} + \mathrm{H_2O_2} \Rightarrow \mathrm{CI} + \mathrm{H_2O} \quad \text{(a)}$$

$$\mathrm{CI} + \mathrm{guaiacol} \Rightarrow \mathrm{CII} \quad \text{(b)}$$

$$\mathrm{CII} + \mathrm{guaiacol} \Rightarrow \mathrm{HRP[Fe(III)]} \quad \text{(c)}$$

HRP [Fe(III)] expresses the ground state of the enzyme. Compound I (CI) and II (CII) are two intermediates of the enzyme. CI is connected to an oxidation state (V), meanwhile CII is associated to an oxidation state (IV). Amperometric techniques detect the reduction from CI to HRP [Fe(III)] passing by CII if the potential is settled among 0.05 V and -0.30 V for Au/MPA/HRP and among 0.20 V and -0.45 V for Au/MUA/HRP. This is the reason why an intermediate potential of 0.00 V was chosen for those experiments illustrated in Figure 4.

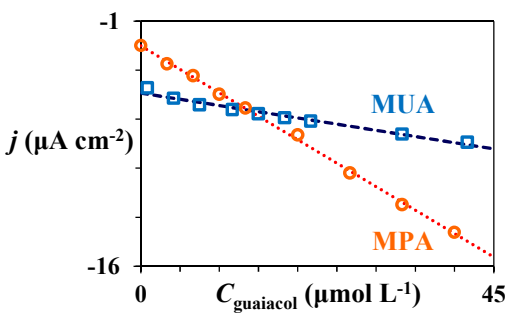


Figure 4. Guaiacol detection by the biosensor.

Table 2 manifests several parameters to characterize a biosensor (Campuzano *et al.*, 2003):

Table 2. Analytical parameters of the calibration graphs for Au/SAM/HRP – guaiacol systems.

Parameter	MPA system	MUA system
Linear range (mol L^{-1})	$(8\text{-}400)\times10^{-7}$	$(25\text{-}416)\times10^{-7}$
Slope (A mol^{-1} L^{-1} m^{-2})	-2874	-760
r	0.9993	0.9853

Figure 4 expounds the evolution of the density of current for Au/MPA/HRP (○,···: orange circles and red dotted line) and Au/MUA/HRP (□,---: cyan squares and blue marine dashed line) SAMs while the guaiacol concentration ($C_{guaiacol}$) was enhanced in the electrochemical cell. C_{HRP} equal to 10 μmol L^{-1} was chosen for the experiments since this amount will procure an *IE* of (35±5) % for both two types of thiols SAMs.

MPA system seems to be victorious when compared to the MUA one in matters of minimum quantity of identified substrate (8 μmol L^{-1} Vs. 25 μmol L^{-1}). It is not only in this topic, but in the slope as well. The bigger absolute value presented by the MPA system indicates that the precision during measurements that this system may reach is considerable better than that reached for the MUA system. It is certain that absolute value of the slope for the MPA systems is nearly four times higher than that one discerned for the MUA system. One can notice that the MPA system has a stronger linear dependence than the MUA one when looking at the linear correlation coefficients (*r*). All these issues might be answered if one also thinks about Figures 1 and 2. A more condensed SAM with less gaps in its structure and keeping the HRP more distant from the metallic electrode will guide to a worse electron transfer, hence the usefulness of the MUA system as a biosensor could not be extremely recommended. Nevertheless, more studies have to be done concerning to other physical properties to pursue an improved understanding of this biosensor.

4. CONCLUSION

Optimum concentrations for the HRP covalent immobilization onto SAMs modified electrodes to be used for amperometric detection have been described for the first time to the best of our knowledge. A concentration of more or less 5 μmol L^{-1} for the Au/MUA/HRP system and 10 μmol L^{-1} for the Au/MPA/HRP system ensures almost all the recovery of the SAMs. The consistency of the SAMs was checked in order to certificate good biosensors. Likewise, the HRP covalent immobilization was warranted thanks to the employment of the UV-visible absorbance technique. Besides, the built up biosensors were tried out with guaiacol. They operated linearly in the micromolar scale and showed that for this kind of biosensors the shorter the hydrocarbon chain of the SAM is, the more satisfactory the response is.

5. REFERENCES

ASLAM, M.; DENT, A. *Bioconjugation. Protein Coupling for the Biomedical Sciences.* London: Macmillan Reference Limited, 1998.

AZZARONI, O.; VELA, M. E.; MARTIN, H.; CREUS, A. H.; ANDREASEN, G.; SALVAREZZA, R. C. *Langmuir*, v. 17, p. 6647-6654, 2001.

BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. *Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications.* New York: John Wiley & Sons, 2001.

CAMPUZANO, S.; SERRA, B.; PEDRERO, M.; DE VILLENA, F. J. M.; PINGARRÓN, J. M. *Anal. Chim. Acta*, v. 494, p. 187-197, 2003.

DARDER, M.; TAKADA, K.; PARIENTE, F.; LORENZO, E.; ABRUÑA, H. D. *Anal. Chem.*, v. 71, p. 5530-5537, 1999.

DUBOIS, C.; STELACCI, F. *J. Phys. Chem. C*, v. 112, p. 7431-7435, 2008.

FERRI, T.; POSCIA, A.; SANTUCCI, R. *Bioelectrochem. Bioenerg.*, v. 45, p. 221-226, 1998.

FRICKS, A. T.; OESTREICHER, E. G.; FILHO, L. C.; FEIHRMANN, A. C.; CORDEIRO, Y.; DARIVA, C.; ANTUNES, O. A. C. *J. Supercrit. Fluids, v. 50, p. 162-168,* 2009.

HERNÁNDEZ-CANCEL, G.; SUAZO-DÁVILA, D.; MEDINA-GUZMÁN, J.; ROSADO-GONZÁLEZ, M.; DÍAZ-VÁZQUEZ, L. M.; GRIEBENOW, K. *Anal. Chim. Acta*, v. 854, p. 129-139, 2015.

HERREN, J. I.; KUNZELMAN, K. S.; VOCELKA, C.; COCHRAN, R. P.; SPIESS, B. D. Stroke, v. 28, p. 2025-2030, 1997.

HIRATA, T.; IZUMI, S.; OGURA, M.; YAWATA, T. *Tetrahedron*, v. 54, p. 15993-16003, 1998.

IMABAYASHI, S.; KONG, Y.-T.; WATANABE, M. *Electroanalysis*, v. 13, p. 408-412, 2001.

LI, J.; DONG, S. *J. Electroanal. Chem.*, v. 431, p. 19-22, 1997.

LUQUE, A. M.; CUESTA, A.: CALVENTE, J. J.: ANDREU, R. *Electrochem. Commun.*, v. 45, p. 13-16, 2014.

LUQUE, A. M.; MULDER, W. H.; CALVENTE, J. J.; CUESTA, A.; ANDREU, R. *Anal. Chem.*, v. 84, p. 5778-5786, 2012.

MENDES, R. K.; CARVALHAL, R. F.; KUBOTA, L. T. *J. Electroanal. Chem.,* v. 612, p. 164-172, 2008.

MENDOZA, S. M.; ARFAOUI, I.; ZANARINI, S.; PAOLUCCI, F.; RUDOLF, P. *Langmuir*, v. 23, p. 582-588, 2007.

MINOVSKA, V.; WINKELHAUSEN, E.; KUZMANOVA, S. *J. Serb. Chem. Soc.*, v. 70, p. 609-624, 2005.

MONIER, M.; AYAD, D. M.; WEI, Y.; SARHAN, A. A. *Int. J. Biol. Macromol.*, v. 46, p. 324-330, 2010.

NICHOLSON, R. S. *Anal. Chem.*, v. 37, p. 1351-1355, 1965.

RAMÍREZ, P.; ANDREU, R.; CUESTA, Á.; CALZADO, C. J.; CALVENTE, J. J. *Anal. Chem.*, v. 79, p. 6473-6479, 2007.

SKOOG, D. A; HOLLER, F. J; NIEMAN, T. A. *Principles of Instrumental Analysis.* Philadelphia: Saunders College, 1998.

SMITH, C. P.; WHITE, H. S. *Langmuir,* v. 9, p. 1-3, 1993.

WELINDER, K. G. *Eur. J. Biochem.*, v. 96, p. 483-502, 1979.

WHITESIDES, G. M.; KRIEBEL, J. K.; LOVE, J. C. *Sci. Progress,* v. 88, p. 17-48, 2005.

ZOSKI, C. G. *Handbook of Electrochemistry*. Amsterdam: Elsevier B.V., 2007.

6. ACKNOWLEDGEMENTS

CNPq of Brazil under grant 300130/2015.

BIOSSORÇÃO DE ÍONS NÍQUEL UTILIZANDO COMO BIOSSORVENTE ESFERAS DE ALGINATO DE CÁLCIO EXTRAÍDO DA ALGA MARINHA *SARGASSUM SP.*

C. E. R. Barquilha[1]; E. S. Cossich[1]; C.R.G. Tavares[1]

1- Departamento de Engenharia Química – Universidade Estadual de Maringá
Av. Colombo, 5790 – CEP: 87020-900 – Maringá - PR – Brasil.
Telefone: (44) 9119-4543 – Email: eng.amb_barq@hotmail.com

RESUMO: Metais pesados são de grande importância econômica e utilizados por diversos setores, contudo o descarte irregular de metais representa um grande risco devido a persistência e toxidade. Existem diversos métodos de tratamento, sendo a precipitação química o mais utilizado, no entanto apresenta baixa eficiência em soluções bem diluída e a geração de lodos complexos como desvantagens. Outros métodos utilizados apresentam elevado custo operacional, como o uso de membranas, tornando necessário a busca por métodos alternativos com menor custo e maiores eficiências. Neste sentido, o objetivo de trabalho foi verificar a viabilidade do alginato extraído da alga marinha *Sargassum sp*. como biossorvente no processo de biossorção de níquel. O alginato, polímero natural presente em todas as algas marrons, foi extraído da *Sargassum sp*. utilizando carbonato de sódio e avaliados em experimentos em batelada, cinética e isoterma. Os resultados obtidos foram promissores e a capacidade máxima de biossorção, segundo isoterma de Langmuir, foi de 98 mg/g.

PALAVRAS-CHAVE: metais pesados; tratamento; alginato; biossorção.

ABSTRACT: Heavy metals are of great economic importance and used by various industries, though the irregular release of wastewater containing metals present a great risk because of their persistence and toxicity. There are treatment methods, being the chemical precipitation widely used, however present low efficiency in dilute solutions and complex sludge generation as drawback. Others methods used presents high operating costs, as the use of membrane, making required the search to alternative methods with low cost and most efficiency. In this sense, the aim of study is verify the feasibility of the extracted alginate from seaweed Sargassum sp. In the nickel biosorption process. Alginate, natural polymer present in all brown algae, was extracted of the *Sargassum sp*. using carbonate sodium and evaluated at batch experiments, kinetics and isotherms. Results were promising and the maximum uptake capacity, according Langmuir isotherm, was 98 mg/g.

KEYWORDS: heavy metals; treatment; alginate; biosorption.

1. INTRODUÇÃO.

A contaminação dos recursos hídricos por metais pesados tem sido um problema ambiental sério e de longo prazo. Os metais pesados podem ser encontrados em efluentes industriais, incluindo efluentes de galvanoplastia, atividades de mineração, produção e utilização de fertilizantes, indústrias petroquímicas, entre outros. Os metais pesados não são biodegradáveis e podem ser acumulativos na cadeia alimentar (Wang e Chen, 2009; Wang *et. al*., 2016).

Os métodos comumente utilizados para a remoção de metais em efluentes incluem

precipitação química, troca iônica, filtração por membrana e adsorção. Precipitação química é o método de tratamento mais utilizado e confiável, porém este processo gera um grande volume de lodo complexo e apresenta baixa eficiência para efluentes com baixas concentrações. Os demais métodos, especialmente a filtração por membrana, apresentam custos elevados, persuadindo uma procura por métodos alternativos (Blázquez *et al*., 2009; Wang *et. al*., 2016).

A biossorção é um processo de sorção, na qual biomassas e/ou derivados são utilizados como sorvente. O fenômeno da biossorção foi observado no início de 1970 quando elementos radioativos (incluindo metais pesados) presentes em efluentes lançados por estações de energia nuclear foram encontrados estar concentrados em diversas algas. Posteriormente, estudos demonstraram que a biossorção é uma tecnologia promissora para a remoção de metais possuindo vantagens como: baixo custo operacional, elevada eficiência em soluções bem diluídas, possibilidade de regeneração e recuperação do metal e não é necessário nutriente (no caso de biomassa inativa) (Sheng *et al*., 2007; He e Chen, 2014).

Segundo Naja e Volesky (2011), os mecanismos envolvidos na biossorção são: fisissorção, quimissorção (incluindo complexação e quelação), troca iônica e microprecipitação. Desta forma, a biossorção é dependente do tipo de biomassa (tipo de sítios ativos), do tipo do metal, bem como de sua forma iônica (dependente do pH) (Gadd, 2009).

Especialmente para as algas marinhas marrons, a biossorção é atribuída à presença de polímeros, alginato e fucoidana, existentes na parede celular, que contêm grupos funcionais ativos na troca iônica (Kratochvil e Volesky, 1998; Davis *et al*., 2003a).

Alginato é um nome dado para uma família de polissacarídeos lineares contendo 1-4 ligações de ácido β-D-manurônico (M) e ácido α-L-gulurônico (G), arranjados de forma não regular. Está normalmente presente na forma de sais de cálcio, magnésio, sódio e potássio, devido as interações entre o alginato e os elementos alcalinos em ambiente marinho. Outra importante propriedade do alginato é sua capacidade de reagir com cátions polivalentes, especialmente íons cálcio, produzindo géis fortes ou polímeros insolúveis, características essa que faz do alginato de cálcio uma importante matriz polimérica utilizada em processos de imobilização (Haug *et al*, 1966; Antunes *et al*., 2003; Kleinübing, 2009).

Neste contexto, este trabalho teve como objetivo extrair o alginato da alga marinha *Sargassum sp*., encontrada em abundância em todo litoral brasileiro, e avaliar o seu desempenho na remoção de níquel.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Biomassa

A alga marinha *Sargassum sp.*, adquirida junto à cooperativa de catadores de algas arribadas de Pernambuco, foi lavada com água deionizada e seca a 60°C em estufa durante 48 horas. As algas secas foram trituradas em liquidificador e separadas em partículas de diâmetro médio de 2,2 mm por meio de peneiras da série de Tyler.

2.2. Extração do alginato

A extração do alginato foi realizada de acordo com Bertagnolli *et al*. (2014) com pequenas modificações. A alga seca foi mantida por uma noite em solução de formaldeído (0,4%), lavada com água destilada e adicionada em uma solução de HCl (0,1 mol L^{-1}) por 2 horas. Este tratamento em formaldeído e ácido clorídrico foi realizado para a remoção de compostos fenólicos e clareamento da biomassa.

Posteriormente, a biomassa foi enxaguada com água destilada e a extração propriamente dita foi realizada em solução de carbonato de sódio (2%) à 40-60 °C durante 3-5 horas. Após este período, o alginato presente em solução foi separado por meio da precipitação com etanol.

2.3. Produção do biossorvente

A produção das esferas de alginato de cálcio foi preparada por meio da polimerização iônica entre a solução de alginato extraído (4%) gotejada em solução de cloreto de cálcio (4%), $CaCl_2$. O gotejamento da solução foi realizado com uma bomba peristáltica com velocidade, altura do gotejamento e mangueiras ajustadas para se obter a vazão apropriada para o gotejamento, conforme esquematizado na Figura 1.

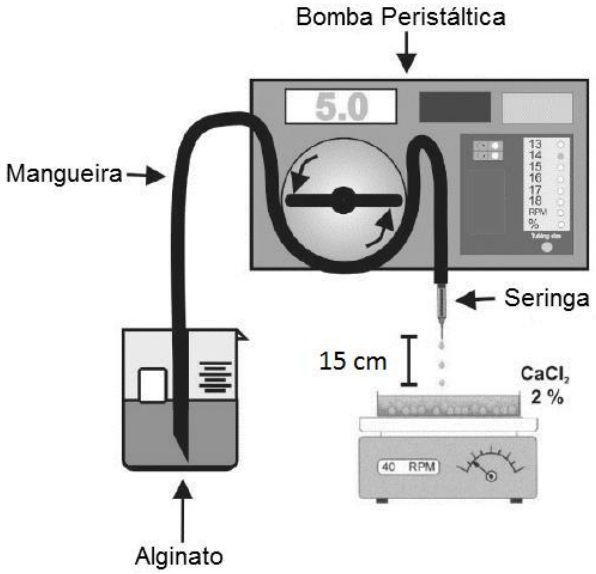


Figura 1. Desenho esquemático para formação das esferas de alginato de cálcio (fonte: Bashan *et al.*, 2010 adaptado pelo autor).

2.4. Solução sintética de níquel

Soluções sintéticas de níquel foram preparadas a partir da dissolução de Sulfato de Níquel hexahidratado ($NiSO_4.6H_2O$, Synth) em água destilada.

2.5. Cinética de biossorção

A relação entre a taxa de sorção e o tempo foi analisada em sistema de batelada. Frascos de 2 litros (erlenmeyers), com 1 g de alginato de cálcio extraído (massa seca) e 1 litro de solução metálica contendo cerca de 100 mg de níquel e pH 4,5, foram mantidos sob agitação constante de 110-120 rpm e temperatura de 30 °C. O tempo de contato entre a solução e o biossorvente foi de 24 horas. O experimento foi realizado em duplicata.

Amostras foram retiradas em intervalos de tempo pré-determinado e posteriormente analisadas por espectroscopia de absorção atômica (VARIAN 50B). Os resultados obtidos foram ajustados aos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem.

A quantidade de níquel adsorvida em cada tempo predefinido (q_t) foi calculada a partir de um balanço de massa entre a concentração inicial ($\boldsymbol{C_i}$) e a concentração ao longo do tempo ($\boldsymbol{C_t}$), conforme Equação 1:

$$q_t = \frac{(C_i - C_t)V}{m_s} \qquad (1)$$

no qual $\boldsymbol{V}$ é o volume da solução contendo níquel e $\boldsymbol{m_s}$ é a massa seca de adsorvente.

2.6. Isoterma de biossorção

A obtenção dos dados de equilíbrio da biossorção de íons Ni^{2+} foi realizada pelo método estático, no qual uma série de soluções (75 mL) com diferentes concentrações dos íons metálicos (25-500 mg L^{-1}) foram colocadas em contato com 0,1 g de biossorvente, a uma temperatura de 30 °C, sob agitação de 150 rpm e pH = 4,5, ajustado conforme necessário com ácido sulfúrico diluído. As concentrações, inicial e de equilíbrio, foram determinadas por espectroscopia de absorção atômica e ajustadas para os modelos de Isoterma de Langmuir e Freundlich.

A quantidade de metal biossorvida no equilíbrio ($\boldsymbol{q_e}$) foi calculada a partir da concentração inicial ($\boldsymbol{C_i}$) e da concentração no equilíbrio ($\boldsymbol{C_e}$), utilizando-se a Equação:

$$q_e = \frac{(C_i - C_e)V}{m_s} \qquad (2)$$

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Extração do alginato

A Tabela 1 apresenta o resultado das 4 extrações realizadas, variando-se a temperatura e o tempo de extração. Observa-se que dentro das temperaturas e tempo de extração avaliados não houve diferença significativas.

Assim, a condição de extração utilizada para a obtenção do alginato necessário para os demais experimentos foi a 40 °C por 5 horas.

A Tabela 2 apresenta resultados de extrações de alginato de algas marrons obtidos por outros autores. Verifica-se que os rendimentos obtidos estão em concordância com os obtidos por outros autores, principalmente se considerarmos que o teor de alginato encontrado neste tipo de biomassa, algas marrons, pode variar com as espécies, profundidade e variações sazonais em que as algas são cultivadas (Davis *et al.*, 2003).

Tabela 1. Rendimento das extrações

Extração	Tempo (h)	Temperatura (°C)	Rendimento (%)
1ª	5	60	46
2ª	3	60	45
3ª	5	40	43
4ª	3	40	39

Tabela 2. Rendimento da extração de alginato obtida por outros autores

Espécie	Temp. (°C)	Rendimento (%)	Referência
S. vulgare	60 - 80	17	Torres *et al*. (2007)
S. filipendula	60 - 80	15 – 17	Bertagnolli *et al*. (2014)
Moroccan Laminaria	40	44 – 52	Fertah *et al*. (2014)
S. fluitans	80	45	Davis *et al*. (2003b)
S. oligocystum	80	37	Davis *et al*. (2003b)

3.2. Produção do biossorvente

A concentração de alginato em solução e a altura do gotejamento foram ajustadas ao longo dos experimentos de modo a se obter partículas esféricas. As partículas esféricas foram obtidas com uma concentração de alginato de 4% e altura de gotejamento de 15 cm.

As esferas de alginato de cálcio produzidas apresentaram coloração marrom e forma arredondada, conforme apresentado na Figura 2.

Figura 2. Esferas de alginato de cálcio extraído da *Sargassum sp*.

3.3. Cinética de biossorção

Os resultados cinéticos foram ajustados aos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem estão apresentados na Figura 3. Pode-se observar que, o tempo necessário para que o equilíbrio fosse atingido foi de 360 minutos. Foi possível observar ainda que a cinética de biossorção é rápida no início, uma vez que 84% da capacidade de biossorção foi alcançada nos primeiros 120 minutos.

A Tabela 3 apresenta os parâmetros cinéticos bem como os coeficientes de correlação dos modelos ajustados aos resultados experimentais. E

Tabela 3. Parâmetros dos modelos cinéticos ajustados a biossorção do níquel

	PSEUDO-PRIMEIRA ORDEM			PSEUDO-SEGUNDA ORDEM		
	q_e $(mg\ g^{-1})$	k_1 (min^{-1})	R^2	q_e $mg\ g^{-1}$	k_2 $(g\ mg^{-1}\ min^{-1})$	R^2
Alginato de Cálcio	25,512	0,015	0,998	28,982	0,00064	0,985

segundo coeficiente de correção, o modelo que melhor se ajustou foi o de pseudo-primeira ordem.

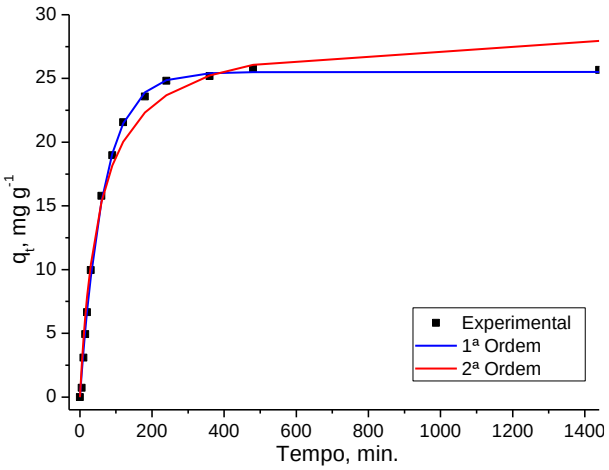


Figura 3. Cinética de biossorção dos íons níquel ajustados aos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem.

3.3. Isoterma de biossorção

Durante os experimentos os pH das soluções foram ajustados em pequenos intervalos, devido a variação do pH.

A Figura 4 apresenta os resultados dos ensaios de equilíbrio ajustados aos modelos de Langmuir e Freundlich, na qual é possível observar que a isoterma obtida foi do tipo favorável, uma vez que grandes quantidades de níquel foram biossorvidas a partir de soluções com baixas concentrações.

Os parâmetros dos modelos de Langmuir (b e $Q_{máx}$) e de Freundlich (K_F e n), bem como os coeficientes de correlação R^2, estão apresentados na Tabela 4.

Conforme apresentado na Tabela 4, segundo os coeficientes de correlação (R^2), ambos modelos se ajustaram bem. No entanto, conforme visto na Figura 4, o modelo de Freundlich se ajustou melhor nas menores concentrações de equilíbrio, enquanto o de Langmuir nas concentrações maiores, uma vez que o modelo de Freundlich, uma equação empírica, prevê a sorção em multicamadas e não prediz a saturação do biossorvente.

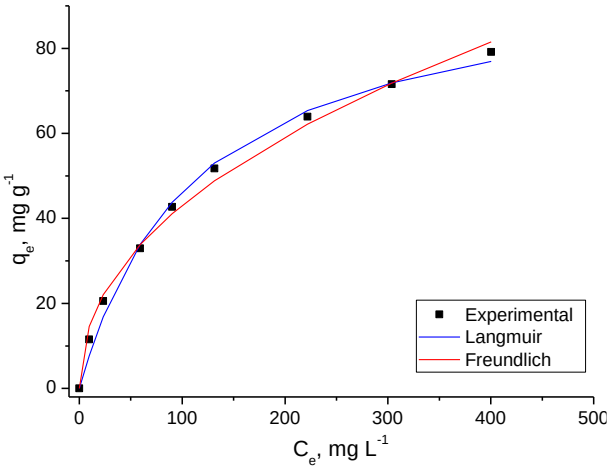


Figura 4. Isoterma de biossorção dos íons níquel ajustados aos modelos de Langmuir e Freundlich.

O valor da capacidade máxima de biossorção (Q_{max}), relacionado a número de sítios ativos, de 98,68 mg g^{-1} foi comparado aos resultados obtidos por outros autores que utilizaram alginato comercial ou extraído (Tabela 5). Verifica-se que apesar das "impurezas" presentes no alginato extraído, o biossorvente produzido apresentou elevada capacidade de sorção.

Tabela 4. Parâmetros dos modelos de isoterma ajustados a biossorção do níquel

	LANGMUIR			FREUNDLICH		
	Q_{max} $(mg\ g^{-1})$	b $(L\ mg^{-1})$	R^2	K_F $(L\ mg^{-1})^{1/n}\ (mg\ g^{1})$	n	R^2
Alginato de Cálcio	98,683	0,0088	0,993	5,1694	2,1723	0,994

Tabela 5. Comparação dos resultados obtidos com outros autores.

Metal	Biomassa	$q_{máx}$ $(mg\ g^{-1})$	Autor
Níquel	Alginato Extraído	98,68	Este Trabalho
	Alginato Extraído	49,31	Yoshimichi *et al*. (2010)
	Alginato Comercial	71,67	Barquilha e Cossich (2014)
	Alginato Comercial[1]	71,01	Kleinubing (2009)
	Alginato Comercial[2]	41,67	Kleinubing (2009)

4. CONCLUSÃO

A partir dos resultados apresentados pode-se concluir que a utilização de alginato extraído da alga marinha *Sargassum sp*. pode ser utilizado efetivamente no processo de biossorção de íons metálicos.

O ensaio cinético revelou que, a biossorção foi relativamente rápida e o modelo que melhor se ajustou foi o de pseudo-primeira ordem. Os dados de equilíbrio demonstraram que a sorção é do tipo favorável e, ajustando-se o modelo de Langmuir, o biossorvente apresentou uma capacidade máxima de biossorção de 98,68 mg g^{-1}.

5. REFERÊNCIAS

ANTUNES, W. M., LUNA, A. S., HENRIQUES, C. A., COSTA, A. C. A. *Eletronic Journal of Biotech.*, v. 6, p. 174-184. 2003.

BARQUILHA, C. E. R.; COSSICH, E. S. In: *Anais do XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química* – COBEQ, p. 8797-8803, 2014

BERTAGNOLLI, C.; ESPINDOLA, A. P. D. M.; KLEINÜBING, S. J.; TASIC, L.; DA SILVA, M. G. C. *Carb. Polymers*, v. 111, p. 619-623, 2014.

BLÁZQUES, M. L.; MATA, Y. N.; BALLESTER, A.; GONZÁLEZ, F.; MUÑOZ, J. A. Journal of Hazard. Mat., v. 163, p. 555-562, 2009.

DAVIS, T. A; VOLESKY, B.; VIEIRA, R. H. S. F. *Water Research*, v. 37, p. 4311-4330, 2003.

DAVIS, T. A.; LLANES, F.; VOLESKY, B.; DIAZ-PULIDO, G.; MCCOOK, L.; MUCCI, A. *Applied Bioch. Biotech*, v. 110, p. 75-90, 2003b.

DE-BASHAN, L. E.; BASHAN. Y. Biores. Tech., v. 101, p. 1611-1627, 2010.

FERTAH, M.; BELFKIRA, A.; DAHMANE, E. M.; TAOURIRTE, M.; BROUILLETTE, F. *Arab. Journal of Chem.* 2014.

HAUG, A., SMIDSROD, O. *Acta Chem. Scandinavica* v. 19, p. 341–351. 1965.

HE, J.; CHEN, J. P. *Biores. Tech.*, v. 160, p. 67-78, 2014.

KLEINÜBING, S. J. Tese (Doutorado), Universidade Estadual de Campinas, Campinas-SP. 2009.

KRATOCHVIL, D., VOLESKY, B. *Trends Biotechnol*, v. 16, p. 291-300. 1998.

NAGA, G.; VOLESKY, B. Microb. Biosorp. of Metals, Springer, p. 19-58, 2011

TORRES, M. R.; SOUZA, A. P. A.; FILHO, E. A. T. S.; MELO, D. F.; FEITOSA, J. P. A.; DE PAULA, R. C. M.; LIMA, M. G. S. *Carb. Res*, v. 342, P. 2067-2074, 2007.

WANG, J.; CHEN, C. Biotech. Adv. Els., v. 27, p. 195–226, 2009.

WANG, F.; LU, X.; LI, X. Journal of Hazard. Mat. http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.01.021. 2016.

.

ADSORÇÃO DE ÍONS COBRE EM ALGINATO NA PRESENÇA DE HISTIDINA

C.R.A.Mahl[1]; M.M.Beppu[1]

1-Departamento de Engenharia de Materiais e Bioprocessos - Faculdade de Engenharia Química – Universidade Estadual de Campinas
Av. Albert Einstein, 500 - CEP 13083-852 - Campinas - SP - Brasil
Telefone: (19) 3521-3900 / FAX: (19) 3521-3910
Email: cramahleq@gmail.com; beppu@feq.unicamp.br

RESUMO: Um dos principais marcadores da Doença de Alzheimer (DA) é a ligação anômala que ocorre entre o peptídeo β-amilóide (βA) e íons metálicos, tal como o de cobre, realizada por resíduos de histidina. Neste trabalho, verificou-se a remoção de cobre utilizando-se dois tipos de alginato na presença histidina. Isotermas de adsorção foram realizadas e constatou-se que os dois alginatos apresentaram capacidades de adsorção elevadas se comparadas com outros trabalhos realizados na literatura. O ALG-COL não mostrou nenhum declínio em sua capacidade de adsorção na presença de histidina se mostrando um interessante agente quelante a ser utilizado para dificultar a associação entre βA e o cobre. Estes resultados podem contribuir em avanços científicos a respeito dos mecanismos envolvidos na DA. Com a aplicação dos modelos isotérmicos, foi possível prever que a adsorção em todos os sistemas ocorre em monocamadas e o soluto é adsorvido em um número finito de sítios.

PALAVRAS-CHAVE: β-amiloide, histidina, cobre, adsorção, alginato, Doença de Alzheimer.

ABSTRACT: One of the main markers of Alzheimer's Disease (AD) is the anomalous binding that occurs between β-amyloid (Aβ) peptide and metal ions such as copper performed by histidine residues. In this work, copper adsorption was verified using two types of alginate in the presence of histidine. Adsorption isotherms were obtained showing high adsorption capacity in both kind of alginates in comparison with other studies presented in literature. The ALG-COL did not show any decrease in its adsorption capacity in the presence of histidine, which may indicate that it could be an interesting chelating agent to be used to jeopardize the association between βA and copper. These results could contribute in scientific advances related to understanding AD. With the application of isothermal models, it was possible to infer that the adsorption on all systems occurs in monolayers and the solute is adsorbed onto a finite number of sites.

KEYWORDS: amyloid- β, histidine, copper, adsorption, alginate, Alzheimer's Disease.
(dois espaços)

1. INTRODUÇÃO

A Doença de Alzheimer (DA) tem sido uma das principais causas de demência registrada entre a população idosa, a prevalência e a incidência da DA tem crescido exponencialmente com a idade e sua etiologia ainda não está completamente elucidada pela literatura, entretanto existe uma série de alterações neuropatológicas que incluem: atrofia cerebral, placas cerebrais senis que contêm depósitos extracelulares de peptídeo β-amilóide, emaranhados neurofibrilares intracelulares que contêm proteína tau hiperfosforilada e perda de células neurais. Esta série de alterações encontradas em pacientes com DA, levaram ao desenvolvimento de uma das principais hipóteses formuladas que tentam explicar a iniciação e o progresso da DA: a hipótese da cascata β-amiloide (βA) (GAGGELLI *et al.*, 2006; ZATTA *et al.*, 2009).

Esta hipótese apoia a ideia de que o peptídeo βA tem um papel extremamente importante na origem e progresso das lesões causadas aos tecidos nervosos. A neurodegeneração começa com a síntese anormal do βA e resulta na produção, agregação e deposição do peptídeo, o que facilita a formação de emaranhados neurofibrilares e a morte celular (GAGGELLI *et al.*, 2006).

Outros estudos têm revelado uma forte influencia do desequilíbrio na homeostase de determinados metais, particularmente os que possuem atividade redox como o cobre e o ferro, na evolução neurodegenerativa da doença. Na DA, a síntese anormal do βA associado com a sua agregação, é altamente influenciado pelos íons metálicos (Al, Cu, Fe and Zn) que são encontrados nas placas senis. A nível cerebral estes metais contribuem para um aumento no estresse oxidativo uma vez que podem conduzir à produção de espécies reativas de oxigênio (ROS) como o peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e radicais hidroxila (HUREAU; FALLER, 2009).

Elevadas concentrações de cobre foram encontradas nas placas senis de cérebros de pacientes com DA. Além disso, sabe-se que o peptídeo βA tem elevada afinidade com o íon cobre, o que pode promover a toxicidade do βA, pois quando o βA se liga ao cobre, ele reduz de Cu^{2+} para Cu^{+} e catalisa a formação de ROS além de produzir agregados insolúveis causando a morte de células neuronais (CHAUHAN; CHAUHAN, 2006; RIVERA-MANCIA *et al.*, 2010).

Prox *et al.* (2012) apontou que o peptídeo βA apresenta sítios de coordenação para íons cobre, e que resíduos de histidina localizados na parte N-terminal do peptídeo são os principais responsáveis para a ligação do peptídeo com o íon metálico.

Nos últimos anos, o interesse em relação ao papel que os metais desempenham na DA tem sido altamente citado após a publicação de vários papers. Estes papers indicam que estratégias terapêuticas voltadas para a reversão do desequilíbrio na homeostase dos metais provocaram mudanças positivas, pois são capazes de interromper a agregação do βA, dissolver as placas amilóides e retardar a deterioração cognitiva relacionada com a DA (ADLARD *et al.*, 2008; CHERNY *et al.*, 2001; OPAZO *et al.*, 2003).

Atualmente o uso de agentes quelantes de metais tem sido intensificado com o objetivo de desfazer a ligação do íon cobre com o peptídeo βA promovendo a dissolução do agregado e impedindo a formação de ROS. Estes compostos apresentam a capacidade de se ligarem a vários íons metálicos com uma grande estabilidade, possuem uma taxa de excreção elevada, assim favorecendo a rápida eliminação do metal tóxico.

Alginato é um copolímero de alto peso molecular composto pelo ácido β-D- manurônico (M) e o ácido α-L-gulurônico (G). A proporção (relação M/G) e a estrutura sequencial dos alginatos (MM, MG, GG), assim como as suas funcionalidades, variam de acordo com a estação de coleta da alga, da espécie da qual se extrai o alginato, e até mesmo do local e da época em que o alginato foi extraído. A figura 3.4.1 mostra a estrutura química dos dois ácidos que compõem uma molécula de alginato (DRAGET; SKJAK-BRAEK; SMIDSROD, 1997; HAUG; LARSEN; SMIDSROD, 1974).

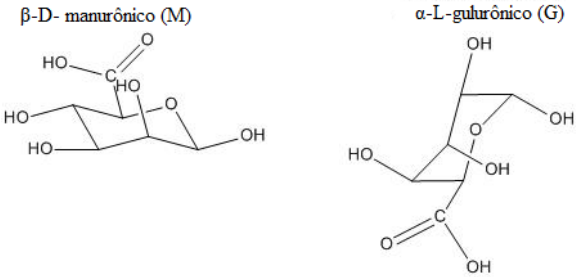


Figura 1 - Representação das moléculas dos ácidos que compõem o alginato

Vários estudos mostram que o alginato possui uma alta afinidade pela quelação de vários metais como, Cu^{2+}, Ni^{2+} e Co^{2+}, esta quelação leva a formação de complexos metálicos de alginato como cobre-alginato ($Cu\text{-}Alg_2$). Desta forma, o alginato tem sido utilizado para o tratamento de água devido a sua biocompatibilidade e seu menor custo se comparado com outros materiais poliméricos (HASSAN *et al.*, 1989; PAPAGEORGIOU *et al.*, 2006).

Não existe um consenso sobre um único alvo patogênico a ser tratado na DA. Deste modo, entende-se que é necessário haver ação sobre os agregados, emaranhados neurofibrilares bem como todos os mecanismos que promovem a deposição do peptídeo βA. Quanto mais se conhecer sobre mecanismos patofisiológicos da doença maior será a possibilidade de se encontrarem novos fármacos que venham evitar a progressão da doença.

Com esta pesquisa, pretende-se estudar a influência de dois tipos de alginato como quelantes de íons cobre na presença de histidina. Espera-se contribuir para o entendimento da interação metal-biopolímero como as encontradas na DA e também em avanços no cenário científico internacional.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Para a realização deste estudo foram utilizados dois tipos de alginato de sódio (FMC BioPolymer, EUA) com características distintas. O primeiro extraído das algas Macrocystis pyrifera com alto teor de grupos Manurônicos (ALG-COL) e o segundo extraído das algas Laminaria hyperboria com alto teor de grupos Gulurônicos (ALG-GEL).

2.1 Preparação das esferas de alginato

Uma solução de 2,5% em massa de alginato foi preparada através da dissolução de alginato de sódio em água milli-Q sob alta agitação. A solução foi então gotejada, sob vazão constante, em uma solução aquosa de Cloreto de Cálcio a 1% em massa. As esferas de alginato formadas foram mantidas em contato com o cloreto de cálcio por 24 horas, em seguida foi realizada a lavagem com água destilada até obtenção de pH neutro e estocadas para posterior uso nos experimentos de adsorção.

2.4 Ensaios de Adsorção

Decidiu-se pela utilização do sal nitrato de cobre para os ensaios de adsorção e pH 5. Estes parâmetros foram baseados no diagrama de especiação metálico realizado por Mahl (2013), onde esferas de quitosana foram utilizadas para adsorção de íons cobre na presença de histidina. Outro ponto que também justifica a utilização de pH 5 é a elevada concentração de hidrogênio encontrado em tecidos inflamados como os da DA, onde o pH se encontra abaixo de 5,4 (STEEN; STEEN; REEH, 1995).

O método utilizado para obtenção dos dados foi o estático. Os experimentos foram realizados a empregando uma incubadora shaker (Novatécnica, NT 715, Brasil) com agitação de 150 rpm e temperatura de 25ºC. Seguem abaixo os dois procedimentos que foram realizados neste trabalho.

1º Procedimento: Foram estudados os fenômenos de adsorção envolvendo somente o sistema com os alginatos (ALG-COL) + cobre e (ALG-GEL)+ cobre.

2° Procedimento: Neste sistema, a solução de cobre será colocada em contato primeiramente com histidina (100µmol/L). Após um tempo pré-estabelecido de 2h, o bioadsorvente será adicionado ao meio

Existem na literatura diversos valores de concentrações que são utilizados nos experimentos *in vitro* com o peptídeo β-amilóide. Estes estudos indicaram que o peptídeo promove a inibição significativa da viabilidade neuronal à 10 nmol/L. A partir destes resultados e realizando alguns ensaios preliminares decidiu-se por utilizar uma concentração de 100 µmol/L para o peptídeo, valor este que também é utilizado nos experimentos com

histidina (DAHLGREN *et al.*, 2002; Stine e outros).

2.4.1. Isotermas de Adsorção: Para obtenção dos dados de equilíbrio foi utilizada uma massa de 0,3 g de bioadsorvente em uma série de tubos falcon contendo 25 ml de solução de cobre em diferentes concentrações que variaram de 5 mg/L a 300 mg/L. Após o sistema atingir o tempo de equilíbrio de 35 h, serão retiradas alíquotas de cada solução para determinação de sua concentração através de um espectrômetro de absorção atômica (Shimadzu, AA-7000, Japão) no Laboratório de Engenharia Eletroquímica (LEE) /FEM/UNICAMP.

Para o cálculo da capacidade de adsorção será utilizada a Equação 1.

$$Q(capacidade\ de\ adsorção) = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \qquad (1)$$

Onde C_0 é a concentração inicial de íons cobre, C_e é a concentração final de íons cobre, V é o volume da solução de íons cobre e m é a massa das esferas de quitosana usada para o processo de adsorção em base seca.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Na Figura 2 e 3, pode-se observar as isotermas de adsorção envolvendo os dois tipos de alginato estudados neste trabalho nos sistemas com e sem histidina. Foram utilizados os modelos de Langmuir e Freundlich a fim de se conhecer o comportamento de cada sistema. Os ajustes foram realizados pelo *software* Origin® e utilizou-se o método de regressão não linear. As Tabela 1 e 2 mostram os parâmetros obtidos para cada sistema.

Os dois alginatos apresentaram elevada capacidade de adsorção frente ao íon cobre, sendo que o ALG-GEL se sobressaiu. Este tipo de alginato provém da alga Laminaria hyperboria e contém alto teor de grupos Gulurônicos.

As regiões do alginato ricas em grupos Gulurônicos apresentam maior seletividade por íons metálicos bivalentes, em função de um ambiente bidentado para complexação dos íons. Em regiões ricas em ácido manurônico a complexação será predominantemente monodentada, e, portanto, mais fraca (DAVIS; VOLESKY; MUCCI, 2003).

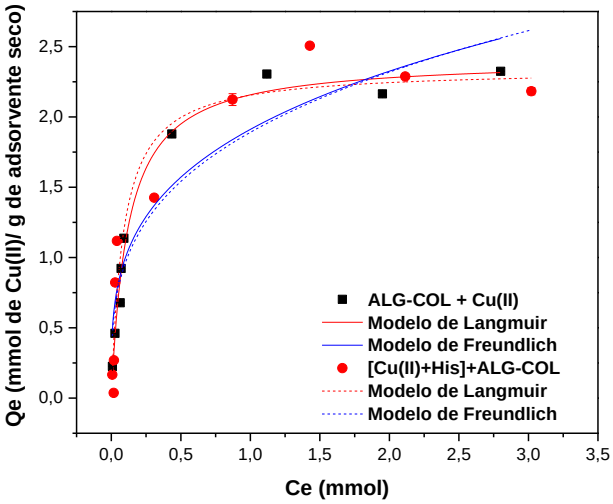


Figura 2. Isotermas de adsorção referente aos sistemas: ALG-COL-Cu(II) e [Cu(II)+HIS] – ALG-COL.

Tabela 1. Parâmetros obtidos pelo ajuste dos dados de equilíbrio através dos modelos de Langmuir e Freundlich.

	ALG-COl+Cu(II)	[Cu(II)+HIS]+ALG-COL
Langmuir		
$Q_{máx}$	2,41±0,07	2,34±0,16
B	8,40± 0,95	11,56± 4,03
R^2	0,98	0,92
Freundlich		
k_f	1,91± 0,11	1,89±0,14
N	3,54±0,54	3,39±0,67
R^2	0,90	0,85

A capacidade máxima de adsorção dos dois tipos de alginato, pode ser comparada com um estudo realizado por Ngah e Fatinathan (2008) onde ele utiliza esferas de quitosana-alginato para adsorção de cobre e outro estudo realizado por Kleinübing (2009) que também utiliza esferas de alginato para adsorção de íons cobre. Nos dois casos citados acima, as capacidades máximas de

adsorção são inferiores às encontradas neste trabalho.

Analisando os sistemas na presença de histidina, observa-se que o ALG-COL manteve sua capacidade de adsorção, mostrando que a histidina não está exercendo nenhuma interação ou competição neste sistema. Em relação ao ALG-GEL ocorre uma leve diminuição na capacidade de adsorção que pode indicar a competição do adsorvente com a histidina pelos íons cobre, pois a mesma apresenta grupos funcionais em sua estrutura capazes de interagir com metais (DESCHAMPS, 2005).

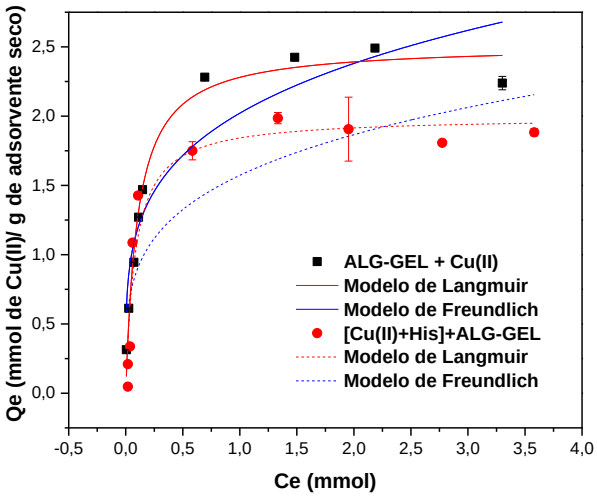


Figura 3. Isotermas de adsorção referente aos sistemas: ALG-GEL-Cu(II) e [Cu(II)+HIS] – ALG-GEL.

Tabela 2. Parâmetros obtidos pelo ajuste dos dados de equilíbrio através dos modelos de Langmuir e Freundlich.

	ALG-GEL+Cu(II)	[Cu(II)+HIS]+ALG-GEL
Langmuir		
$Q_{máx}$	2,52±0,08	2,00±0,12
B	9,73± 1,37	12,17± 3,40
R^2	0,98	0,92
Freundlich		
k_f	2,02± 0,12	1,57±0,15
N	4,24±0,72	4,05±1,07
R^2	0,87	0,73

Mahl (2013) obteve resultados sobre a quelação de íons cobre utilizando quitosana na presença de histidina e observou uma diminuição na sua capacidade de adsorção, mostrando uma competição entre histidina e quitosana pelo cobre. Portanto, o adsorvente ALG-COL pode ser considerado um agente quelante interessante para ser utilizado na ligação Cu(II)-βA.

Em relação aos modelos utilizados, pode-se concluir que o modelo de Langmuir foi o que apresentou melhores ajustes em todos os sistemas estudados neste trabalho. Este modelo assume que o soluto é adsorvido em um número finito de sítios e que a adsorção ocorre em monocamadas onde não existe interação entre as moléculas adsorvidas (NGAH; FATINATHAN, 2008).

A constante de equilíbrio B representa um coeficiente de partição, ou seja, a afinidade entre o soluto e o adsorvente. Seu valor aumenta com a força de interação e depende da temperatura. Deste modo, um baixo valor de b indica uma menor força de interação do adsorvente. Observa-se um alto valor de B para os dois bioadsorventes, onde o ALG-GEL se sobressai. A quantidade de grupos Manurônicos e grupos Gulurônicos presentes na cadeia polimérica do alginato está diretamente relacionada a sua interação com íons metálicos. Alginatos com maior proporção de grupos Gulurônicos possuem maior afinidade por estes íons, originando um maior número de ligações de conteúdo energético superior às formadas pelos alginatos com maior proporção de grupos Manurônicos que apresentam ligações mais brandas com íons metálicos (SMIDSRØD, 1974; DONATI, *et al.*, 2005; RUSSO *et al.*, 2007; GARCIA-CRUZ *et al.*, 2008).

Na presença de histidina tanto pra ALG-COL quanto ALG-GEL ocorre um aumento no parâmetro B. O modelo de Langmuir aplicado considera o sistema como monocomponente. Se pensarmos na histidina como um segundo

componente no sistema isso explicaria o aumento do parâmetro B. A contribuição da histidina no sistema poderia estar embutido neste parâmetro e como consideramos um sistema monocomponente e não binário, isso refletiu neste aumento. Vieira (2008) observou o mesmo comportamento para quitosana reticulada com glutaraldeído na adsorção de cobre.

4. CONCLUSÃO

A partir dos resultados deste trabalho pode-se constatar que a proporção de grupos gulurônicos e manurônicos no alginato está diretamente ligada com a adsorção de íons cobre, sendo uma valiosa informação no intuito de maximizar sua capacidade de adsorção. Na presença de histidina o ALG-COL não apresentou nenhuma mudança em sua capacidade de adsorção sendo considerado um interessante agente quelante que pode ser utilizado para dificultar a associação entre βA e o cobre e assim contribuir em avanços científicos relacionados aos mecanismos envolvidos na DA.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADLARD, P. A. *et al.* Rapid restoration of cognition in Alzheimer's transgenic mice with 8-hydroxy quinoline analogs is associated with decreased interstitial Abeta. **Neuron,** v. 59, n. 1, p. 43-55, Jul 10 2008.

CHAUHAN, V.; CHAUHAN, A. Oxidative stress in Alzheimer's disease. **Pathophysiology,** v. 13, n. 3, p. 195-208, Aug 2006.

CHERNY, R. A. *et al.* Treatment with a copper-zinc chelator markedly and rapidly inhibits beta-amyloid accumulation in Alzheimer's disease transgenic mice. **Neuron,** v. 30, n. 3, p. 665-76, Jun 2001.

DAHLGREN, K.N. *et al.* Oligomeric and Fibrillar Species of Amyloid-β Peptides Differentially Affect Neuronal Viability. **The Journal of biological chemistry,** v.277, n.35 pp. 32046–32053, 2002.

DAVIS, T. A.; VOLESKY, B.; MUCCI, A. A review of the biochemistry of heavy metal biosorption by brown algae. **Water Res,** v. 37, n. 18, p. 4311-4330, Nov 2003.

DESCHAMPS, P. *et al.* The saga of copper(II)-L-histidine. **Coordination Chemistry Reviews,** v. 249, n. 9-10, p. 895-909, May 2005.

DRAGET, K. I.; SKJAK-BRAEK, G.; SMIDSROD, O. Alginate based new materials. **Int J Biol Macromol,** v. 21, n. 1-2, p. 47-55, Aug 1997.

GAGGELLI, E. *et al.* Copper homeostasis and neurodegenerative disorders (Alzheimer's, prion, and Parkinson's diseases and amyotrophic lateral sclerosis). **Chemical Reviews,** v. 106, n. 6, p. 1995-2044, Jun 2006.

HASSAN, R. M. *et al.* Kinetics and Mechanism of Sol-Gel Transformation on Poly-Electrolytes of Some Transition-Metal Ions, Especially Cobalt Alginate Ionotropic Membranes. **European Polymer Journal,** v. 25, n. 12, p. 1209-1212, 1989.

HAUG, A.; LARSEN, B.; SMIDSROD, O. Uronic Acid Sequence in Alginate from Different Sources. **Carbohydr Res,** v. 32, n. 2, p. 217-225, 1974.

HUREAU, C.; FALLER, P. Abeta-mediated ROS production by Cu ions: structural insights, mechanisms and relevance to Alzheimer's disease. **Biochimie,** v. 91, n. 10, p. 1212-7, Oct 2009.

KLEINÜBING, S.J. **Bioadsorção competitiva dos íons níquel e cobre em alginato e alga marinha *Sargassum filipedula*.** 2009. 149 f. (Tese de Doutorado). Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP.

MAHL, C. R. A. **Atuação da quitosana como adsorvente de íons cobre na presença de b-amilóide ou histidina**. 2013. 94 f. (Dissertação de Mestrado). Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP.

NGAH, W. S. W.; FATINATHAN, S. Adsorption of Cu(II) ions in aqueous solution using chitosan beads, chitosan-GLA beads and chitosan-alginate beads. **Chemical Engineering Journal,** v. 143, n. 1-3, p. 62-72, Sep 2008.

OPAZO, C. *et al.* Copper reduction by copper binding proteins and its relation to neurodegenerative diseases. **Biometals,** v. 16, n. 1, p. 91-8, Mar 2003.

PAPAGEORGIOU, S. K. *et al.* Heavy metal sorption by calcium alginate beads from Laminaria digitata. **J Hazard Mater,** v. 137, n. 3, p. 1765-1772, Oct 11 2006.

PROX, J.; RITTGER, A.; SAFTIG, P. Physiological functions of the amyloid precursor protein secretases ADAM10, BACE1, and presenilin. **Exp Brain Res,** v. 217, n. 3-4, p. 331-41, Apr 2012.

RIVERA-MANCIA, S. *et al.* The transition metals copper and iron in neurodegenerative diseases. **Chem Biol Interact,** v. 186, n. 2, p. 184-99, Jul 30 2010.

SMIDSROD, O. Molecular basis for some physical properties of alginates in the gel state.

STEEN, K. H.; STEEN, A. E.; REEH, P. W. A Dominant Role of Acid Ph in Inflammatory Excitation and Sensitization of Nociceptors in Rat Skin, in-Vitro. **Journal of Neuroscience,** v. 15, n. 5, p. 3982-3989, May 1995.

STINE, W. B. JR. *et al.* In vitro characterization of conditions for amyloid-beta peptide oligomerization and fibrillogenesis. **J. Biol. Chem**., v.278, 11612-11622, 2003.

VIEIRA, S.V. **Adsorção competitiva dos íons cobre e mercúrio em membranas de quitosana natural e reticulada.** 2008. 162 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2008.

ZATTA, P. *et al.* Alzheimer's disease, metal ions and metal homeostatic therapy. **Trends Pharmacol Sci,** v. 30, n. 7, p. 346-55, Jul 2009.

6. AGRADECIMENTOS

Á CAPES e ao CNPQ pelo apoio financeiro.

CINÉTICA DE ADSORÇÃO DE CORANTES EM MEIO AQUOSO UTILIZANDO MICROESFERAS DE ALGINATO E QUITOSANA COMO BIOSSORVENTES

I. S. Ribeiro[1]; C. R. N. Ferreira[1]; M. S. Oliveira[1]; G. A. Magalhães Jr.[1]; R. R. Portela[1]

1-Departamento de Graduação em Química – Instituto Federal do Ceará. IFCE, Av. José de Freitas Queiroz,5000 – CEP: 63902-580 – Quixadá- CE – Brasil. Telefone: (88) 3412-0149 – Email: irisvanribeiro18@gmail.com, cr.carlosrhamon@gmail.com, mdsoliveira24@gmail.com, guilhermejr1201@gmail.com, rafael.if.portela@gmail.com

RESUMO: Neste trabalho foi estudada a cinética de adsorção em meio aquoso à temperatura ambiente (30° C) dos corantes vermelho do congo e alizarina amarelada utilizando microesferas de alginato/quitosana como biossorvente, as quais foram sintetizadas por complexação polieletrolítica. A modelagem cinética foi realizada para as equações de Lagergren de pseudo primeira e segunda ordens, a fim de se verificar qual a melhor correlação dos dados experimentais obtidos. Os resultados mostraram que as microesferas de alginato/quitosana possuem um potencial promissor na remoção dos corantes estudados em meio aquoso, chegando a remover 60,44% do vermelho do congo e 75,64% do alizarina amarelada. A cinética de adsorção foi melhor descrita pelo modelo de Lagergren de pseudo primeira ordem e a capacidade adsorvida no equilíbrio foi de 1,54 mg/g para o vermelho congo e de 1,89 mg/g para o alizarina amarelada.

PALAVRAS-CHAVE: adsorção; biossorvente; vermelho congo; alizarina amarelada.

ABSTRACT: In this investigation we studied the adsorption kinetics in aqueous medium at room temperature (30 ° C) of dye congo red and alizarin yellow using alginate microspheres / chitosan as biosorbents, which were synthesized by complexation polyelectrolytic. Kinetic modeling was performed to Lagergren equations pseudo first and second order in order to find what the best correlation of experimental data obtained. The results showed that the alginate / chitosan microspheres have a promising potential in the removal of dyes studied in aqueous medium, reaching remove 60.44% of Congo red and alizarin yellow of 75.64%. The adsorption kinetics were best described by the model Lagergren pseudo first order and the capacity balance was adsorbed 1.54 mg / g for Congo red and 1.89 mg / g for alizarin yellow.

KEYWORDS: adsorption; biosorbent; Congo red; Alizarin yellow.

1. INTRODUÇÃO

A preocupação com a contaminação de águas naturais por efluentes industriais tem sido um dos grandes problemas nas últimas décadas do setor industrial, tornando-se atualmente um problema gradativamente preocupante e de grande destaque e importância, já que os resíduos produzidos, em geral, de composição diversificada, frequentemente contêm poluentes que são tóxicos e resistentes aos tratamentos de coagulação/floculação, adsorção em carvão ativado, filtração em membranas e

biodegradação (MURUGANANDHAM e SWAMINATHAN, 2004).

A remoção desses compostos dos rejeitos industriais é um dos grandes problemas ambientais enfrentados pelo setor têxtil, isto se justifica, considerando que os corantes não pertencem a uma única classe de compostos químicos, mas apresentam grupos funcionais diferenciados, com grande variedade na reatividade, solubilidade, volatilidade e estabilidade (KARAOĞLU, 2010).

Deste modo, são necessários métodos específicos para a identificação, quantificação e, na maioria das vezes, para a remoção ou degradação dos mesmos. Além disso, o uso rotineiro de vários outros aditivos químicos de composição diversificada – umectantes, antiespumantes, eletrólitos, dispersantes, ácidos e bases, sequestrantes, etc. – durante o banho de tintura, a montagem e a fixação dificultam o processo de tratamento do efluente (ZANONI e CARNEIRO, 2001).

Logo, diferentes métodos químicos, físicos, físico-químicos e biológicos foram desenvolvidos com o intuito de remover corantes e pigmentos de resíduos industriais. Dentre estes métodos, um dos mais populares é a adsorção, também conhecida como extração em fase sólida, pois, esta se apresenta como uma operação relativamente simples e com resultados satisfatórios, além de que, essa técnica permite que se possa recuperar o corante e o adsorvente (VASQUES *et al.*, 2011).

Com isso, o interesse pelo uso de biopolímeros na aplicação como substâncias adsorventes tem aumentado, devido às suas características biodegradáveis e custo acessível. A quitosana (Qt), um biopolímero obtido através da desacetilação da quitina, e seus derivados têm sido amplamente empregados para a remoção de íons metálicos (WANG e YU, 2010) e corantes (NGAH *et al.*, 2010).

Com base nesse contexto, o presente trabalho teve como objetivo desenvolver um biossorvente a base de alginato e quitosana com potencial para a remoção de corantes em solução aquosa por adsorção.

2. MATERIAIS E METODOS

2.1. Adsorbato

Foi utilizado como adsorbato os corantes vermelho do congo (VC), Figura 1, e alizarina amarelada (AA), Figura 2, fornecido pela empresa Vetec, Rio de Janeiro, Brasil. Inicialmente foram preparadas soluções estoque dos corantes em água destilada com uma concentração de 100 mg/L que foi diluída para 10 mg/L para a realização dos ensaios cinéticos.

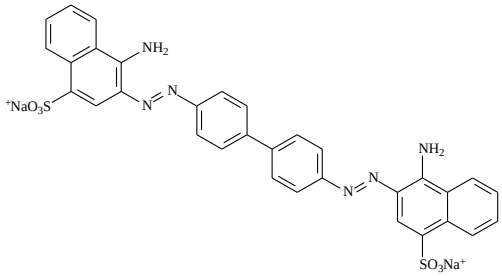


Figura 1. Estrutura molecular do corante vermelho Congo. IFCE (2016).

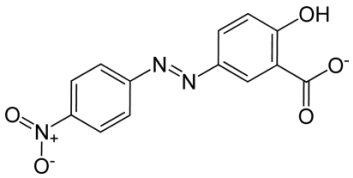


Figura 2. Estrutura molecular do corante alizarina amarelada. IFCE (2016).

2.2. Síntese do Biossorvente

Neste trabalho foi utilizado como biossorventes microesferas de Alginato/Quitosana (Al/Qt) que foram preparadas por complexação polieletrolítica. O alginato utilizado para a síntese do

biossorvente foi o alginato de sódio da marca Aldrich, adquirido da empresa Vetec, Rio de Janeiro, Brasil. Enquanto que a quitosana, biopolímero com grau de desacetilação 85,9%, também utilizada para a síntese foi adquirido pela empresa Polymar S/A, Ceará, Brasil.

Inicialmente, preparou-se uma solução aquosa de Al 1%, e uma solução de Qt 1% em ácido acético 2%. Posteriormente foi misturada a solução de Qt 1% com a solução de $CaCl_2$ 1% em uma razão de v/v 1:1. Em seguida, com o auxílio de uma seringa comum equipada a uma agulha de 21 mm de comprimento e 0,8 mm de diâmetro, foi gotejada a solução de Al 1% na solução de quitosana em uma razão de m/m 1:1. As microesferas formadas foram deixadas em solução por 24 horas, para garantir sua geleificação interna, e posteriormente foram filtradas e secas. Foi feita ao final da síntese a caracterização das microesferas via análise granulométrica, utilizando um paquímetro.

2.3. Ensaios Cinéticos

Os estudos cinéticos foram realizados em triplicatas em *shaker*, à temperatura ambiente (30 ºC), sob agitação de aproximadamente 150 rpm, em erlenmeyeres de 125 mL, utilizando 200 mg (dosagem 4g/L) de massa do biossorvente em um volume reacional de 50 mL de solução de corante, com concentração de 10 mg/L.

Em intervalos de tempos pré-determinados (1 min, 2,5 min, 5 min, 7,5 min, 10 min, 15 min, 30 min, 45 min, 60 min, 120 min, 180 min e 300 min) foram retiradas alíquotas, as quais foram analisadas em espectrofotômetro UV-Vis Thermo Evolution 600, no comprimento de onda de máxima absorção dos corantes (498 nm) e (353 nm) respectivamente.

A modelagem cinética da adsorção para remoção dos corantes em meio aquoso foi realizada a partir de dois modelos cinéticos distintos, Lagergren de pseudo primeira ordem (Equação 1) e Lagergren de pseudo segunda ordem (Equação 2), a fim de se verificar qual a melhor correlação dos dados experimentais obtidos.

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \qquad (1)$$

$$q_t = \frac{t}{\frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}} \qquad (2)$$

Onde: q_e é a quantidade de adsorbato no equilíbrio (mg/g), q_t (mg/g) é a quantidade adsorvida em um tempo t, k_1 e k_2 são as constantes de velocidade de pseudo primeira e segunda ordens, respectivamente.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Síntese das Microesferas de Al/Qt 1:1

A síntese das microesferas de Al/Qt resultou na formação do complexo polieletrolítico, pois a adição de Qt em meio ácido solubilizou a mesma e quando gotejado o Al nessa solução acabou ocorrendo a complexação polieletrolítica do Al e Qt, mostrando que o método escolhido obteve resultado, ocorrendo à formação das microesferas mostradas na Figura 3.

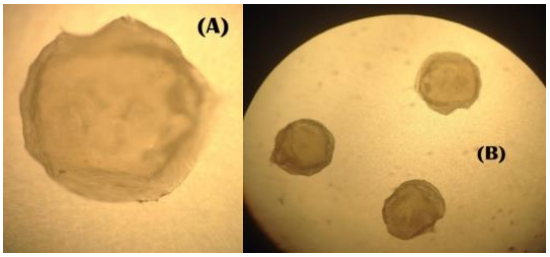


Figura 3. Microesfera (A) com aumento de 20x e (B) com aumento de 4x. Obtidas a partir de microscópio eletrônico. IFCE (2016).

A análise do tamanho das microesferas de Al/Qt 1:1 foi realizada utilizando um

paquímetro e mostrou que as microesferas de Al/Qt possuem um tamanho médio de 615 ± 58 (µm).

3.2. Cinética de Adsorção

Os dados experimentais para a cinética de adsorção dos corantes vermelho do congo e alizarina amarelada em solução aquosa foram modelados segundo as equações de Lagergren de pseudo primeira ordem e Lagergren de pseudo segunda ordem. Nas Figura 3 e 4 e na Tabela 1 estão apresentadas as modelagens e parâmetros das cinéticas de adsorção dos corantes segundo tais modelos.

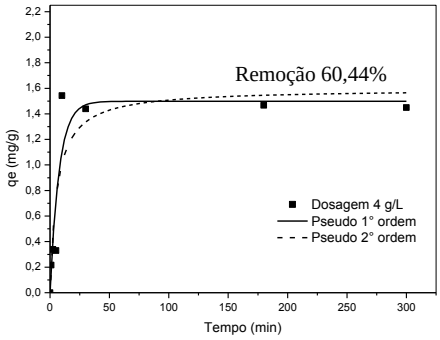


Figura 3. Cinética de adsorção do corante vermelho do congo segundo os modelos de Lagergren de pseudo 1º e 2º ordens. IFCE (2016).

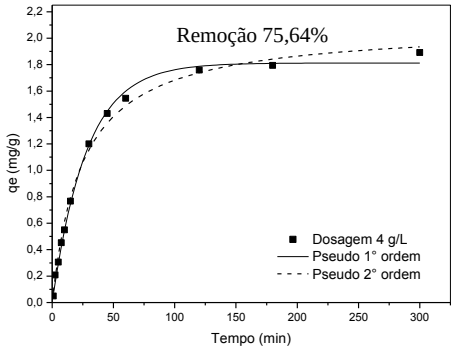


Figura 4. Cinética de adsorção do corante alizarina amarelada segundo os modelos de Lagergren de pseudo 1º e 2º ordens. IFCE (2016).

Tabela 1. Parâmetros cinéticos para adsorção dos corantes vermelho do congo e alizarina amarelada em meio aquoso sobre microesferas de Al/Qt. IFCE (2016).

Vermelho Congo			
$q_{e\ exp}$ (mg/g)	**Parâmetros**	**Lagergren Pseudo 1ª ordem**	**Lagergren Pseudo 2ª ordem**
1,54	q_e (mg/g)	1,49 ± 0,1481	1,59 ± 0,2033
	k_1 (L/min)	0,03106 ± 0,01071	0,10786 ± 0,06639
	R^2	0,867 ± 0,06091	0,818 ± 0,08369
Alizarina Amarelada			
$q_{e\ exp}$ (mg/g)	**Parâmetros**	**Lagergren Pseudo 1ª ordem**	**Lagergren Pseudo 2ª ordem**
1,89	q_e (mg/g)	1,81 ± 0,02212	2,09 ± 0,04223
	k_1 (L/min)	0,00834 ± 3,16396*10^{-4}	0,01969 ± 0,00167
	R^2	0,996 ± 0,00148	0,994 ± 0,00253

Foi possível observar uma maior porcentagem de remoção, 75,64%, para o corante alizarina amarela, enquanto a adsorção do corante vermelho do congo proporcionou um máximo de remoção de 60,44%. Esta maior porcentagem de remoção provavelmente é devido à estrutura da alizarina amarelada, a qual possui um maior número de átomos de oxigênio e nitrogênio formando mais ligações de hidrogênio com o polissacarídeo e assim sendo removida da solução em maior quantidade.

A cinética de adsorção foi razoavelmente descrita pelos dois modelos, sendo melhor representado pelo modelo de Lagergren de pseudo primeira ordem, conforme mostra a Tabela 1 com os valores de R^2. Além disso, pôde-se observar que o tempo necessário para atingir o equilíbrio foi de aproximadamente 20 minutos para o vermelho do congo, caracterizando uma adsorção rápida típica para os sistemas quitosana-corantes reativos conforme o trabalho de Chatterjee *et al.* (2007) e 120 minutos para a alizarina amarelada.

A Tabela 1 mostra que os modelos descreveram bem os resultados, e que as capacidades adsortivas experimentais foram bem próximas aos valores estimados pelos modelos. A melhor capacidade adsortiva obtida no equilíbrio foi para o corante alizarina amarelada e foi de 1,89 mg/g.

4. CONCLUSÕES

A presente pesquisa mostra que microesferas de Al/Qt possuem um potencial promissor na remoção dos corantes vermelho do congo e alizarina amarelada em meio aquoso, chegando a remover até 60,44% e 75,64% respectivamente. Os dados da cinética de adsorção mostraram que os modelos descreveram bem os resultados, sendo o modelo de Lagergren de pseudo primeira ordem o que apresentou os melhores coeficientes de correlação. As capacidades adsorvidas dos corantes, no equilíbrio, foram de 1,54 mg/g para o VC e 1,89 mg/g para o AA. O tempo necessário para atingir o equilíbrio foi de aproximadamente 20 minutos para o VC e 120 minutos para o AA, e que a remoção nos tempos posteriores manteve-se praticamente constante.

5. REFERÊNCIAS

CHATTERJEE, S.; CHATTERJEE, S.; CHATTERJEE, B.P.; GUHA, A.K.; *Coll. Surf. A.* v. 299, p. 146-152, 2007.

KARAOĞLU, M. H.; DOĞAN, M.; ALKAN, M. *Desalination*, v. 256, p. 154-165, 2010.

MURUGANANDHAM, M.; SWAMINATHAN, M. *Dyes and Pigments*, v. 63, p. 315-321, 2004.

NGAH, W. S. W.; ARIFF, N. F. M.; HASHIM, A.; HANAFIAH, M. A. K. M.; *Clean-Soil Air Water*. v.38, p. 394-400, 2010.

VASQUES, A. R. et al. *Revista Engenharia Sanitária e Ambiental*, v. 16, n. 3, p. 245-252, 2011.

WANG, S.; YU, D.; *J. Appl. Polym. Sci.* v.*118*, p. 733-739, 2010.

ZANONI, M.V.B.; CARNEIRO, P.A.; *Ciência Hoje*. v. 29, p. 61-64, 2001.

SÍNTESE DE BIONANOCOMPÓSITOS DE BAIXA DENSIDADE EMPREGANDO PALIGORSKITA E BIOPOLÍMEROS

Jackson A. Almeida[1]*; Ana C. S. Alcântara[2] Sibele B. C. Pergher[1]

1-– Laboratório de Peneiras Moleculares - LABPEMOL - Instituto de Química – Universidade Federal do Rio Grande do Norte
Avenida Senador Salgado Filho, 3000 – CEP 59078-970 – Natal - RN – Brasil
Telefone: (84) 99658-8435 –
*Email: jacksonmpfc@hotmail.com
2 – Laboratório de Química de Interfaces e Materiais, LIM – DEQUI –PPGQuim.
Avenida dos Portugueses, 1966. CEP 65080-805 São Luís - MA

RESUMO: Neste trabalho foram sintetizados materiais bionanocompósitos de baixa densidade a partir de polímeros de origem natural, tais como amido de arroz e a pectina, reforçados com o argilomineral de natureza fibrosa paligorskita. Os materiais preparados foram caracterizados por DRX, MEV, EDS e densidade aparente. Observou-se a formação das espumas bionanocompósitos com a paligorskita bem distribuída na matriz polimérica, mantendo sua estrutura intacta. Diferentes concentrações de paligorskita foram utilizadas para a síntese dos bionanocompósitos, afim de se avaliar a influência desta em cada uma das sínteses propostas. Os materiais preparados possuem alta capacidade de troca catiônica (argila), hidrofobicidade (polimeros) e uma estrutura moldada de baixa densidade, estas propriedades os fazem interessantes para serem empregados em processos adsortivos.

PALAVRAS-CHAVE: paligorskita; amido; pectina; bionanocompósitos.

ABSTRACT: In this study, low density bionanocomposite materials were synthesized using polymers of natural origin, such as rice starch and pectin, reinforced with paligorskite, a clay mineral of fibrous nature. The prepared materials were characterized by XRD, SEM, EDS and apparent density. It was observed a formation of the bionanocomposite foams, where the palygorskite fibrils are very well distributed in the polymer matrix, preserving its structure. Different concentrations of palygorskite were used for the synthesis of bionanocomposites in order to evaluate the influence of this on each of the syntheses proposed. The prepared materials have high cationic exchange capacity (clay), hydrophobicity (polymers) and low density molded structure, these properties make then to be employed in adsorptive processes.

KEYWORDS: Palygorskite; starch; pectin; bionanocomposites.

1. INTRODUÇÃO.

No mundo moderno, com o grande desenvolvimento tecnológico, surge uma grande necessidade da obtenção de materiais que apresentem boas propriedades para as mais variadas aplicações. Além dessa crescente busca, existe atualmente um grande apelo ecológico, que visa preservar o meio ambiente através do uso de materiais que cada vez menos necessite do uso de combustíveis fósseis para existir. Tendo em vista essa problemática ambiental e a fim de atender a esse apelo, surgem então os materiais denominados bionanocompósitos. Os bionanocompósitos são materiais híbridos formados a partir de uma fase contínua, normalmente orgânica, e uma fase dispersa inorgânica, ambos provenientes de origem natural (José, N. M., e Prado, L. A. 2005) O uso de bionanocompósitos tem aumentado devido às propriedades que este tipo de material pode oferecer

como capacidade de biodegradação e biocompatibilidade quando comparados aos nanocompósitos convencionais (Darder, M., et al; Aranda, P., et al Ruiz-Hitzky, E. 2007), propriedades estas que se encaixam dentro das necessidades ambientais. Muitos biopolímeros provenientes principalmente da biomassa, tais como os polissacarídeos, podem ser utilizados na preparação desses tipos de materiais. Assim, a pectina proveniente de cítricos e o amido obtido do arroz, podem ser boas opções como fase contínua na preparação de bionanocompósitos por serem matérias-primas abundantes e baratas. Ambos os polissacarídeos apresentam uma estrutura ramificada, porém com cargas estruturais totalmente diferentes. A pectina possui grupos carboxílicos no seu esqueleto polimérico conferindo-lhe um caráter negativo, enquanto o amido de arroz não possui grupos com carga na sua estrutura, apresentando uma carga global neutra (Canteri, M. H. G., et al; Moreno, L., et al; Wosiacki, G., et al; Scheer, A. P. 2012). Em contrapartida, argilominerais tais como paligorskita compõem um interessante grupo de sólidos inorgânicos nos quais apresentam uma série de propriedades interessantes para serem empregados como fase dispersa em bionanocompósitos, pois trata-se de um filosilicato de estrutura 2:1 que apresenta morfologia fibrosa, apresentando uma alta porosidade e área específica ($200 m^2/g$), bem como a presença de grupos silanóis (−SiOH) externos, os quais podem atuar como ponto de interação com várias espécies orgânicas, tais como os biopolímeros (Alcântara, A. C. S., et al; Darder, M., et al; Aranda, P., Ruiz-Hitzky, E. 2012). A síntese dos bionanocompósitos de baixa densidade foi realizada, utilizando como matriz polimérica tanto o amido de arroz quanto a pectina.

O objetivo deste trabalho é o desenvolvimento de materiais bionanocompósitos de baixa densidade, a base de paligorskita e biopolímeros (amido de arroz e pectina). Este trabalho tem como objetivo caracterizar e avaliar a compatibilidade de ambos os componentes mediante a formação de espumas bionanocompósitos de baixa densidade.

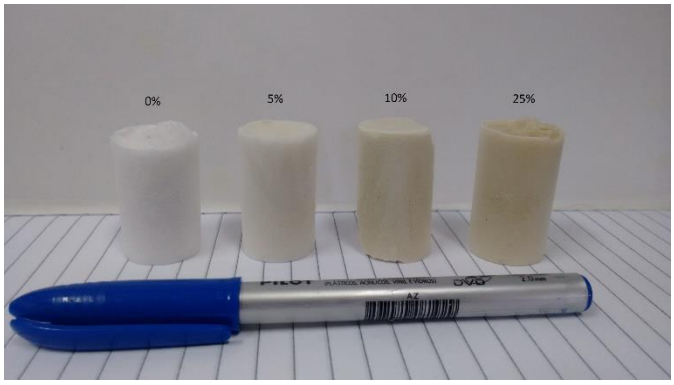
2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Os bionanocompósitos foram preparados pela junção de argila paligorskita com a pectina ou amido de arroz, ambos obtidos através da Sigma-Aldrich. Inicialmente uma quantidade fixada de pectina ou amido de arroz, igual a 1 grama é dissolvido em 50 mL de água destilada. Simultaneamente suspensões de argila foram preparadas pela adição de 5, 10 e 25% em massa de paligorskita, a partir da massa predeterminada de pectina ou amido de arroz, em 15 mL de água destilada. Fotografias digitais foram realizadas, mostrando os diferentes aspectos de cada espuma bionanocompósito de acordo com a concentração de paligorskita, como mostrado a seguir, na Figura 1. Após a dissolução da pectina ou amido de arroz, esta solução é adicionada a suspensão de argila e mantida sob agitação em mesa agitadora orbital modelo SL - 180 DT, da Solab por 48 horas a 200 rpm. Posteriormente as amostras são congeladas e, uma vez congeladas, foram liofilizadas, para posterior obtenção dos bionanocompósitos de baixa densidade.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Aspecto visual das espumas bionanocompósitos obtidas

Figura 1: *Fotografia digital das espumas bionanocompósitos sintetizadas com diferentes concentrações de paligorskita utilizando amido de arroz como matriz polimérica.*

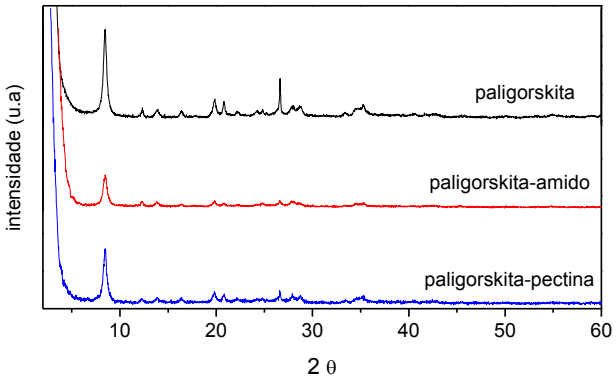


Na figura 1 é possível observar o diferente aspecto do material a medida em que se aumenta a concentração de paligorskita em cada uma das sínteses. O mesmo aspecto foi obtido para os bionanocompósitos onde a pectina foi empregada como matriz, que por esse motivo não é apresentado neste trabalho.

3.2 Difratograma de Raios-X

A fim de se avaliar a afinidade entre a paligorskita e os biopolímeros, análise de DRX foi realizada em um difratômetro modelo D2 Phaser da Bruker. Os resultados obtidos, são apresentados na Figura 2, onde se observa que a presença da reflexão característica da paligorskita em aproximadamente 8,50 ° de 2 theta não sofre alteração no processo de síntese, sugerindo a preservação da estrutura do argilomineral.

Figura 2: *DRX da paligorskita e seus respectivos bionanocompósitos.*



As análises de DRX mostram que não ocorre deslocamento na reflexão característica da paligorskita, o que sugere que os canais internos das fibras do argilomineral se mantém sem alteração em ambas as sínteses, seja com amido de arroz ou com pectina, pois os biopolímeros interagem apenas com a superfície externa da mesma.

3.3. Microscopia eletrônica de varredura.

As amostras foram submetidas à análise de microscopia eletrônica de varredura, a fim de se observar não somente a morfologia dos materiais sintetizados, mas também uma possível uniformidade na dispersão das fibras da paligorskita em ambas as matrizes poliméricas, que podem influenciar diretamente nas propriedades finais desses materiais.

As Figuras 3 e 4 a seguir são referentes as micrografias dos bionanocompósitos a base de amido de arroz e pectina sem e com a incorporação de paligorskita. A partir das imagens obtidas na microscopia eletrônica de varredura (MEV), foi possível observar que ambos os bionanocompósitos, tanto utilizando amido de arroz quanto pectina como matriz, apresentaram uma morfologia típica de materiais esponjosos, com elevada presença de poros que conferem a esses materiais uma baixa densidade. Observou-se também que houve em ambos os casos uma boa dispersão da paligorskita nas matrizes, o que poderá corroborar para uma possível melhora nas propriedades finais dos bionanocompósitos obtidos.

Figura 3: *Micrografias das espumas sintetizadas a base de amido de arroz sem a incorporação de paligorskita (a) e com a incorporação de 10% em massa de paligorskita (b).*

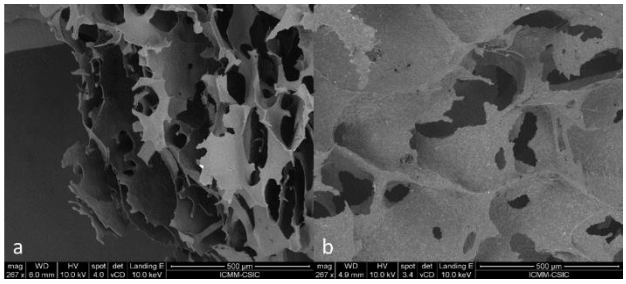
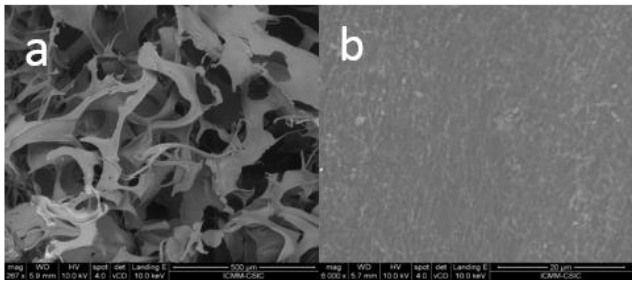


Figura 4: *Micrografias das espumas sintetizadas a base de pectina sem a incorporação de paligorskita (a) e com a incorporação de 10% em massa de paligorskita (b).*

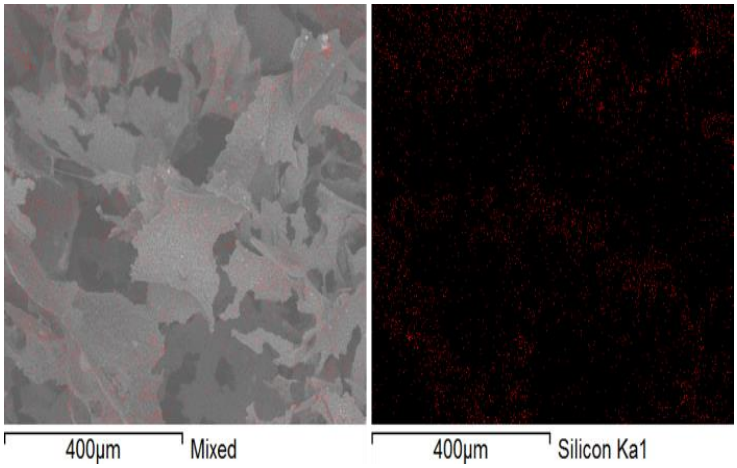


3.4. EDS

Para uma melhor visualização da dispersão das fibras da paligorskita, foi realizada uma análise com um equipamento modelo EDX-720/800HS/900HS CE, a fim de se obter uma melhor visualização do

silício, presente na estrutura da paligorskita. A Figura 5 ilustra o resultado desta análise.

Figura 5: *Imagem obtida por EDS mostrando a presença do elemento silício na superfície da matriz polimérica*



As imagens obtidas através do EDS mostraram que a presença do silício proveniente das nanopartículas de paligorskita estão presentes uniformemente em toda a superfície da matriz polimérica, o que poderá corroborar para uma possível melhora nas propriedades finais dos bionanocompósitos.

3.5. Densidade aparente

Tendo em vista que este trabalho trata da síntese de bionanocompósitos de baixa densidade, foram realizados então cálculos para determinar a densidade aparente das espumas bionanocompósitos sintetizadas, com objetivo de confirmar se de fato as amostras possuem características de materiais de baixa densidade. Os bionanocompósitos foram sintetizados em recipientes com formato de volume cilíndrico, logo, para os cálculos, foi utilizada então a equação matemática para cálculo do volume de um cilindro. Com base nos resultados dos cálculos, a Tabela 1 mostra a densidade aparente de cada uma das amostras sintetizadas.

Tabela 1. Densidade aparente para cada um dos bionanocompósitos, mostrando o aumento da densidade de cada uma das amostras com o aumento da concentração de paligorskita.

Concentração	**Densidade (g/cm³)**	
Paligorskita	Pectina	Amido de arroz
0%	0,019	0,020
5%	0,021	0,024
10%	0,022	0,030
25%	0,025	0,039

4. CONCLUSÕES

A síntese dos bionanocompósitos com baixa densidade foi realizada com sucesso, através do processo de liofilização. A caracterização das espumas bionanocompósitos possibilitou afirmar, através da análise da difração de Raios-X que a estrutura interna da paligorskita se mantém sem alterações em ambas as sínteses com cada um dos biopolímeros utilizados, haja vista que a sua interação com estes se dá apenas na superfície externa do argilomineral. Através da microscopia eletrônica de varredura foi possível observar que em ambas as matrizes poliméricas houve uma boa dispersão da paligorskita. Cálculos matemáticos foram feitos e permitiram afirmar que os materiais bionanocompósitos sintetizados de fato podem ser classificados como de baixa densidade, por apresentarem um valor de densidade dentro dos já especificados pela literatura.

Os materiais preparados possuem propriedades interessantes para serem empregados em processos adsortivos.

5. REFERÊNCIAS

Alcântara, A. C. S., Darder, M., Aranda, P., and Ruiz-Hitzky, E. (2012). Zein-fibrous-clays biohybrids materials. European Journal Inorganic Chemistry, 2012: 5216–5224;

Canteri, M. H. G., Moreno, L., Wosiacki, G., Scheer, A. P. (2012).Pectina: da Matéria-Prima ao Produto Final. Polímeros, vol. 22, n. 2, p. 149-157;

Darder, M., Aranda, P., & Ruiz-Hitzky, E. (2007). Bionanocomposites: A New Concept of Ecological, Bioinspired, and Functional Hybrid Materials. Advanced materials, 1309–1319;

José, N. M., Prado, L. A. S. A. (2005). Materiais híbridos orgânico-inorgânicos: preparação e algumas aplicações. Química Nova, vol 28, n. 2, p. 281-288.

AVALIAÇÃO DOS PARÂMETROS TEMPERATURA E COMPRIMENTO DA LINHA DE AMARRAÇÃO NA PARTIÇÃO DA BETALAÍNA PRESENTE NA CASCA DO FRUTO DE MANDACARU POR SISTEMAS AQUOSOS BIFÁSICOS.

Rui Gomes NASCIMENTO[1], Olga Reinert Ramos GANDOLFI[2], Evaldo Cardozo SOUZA JUNIOR[3], Leandro Soares SANTOS[3], Rafael da Costa Ilhéu FONTAN[4] Renata Cristina Ferreira BONOMO[4]

[1] Estudante de Mestrado em Engenharia de Alimentos – UESB UESB - Itapetinga, BA. rui3091@hotmail.com
[2] Estudantes de Mestrado Engenharia de Alimentos – UESB - Itapetinga, BA.
[3] Professor Adjunto, Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia/UESB - Itapetinga, BA.
[4] Professora Titular, Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia UESB - Itapetinga, BA.

RESUMO: Neste trabalho, os sistemas estudados eram formados pela mistura de uma solução polimérica (PEG 4000) com concentração de 50%, e uma solução salina (sulfato de sódio) com concentração 40%, sob temperatura de 5, 10 e 25ºC e pH =5,5. Neste trabalho foi averiguado a partição do corante betalaína em SABs , a fim de aplicar como uma alternativa à separação desses corantes de matrizes alimentares. Para isso, analisou-se o efeito do comprimento da linha de amarração (CLA) e temperatura sobre os valores de coeficiente de partição das betalaínas (Kp). Verificou-se que o fenômeno de partição é dependente dos valores de CLA, e da temperatura. Os sistemas constituídos por PEG 4000, de maiores CLA e menores temperaturas obtiveram maiores valores de Kp.

PALAVRAS-CHAVE: corantes naturais, PEG, citrato de sódio.

ABSTRACT: In this work, the systems studied were formed by mixing a polymer solution (PEG 4000) at a concentration of 50% and a saline solution (sodium sulfate) at 40% concentration, at a temperature of 5, 10 e 25 ° C and pH 5, 5. This work examined the betalaína dye partition in SABs, in order to apply as an alternative to separation thereon of food matrices. For this, we analyzed the effect of the length of the mooring line (CLA) and temperature on the partition coefficient of betalaines values (Kp). It was found that the phenomenon is dependent on the partition CLA values and the molar mass of the polymer.

KEYWORDS: natural dyes, PEG, sodium citrate.

1. Introdução

Diante da necessidade de substituição dos corantes sintéticos pelos naturais nas indústrias alimentícias, devido à grande busca por um estilo de vida saudável com ênfase na busca por alimentos que possam contribuir para a obtenção de uma saúde adequada tem gerado por parte da população questionamentos quanto ao uso de aditivos alimentares. Diversas fontes de corantes naturais ainda não exploradas comercialmente podem ser utilizadas como fonte de pigmentos naturais, dentre elas destaca-se o fruto do mandacaru. o desenvolvimento de técnicas viáveis e econômicas de separação e purificação que mantenham intactas as características desses corantes vem se mostrando promissora(AWRAD, 1993)..

Estes fatos favorecem a realização de estudos cujo objetivo seja extrair corantes de fontes naturais com características tecnológicas similares aos corantes sintéticos. Diversas fontes naturais ainda não exploradas comercialmente podem ser utilizadas como fonte de pigmentos naturais, dentre elas destaca-se o fruto do mandacaru.

O mandacaru (Cereus jamacaru P.DC.) é uma espécie cactácea nativa principalmente da caatinga, encontrada em grandes áreas da região semiárida do Nordeste brasileiro. O fruto é uma baga, ovoide, com variação de 9 a 12 cm de comprimento, vermelho, carnoso, de polpa branca, com inúmeras sementes pretas e bem pequenas. O fruto apresenta grande potencial de aproveitamento industrial por apresentar teores relativamente elevados de sólidos solúveis totais (14,1º Brix), constituintes importantes em processos biotecnológicos, como a fermentação alcoólica. Além destes benefícios, sua casca contém betalaína que é um pigmento natural antioxidante (SILVA, 2009).

As betalaínas são corantes naturais hidrossolúveis que são divididas em duas classes: as betacianinas e as betaxantinas. Esses pigmentos são ausentes de toxicidade e destacam-se pelo seu poder tintorial, estabilidade em uma ampla faixa de pH (3-7) e, principalmente, pelos efeitos protetores a saúde devido ao potencial antioxidante. Até o presente momento não foi desenvolvido nenhum trabalho com extração da betalaína do fruto de Mandacaru, entretanto CÂNDIDO et al., (2012) desenvolveram métodos para extração da betacianina em Pitaya (Hylocereus undatus), que pertence à mesma família do fruto de mandacaru. Portanto, o desenvolvimento de técnicas viáveis e econômicas de separação e purificação que mantenham intactas as características desses corantes vem se mostrando promissora (TRICHTERBORN,2006; STINTZING et al.,2007)

Entre os processos de purificação existentes, a utilização dos sistemas aquosos bifásicos (SABs) apresenta-se como uma excelente alternativa. Os SABs são constituídos por duas fases imiscíveis que promovem a separação do composto de interesse em condições amenas, de forma que sejam preservadas as suas características. Além disso, apresentam alto teor de

água em cada fase (entre 70% a 90%), o que favorece a estabilidade dos compostos quando comparados com sistemas tradicionais de extração líquida composta por solventes orgânicos. Os componentes utilizados na formação dos sistemas apresentam ainda as vantagens de serem atóxicos, não inflamáveis, possuírem baixo custo e possibilidade de extração em larga escala. Diversos autores como KLOMKLAO et al., (2005); AKAMA et al., (1999); MARTINS (2012) comprovaram a eficiência dos sistemas aquosos bifásicos na purificação de corantes naturais.

Os processos de purificação da betalaína por sistemas aquosos bifásicos são pouco documentados na literatura. Tornando a realização de pesquisas na área importante para otimização e viabilidade econômica desse processo. Diante deste contexto, o presente trabalho teve como objetivo estudar o comportamento e coeficiente de partição da betalaína presente na casca do fruto de mandacaru em sistemas aquosos bifásicos formados por polímeros PEG 4000 e pelo sal de citrato de sódio, na temperatura de 5ºC 10ºC e 25ºC, observando também a influência do comprimento da linha de amarração.

2. Matériais e métodos

O trabalho experimental foi realizado no Laboratório de Engenharia e Processo da Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, Itapetinga-BA.

2.1. Matériais

O extrato de Betalaína utilizado neste experimento foi adquirido da casca do fruto de Mandacaru. Para a condução deste trabalho utilizou-se os seguintes reagentes de grau analítico: polietileno glicol de massa molar 4000 g mol^{-1}, sulfato de sódio e ácido sulfúrico. Água destilada foi empregada durante todos os experimentos.

Foram preparadas soluções estoques de PEG na concentração de 50% (m/m) e solução salina (pH 5,5) misturando volumes adequados de soluções concentradas (40%) em massa de sulfato de sódio e ácido sulfurico.

2.1.1. Obtenção do extrato da betalaína

Para a extração do pigmento, o fruto foi selecionado, lavado e sanitizado. Em seguida a casca foi separada da polpa e misturada, na proporção 1:2, em peso da casca e volume de água. A mistura foi liquidificada por um minuto e espremida manualmente. O extrato líquido obtido foi submetido à centrifugação a uma velocidade de 1465g durante 10 minutos, e filtrado em funil de Buchner. Foi adicionado 0,05 mL de solução a 5% de azida de sódio comercial para cada 10 mL de extrato, com o objetivo de prevenir desenvolvimento de fungos. O extrato, assim preparado, foi armazenado ao abrigo da luz em baixas temperaturas (4°C), para posterior uso durante a execução das etapas seguintes do trabalho.

2.2. Preparo do sistema aquoso bifásico

Os dados de equilíbrio para os sistemas aquosos bifásicos utilizados neste trabalho se basearam nos diagramas de fases de sistemas compostos por polietilenoglicol (PEG), sal e água

obtidos por CARVALHO, C.P.; (2004). A partir dos sistemas bifásicos contendo PEG de massas molares (4000 g.mol-1) e do sal formador da fase (sulfato de sódio), foram obtidos os coeficientes de partição do extrato da betalaína, na temperatura de 5, 10 e 25 ºC em função da concentração do PEG e do comprimento da linha da linha de amarração.

Os sistemas aquosos bifásicos foram preparados a partir de dois comprimentos de linha de amarração (CLA) para cada sistema. As composições globais para cada sistema se encontram na tabela 2. Os SABs foram preparados pela mistura de PEG (4000) e um sal (sulfato de sódio). Para preparar os SABs, soluções estoque dos componentes das fases PEG a 50 % em massa, sal 40% em massa e água foram misturadas até a obtenção da composição total do sistema. Os sistemas resultantes eram agitados manualmente, centrifugado e expostos às temperaturas desejadas de 5, 10 e 25°C onde permaneceram por 20 horas para atingir o equilíbrio termodinâmico. Em seguida a fase superior e inferior foram coletadas e 2 gramas de cada fase foram misturadas com 250 µL de extrato de betalaína obtida do fruto de Mandacaru. Estes sistemas foram agitados manualmente por 3 minutos e deixados nas mesmas temperaturas para alcançar o equilíbrio termodinâmico. Como as betalaínas são fotossensíveis os experimentos foram realizados na ausência de luz para evitar a sua degradação.

2.3. Coeficiente de partição

Após o alcance do equilíbrio termodinâmico coletou-se amostras de ambas as fases usando uma pipeta para a fase superior e uma seringa com uma agulha longa e fina para a fase inferior. Devido à sua alta viscosidade, a fase polimérica foi diluída antes de sua leitura em 1:4 (amostra:água) (OLIVEIRA, 2006; SILVA, 2007). A quantificação da betalaína se deu por espectrofotometria a 536 nm. As análises foram conduzidas em triplicata. Os valores de K foram obtidos pela relação:

$$k_p = \frac{[C]sup}{[C]inf} \qquad (2)$$

Onde: [C]sup é a concentração da betalaína na fase superior, e [C]inf é a concentração da betalaína na fase inferior.

3. Resultados e Discussão

Todos os diagramas de fase dos sistemas aquosos bifásicos foram obtidos por CARVALHO, (2004). O comprimento da linha de amarração (CLA) foi calculado a partir das composições de equilíbrio termodinâmico das fases dos SABs, utilizando a equação:

$$CLA = \left[\left(C_{ps} - C_{pi}\right)^2 + \left(C_{ss} - C_{si}\right)^2\right]^{0,5} \qquad (2)$$

3.1. Comportamento da partição da betalaína no SAB

Através dos experimentos de partição, realizados para o e extrato da betalaína, foi possível calcular o coeficiente de partição (Kp) para os diferentes valores de CLA. A partir disso,

foi possível analisar o efeito do comprimento da linha de amarração e da temperatura sobre comportamento da partição. A tabela 1 relaciona os sistemas formados por PEG (4000), sulfato de sódio e água na temperatura de 5, 10 25ºC e pH 5,5 com seus devidos coeficientes de partição e comprimentos das linhas de amarração.

Tabela 1: Coeficiente de Partição e comprimento da linha de amarração relacionados a sistemas formados por PEG (4000).

Concentração molar PEG (m/m)	(CLA) 5ºC	(K_p) 5ºC	(CLA) 10ºC	(K_p) 10ºC	(CLA) 25ºC	(K_p) 25ºC
4000_1	17,73	0,356	18,35	0,350	19,25	0,345
4000_2	32,83	0,554	33,06	0,418	34,93	0,521
4000_3	42,71	0,657	43,18	0,442	44,16	0,556

Fonte: Dados da pesquisa.

A partição do soluto no SAB pode ser influenciada pela natureza do próprio soluto, e/ou a do SAB a ser utilizado. Neste experimento considera-se que a hidrofobicidade e a temperatura foram os fatores determinantes a partição do soluto. Neste trabalho os sistemas estudados, formados por PEG e sulfato de sódio, a betalaína apresentou forte tendência em se transferir para a fase inferior, com valores de Kp menores que 1. A fase inferior é rica em sal e tal comportamento sugere que a partição de betalaínas seja um processo entropicamente dirigido.

3.2. Efeito temperatura

Foi observado que a partição da betalaína é dependente da temperatura em sistemas formados por PEG 4000 sulfato de sódio e água. Houve um redução no coeficiente de partição com o aumento temperatura, comportamento também observado por outros autores (DA SILVA et al., 1997; OLIVEIRA et al., 2008). Este comportamento pode ser atribuído ao fato da temperatura provocar variações da região bifásica. Além disso, o coeficiente de partição Kp de solitos em SABs pode ser modificado em função da temperatura devido às diferentes contribuições entrópicas e entálpicas que podem ocorrer no processo de transferência como resultado da variação da temperatura.

3.3. Efeito do comprimento da linha de amarração

Outro efeito sobre o comportamento de partição da betalaína que pode ser analisada nos SABs é o comprimento da linha de amarração. Sabe-se que com o aumento dos valores de CLA, aumentam-se as diferenças entre as propriedades termodinâmicas intensivas das duas fases em equilíbrio.

Ao analisar a tabela (1), percebe-se que o coeficiente de partição é dependente do comprimento da linha de amarração, sendo que à medida que o comprimento da linha de amarração aumenta, o coeficiente de partição segue a mesma ordem. Fato observado por SADEGHI et al.,(2001). Isto pode ser explicado tendo em vista que o aumento do CLA proporciona aumento na

concentração de polímero (componente do SAB com o qual o corante interage mais favoravelmente na fase superior) na fase superior, ocasionando uma elevação de sítios configuracionais e consequentemente mais interações dos componentes da fase superior com a betalaína.

4. Conclusão

Este experimento possibilitou afirmar que os sistemas aquosos bifásicos podem ser uma alternativa para a purificação da betalaína do Fruto de Mandacaru.

Constatou-se que as moléculas de betalaína, nos sistemas formados por PEG 4000, sulfato de sódio e água particionam preferencialmente para a fase inferior, sendo assim, sugerida que a partição deste soluto é dirigida por processos entrópicos.

Foi possível observar que foram encontrados maiores valores de coeficiente de partição com o aumento do CLA para os sistemas formados a temperatura de 5ºC.

5. Referências

AKAMA, Y.; TONG, A.; ITO, M.; TANAKA, S.; **The study of the partitioning mechanism of methyl orange in an aqueous two-phase system**. Talanta 48 (1999) 1133

AWARD, M. **Fisiologiapós-colheita de frutos.São Paulo**: Nobel, 1993.

CÂNDIDO, Lys Mary B. ; MELLO, F. ; BERNARDO, C. ; AMANTE, E. R. . **QUANTIFICATION AND THE STABILITY EVALUATION OF BETACYANIN PIGMENTS FROM PITAYA** (Hylocereus undatus) PEEL. In: IUFoST 16th World Congress of Food Science and Technology, 2012, Foz do Iguaçu. Proceedings of IUFoST 16th World Congress of Food Science and Technology, 2012. v. 1

CARVALHO, C. **Estudo de equilíbrio de fases para sistemas aquosos bifásicos compostos por polietileno glicol, sais e água. Dissertação de Mestrado,** UFV; Viçosa; 2004

KLOMKLAO, S.; BENJAKUL, S.; VISESSANGUAN, W.; SIMPSON, B. K.; KISHIMURA, H**. Partitioning and recovery of proteinase from tuna spleen by aqueoustwo-phase systems.** Process Biochemistry. v. 40, p. 3061–3067, 2005.

MARTINS, Mayra Conceição Peixoto, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, March, 2012. **Partition of chlorophyll and betalain using aqueous two-phases systems**.

OLIVEIRA, R. M.; COIMBRA, J.S.R.; MINIM, L.A.; DA SILVA, L.H.M.; FONTES, M. P. F.; **Liquid–Liquid Equilibria of Biphasic Systems Composed of Sodium Citrate + Polyethylene(glycol) 1500 or 4000 at Different Temperatures**. Department of Food Technology, Department of Chemistry, and Department of Soils, Federal University of Viçosa (UFV);2008.

SILVA, C. A. S. **Partição do glicomacropeptídeo usando sistemas aquosos bifásicos**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos). Universidade Federal de Viçosa. Viçosa – MG, 57 p., 2007.

SILVA, L.R.; ALVES, R.E.; **Caracterização físico-química de frutos de mandacaru**. In: Rev. cad. Ciênc. Agrár. Ambient., Curitiba, v.7, n.2, p.199-205, abr./jun. 2009.

STINTZING, F. C.; CARLE, R. **Betalains – emerging prospects for foodscientists**.Trends in Food Science & Technology, v. 18, p. 514-525, 2007.

STINTZING, F. C.; TRICHTERBORN, J.; CARLE, R. **Characterisation ofanthocyanin-betalain mixtures for food colouring by chromatic and HPLC-DADMSanalyses**.Analytical, NutritionalandClinicalMethods, v. 94, p. 296-309,2006.

AVALIAÇÃO DOS PARÂMETROS TEMPERATURA E COMPRIMENTO DA LINHA DE AMARRAÇÃO NA PARTIÇÃO DA CLOROFILA PRESENTE NA ALFACE POR SISTEMAS AQUOSOS BIFÁSICOS.

Rui Gomes NASCIMENTO[1], Olga Reinert Ramos GANDOLFI[2], Evaldo Cardozo SOUZA[3], Leandro Soares SANTOS[3], Rafael da Costa Ilhéu FONTAN[4] Renata Cristina Ferreira BONOMO[4]

[1] Estudante de Mestrado em Engenharia de Alimentos – UESB UESB - Itapetinga, BA. rui3091@hotmail.com
[2] Estudantes de Mestrado Engenharia de Alimentos – UESB - Itapetinga, BA.
[3] Professor Adjunto, Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia/UESB - Itapetinga, BA.
[4] Professora Titular, Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia UESB - Itapetinga, BA.

RESUMO: Neste trabalho, os sistemas estudados foram formados pela mistura de uma solução polimérica (PEG 4000) com concentração de 50%, e uma solução salina (citrato de sódio) com concentração 40%, sob temperatura de 5, 10 e 25ºC e pH =6,5. Neste trabalho foi averiguado a partição do corante clorofila em SABs , com a finalidade de aplicar esta técnica como uma alternativa à separação desses corantes de matrizes alimentares. Para isso, analisou-se o efeito do comprimento da linha de amarração (CLA) e temperatura sobre os valores de coeficiente de partição das clorofilas (Kp). Verificou-se que o fenômeno de partição é dependente dos valores de CLA, e da temperatura. Os sistemas constituídos por PEG 4000, de maiores CLA e menores temperaturas, obtiveram os maiores valores de Kp e acima de 1.
PALAVRAS-CHAVE: clorofila, PEG, citrato de sódio.

ABSTRACT: In this work, the systems studied were formed by mixing a polymer solution (PEG 4000) at a concentration of 50% and a saline solution (sodium citrate) at 40% concentration, at a temperature of 5, 10 e 25 ° C and pH 6, 5. This work examined the clorofila dye partition in SABs, in order to apply as an alternative to separation thereon of food matrices. For this, we analyzed the effect of the length of the mooring line (CLA) and temperature on the partition coefficient of betalaines values (Kp). It was found that the phenomenon is dependent on the partition CLA values and the molar mass of the polymer.
KEYWORDS: clorofila, PEG, sodium citrate.

1. Introdução

A busca insaciável por um estilo de vida saudável e os novos modos de alimentação com ênfase em alimentos que possam acarretar uma saúde adequada tem acendido por parte da população questionamentos quanto ao uso de aditivos alimentares, dentre os quais destaca-se os corantes sintéticos. Fatores estes, favorecem a realização de estudos cujo objetivo seja extrair corantes de fontes naturais com características tecnológicas similares aos corantes sintéticos. Diversas fontes naturais ainda não exploradas comercialmente podem ser utilizadas como fonte de pigmentos naturais, dentre as quais temos a alface.

A alface (Lactuca sativa) originou-se de espécies silvestres, ainda atualmente encontradas em regiões de clima temperado, no sul da Europa e na Ásia Ocidental (Filgueira, 2003). É a mais popular das hortaliças folhosas, sendo cultivada em quase todas as regiões do globo terrestre. Pode ser considerada uma boa fonte de vitaminas e sais minerais, destacando seu elevado teor de vitamina A, além de conter vitaminas B1 e B2, vitaminas C, cálcio e ferro (Fernandes et al., 2002) e ainda possuir em sua composição a clorofila que é um importante pigmento natural abundante em plantas e folhas.

As clorofilas constituem a classe de pigmentos mais largamente distribuída na natureza, em folhas e outras partes verdes de quase todas as plantas. São essenciais para a fotossíntese, processo pelo qual a energia da luz é utilizada pelas plantas na síntese de carboidratos. Ocorrem nos cloropastos provavelmente associadas às proteínas e lipídeos (BOBBIO; BOBBIO, 1989; SCHWARTS; LORENZO, 1990).

Portanto, o desenvolvimento de técnicas viáveis e econômicas de separação e purificação que mantenham intactas as características desses corantes vem se mostrando promissora (TRICHTERBORN,2006; STINTZING et al.,2007)

A utilização dos sistemas aquosos bifásicos (SABs) apresenta uma excelente alternativa entre os processos de purificação atualmente existentes. Os SABs são constituídos por duas fases imiscíveis que podem ser polímeros como polietileno glicol (PEG), e a dextrana (DEX), e sais como o citrato de sódio. A utilização do SAB promove a separação do composto de interesse em condições simples, de forma que sejam preservadas as suas características. Além disso, é constituído majoritariamente por água (entre 70% a 90%), o que favorece a estabilidade dos compostos quando comparados com sistemas tradicionais de extração líquida composta por solventes orgânicos, e seus constituintes são comercialmente acessíveis, de baixo custo, não tóxicos nem inflamáveis, o que os torna um sistema de extração ambientalmente seguro. Diversos autores como KLOMKLAO et al., (2005), Akama et al., (1999); MARTINS (2012) já comprovaram a eficiência do uso de sistema aquoso bifásico para separação e retenção de biomoléculas presentes em matrizes alimentares.

Os processos de purificação da clorofila por sistemas aquosos bifásicos ainda são pouco documentados na literatura, tornando assim, essencial a realização de pesquisas na área para a otimização desse processo. Diante deste contexto, o presente trabalho teve como objetivo estudar o comportamento e coeficiente de partição da clorofila presente na casca do fruto de mandacaru em sistemas aquosos bifásicos formados por polímeros PEG 4000 e pelo sal de citrato de sódio,

na temperatura de 5ºC 10ºC e 25ºC, observando também a influência do comprimento da linha de amarração.

2. Materiais e métodos

O trabalho experimental foi realizado no Laboratório de Engenharia e Processo da Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, Itapetinga-BA.

2.1. Materiais

O extrato de clorofila utilizado neste experimento foi adquirido da folha de alface. Para a condução deste trabalho utilizou-se os seguintes reagentes de grau analítico: polietileno glicol de massa molar 4000 g mol^{-1} da marca Synth, citrato de sódio e ácido cítrico da marca Vetec. Água destilada foi empregada durante todos os experimentos.

Foram preparadas soluções estoques de PEG na concentração de 50% (m/m) e solução salina (pH 6,5) misturando volumes adequados de soluções concentradas (40%) de citrato de sódio e ácido cítrico.

2.2. Obtenção do extrato da clorofila

Para a extração do pigmento a hortaliça foi selecionada, lavada e sanitizada. Em seguida foram obtidos 10 g de alface macerados com 70 mL de etanol 92,8%. Essa suspensão foi deixada em repouso em ausência de luz por 24 horas e sob refrigeração aproximadamente 10ºC. Após 24 horas as amostras foram centrifugadas, filtradas e o volume foi completo para 100 mL com etanol 92,8%.

2.3. Preparo do sistema aquoso bifásico

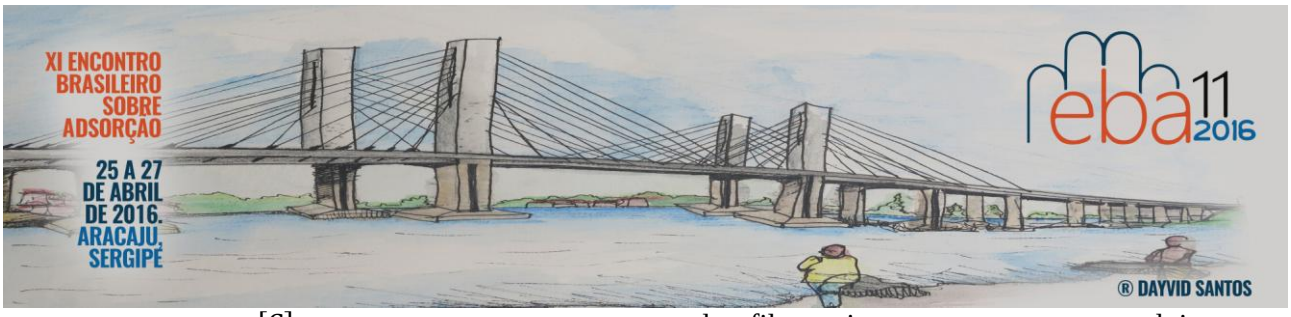
Os dados de equilíbrio para os sistemas aquosos bifásicos utilizados neste trabalho se basearam nos diagramas de fases de sistemas compostos por polietilenoglicol (PEG), sal e água obtidos por CARVALHO, C.P.; (2004). A partir dos sistemas bifásicos contendo PEG de massa molar (4000 g.mol-1) e do sal formador da fase (citrato de sódio), foram obtidos os coeficientes de partição do extrato da clorofila, na temperatura de 5, 10 e 25 ºC em função da concentração do PEG e do comprimento da linha da linha de amarração.

Os sistemas aquosos bifásicos foram preparados a partir de três comprimentos de linha de amarração (CLA) para cada sistema. As composições globais para cada sistema se encontram em CARVALHO, C.P.; (2004).

Os SABs foram preparados pela mistura de PEG (4000) e um sal (citrato de sódio). Para preparar os SABs, soluções estoque dos componentes das fases PEG a 50 % em massa, sal 40% e água foram misturadas até a obtenção da composição total do sistema. Os sistemas resultantes eram agitados manualmente, centrifugado e expostos às temperaturas desejadas de 5, 10 e 25°C onde permaneceram por 20 horas para atingir o equilíbrio termodinâmico. Em seguida a fase superior e inferior foram coletadas e 2 gramas de cada fase foram misturadas com 250 µL de extrato de clorofila obtida da alface. Estes sistemas foram agitados manualmente por 3 minutos e deixados nas mesmas temperaturas para alcançar o equilíbrio termodinâmico.

2.4. Coeficiente de partição

Após o alcance do equilíbrio termodinâmico coletou-se amostras de ambas as fases usando uma pipeta para a fase superior e uma seringa com uma agulha longa e fina para a fase inferior. Devido à sua alta viscosidade, a fase polimérica foi diluída antes de sua leitura em 1:4 (amostra:água) (OLIVEIRA, 2006; SILVA, 2007). A quantificação da clorofila se deu por espectrofotometria a 700 nm. As análises foram conduzidas em duplicata. Os valores de K foram obtidos pela relação:



$$k_p = \frac{[C]sup}{[C]inf} \quad (1)$$

Onde: [C]sup é a concentração da clorofila na fase superior, e [C]inf é a concentração da clorofila na fase inferior.

3. Resultados e Discussão

Todos os diagramas de fase dos sistemas aquosos bifásicos foram obtidos por CARVALHO, (2004). O comprimento da linha de amarração (CLA) foi calculado a partir das composições de equilíbrio termodinâmico das fases dos SABs, utilizando a equação:

$$CLA = \left[\left(C_{ps} - C_{pi}\right)^2 + (C_{ss} - C_{si})^2\right]^{0,5} \quad (2)$$

3.1. Comportamento da partição da clorofila no SAB

Através dos experimentos de partição, realizados para o extrato da clorofila, foi possível calcular o coeficiente de partição (Kp) para os diferentes valores de CLA. A partir disso, foi possível analisar o efeito do comprimento da linha de amarração e da temperatura sobre comportamento da partição. A tabela 1 relaciona os sistemas formados por PEG (4000), sulfato de sódio e água na temperatura de 5, 10 25ºC e pH 6,5 com seus devidos coeficientes de partição e comprimentos das linhas de amarração.

A partição do soluto no SAB pode ser influenciada pela natureza do próprio soluto, e/ou a do SAB a ser utilizado. Neste experimento considera-se que a hidrofobicidade e a temperatura foram os fatores determinantes a partição do soluto. Neste trabalho os sistemas estudados, formados por PEG e sulfato de sódio, a clorofila apresentou forte tendência em se transferir para a fase superior, com valores de Kp maiores que 1. A fase superior é rica em polímero e tal comportamento sugere que a partição de clorofila seja um processo entalpicamente dirigido.

3.2. Efeito temperatura

Foi observado pela tabela 1 que a partição da clorofila é dependente da temperatura em sistemas formados por PEG 4000 sulfato de sódio e água. Houve um redução no coeficiente de partição com o aumento temperatura, comportamento também observado por outros autores (DA SILVA et al., 1997; OLIVEIRA et al., 2008). Este comportamento pode ser atribuído ao fato da temperatura provocar variações da região bifásica. Além disso, o coeficiente de partição Kp de solitos em SABs pode ser modificado em função da temperatura devido às diferentes contribuições entrópicas e entálpicas que podem ocorrer no processo de transferência como resultado da variação da temperatura.

3.3. Efeito do comprimento da linha de amarração

Outro efeito presente na tabela 1 sobre o comportamento de partição da clorofila que pode ser analisada nos SABs é o comprimento da linha de amarração. Sabe-se que com o aumento dos valores de CLA, aumentam-se as diferenças entre as propriedades termodinâmicas intensivas das duas fases em equilíbrio.

Ao analisar a tabela (1), percebe-se que o coeficiente de partição é dependente do comprimento da linha de amarração, sendo que à medida que o comprimento da linha de amarração aumenta, o coeficiente de partição segue a mesma ordem. Fato observado por SADEGHI et al.,(2001). Isto pode ser explicado tendo em vista que o aumento do CLA proporciona aumento na concentração de polímero (componente do SAB com o qual o corante interage mais favoravelmente na fase superior) na fase superior, ocasionando uma elevação de sítios configuracionais e consequentemente mais interações dos componentes da fase superior com a clorofila.

Tabela 1: Coeficiente de Partição e comprimento da linha de amarração relacionados a sistemas formados por PEG (1500 e 4000).

Concentração molar PEG (m/m)	(CLA) 5ºC	(K_p) 5ºC	(CLA) 10ºC	(K_p) 10ºC	(CLA) 25ºC	(K_p) 25ºC
$4000_{1º}$ linha de amarração	32,59	3,12	35,47	2,79	41,48	2,15
4000_{2} ºlinha de amarração	45,33	3,92	46,79	1,80	50,93	3,10
4000_{3} ºlinha de amarração	53,70	4,19	55,90	2,87	60,71	3,32

Fonte: Dados da pesquisa.

4. Conclusão

Este experimento possibilitou afirmar que os sistemas aquosos bifásicos podem ser uma alternativa para a purificação da clorofila da alface.

Constatou-se que as moléculas de alface, nos sistemas formados por PEG 4000, citrato de sódio e água particionam preferencialmente para a fase superior, sendo assim, sugerida que a partição deste soluto é dirigida por processos entalpicos.

Foi possível observar que foram encontrados maiores valores de coeficiente de partição com o aumento do CLA para os sistemas formados a temperatura de 5ºC, a qual foi a temperatura mais estável dentre as consultadas.

5. Referências

Akama, Y.; Tong, A.; Ito, M.; Tanaka, S.; **The study of the partitioning mechanism of methyl orange in an aqueous two-phase system**. Talanta 48 (1999) 1133

BOBBIO, F. o.; BOBBIO, P.A. Introdução à química dos alimentos. São Paulo: Editora Varela, 2º edição, 223 p., 1989

CARVALHO, C. **Estudo de equilíbrio de fases para sistemas aquosos bifásicos compostos por polietileno glicol, sais e água. Dissertação de Mestrado,** UFV; Viçosa; 2004

FERNANDES, A.A.; MARTINEZ, H.E.P.; PEREIRA, P.R.G.; FONSECA, M.C.M. Produtividade, acúmulo de nitrato e estado nutricional de cultivares de alface, em hidroponia, em função de fontes de nutrientes. Horticultura Brasileira, Brasília, v. 20, n. 2, p. 195-200, junho 2002.

FILGUEIRA, F. A. R. Novo manual de olericultura: agrotecnologia moderna na produção e comercialização de hortaliças. 2ª ed., UFV, 2003.

KLOMKLAO, S.; BENJAKUL, S.; VISESSANGUAN, W.; SIMPSON, B. K.; KISHIMURA, H. Partitioning and recovery of proteinase from tuna spleen by aqueoustwo-phase systems. Process Biochemistry. v. 40, p. 3061–3067, 2005.

MARTINS, Mayra Conceição Peixoto, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, March, 2012. **Partition of chlorophyll and betalain using aqueous two-phases systems**.

OLIVEIRA, R. M.; COIMBRA, J.S.R.; MINIM, L.A.; DA SILVA, L.H.M.; FONTES, M. P. F.; **Liquid–Liquid Equilibria of Biphasic Systems Composed of Sodium Citrate + Polyethylene(glycol) 1500 or 4000 at Different Temperatures**. Department of Food Technology, Department of Chemistry, and Department of Soils, Federal University of Viçosa (UFV);2008.

SCHWARTZ, S. J.; LORENZO, T. V. CHLOROPHYLLS IN Foods. **Food science and Nutrition, v. 29, n. 1, 1990.**

SILVA, C. A. S. **Partição do glicomacropeptídeo usando sistemas aquosos bifásicos**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos). Universidade Federal de Viçosa. Viçosa – MG, 57 p., 2007.

STINTZING, F. C.; CARLE, R. Betalains – emerging prospects for food scientists. **Trends in Food Science & Technology**, v.18, n.10, p.514-525, 2007.

STINTZING, F. C.; CARLE, R. Betalains – emerging prospects for foodscientists.**Trends in Food Science & Technology**, v. 18, p. 514-525, 2007.

PURIFICAÇÃO DE IgG HUMANA POR CROMATOGRAFIA DE AFINIDADE UTILIZANDO O CORANTE REATIVO VERMELHO 120 IMOBILIZADO EM MATRIZ DE QUITOSANA MODIFICADA

S. O. Santos[1]; D. R. Gondim[1]; D. C. S. Azevedo; I. J. Silva Jr.

1-Departamento de Engenharia Química – Universidade Federal do Ceará
Grupo de Pesquisa em Separações por Adsorção – GPSA. Campus do Pici, Bloco 709, CEP. 60455-760, Fortaleza – CE, Brasil.
Telefone: (85) 3366-9611– Fax: (85) 3366-9601 – Email: santangelaos@gmail.com

RESUMO: O presente trabalho teve por objetivo avaliar o potencial do corante reativo vermelho 120 (RV 120) imobilizado na matriz de quitosana/alginato epoxidado (QAE) na purificação da Imunoglobulina G humana (IgG). Inicialmente, foram realizados ensaios em batelada com IgG de alta pureza a fim de investigar o efeito do tipo de tampão e do pH na quantidade adsorvida. De acordo com os resultados, a adsorção da IgG ocorreu preferencialmente em pH 7,2 (tampão TRIS/HCl 25 mM). Os modelos de Langmuir e Langmuir Freundlich se ajustaram bem aos dados experimentais e proporcionaram quantidades máximas adsorvidas de IgG acima de 190 mg/g. Ensaios cromatográficos foram realizados com a proteína IgG e com amostras de soro humano diluído. Pelas análises das eletroforeses pode ser constatado elevada afinidade entre a fase estacionária e a proteína IgG possibilitando a purificação de IgG do soro humano.

PALAVRAS-CHAVE: Imunoglobulinas; Cromatografia de afinidade; reativo vermelho 120; Corantes; Adsorção.

ABSTRACT: The aim of this work was evaluate the use of reactive red 120 dye-ligand immobilized onto epoxide chitosan/alginate (QAE) as potential stationary phase for human immunoglobulin G (IgG) purification. Initially, batch adsorption experiments were conducted with high purity IgG in order to evaluate the effect of buffer pH as well as the measurement of adsorption isotherms. According to the results, the adsorption of IgG occurred preferentially at pH 7.2 with 25 mM Tris/HCl buffer. The Langmuir and Langmuir Freundlich adjusted well to the experimental data and provided maximum amounts of adsorbed IgG above 190 mg/g. Chromatographic experiments were performed with IgG solution and human serum. Electrophoresis analysis confirmed high affinity between the stationary phase and IgG with high purity.

KEYWORDS: Immunoglobulins; Affinity chromatography; Reactive Red 120; Dyes; Adsorption.

1. INTRODUÇÃO

A imunoglobulina do isotipo G (IgG) é uma classe das imunoglobulinas. Estas proteínas estão presentes no soro humano e são altamente indicadas para tratamento de deficiências de anticorpos específicos, tratamento do câncer, além de outras doenças infecciosas em geral (Burnouf e Radosevich, 2001 e Souza, 2009). Para que seja possível utilizar esses anticorpos em tratamentos, é necessário que a IgG seja obtida em grande quantidade e com elevado grau de pureza.

Inúmeras técnicas de separação são indicadas na purificação de proteínas, dentre as quais se destacam as técnicas cromatográficas por afinidade. A cromatografia de afinidade é o método mais indicado, pois é eficiente em separar e analisar compostos específicos de amostras ou para o estudo

de interações biomoleculares. Esse método explora a relação entre um ligante imobilizado e a molécula que será separada (Vijayalakshmi, 1989). Os ligantes podem ser bioespecíficos ou pseudobiespecíficos. Os bioespecíficos se destacam pela elevada afinidade pela biomolécula alvo, porém possuem custo elevado e normalmente necessitam de condições drásticas para eluição dessas biomoléculas. Em contrapartida, os ligantes pseudobiespecíficos apresentam média afinidade com a proteína alvo e possuem baixo custo. Os ligantes pseudobioespecíficos, como aminoácidos, metais quelatados, corantes e ligantes tiofílicos, normalmente se ligam às proteínas por meio de interações hidrofóbicas, eletrostáticas ou de coordenação (Yavuz et al., 2006).

Os corantes têxteis, sobretudo os corantes reativos, têm sido empregados na cromatografia de afinidade principalmente devido ao seu baixo custo (Yavuz et al., 2006). O corante Reativo Vermelho 120 (RV120) possui 6 ácidos sulfônicos em sua estrutura molecular (SO_3^-). Corantes imobilizados em diferentes matrizes cromatográficas têm sido utilizados como ligantes de afinidade para adsorção de proteína, por possuírem grande afinidade por biomoléculas (Bayramoglu *et al*., 2007, Wongchuplan *et al*., 2009). Isso se deve às interações específicas e não específicas por efeito de permutação de cátions, como se deve aos efeitos de interações hidrofóbicos ou de ligações de hidrogênio entre a biomolécula e os anéis aromáticos do corante. A Estrutura molecular do corante RV120 pode ser conferida na Figura 1.

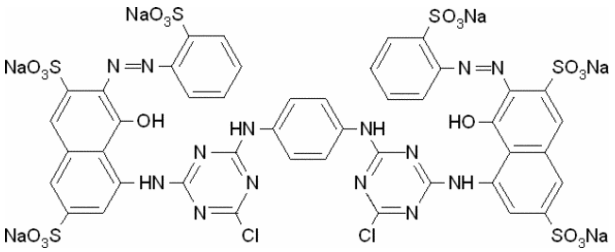


Figura 1. Estrutura molecular do RV 120.

Os ligantes (tanto bioespecíficos quanto os pseudobioespecíficos) normalmente são acoplados a matrizes especialmente preparadas para tal finalidade, na maioria dos casos géis de agarose reticulada. O grande problema reside no fato dos custos de aquisição destas matrizes com ligantes acoplados.

Diante desta breve exposição, o presente trabalho teve como objetivo estudar a purificação de IgG humana em um compósito composto por quitosana/alginato epoxidado (QAE) com o corante reativo vermelho 120 imobilizado. Ensaios em batelada e em leito fixo foram realizados com a proteína IgG a fim de se obter os parâmetros ideais de adsorção dessa proteína. Em seguida, ensaios de purificação foram conduzidos em sistema cromatográfico com o soro humano diluído. Análises por eletroforese~~s~~ foram utilizadas como uma análise qualitativa para evidenciar se as amostras da eluição continham predominantemente IgG.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Materiais

O corante reativo vermelho 120 e os reagentes epicloridrina (99%), MOPS (ácido morfolinopropanosulfônico), HEPES (ácido N-2-hidroxietilpiperazino-N'-2- etanosulfônico), Trizma/HCl (TRIS/HCl), Fosfato de sódio, IgG humana foram obtidos da Sigma-Aldrich (EUA). O soro humano também foi obtido da Sigma (EUA). A quitosana utilizada foi obtida da Polymar (Brasil) e o alginato de sódio da VETEC. Os demais reagentes utilizados são de grau analítico. Todas as soluções foram feitas com água ultrapura Mili-Q.

2.2. Síntese Do Compósito Quitosana/Alginato Epoxidado (QAE)

A preparação do compósito foi realizada segundo procedimento descrito por (Gondim et al., 2012). No início, foram dissolvidas 10g de quitosana 2,5 % (m/v) em 400 mL de ácido acético 5% (v/v) e essa solução foi mantida em agitação mecânica. Após a solubilização total, foram adicionados 40 mL de metanol e 4 mL de anidrido acético e mantido sob agitação por 1h. Em seguida, foram adicionados 10g de alginato de sódio 2,5% (m/v) e mantido em agitação por mais 1h. A solução obtida foi adicionada em 3,6 L de solução de NaOH 0,1 M e mantida sob agitação por 4h para a

formação do gel. Para cada 10 g de gel obtido anteriormente, foram adicionados 100 mL de dimetilformamida e a mistura foi mantida em reator termostatizado por 30 min a 60ºC. Posteriormente, foram adicionados 0,8 g de KOH dissolvidos em 3 mL de isopropanol e, em seguida, 10 mL de epicloridrina, segundo metodologia adaptada de Frangkangwanwong *et al*. (2006). O sistema foi mantido em agitação durante 12h.

2.3. Imobilização Do Corante Reativo Vermelho 120 (RV 120)

O corante RV 120 foi imobilizado no compósito QAE segundo o procedimento descrito por Ruckentein e Zeng (1998), com adaptações. Inicialmente, adicionou-se 1,0 g do compósito em 100 mL de solução corante (1g/L) à temperatura de 60º C durante 1h. Após 1h, acrescentou-se 5 mL de solução aquosa de NaCl (20% m/m) para estimular a adsorção do corante. Depois de 30 min, foram adicionados 2 mL de solução aquosa de Na_2CO_3 (25% m/m) com intuito de tornar a solução mais básica e aumentar a velocidade da reação química entre o corante e o compósito. Esta solução foi mantida a 60º C durante 4h. Em seguida, o compósito final com o corante imobilizado foi denominado de QAE-RV120. Antes de sua utilização nos ensaios de adsorção o QAE-RV120 foi lavado com água destilada quente, metanol, NaCl 2M, Urea 6M, tween 80 (1%), água destilada novamente e tampão Tris/HCl 25mM a fim de eliminar o corante fracamente imobilizado.

2.4. Métodos

2.4.1. Estudo do pH e cinética de adsorção: Foram realizados ensaios de adsorção em duplicata, em um sistema de agitação orbital (TECNAL, modelo TE-165) a 18 rpm e sob uma temperatura de 22 º C. Em tubos de acrílico, foram adicionados 15 mg de QAE-RV120, juntamente com 3 mL de solução da proteína IgG (1,0 mg/mL). Para estudo do pH foram utilizados os tampões Tris/HCl, HEPES, MOPS e Fosfato a 25mM, sempre respeitando a faixa de tamponamento de cada um, para encontrar o pH que ocorre a maior quantidade adsorvida de proteína. Para o estudo da cinética de adsorção, os tempos de análise variaram de 5min a 360 min, para encontrar o tempo em que a adsorção entraria em equilíbrio. Finalmente, as amostras foram coletadas e centrifugadas em microcentrífuga (CT-15000R CIENTEC) por 10 min com rotação igual a 10000 rpm e a absorbância foi lida para cada amostra através de espectrofotômetro, no comprimento de onda de 280 nanômetros. Os valores de absorbâncias foram convertidos para concentração através de uma curva de calibração obtida previamente. A quantidade de proteína adsorvida foi calculada por meio de um balanço de massa, descrita pela equação 1 a seguir:

$$q = \frac{V_{SOL}\,(C_0 - C_{EQ})}{m_{ads}} \qquad (1)$$

em que q é a quantidade de proteína adsorvida por grama de adsorvente (mg/g), C_{EQ} e C_0 referem-se as concentrações final (no equilíbrio) e inicial, em mg/mL, m_{ads} é a massa do adsorvente (g) e V_{SOL} é o volume da solução (mL) de proteína em contato com o adsorvente.

2.4.2. Isotermas de adsorção: As concentrações de IgG em solução variaram de 0,5 a 6,0 mg/mL. Os modelos de Langmuir e Langmuir-Freundlich, descritos pelas equações (2) e (3), respectivamente, foram utilizados para se ajustarem aos dados experimentais, usando software Origin ®, Microcal, EUA.

$$q = \frac{q_m C_{EQ}}{K_D + C_{EQ}} \qquad (2)$$

$$q = \frac{q_m \left(K_{LF} C_{EQ}\right)^n}{1 + \left(K_{LF} C_{EQ}\right)^n} \qquad (3)$$

em que q_m (mg/mL) é a máxima capacidade de adsorção, K_D (mL/mg) e K_{LF} representam as constantes de Langmuir e Langmuir-Freundlich que mensuram a força de ligação entre a proteína e o adsorvente, C_{EQ} representa a concentração de proteína na solução em equilíbrio, n é o parâmetro de cooperatividade efetiva presente no sistema de adsorção.

2.4.3. Ensaios cromatográficos: Os experimentos cromatográficos foram realizados com vazão 0,8 mL/min, massa do adsorvente QAE-RV120 de 0,5 g, e com concentração de IgG de 1,0

mg/mL e injeção de 10 mL de IgG. Para os ensaios de purificação foram utilizadas amostras de soro humano diluída (Sigma), com concentração de 5 mg/mL e volume de injeção de 15 mL. As soluções foram preparadas no tampão que obteve melhores resultados na etapa de adsorção e a eluição foi realizada com a adição de NaCl 1,0 M ao tampão de adsorção.

2.4.4. Eletroforese: SDS-PAGE das amostras com proteínas foram realizadas na presença de 7.5 % de géis de poliacrilamida sob condições redutoras de desnaturação (Laemmli 1970) usando um sistema de Mini-Protean III (Bio-Rad, USA). As corridas foram realizadas a 180 V na presença de géis de separação de 7,5 % com, 4 % de gel do tipo *stacking*. As bandas de proteínas foram feitas a partir do corante Coomassie Brilhante Blue.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O compósito QAE já foi previamente estudado e caracterizado em trabalhos anteriores (Gondim *et al*., 2012; Rodrigues *et al*., 2013; Gondim *et al*., 2014). Após imobilização do corante RV120, o material foi lavado sucessivas vezes e não foi detectado desprendimento do corante. O corante provavelmente se liga a matriz por substituição nucleofílica entre os grupos sulfônicos do corante com grupos aminos da QAE.

3.1. Ensaios Em Batelada

Inicialmente, foi estudado o efeito do pH e o tipo de tampão na adsorção de IgG no compósito QAE-RV120, conforme mostrado na Figura 2. O estudo do pH para sistemas de adsorção de proteínas deve ser considerado, visto que as proteínas possuem um ponto isoelétrico (pI) característico próprio, que geralmente é onde a adsorção ocorre preferencialmente. O pI de uma proteína representa o pH onde há um balanceamento igual das cargas da proteína. Isso faz com que as interações entre proteína-proteína diminuam e favoreça as interações entre proteína e o adsorvente.

No trabalho de Yavuz *et al*. (2006), os autores encontraram a máxima adsorção de IgG (71,0 mg/g) no pH 7,0 em tampão fosfato 25mM, com as esferas do polímero (hidroxipropil metacrilato) com corante Reativo Verde HE 4BD imobilizado. Esses autores verificaram que a capacidade de adsorção decai significativamente quanto mais ácido ou alcalino for o pH do tampão. Esta mudança pode ser induzida pelo efeito da repulsão eletrostática entre os grupos de cargas opostas.

A partir dos resultados mostrados na Figura 2, o tampão Tri/HCl em pH 7,2 e o HEPES em pH 7,5 foram os sistemas que apresentaram as maiores quantidades adsorvidas de IgG. Para os próximos ensaios de cinética e isoterma foi escolhido trabalhar com o tampão Tris/HCl no pH 7,2.

As curvas de cinética de adsorção são necessárias para interpretar como ocorre a adsorção com diferentes tempos de contato entre proteína-adsorvente, para que possa se definir o tempo de equilíbrio. Foi utilizada a concentração de 1,0 mg/mL de IgG para acompanhar a cinética, em tampão Tri/HCl 25mM a pH 7,2. De acordo com a curva mostrada na Figura 3, observou-se que a adsorção ocorre lentamente, mas de forma efetiva, e o tempo de equilíbrio obtido foi de aproximadamente 300 min.

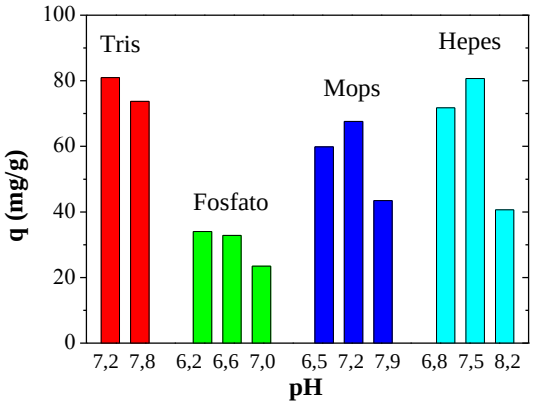


Figura 2. Adsorção de IgG nos tampões Tris-HCl, Fosfato, MOPS e HEPES.

A Figura 4 apresenta a isoterma de adsorção de IgG no compósito imobilizado com RV-120. Os modelos de Langmuir e Langmuir-Freundlich apresentaram bons ajustes, cujos parâmetros são mostrados na Tabela 1. As quantidades máximas adsorvidas foram acima de 190 mg/g para ambos os modelos, o que representa um valor bastante elevado de IgG adsorvida. Esses resultados de quantidade máxima de adsorção são próximos ou superiores aos observados na literatura para com adsorventes com ligantes corantes na adsorção de

proteínas (Yavuz *et al.*, 2006; Wongchuphan *et al.*, 2009; Gondim *et al.*, 2012; Gondim *et al.*, 2014).

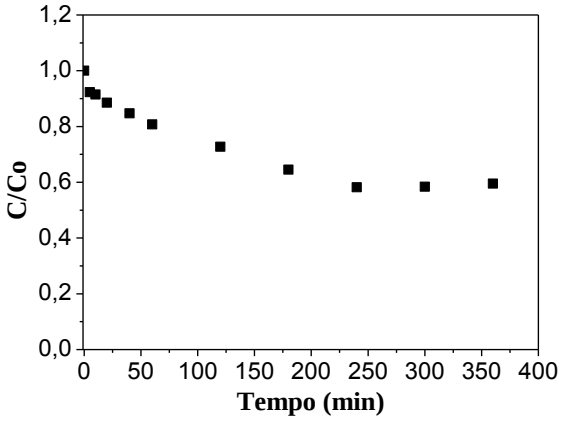


Figura 3. Perfil cinético de adsorção de IgG e QAE-RV120.

Valores de K_d e K_{dLF} entre 10^{-5} e 10^{-8} M indicam que o adsorvente possui considerável ligação com a molécula alvo e pode-se afirmar que são ligantes de média ou boa afinidade. De acordo com a Tabela 1, pode-se perceber que esses parâmetros estão na ordem de 10^{-6}, portanto, é possível afirmar que o adsorvente QAE-RV120 é um ligante de boa afinidade.

De acordo com os resultados dos ajustes, o modelo LF apresente um menor valor de χ^2 e R^2 próximo da unidade. Por tanto, este modelo pode ser considerado para representar o sistema em questão.

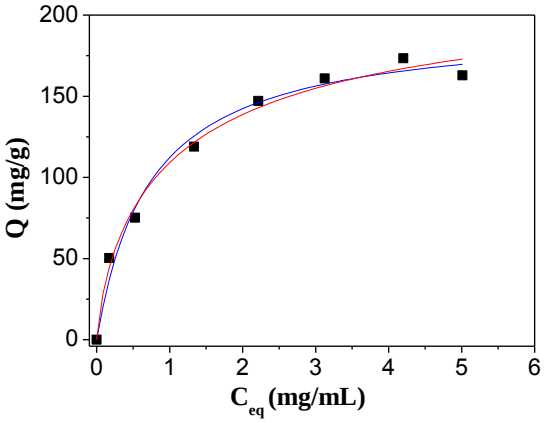


Figura 4. Isoterma de adsorção de IgG com QAE-RV120 . Modelos de ajuste: Langmuir (—) e Langmuir-Freundlich (—).

Tabela 1. Parâmetro de ajuste dos modelos de Langmuir e Langmuir-Freundlich.

Parâmetro	L	Erro	LF	Erro
q_m (mg/g)	194,467	8,722	229,420	44,288
K_d (mol/L)	9,09 x 10^{-6}	0,237	-	-
K_{dLF} (mol/L)	-	-	7,35 x 10^{-6}	0,474
n	-	-	0,754	0,176
R^2	0,986	-	0,990	-
χ^2	62,146	-	53,548	-

3.3. Experimentos Cromatográficos

A Figura 5 representa o cromatograma de IgG com a fase estacionária QAE-RV120, para um volume de 10 mL de solução de IgG injetada com concentração de 1,0 mg/mL, representando uma massa de cerca de 10 mg de IgG alimentada a coluna.

Na Figura 5 pode-se observar dois picos; o primeiro representa a quantidade de IgG que está passando pela fase estacionária sem ser a adsorvida, e o segundo representa a eluição de IgG que foi adsorvida pelo adsorvente. O elevado pico de eluição indica que grande quantidade de IgG ficou retida na fase estacionária e constatou-se que cerca de 80% de IgG total alimentada ficou adsorvida. Esses ensaios em leito fixo confirmaram o potencial de adsorção de IgG pela fase estacionária, corroborando com as observações realizadas anteriormente nos ensaios em batelada.

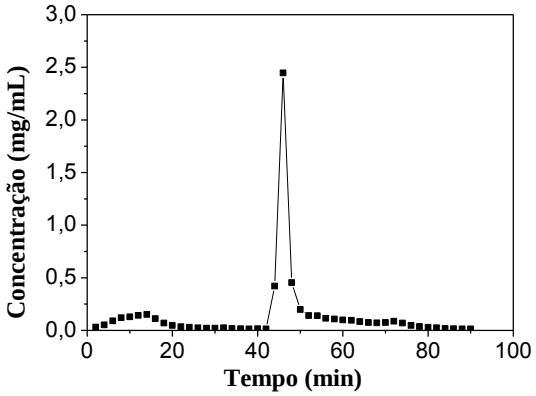


Figura 5. Cromatograma de IgG e em QAE-

RV120. Etapas: 0-20 min (adsorção); 21-42min (lavagem); 42-60min (Eluição); 60-90min (Regeneração).

A Figura 6 representa o perfil cromatográfico de proteínas do soro humano em QAE-RV120. Todos os ensaios em leito fixo foram realizados utilizando tampão Tris/HCl 25mM e pH de 7,2. A massa contabilizada de proteína total eluída foi de aproximadamente 3,33 mg, para 10 mg alimentada. Os resultados de proteínas totais retidas na fase estacionária nesse trabalho foram similares aos resultados observados em trabalhos prévios de nosso grupo (Gondim *et al.*, 2012; Gondim *et al.*, 2014). O soro humano possui uma grande quantidade de proteínas, contudo, a fase estacionária só adsorve o que possui maior afinidade. Portanto o primeiro pico observado na Figura 6 representa a concentração total das proteínas não adsorvidas pela matriz QAE-RV120. Já o segundo pico representa a concentração de proteínas que ficaram retidas na matriz e foram eluídas.

A Figura 7 apresenta os resultados da eletroforese dos ensaios com o soro humano. A fim de analisar todas as etapas dos ensaios cromatográficos foram selecionadas amostras de cada etapa (Adsorção-A, Lavagem-L, Eluição-E e Regeneração-R), sendo que A, L, E e R denotam o número específico das amostras escolhidas.

A partir da eletroforese (amostra da injeção) pôde ser observado a presença majoritária das proteínas HSA (albumina do soro humano, do Inglês *human serum albumin*) e IgG além de outras proteínas típicas que compõem o soro humano que fora injetado na coluna. Isto pode ser afirmado através das proteínas do padrão e seus respectivos pesos moleculares que aparecem na Figura 7. Por meio desses pesos, pode-se associar aos pesos de HSA e IgG. Através das últimas amostras da adsorção (Adsorção 9 e adsorção 10) pode ser confirmado que ocorreu a saturação do leito com a injeção de 15 mL de soro humano, haja vista as bandas de proteínas serem semelhantes. Essa constatação denota que as proteínas que estavam saindo da coluna possuíam concentração semelhante à da entrada da coluna.

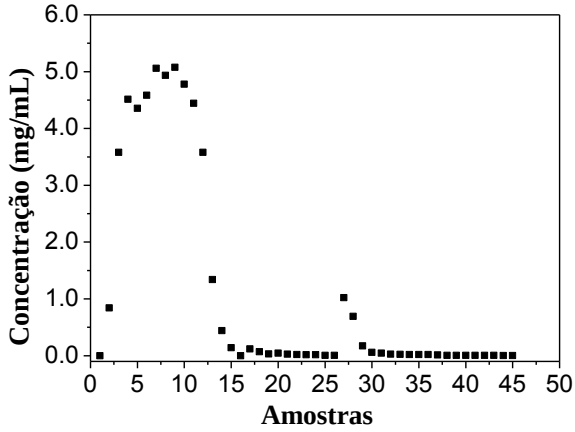


Figura 6. Perfil cromatográfico dos ensaios com o soro humano e QAE-RV120. Amostras de 1 à 11 (adsorção); de 12 à 25 (lavagem); de 26 à 35 (Eluição); de 36 à 45 (Regeneração).

.

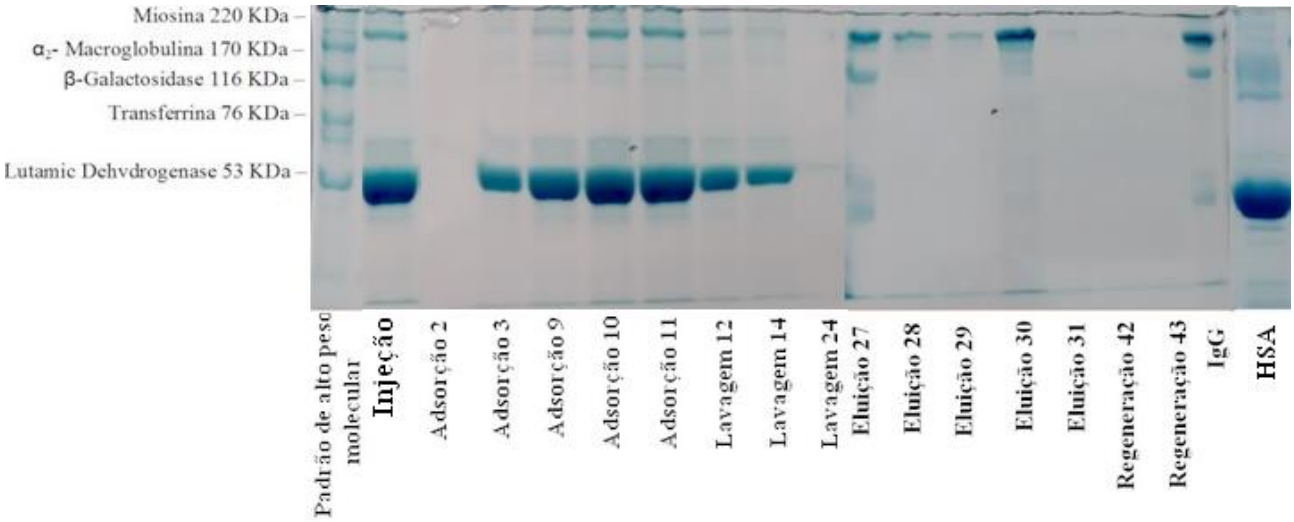


Figura 7. Etapas de adsorção e eluição de proteínas do soro humano em leito fixo com QAE-RV120. Eletroforese SDS page com comassie brilhante blue.

Em relação às alíquotas das amostras da eluição pode ser facilmente observado a presença principal da proteína IgG. Praticamente nada foi observado de HSA nessas amostras da eluição, visto que a HSA deveria estar presente próximo a 66 KDa, como se observou nitidamente nas bandas da adsorção e injeção. Logo, confirma-se que o adsorvente realmente apresentou considerável afinidade com a proteína IgG. Portanto, o corante reativo vermelho 120 atua como um ligante de média afinidade possibilitando uma forte interação entre o ligante e a proteína alvo.

4. CONCLUSÃO

Através do estudo feito, foi possível concluir que o corante Reativo Vermelho 120 agiu de forma eficiente como ligante de afinidade proporcionando alta capacidade de adsorção por IgG. Constatou-se que os diferentes tampões utilizados tiveram influência na adsorção de IgG, sendo o mais efetivo foi o Tris/HCl 7,2. Os modelos de ajuste proporcionaram altas quantidades adsorvidas, acima de 190 mg/g. Portanto, o adsorvente QAE-RV120 e o sistema com o tampão TRIS/HCl podem ser utilizados em processos de purificação de IgG. Salienta-se ainda que o corante RV-120 atua como ligante de média afinidade para com IgG.

5. REFERÊNCIAS

BAYRAMOGLU, G.; SENEL, A. U.; ARICA, M. A. Adsorption of IgG on spacer-arm and l-arginine ligand attached poly (GMA/MMA/EGDMA). J. Applied Polym. Sci.. v. 104, p. 672- 679, 2007.

BURNOUF, T.; RADOSEVICH, M., 2001 Affinity chromatography in the industrial purification of plasma proteins for therapeutic use. J. Biochem. Biophys. Meth. v. 49, p. 575-586.

FANGKANGWANWONG, J.; YOKSAN, R.; CHIRACHANCHAI, S., 2006. Chitosan gel formation via the chitosan.

GONDIM, DIEGO R. ; LIMA, LUANA P. ; DE SOUZA, MARIA C. M. ; BRESOLIN, IGOR T. L.; ADRIANO, WELLINGTON S. ; AZEVEDO, DIANA C. S. ; SILVA, IVANILDO J., 2012. Dye ligand epoxide chitosan/alginate: a potential new stationary phase for human IgG purification. Adsorp. Sci. Technol. v. 30, p. 701 – 712.

GONDIM, DIEGO R.; DIAS, NATÁLIA A.; BRESOLIN, IGOR T. L.; AZEVEDO, DIANA C. S. ; SILVA, IVANILDO J., 2014. Human IgG adsorption using dye-ligand epoxy

chitosan/alginate as adsorbent: influence of buffer system. Adsorption. v. 20, p. 925–934.

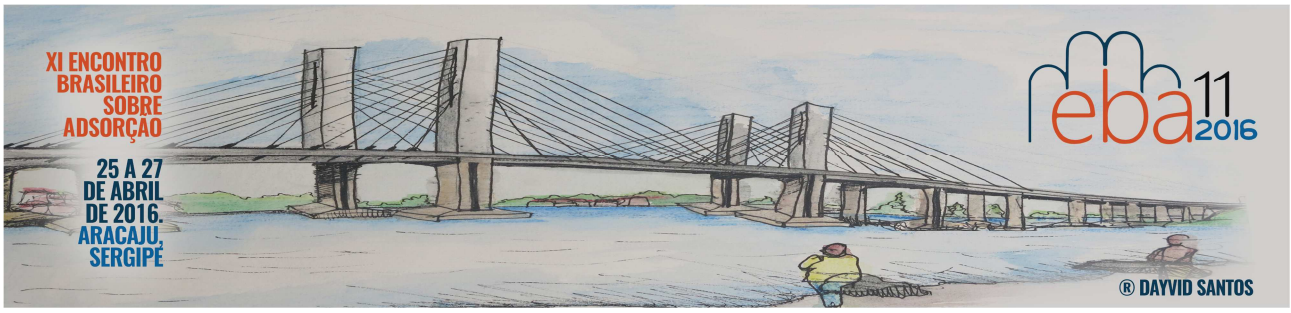
LAEMMLI, U.K. *Nature* 227, 680; 1970.

RUCKENSTEIN, E.; ZENG, X., 1998. Albumin separation with Cibacron Blue carrying macroporous chitosan and chitin affinity membranes. J. Membr. Sci. v. 142, p. 13-26.

VIJAYALAKSHMI, M. A. Pseudobioespecific ligand affinity chromatography. *Trends Biotechnol.* v. 7, p. 71, 1989.

WONGCHUPHAN, R., TEY, T. B., TAN, W. S., TAIP, F. S., KAMAL, S. M. M., LING, T. C. Application of dye-ligands affinity adsorbent in capturing of rabbit immunoglobulin G. Biochem Eng. J.. v. 45, p. 232-238, 2009.

YAVUZ, H., AKGÖL, S., SAY, R., DENIZL I, A., 2006. Affinity Separation of Immunoglobulin G Subclasses on Dye Attached poly (hydroxypropyl methacrylate) beads. Int. J. Biol. Macromol. v. 39, p. 303-309.



OBTENÇÃO DOS PARÂMETROS OPERACIONAIS NA CROMATOGRAFIA DE MODO MISTO VISANDO SUA APLICAÇÃO NA PURIFICAÇÃO DE IMUNOGLOBULINAS G

P. L.R de Sousa[1]; P. A. S. Tavares[1]; D. C. S. de Azevedo[1]; I. J. Silva Junior[1]

1-Departamento de Engenharia Química – Universidade Federal do Ceará
Campus Universitário do Pici, Bloco 709 – CEP: 60455-760 – Fortaleza- CE – Brasil
Telefone: (85) 3366 9611 – E-mail: pedro.augusto1886@gmail.com

RESUMO: O trabalho tem por finalidade definir condições de adsorção/eluição das imunoglobulinas G (IgG) em resina de modo misto Capto MMC. Para tanto, foi realizado um planejamento experimental composto central em ambas as etapas, tendo como variáveis o pH do tampão, concentrações do tampão e concentração de NaCl. As cinéticas e isotermas foram obtidas na melhor condição de adsorção. Na etapa de adsorção verificou-se melhores resultados em pH 6,75 nas concentrações de tampão fosfato a 60 mM e 0 M de NaCl. O tempo de equilíbrio obtidos nas cinéticas foi de 180 min e os ajustes da isoterma pelos modelos de Langmuir e Langmuir-Freundlich obtiveram $q_{máx}$ de 549,2 e 536,1 mg/g, respectivamente. Na eluição a melhor condição foi a pH 5,2 e nas concentrações de tampão acetato 56,40 mM e 0,2 M de NaCl, onde foi recuperado 46,96% de IgG alimentada a coluna. Assim, verificou-se que a resina usada foi altamente eficaz nas etapas de adsorção e dessorção da IgG.

PALAVRAS-CHAVE: Imunoglobulina G; Capto MMC; Planejamento Experimental.

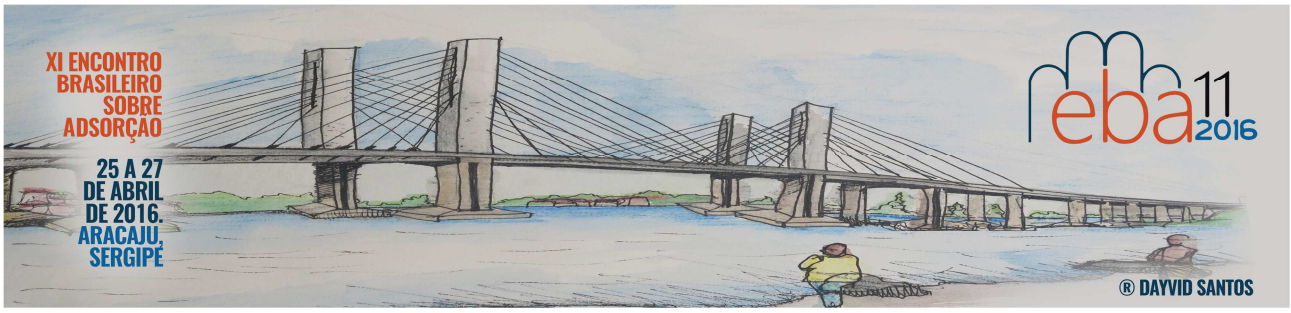
ABSTRACT: This paper aims to define conditions for adsorption/elution of immunoglobulin G (IgG) in mixed mode Capto MMC resin. Thus, there was a central composite experimental design in both steps, by having as variables the pH buffer, buffer concentrations and NaCl concentration. The kinetic and isotherm adsorption were obtained at the best condition. In the adsorption step ensured the best results at pH 6.75 in phosphate buffer concentrations of 60 mM and 0 M NaCl. The equilibration time obtained in kinetic was 180 min and the isotherm adjustments through Langmuir and Langmuir-Freundlich models obtained q_{max} of 549.2 and 536.1 mg/g, respectively. In the best condition, it was eluted at pH 5.2 and in the acetate buffer concentration 56.40 mM and 0.2 M of NaCl, which was recovered 46.96% of IgG fed to the column. There by, it was found that the resin used was highly effective in the stages of adsorption and desorption of IgG.

KEYWORDS: Immunoglobulin G; Capto MMC; Experimental Design.

1. INTRODUÇÃO

O plasma humano é composto por proteínas como a albumina do soro humano (50% em peso), imunoglobulinas (12% em peso), fibrinogênio (4% em peso) e outras proteínas (32% em peso). A imunoglobulina G (IgG) é uma das proteínas mais importantes extraídas de soro humano, sendo utilizada nos tratamentos de doenças, como o câncer, doenças infecciosas, e deficiências seletivas de anticorpos (Burnouf e Radosevich, 2001; Burnouf, 2007).

A utilização de métodos cromatográficos para purificação de proteínas do soro humano tem como grande objetivo substituir processos que vem sendo utilizada industrialmente como o método de



Cohn, precipitação com $(NH_4)_2SO_4$ e compostos orgânicos, pois estes além de não alcançarem resultados satisfatórios ainda apresentam contaminantes no produto final. (Travis *et al*, 1976).

Na década corrente, estudos de separação e purificação de biomoléculas utilizando resinas multimodais têm aumentando bastante, pois esta técnica baseia-se na captura da molécula alvo por múltiplas interações, como troca iônica, hidrofóbica e afinidade, aumentando assim sua capacidade de adsorção (Bernardi *et al*., 2013; Besselink *et al*., 2015; Chung *et al*., 2010; Du *et al*., 2014; Yang e Geng, 2011). Porém, estudos visando a purificação de IgG ainda são escassos, visto que a maioria dos relatos são voltados para processos de purificação de anticorpos poli e monoclonais (Gao *et al*., 2013; Joucla *et al*., 2013; Kaleas *et al*., 2014; Marian *et al*., 2015). Entretanto, nos trabalhos reportados na literatura não são apresentados uma metodologia sistemática de obtenção das condições favoráveis para o processo de adsorção/eluição. Desta maneira, o presente trabalho teve por objetivo obter condições operacionais adequadas (pH do tampão, concentração do tampão e concentração de NaCl) para adsorção/eluição de IgG, por meio de planejamento experimental composto central, utilizando a resina Capto MMC.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Materiais

2.1.1. Reagentes: A resina de modo misto Capto MMC da GE Healthcare foi empregada neste estudo como fase estacionária. A proteína IgG humana foi obtida da Sigma-Aldrich (EUA). Fosfato de Sódio monobásico Monohidratado, Fosfato de Sódio Dibásico Heptahidratado e Cloreto de Sódio foram adquiridos da Vetec. Acetato de Sódio Anidro e Ácido Acético Glacial foram adquiridos da Dinâmica e Synth, respectivamente.

2.2. Métodos

2.2.1. Adsorção: Para obtenção da condição ótima de adsorção foi realizado um planejamento experimental composto central, onde se utilizou tampão fosfato e as variáveis estudadas foram pH, concentração do tampão e concentração de NaCl. A Tabela 1 apresenta os parâmetros e os níveis estudados para a etapa de adsorção.

Tabela 1. Parâmetros e níveis do planejamento composto central na etapa de adsorção.

Parâmetro	Níveis				
	-1,68	**-1**	**0**	**1**	**1,68**
pH	6,0	6,2	6,75	7,2	7,5
$C_{Tampão}$ (mM)	20,0	36,0	60,0	84,0	100,0
C_{NaCl} (M)	0,0	0,2	0,5	0,8	1,0

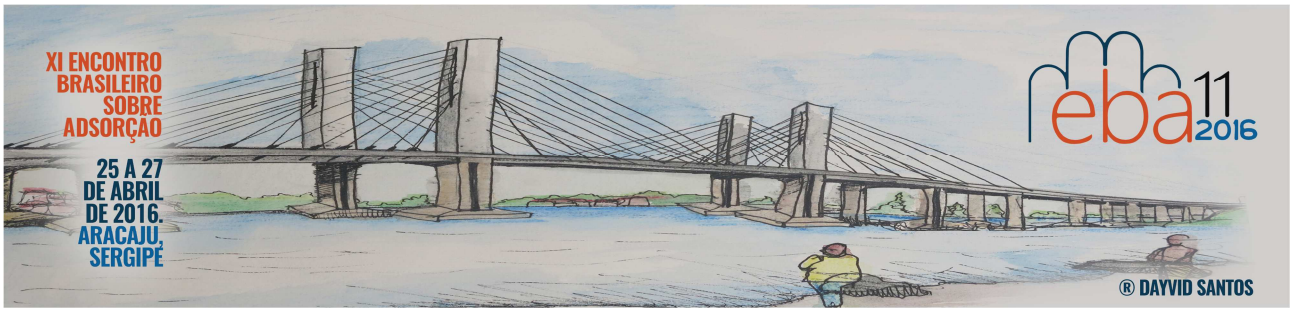
Os ensaios foram realizados em um sistema de agitação rotatório (TECNAL, modelo TE-165) a 30 rpm e a temperatura de 22 ºC. Para isso, um volume de 3 mL da solução da IgG na concentração de 1 mg/ml ficou em contato com 10 mg do adsorvente por 1,5 h. Após esse tempo, uma alíquota foi coletada para centrifugação a 1000 rpm por 10 min, e leitura da absorbância em espectrofotômetro a 280 nm. Como resposta obteve-se a quantidade adsorvida da IgG através da equação 1:

$$q^* = \frac{V_{sol}\left(C_0 - C_{eq}\right)}{m_{ads}} \qquad (1)$$

em que q^* é a quantidade adsorvida do soluto por grama de adsorvente (mg/g); C_{eq} é a concentração de proteína na fase líquida (mg/mL) no equilíbrio; C_0 é a concentração inicial de proteína na fase líquida (mg/mL); m_{ads} é a massa de adsorvente (g); V_{sol} é o volume da solução (mL) para o contato com o material.

2.2.2. Cinética de adsorção: Encontrada a condição ótima de adsorção, fez-se testes em batelada para verificar o tempo de equilíbrio na adsorção da IgG. Para isso, estudou o tempo de adsorção em três concentrações de IgG (1,0; 2,0 e 3,0 mg/mL) durante o tempo de 1 a 240 minutos.

2.2.3. Isotermas de adsorção: O estudo do efeito da concentração inicial também foi realizado na melhor condição de adsorção por 3 horas de contato. Para realização dos ensaios variou-se a concentração inicial de proteína de 0,5 a 6,0 mg/mL. O ajuste da isoterma foi conduzido



pelos modelos das equações de Langmuir e Langmuir-Freundlich descritas pelas equações 2 e 3, respectivamente:

$$q = \frac{q_{\max} k C_{eq}}{1 + k C_{eq}} \quad (2)$$

$$q = \frac{q_{\max} k C_{eq}^{\ n}}{1 + k C_{eq}^{\ n}} \quad (3)$$

em que $q_{máx}$ é a quantidade máxima teórica adsorvida em monocamada (mg/g); k é a constante de interação adsorvente-adsorbato (mL/mg); n é o expoente de ajuste do modelo.

2.2.4. Eluição:

Um novo planejamento experimental composto central foi realizado no intuito de obter a melhor condição de eluição. A Tabela 2 apresenta os níveis estudados para cada parâmetro. Para isso, utilizou-se tampão acetato e como variáveis pH, concentração do tampão e concentração de NaCl em tampão.

Tabela 2. Parâmetros e níveis do planejamento composto central na etapa de eluição.

Parâmetro	Níveis				
	-1,68	**-1**	**0**	**1**	**1,68**
pH	3,60	4,10	4,60	5,20	5,60
$C_{Tampão}$ (mM)	20,00	56,40	110,00	163,60	200,0
C_{NaCl} (M)	0,00	0,200	0,50	0,800	1,00

Os ensaios para a eluição se deram em um sistema cromatográfico composto por uma bomba peristáltica (WATSON MARLOW), uma coluna de vidro (GE Health Care - 10 cm X 10 mm) e um coletor de frações (BUCHI C-660). Assim, um volume de 10 mL da IgG, preparada na melhor condição de adsorção obtida no planejamento anterior, a 1,0 mg/mL foi percolada na coluna contendo 1,0 g de adsorvente.

2.2.5. Tratamento dos Dados: Após a obtenção dos dados, utilizou-se o software OringinPro 8 para tratamento dos dados. Para dados referente aos planejamentos experimentais fez-se uso do software Statistica 7.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Adsorção

A Tabela 3 tem os valores de quantidade de proteína adsorvida para cada ensaio do planejamento experimental na etapa de adsorção.

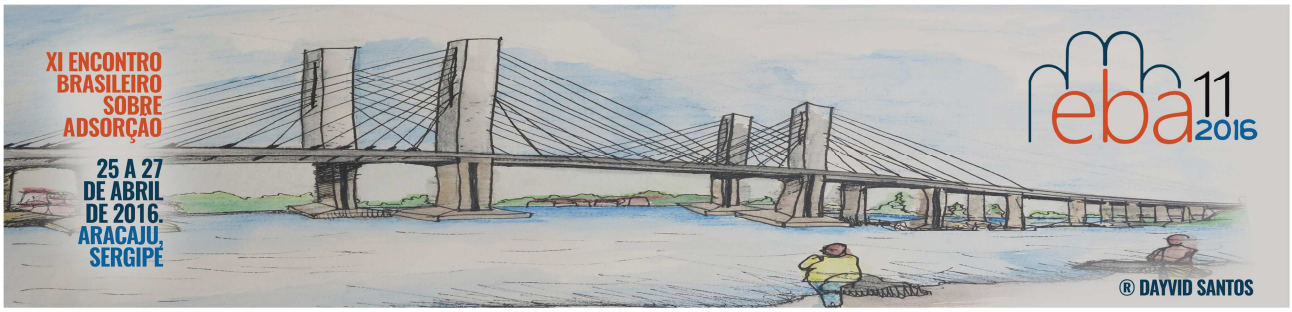
Tabela 3. Quantidade adsorvida para os ensaios do planejamento experimental.

Ensaio	q (mg/g)	Ensaio	q (mg/g)
1	116,910	**10**	73,533
2	58,668	**11**	77,128
3	116,057	**12**	83,890
4	102,057	**13**	223,281
5	67,198	**14**	103,203
6	96,136	**15**	80,052
7	80,966	**16**	73,107
8	82,489	**17**	84,682
9	122,271		

De acordo com a Tabela 3, o ensaio que apresentou uma melhor condição de adsorção foi a do ensaio 13 (pH 6,75; $C_{Tampão}$ 60,00 mM; C_{NaCl} 0,00 M), a qual obteve 223,281 mg/g de IgG adsorvida. Após obtenção destes dados fez-se os tratamentos estatísticos para verificar a influência das variáveis no estudo. As Figuras 1, 2, 3 e 4 apresentam as superfícies de respostas e o Diagrama de Pareto obtidas pelo Statistica.

De acordo com o Diagrama de Pareto, verificou-se que a concentração de NaCl foi a variável mais significativa, seguida pelo pH, onde os melhores resultados foram alcançados ao se trabalhar nas menores concentrações de NaCl e pH. Quanto a concentração do tampão, verificou-se que não houve uma faixa que se destacasse.

Estes resultados encontram-se coerentes com os propostos na literatura, visto que para a maioria das biomoléculas, a melhor condição de adsorção é próximo ao seu respectivo pI. Joucla *et al.*, (2013) realizaram a etapa de adsorção para IgG em tampão fosfato pH 6,8 e na concentração do tampão de 0,1 M, condição bem próxima a obtida no presente estudo.



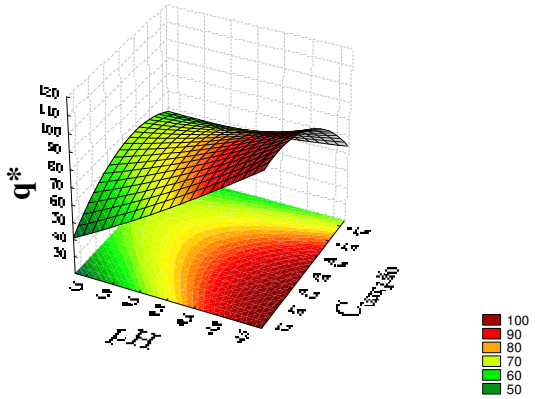


Figura 1. Relação das variáveis pH e Concentração do tampão na etapa de adsorção.

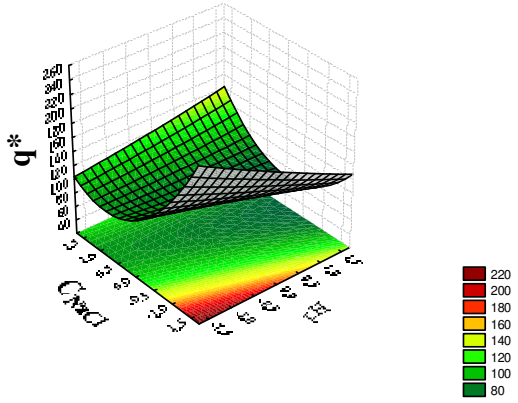


Figura 2. Relação das variáveis pH e Concentração de NaCl na etapa de adsorção.

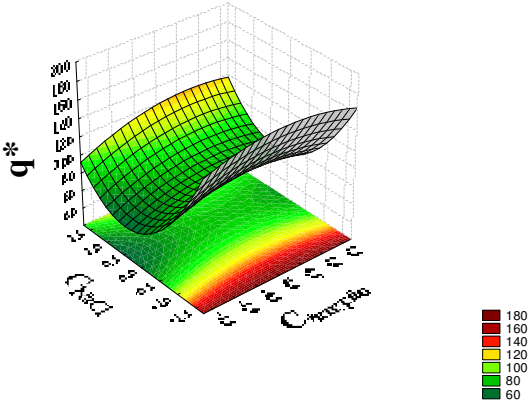


Figura 3. Relação das concentrações do tampão e do NaCl na etapa de adsorção.

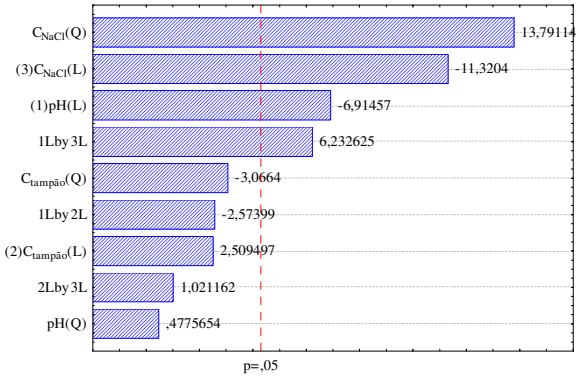


Figura 4. Diagrama de Pareto para a etapa de adsorção.

3.2. Cinética de Adsorção

Os ensaios de cinética foram realizados na condição de máxima adsorção fornecida pelo planejamento experimental (pH 6,75; $C_{Tampão}$ 60,00 mM; C_{NaCl} 0,00 M) e o resultado apresentado na Figura 5.

As curvas de cinética de adsorção mostraram que, para as três concentrações estudadas, o tempo de equilíbrio foi atingido em 180 minutos. Pelas curvas pode-se afirmar também que o tempo de equilíbrio não foi afetado pela concentração inicial, pois apresentaram mesmo comportamento.

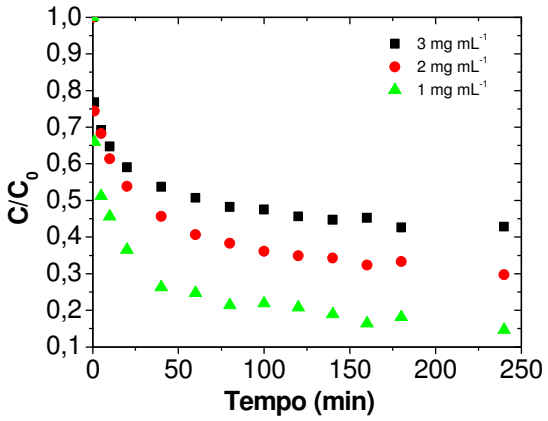
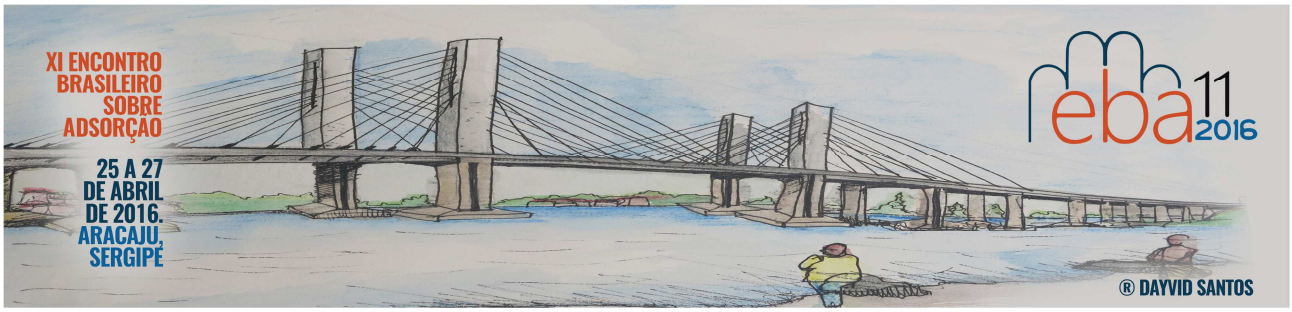


Figura 5. Perfil cinético para adsorção de IgG.

3.3. Isoterma de Adsorção

A Figura 6 apresenta o perfil da isoterma e os modelos de Langmuir (L) e Langmuir-Freundlich (LF) utilizados para modelar os dados



experimentais, cujos valores dos ajustes são mostrados na Tabela 4.

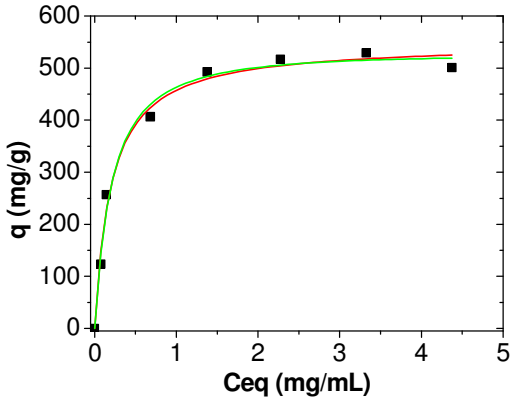


Figura 6. Isoterma de adsorção e modelos de L (linha vermelha) e LF (linha verde).

Tabela 4. Parâmetros dos modelos de Langmuir (L) e Langmuir-Freundlich (LF).

	q_{max} (mg/g)	k (mL/mg)	n	R^2
L	549,2	4,97	-	0,989
LF	536,1	6,39	1,11	0,996

O perfil da isoterma informa que o material possui alta capacidade de adsorção que pode estar relacionado a interações entre o material e a proteína serem de diferentes formas (troca iônica, interações hidrofóbicas e pontes de hidrogênio). Além disso, revela que os valores de capacidade máxima de adsorção da resina são próximos para os dois modelos avaliados, onde o ajuste pela Equação de Langmuir e Langmuir-Freundlich apresentaram q_{max} = 549,2 e 536,1 mg/g, respectivamente.

3.4. Eluição

As Figuras 7, 8, 9 e 10 apresentam as Superfícies de Respostas e o Diagrama de Pareto para os ensaios de eluição da IgG.

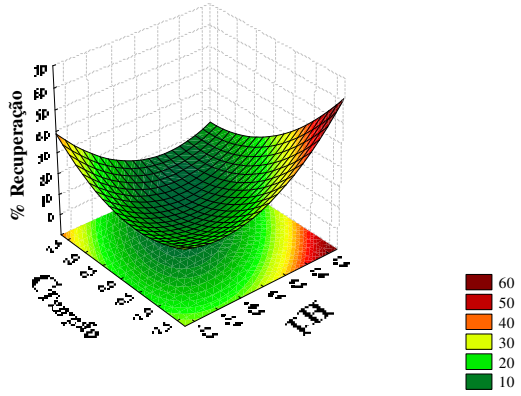


Figura 7. Relação das variáveis pH e Concentração do tampão na etapa de eluição.

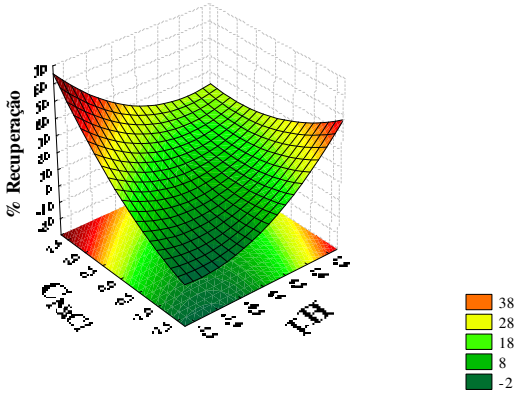


Figura 8. Relação das variáveis pH e Concentração de NaCl na etapa de eluição.

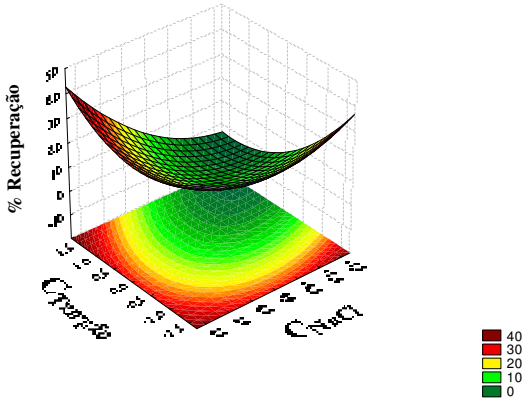
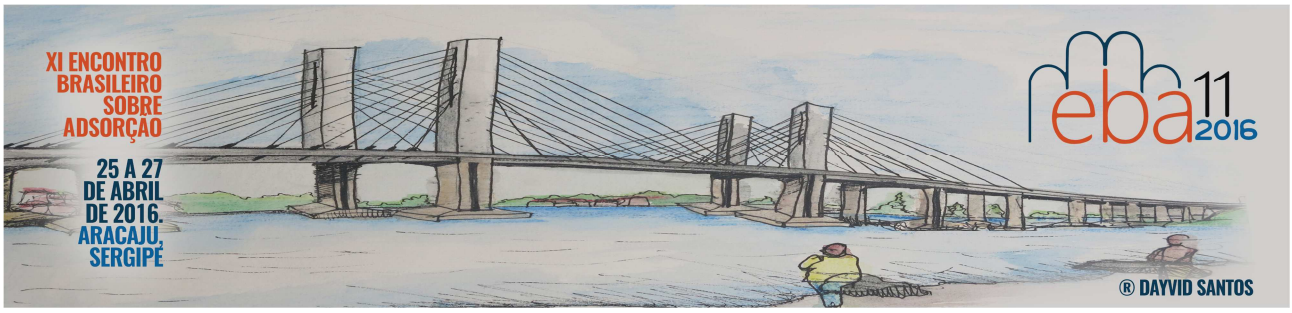


Figura 9. Relação das variáveis Concentrações do tampão e do NaCl na etapa de eluição.



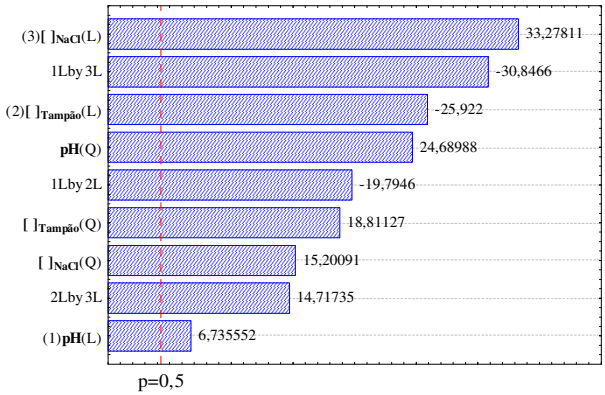


Figura 10. Diagrama de Pareto para a etapa de eluição.

As superfícies de respostas indicam que as melhores condições são obtidas quando se aproximam das maiores faixas de pH e maiores concentrações de tampão e NaCl. De acordo com as figuras apresentadas verifica-se que todas as variáveis estudadas foram significativas, sendo a concentração de NaCl a mais significativa, seguida pela interação entre o pH e a Concentração de NaCl.

A Tabela 5 apresenta os percentuais de recuperação da IgG obtidos no estudo em leito fixo.

Tabela 5. Percentuais de recuperação na etapa de eluição da IgG.

Ensaio	Recuperação (%)	Ensaio	Recuperação (%)
1	10,20	**10**	18,08
2	44,96	**11**	14,24
3	7,51	**12**	5,14
4	40,25	**13**	0,26
5	46,96	**14**	14,52
6	30,97	**15**	8,28
7	5,34	**16**	6,80
8	22,85	**17**	7,81
9	8,79		

De acordo com as figuras e os valores mostrados na tabela anterior verifica-se que o ensaio 5 foi o que obteve maior percentual de recuperação da IgG, o qual foi operado a pH 5,2 e nas concentrações do tampão e NaCl de 56,4 e 0,2 M, respectivamente. Esta condição se aproxima bastante da encontrada por Zhang *et al*. (2015), os quais realizaram a eluição da IgG usando tampão MES no pH 5,0 a 25 mM e 0,6 M de Na_3Citrato.

A Figura 11 apresenta o perfil cromatográfico do ensaio de adsorção/eluição da IgG nas condições ótimas obtidas através do planejamento experimental composto central.

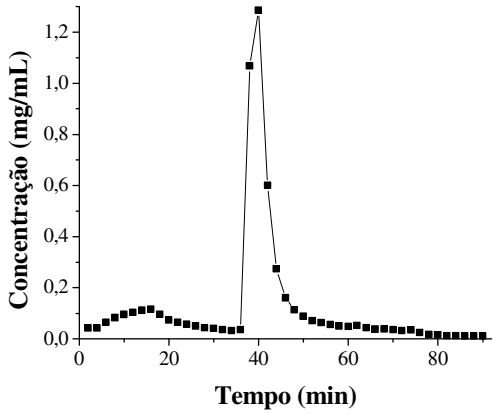
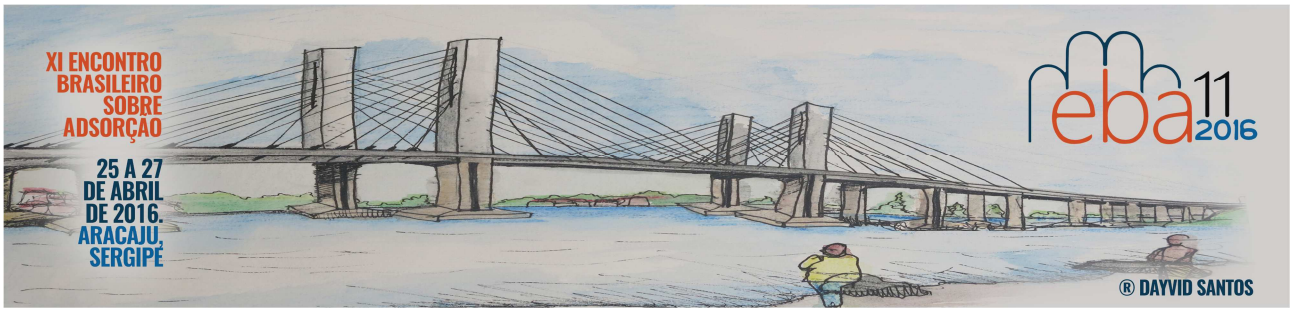


Figura 11. Perfil cromatográfico da IgG nas condições ótimas de adsorção/eluição.

Os tratamentos estatísticos mostraram que das variáveis estudadas nas etapas de adsorção e eluição da IgG a concentração de NaCl foi a mais significativa, onde a melhor condição de adsorção se deu na ausência de NaCl e a de eluição ocorreu nas maiores concentrações de NaCl, fato este que pode está associado a predominância das interações de troca iônica entre a IgG e a Capto MMC. Joucla *et al*. (2013) observaram o mesmo comportamento da IgG humana em Capto MMC, em que o aumento ou decréscimo da concentração de sal tem grande influência na eluição da IgG. Maria *et al*. (2015) realizaram a eluição da IgG por meio de um gradiente de aumento do pH e da condutividade do tampão.

4. CONCLUSÃO

A partir dos resultados, é possível afirmar que a resina usada foi altamente eficaz tanto no processo de adsorção confirmando os diferentes sítios de afinidade do material, pois demonstrou alta capacidade de adsorção nos ensaios em batelada. Na etapa de eluição a melhor condição



garantiu uma recuperação em torno de 47% da proteína alimentada a coluna. Além disso, a variável mais significativa nas duas etapas foi a concentração de NaCl.

Contudo, o presente estudo foi de extrema importância para conhecimento das interações predominantes no processo de captura da IgG pela Capto MMC, informação esta que vem a facilitar nos estudos posteriores.

5. REFERÊNCIAS

BERNARDI, S.; GÉTAZ, D.; FORRER, N.; MORBIDELLI, M. *J. Chromatogr. A*, v.1283, p. 46– 52. 2013.

BESSELINK, T.; JANSSEN, A.E.M.; BOOM, R.M. *Int. Dairy J.*, v. 41, p.32 – 37, 2015.

BURNOUF, T. *Transfus. Cliniq. Biologiq.*, v. 14, n. 1, p. 41-50, 2007.

BURNOUF, T.; RADOSEVICH, M. *J. Biochem. Biophys. Methods.*, v. 49, n. 1–3, p. 575-586, 2001.

CHUNG, W. K.; HOU, Y.; HOLSTEIN, M.; FREED, A.; MAKHATADZE, G. I.; CRAMER, S. M. *J. Chromatogr. A*, v. 1217, p. 191 – 198, 2010.

DU, Q.; LIN, D,; ZHANG, Q.; YAO, S. *J. Chromatogr. B*, v. 947– 948, p. 201 – 207, 2014.

TRAVIS, J.; BOWEN, J.; TEWKSBURY, D.; JOHNSON, D.; PANNELL, R. Biochem. J. v. 157, p 301-306, 1976.

GAO, D.; WANG, L.; LIN, D.; YAO, S. *J. Chromatogr. A*, v. 1294, p. 70 - 75, 2013.

HIRANO, A.; ARAKAWA, T.; KAMEDA, T. *J. Chromatogr. A*, v. 1338, p. 58-66, 2014.

JOUCLA, G.; SÉNÉCHAL, C. L.; BÉGORRE, M.; GARBAY, B.; SANTARELLI, X.; CABANNE, C. *J. Chromatogr. B*, v. 942– 943, p. 126 - 133, 2013.

KALEAS, K. A.; TRIPODI, M.; REVELLI, S.; SHARMA, V.; PIZARRO, S. A. *J. Chromatogr. B*, v. 969, p. 256 - 263, 2014.

MARIA, S.; JOUCLA, G.; GARBAY, B.; DIERYCK, W.; LOMENECH, A.; SANTARELLI, X.; CABANNE, C. *J Chromatogr. A*, v. 1393, p. 57 – 64, 2015.

MARIAM, S. H. S.; OOI, C. W.; TAN, W. S.; JANNA, O. A.; ARBAKARIYA, A.; TEY, B. T. *Separat. Purif. Technol.*, v. 144, p. 133 - 138, 2015.

YANG, Y.; GENG, X. *J. Chromatogr. A*, v. 1218, p. 8813– 8825, 2011.

ZHANG, C.; FREDERICKS, D.; CAMPI, E. M.; FLORIO, P.; JESPERSGAARD, C.; SCHIØDT, C. B.; HEARN, M. T. W. *Sep. Purif. Technol.*, v. 142, p. 332–339, 2015.

ADSORÇÃO DE ALBUMINA HUMANA (HSA) E IMUNOGLOBULINA G (IgG) EM SBA-15 DOPADA COM ZIRCÔNIO

T. N. B. Rodrigues[1]; D. R. Godim[1], E. V. Garcia[1], J. A. Cecília[2], E. R. Castellón[2], D. C. S. Azevedo[1]; I. J. Silva Jr[1].

1-Departamento de Engenharia Química – Universidade Federal do Ceará
Grupo de Pesquisa em Separações por Adsorção – GPSA. Campus do Pici, Bloco 709, CEP. 60455-760, Fortaleza – CE, Brasil.
Telefone: (85) 3366-9611– Fax: (85) 3366-9601 – Email: silvajr@gmail.com
2- Departamento de Química Inorgânica e Cristalografia – Universidade de Málaga.
Faculdade de Ciências – Campus de Teatinos 29071. Málaga, Espanha.

RESUMO: Este trabalho teve por objetivo sintetizar sílicas mesoporosas ordenadas do tipo SBA-15 e utilizar esses materiais para adsorção da Albumina do Soro Humano (HSA) e Imunoglobulinas do Isotipo G (IgG). A síntese ocorreu através do tratamento hidrotérmico com incorporação de zircônio em três razões molares de Si/Zr (5, 10 e 20). Ensaios em batelada foram realizados a fim de obter dados acerca da influência do pH, tempo de equilíbrio e curvas características de isoterma de adsorção. De acordo com os resultados obtidos, verificou-se que a adsorção foi influenciada pelo pH, pelo aumento da acidez, além das características texturais dos materiais. O SBA-15 sem o heteroátomo (SBA-15 FTMB) apresentou melhores parâmetros de adsorção para ambas proteínas. O modelo de Langmuir apresentou melhor ajuste, proporcionando valores para quantidades máximas de proteínas adsorvidas em SBA-15 FTMB de 689,0 e 232,8 mg/g, respectivamente para IgG e HSA diluídas em fosfato de sódio (pH 7,0).

PALAVRAS-CHAVE: proteínas; adsorção; SBA 15; HSA; IgG.

ABSTRACT: The aim of this study was synthesize ordered mesoporous silica SBA-15 type and use this material to Human Serum Albumin (HSA) and Immunoglobulin G (IgG) adsorption. The synthesis occurs by hydrothermal treatment with zirconium incorporation in three molar ratios of Si/Zr (5, 10 and 20). Batch tests were conducted to obtain data on the influence of pH, equilibrium time and characteristic curves of adsorption isotherm. According to the results, it was found that the adsorption was influenced by pH, by increasing acidity and the textural characteristics of the material. The SBA-15 without heteroatom (SBA-15 FTMB) showed better adsorption parameters for both proteins. The Langmuir model presented best fit, providing values for maximum amounts of adsorbed proteins in SBA-15 FTMB of 689,0 and 232,8 mg/g, respectively for IgG and HSA diluted in sodium phosphate (pH 7,0).

KEYWORDS: proteins; adsorption; SBA 15; HSA; IgG.

1. INTRODUÇÃO.

Os SBAs são materiais mesoporosos com estruturas bastante ordenadas à base de silicatos. Devido a essa organização, são atribuídos a esses materiais certas características, tais quais, estabilidade térmica, tamanho de poro bem definido, distribuição estreita de tamanho de poros e elevada área superficial (Zhao *et al.*, 1998). É um material proeminente devido à sua inercia, à sua não toxidade e à sua alta biocompatibilidade (Zhao *et al.*, 2005; Meynen *et al.*, 2009).

SBA-15 apresenta uma estrutura com arranjos hexagonais e uma rede de canais a qual

interage não apenas na superfície, como também no seu interior, com átomos, íons e moléculas. Possuindo, assim, muitas aplicações em processos de trocas de íons (Kresge *et al.*, 1992), adsorção (Katiyar *et al.*, 2006), síntese de nanoestruturas (Han *et al.*, 2000), etc. Sua capacidade de permitir alterações em sua química superficial (Tsoncheva *et al.*, 2006) aliada à característica que os materiais mesoporosos tem de incorporar moléculas orgânicas permitiu o estudo de sua utilização para a adsorção de proteínas.

As proteínas utilizadas nesse trabalho foram a Albumina de Soro Humano (HSA) e a Imunoglobulina do Isotipo G (IgG). A HSA corresponde aproximadamente a 50% das proteínas encontradas no plasma humano (Faser e Chamberlain, 1999; Indest *et al.*, 2010). Já a IgG é um anticorpo de grande aplicabilidade em tratamentos de câncer, doenças infecciosas, entre outras (Burnouf *et al.*, 2001).

O objetivo do presente trabalho foi sintetizar sílicas mesoporosas do tipo SBA-15 sem e com a incorporação de zircônio (na síntese) em três razoes molares distintas de Si/Zr (5, 10 e 20). Em seguida, avaliar a utilização de tais materiais para adsorção de IgG e HSA em sistemas em batelada. Para isso, foi investigado a influência do pH do meio, do tempo de equilíbrio e das isotermas de adsorção.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Materiais

Imunoglobulinas do isotipo G (IgG) e Albumina de Soro Humano (HSA) obtidos da Sigma-Aldrich (EUA). Os outros reagentes utilizados foram de grau analítico e para o preparo das soluções foi utilizado água ultrapura MiliQ (Milipore, EUA).

2.2. Síntese e caracterização do SBA 15

A síntese das sílicas mesoporosas do tipo SBA-15 com diferente acidez foi realizada concordante com a metodologia exposta por Fluvio *et al.* (2005), com algumas modificações. Sob agitação magnética, o plurônio foi, a princípio, dissolvido em HCl 1,7M até sua completa dissolução. Em seguida, foi adicionado o trimetilbenzeno (TMB). Após 30 minutos de agitação, foi incorporado, gota a gota, a fonte de sílica (TEOS) e de zircônio (propóxido de zircônio, $Zr(OCH_2CH_2CH_3)_4$). O material foi preparado com as seguintes variações da razão Si/Zr: 20, 10 e 5. Quanto maior a razão, menor a quantidade de zircônio em relação ao silício. O sistema foi mantido sob agitação durante 24h a 40°C. Os materiais foram transferidos para um autoclave e aquecidos a 100 °C durante 72 h para que ocorresse o tratamento hidrotérmico. No final do processo foi realizada a calcinação do material sob a temperatura de 550 °C por 6 h com uma taxa de aquecimento de 1 °C/min. Ao fim, foi obtido os materiais SBA-15 FTMB (sem zircônio) e as SBA 15 dopadas que foram nomeadas de SBA 15 Zr (5, 10 e 20).

Os parâmetros texturais (S_{BET}, V_P e D_P) foram avaliados a partir das isotermas de N_2 à -196 °C e determinados por um sistema automático ASAP 2020. A área superficial específica foi calculada usando a equação de Brunauer-Emmet-Teller (BET), assumindo uma seção transversal da molécula de nitrogênio de 16,2 Â (Brunauer *et al.*, 1938). O tamanho médio dos poros foi calculado pelo método BJH (Barrett–Joyner–Halenda) utilizando as isotermas de dessorção (Barrett *et al.*, 1951). O volume total dos poros foi calculado como o volume de nitrogênio adsorvido em P / P0 = 0,996 (Rouquerol *et al.*, 1999).

A difração de Raio-X (DR-X) foi utilizada para identificar as fases cristalinas dos sólidos sintetizados. Os padrões de difração em pó foram coletados no difratômetro automatizado Philips X'Pert Pro MPD equipado com Ge (1 1 1) monocromador primário (estritamente monocromática radiação CuKα) e um detector X'Celerator, operando a uma voltagem de 40 kV e uma corrente de 40 mA. As medições foram obtidas durante 2 h na faixa de 1 -10 °C.

Os espectros de FTIR (Região do Infravermelho por Transformada de Fourier) foram coletados em um espectrofotômetro FTIR da Varian 3100. Os interferogramas consistiram de 200 varreduras, e os espectros foram coletados usando um espectro de KBr como plano de fundo. Cerca de 30 mg da mistura de cada amostra e KBr a uma proporção em peso de 1:9, foi colocado no suporte de amostras e, em seguida, os espectros foram coletados.

2.3. Ensaios de adsorção

2.3.1. Efeitos do pH, cinética e isoterma de adsorção: Os ensaios de adsorção foram realizados a uma temperatura de 22°C. Foi utilizado um sistema de agitação rotatório (TECNAL, modelo TE-165) a 18 rpm. Foram adicionados 15 mg de SBA-15 (sem Si/Zr e com Si/Zr nas proporções 5, 10 e 20) em tubos de acrílico juntamente com 3 mL da solução de proteína. A faixa de pH estudada foi de 4,0 a 9,0. Foram utilizados os tampões acetato de sódio, fosfato de sódio, ácido 3-N-morfolinopropanossulfônico (tampão MOPS), ácido N-2-hidroxietilpiperazina-N'-2-etanossulfônico (tampão HEPES) e trizma e HCl (tampão tris-HCl), com molaridade de 25 mM. O sistema permaneceu sob agitação constante por duas horas. Para a cinética de adsorção, utilizou-se a concentração de 1 mg/mL de HSA e IgG e o tempo de experimento variou de 1 a 480 min. Para a isoterma de adsorção foram utilizadas concentrações da proteína 0,5 à 6,0 mg/mL. Em seguida, as amostras foram coletadas e postas para centrifugar em uma microcentrífuga (CT-15000R CIENTEC) por 10 min, com rotação igual a 10000 rpm e a absorbância de cada amostra foi lida. Os valores de absorbância foram convertidos para concentração a partir de uma curva de calibração previamente obtida.

2.3.2. Modelos de Ajuste: Os modelos de Langmuir (Equação 1) e Langmuir-Freundlich (Equação 2) foram utilizados para correlacionar os dados experimentais.

$$q = \frac{q_{max} K_L C_{eq}}{1 + K_L C_{eq}} \qquad (01)$$

$$q = \frac{q_{max} (K_{LF} C_{eq})^n}{1 + (K_{LF} C_{eq})^n} \qquad (02)$$

em que q_{max} (mg/mL) é a capacidade máxima de adsorção, K_L (mL/mg) e K_{LF} representam as constantes de Langmuir e Langmuir-Freundlich que mensuram a força de ligação entre a proteína e o adsorvente, C_{eq} representa a concentração de proteína na solução em equilíbrio, *n* é o parâmetro de cooperatividade efetiva presente no sistema de adsorção.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Caracterização dos SBA 15

Em todos os casos, os difratogramas de baixo ângulo dos SBA-15 (Figura 1) mostraram uma larga banda perto de 2θ (°) = 1,3, e são atribuídas a presença da reflexão d_{100}. Esse fato indica que a adição das espécies de zircônio na síntese das SBA-15 não modifica claramente o ordenamento dos poros dos SBAs, sugerindo que o material mantém sua estrutura porosa após a inserção de zircônio. Além disso, os difratogramas de alto ângulo só exibem uma ampla faixa próximo de 2θ (º) = 27, que elimina a segregação de SiO_2 e/ou espécies de ZrO_2.

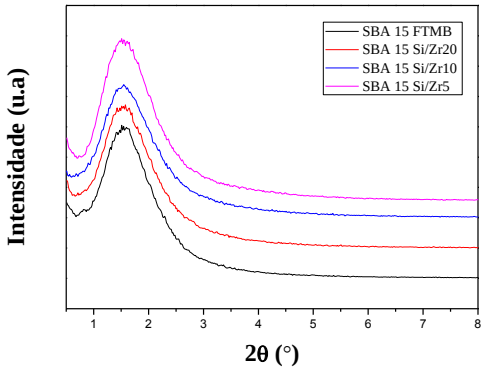


Figura 1. Difração de raios-X das amostras de SBA-15.

A Figura 2 apresenta as frequências de vibração e suas respectivas funções na estrutura da sílica porosa obtidos pelas análises de FTIR na faixa de 4000 à 400 cm^{-1} dos SBA-15 estudados.

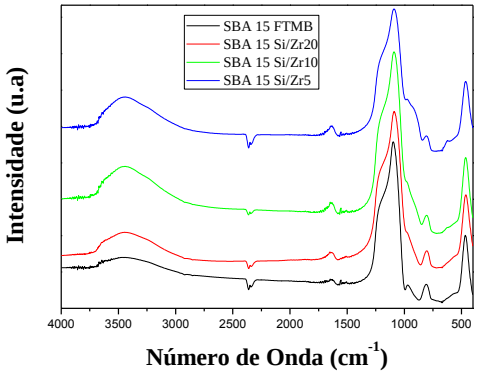


Figura 2. FTIR das amostras de SBA-15.

Os espectros de FTIR para todas as amostras são tipicamente dominada pelo alongamento assimétrico Si-O-Si em 1054 cm^{-1} com um ombro à 1160 cm^{-1}, em conjunto com o alongamento simétrico Si-O-Zr, revelando a existência de uma densa rede de sílica-zircônio, onde os átomos de oxigénio desempenham o papel de ponte entre dois sítios de silício (Evangelista *et al.*, 2007). As vibrações que ocorrem estiramento simétrico em 805 cm^{-1} foram designadas para o modo de dobragem de Si-O-Si. A banda a 960 cm^{-1} pode ser atribuída ao Si-O no plano de vibrações de alongamento dos grupos silanois (Si-OH) gerado pela presença de sítios defeituosos (Colilla *et al.*, 2010). As bandas no intervalo de 3740-3415 cm^{-1} foram atribuídas à sobreposição do alongamento de bandas de O-H de moléculas de água ligadas por hidrogénio (H-S-H) e SiO-H e o estiramento de hidrogênios da superfície de silanol ligado a moléculas de água (Gallas *et al.*, 1990).

As isotermas de adsorção de N_2 dos SBAs sintetizados com NH_4F assumiram a forma do tipo II, em vez da típica do tipo IV do SBA-15 comum, o que confirma a perda da estrutura hexagonal evoluindo para uma estrutura de MCF. Além disso, a incorporação de um agente de inchamento tal como TMB (Trimetilbenzeno) leva ao loop de histerese em pressão relativa mais elevada (P / Po) que confirma um aumento do volume de poros em comparação com o SBA-15. Finalmente, a incorporação de espécies de Zr (zircônio) provoca uma ligeira diminuição dos valores S_{BET} provavelmente devido a diferenças nos tempos de envelhecimento, tanto do propóxido de zircónio como do tetraetilortossilicato, conforme pode ser observado pela Tabela 1.

Tabela 1. Propriedades texturais dos SBA 15.

SBA 15	**S_{BET} (m^2/g)**	**V_P (cm^3/g)**	**D_P (nm)**
Si	616	2,111	15,3
Si/Zr 20	479	1,083	8,6
Si/Zr 10	580	1,637	12,1
Si/Zr 5	465	1,410	11,9

Além de maior área superficial, o SBA 15 FTMB possui maior diâmetro de poro e maior volume de poros que os SBA-15 dopados com zircônio. Verificou-se que a inserção de zircônio na amostra diminui sua área superficial, seu diâmetro de poro e o volume total do poro, conforme relatado por Fuxiang *et al.*(2007). Salienta-se que o zircônio tende a ocupar parte dos poros disponíveis de um SBA-15 fornecendo áreas superficiais inferiores ao material precursor. Em relação ao diâmetro do poro, pode-se observar que o SBA-15 FTMB apresentou valor de 15,3 nm, enquanto que os SBA-15 com a presença de zircônio apresentaram valores inferiores de 8,6, 12,1 e 11,9 nm para os SBA 15 Si/Zr 20, 10 e 5, respectivamente.

3.2. Estudo do pH e da cinética de adsorção

A adsorção das proteínas nos diferentes materiais (SBA-15 FTMB, SBA-15 - Zr5, SBA-15 - Zr10 e SBA-15 - Zr20) foi investigada nos tampões acetato, fosfato de sódio, MOPS, HEPES e TRIS-HCl 25 mM abrangendo a faixa de pH de 4,0 - 9,0. A HSA possui o ponto isoelétrico (pI) de 4,8, já a IgG possui um pI variável entre 6,3 e 9,0 (Bresolin *et al.*, 2010). O pI é o pH no qual há um balanceamento igualitário de cargas da proteína, ou seja, a carga líquida da proteína é igual a zero. Portanto, as proteínas podem apresentar carga superficial positiva, negativa ou zero, dependendo do pH do ensaio. Normalmente no pI, ou próximo a ele, ocorre a maior adsorção das proteínas.

A Tabela 2 apresenta as quantidades adsorvidas de IgG e HSA em SBA-15 FTMB e em SBA-15 – Zr5, materiais que possuem menor e maior concentração de zircônio, respectivamente. Verificou-se que a adsorção no pI (pH 4,8) da HSA foi bem significativa, sendo superior aos demais valores de pH. Tal comportamento foi verificado em todas as amostras de SBA-15 estudadas, inclusive com os outros dois materiais SBA-15 Zr10 e SBA-15 – Zr20 na adsorção de HSA. Já para a IgG, a

quantidade adsorvida para os quatro materiais tendeu a aumentar com o aumento do pH.

Tabela 2. Quantidade adsorvida de IgG e HSA, após 2,0 h de contato, em SBA-15 FTMB e SBA-15 Si/Zr5 com diferentes tampões.

		Quantidade de proteína adsorvida (mg/g)			
TAMPÃO 25 mM		**SBA-15 FTMB**		**SBA-15 Si/Zr5**	
	pH	**IgG**	**HSA**	**IgG**	**HSA**
ACETATO	4,8	167,8	183,4	57,8	163,3
FOSFATO	7,0	206,6	75,0	113,1	23,9
MOPS	6,8	201,0	94,1	113,3	39,5
HEPES	6,8	212,3	63,9	113,7	22,8
TRIS-HCl	7,4	194,2	87,0	114,0	39,3

A fim de realizar ensaios de adsorção nas melhores condições para ambas as proteínas, foi escolhido trabalhar com os tampões acetato (pH 4,8) e fosfato de sódio (pH 7,0). Por possuírem pHs próximo ou no ponto isoelétrico (pI) de ambas as proteínas. Os outros tampões estudados possuem faixa de pH similar ao tampão fosfato e proporcionaram quantidades adsorvidas de IgG e HSA muito próximas nos SBA-15 estudados.

As Figuras 3 e 4 representam a curva de cinética de adsorção da IgG com os quatro materiais utilizados nos tampões acetato (pH 4,8) e fosfato (pH 7,0), respectivamente.

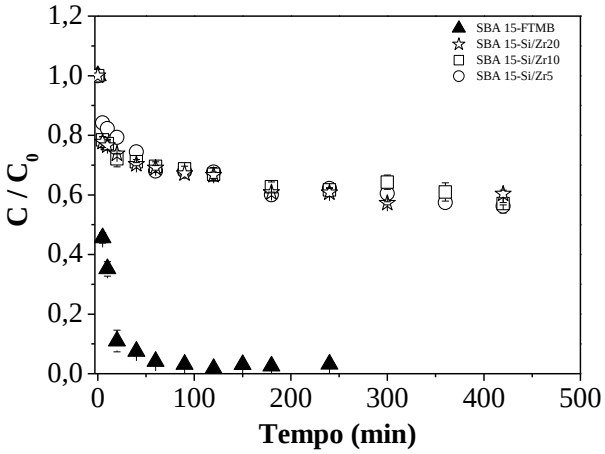


Figura 3. Perfil cinético de IgG com os quatro materiais e tampão acetato (pH 4,8)

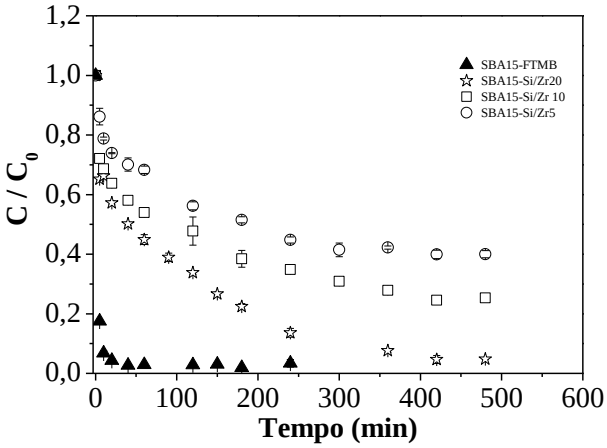


Figura 4. Perfil cinético de IgG com os quatro materiais e tampão fosfato (pH 7)

Ainda em relação às Figuras 3 e 4, observa-se que para o material sem o heteroátomo de zircônio, a adsorção ocorreu rapidamente, alcançando o equilibro em apenas 1 hora. Já para os SBA's 15 acrescidas de zircônio, o processo foi mais lento, necessitando-se aproximadamente de 7 h.

As Figuras 5 e 6 representam a cinética de adsorção da HSA com os quatro materiais utilizados nos tampões acetato (pH 4,8) e fosfato de sódio (pH 7,0). Por essas curvas de cinéticas observa-se certa tendência no favorecimento da adsorção de HSA na seguinte a ordem: SBA-15 FTMB > SBA-15 Zr20 > SBA-15 Zr10 >SBA-15 Zr5.

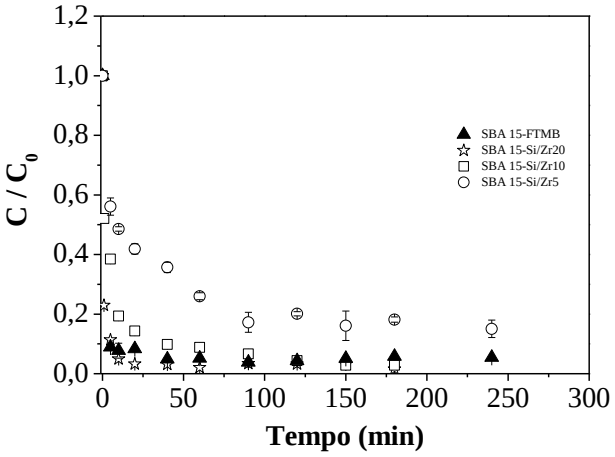


Figura 5. Perfil cinético de HSA com os quatro matérias e tampão acetato (pH 4,8)

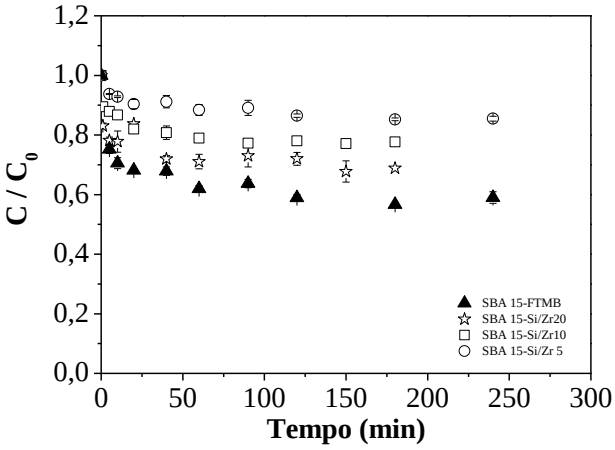


Figura 6. Perfil cinético de HSA com os quatro matérias e tampão fosfato (pH 7).

De acordo com a ordem de favorecimento da adsorção de HSA nos SBA 15 pode-se constatar que à medida que aumenta a proporção de Zr na síntese da SBA 15, a adsorção de HSA é desfavorecida. O material com menor proporção de Zr (SBA 15 – Zr20) apresentou dados de adsorção próximos ao material sem Zr. O tempo de equilíbrio foi de 120 min em todos os materiais para ambos os tampões.

3.2. Isotermas de adsorção

De acordo com as Figuras 7 à 10, verificou-se que, em geral, à medida que foi aumentado a proporção de zircônio nas SBA-15 a adsorção da IgG foi desfavorecida. Para a HSA, pequenas quantidades de zircônio favoreceu a adsorção, no caso da SBA 15 Zr-20. Todavia, foi um valor muito próximo ao material não dopado com zircônio. Como se trata de um fenômeno de superfície, para a adsorção, quanto maior o diâmetro do poro do SBA-15 maior a probabilidade de acomodação de biomoléculas, como a IgG e a HSA. Portanto, o SBA-15 FTMB possibilitou uma maior adsorção pelas proteínas do estudo, visto que este adsorvente possui maior diâmetro de poro, conforme apresentado anteriormente na Tabela 1.

A quantidade adsorvida de IgG no SBA-15 FTMB no sistema com tampão acetato (pH 4,8) foi em torno de 500 mg/g (Figura 7). Os materiais com diferentes teores de zircônio apresentaram quantidades adsorvidas inferiores, por volta de 200 mg/g.

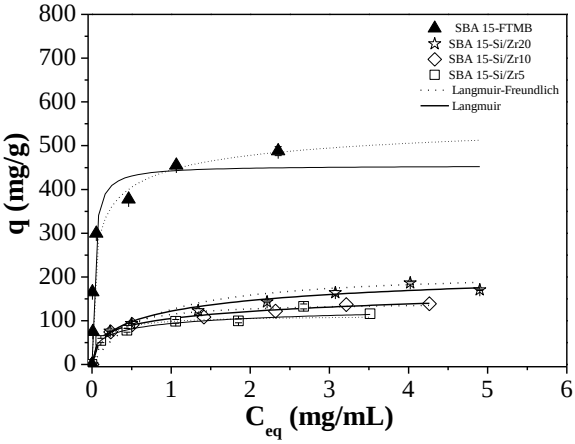


Figura 7. Isoterma de adsorção para IgG no tampão acetato (pH 4,8)

Os ensaios com o tampão fosfato de sódio e pH 7,0 (Figura 8) proporcionaram um aumento considerável na adsorção dessa proteína, tal fato pode ser justificado pela proximidade do pI da proteína IgG. No material não modificado, a quantidade máxima adsorvida passou de 500 mg/g para 700 mg/g. Já nos materiais dopados com zircônio, o aumento foi de 200 mg/g para 250-350 mg/g.

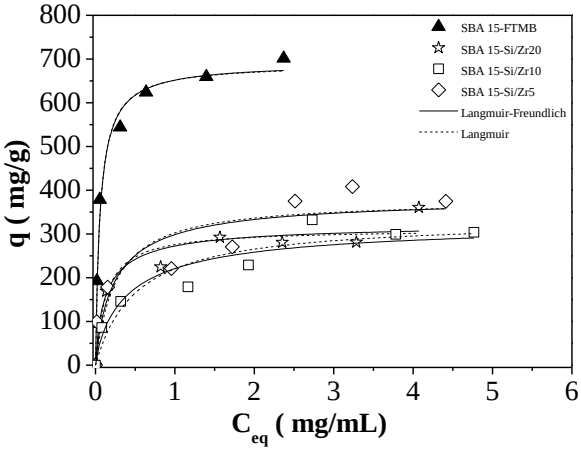


Figura 8. Isoterma de adsorção para IgG no tampão fosfato (pH 7)

Para a HSA, a adsorção no sistema constituído com o tampão fosfato de sódio e pH 7,0 (Figura 10) não foi superior a 250 mg/g e não apresentou diferença significativa entre os materiais. Já no tampão acetato pH 4,8 (Figura 9), ocorreu maior adsorção por tratar-se do pI da proteína. Nesse pH, o material que apresentou maior adsorção foi o SBA-15 Si/Zr 20, porém, quando o pH se distanciava do pI, o material que melhor adsorvia foi o SBA-15 F TMB.

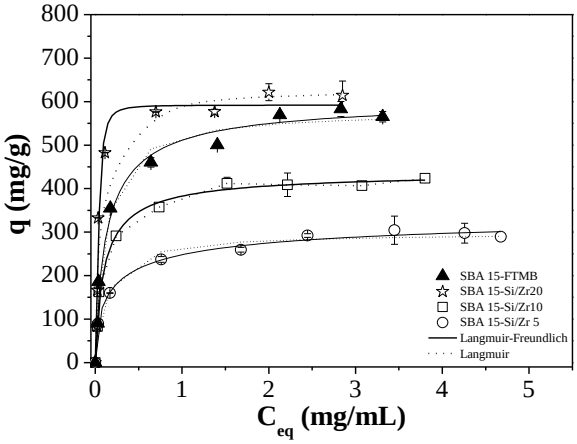


Figura 9. Isoterma de adsorção para HSA no tampão acetato (pH 4,8)

Foi notório que o SBA-15 FTMB apresentou as maiores quantidades adsorvidas de IgG em ambos os tampões estudados. Para a adsorção de HSA, o SBA 15 FTMB apresentou quantidades adsorvidas comparáveis ao SBA 15 Si/Zr20. Portanto, pôde-se observar que o material mais promissor para adsorção foi o SBA 15 FTMB.

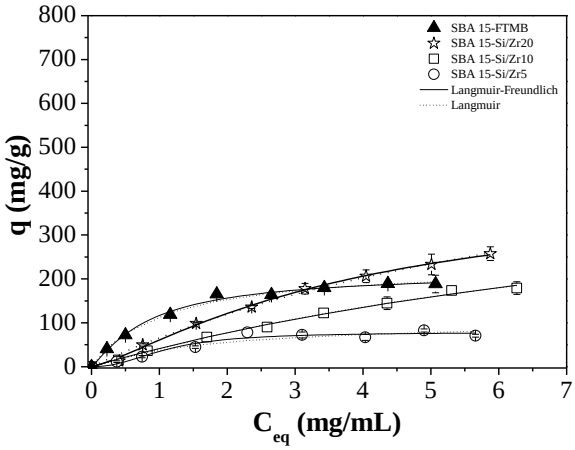


Figura 10. Isoterma de adsorção para HSA no tampão fosfato (pH 7,0)

A Tabela 3 apresenta os parâmetros de adsorção com o SBA-15 FTMB, adsorvente que proporcionou os melhores resultados de adsorção com a proteína IgG.

Tabela 3 – Parâmetros de ajuste obtidos através dos modelos de Langmuir (L) e Langmuir-Freundlich para adsorção das proteínas no SBA-15 FTMB. Onde K_L e K_{LF} estão em mg/mL e q_{max} em mg/g.

Parâmetros	HSA		IgG	
	Acetato	Fosfato	Acetato	Fosfato

	L	LF	L	LF	L	LF	L	LF
q_{max}	578,7	607,2	232,8	215,1	454,7	594,9	689,0	691,4
K_L	11,6	-	10,4	-	9,33	-	17,44	-
K_{LF}	-	18,9	-	1,18	-	0,46	-	17,2
R^2	0,99	0,99	0,94	0,99	0,99	0,95	0,98	0,98

A partir da Tabela 3 pode ser observado que as constantes de Langmuir (K_L) e Langmuir-Freundlich (K_{LF}) são sempre superiores quando a adsorção foi realizada no pI de cada proteína. Por exemplo, a constante de Langmuir para a adsorção de IgG em SBA-15 F TMB utilizando o tampão acetato foi de 9,33 mg/mL e aumentou para 17,44 mg/mL quando foi utilizado o tampão fosfato de sódio (pH 7,0) no pI da IgG. Comportamento similar pode ser observado com a adsorção de HSA no SBA-15 F TMB. Logo, tais resultados confirmam que no ponto isoelétrico da proteína ocorre uma maior afinidade de ligação entre o adsorvente e a proteína.

4. CONCLUSÃO

A partir dos ensaios realizados, concluiu-se que a modificação da acidez da SBA 15 influencia na adsorção das proteínas. Para a IgG, o aumento da acidez desfavoreceu a adsorção, já para a HSA, o resultado foi semelhante, com a ressalva de que o acréscimo de zircônio em pequenas proporções deixa o material com uma acidez superficial moderada, aumentando sua capacidade de adsorção. Os resultados obtidos com a SBA-15 FTMB foram favoráveis para o estudo de uma pré-purificação das proteínas, tendo em vista que, em determinadas condições, ocorre uma maior seletividade de IgG em relação a HSA. A adsorção também foi influenciada pela variação do pH e pelo pI característico das proteínas, além das características estruturais dos SBA 15. Os modelos de Langmuir e Langmuir-Freundlich ajustaram-se aos dados experimentais.

5. REFERÊNCIAS

BRESOLIN, I.T.; SOUZA, M.C.M.; BUENO, S.M.A. *J. Chromatogr. B*, v. 878, p. 2087-2093, 2010.

BARRETT, E. P.; JOYNER, L. G.; HALENDA, P. P. *J. Amer. Chem.Soc.*, v. 73, n. 1, p. 373-380, 1951.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. *J. Amer Chem. Soc.* v. 60, n. 2, p. 309-319, 1938.

BURNOUF, T.; RADOSEVICH, M. *J. Biochem. Bioph. Methods*. v. 49, p. 575-586, 2001.

COLILLA, M., I. IZQUIERDO-BARBA, S. SÁNCHEZ-SALCEDO, J.L.G. FIERRO, J.L. HUESO, M. VALLET-REGÍ, Chem. Mater. v. 22 p. 6459–6460, 2010.

EVANGELISTA, S. M.; DE OLIVEIRA, E.; CASTRO, G. R.; ZARA, L. F.; PRADO, A. G. S.; Surf. Sci. v.601, p. 2194, 2007

FASER, W.; CHAMBERLAIN, J. C. *Med. Biochem.*Mosby, Philadelphia, 1999.

FULVIO, P.F.; PIKUS, S.; JARONIEC, M. *J. Mater. Chem.*. v.15, p. 5049-5053, 2005.

FUXIANG, L.; FENG, Y.; YONGLI, L.; RUIFENG, L.; KECHANG, X. *Micropor Mesopor Mat.*, v. 101, n. 1–2, p. 250-255, 2007.

GALLAS, J.P. J.C. LAVELLEY, *Langmuir* v. 6 p. 1364–1372, 1990.

HAN, Y-J.; KIM, J.M.; STUCKY, G.G. *Chem. Mat.* v. 12, p. 2068-9; 2000.

INDEST, T.; LAINE, J.; KLEINSCHEK, K. S.; ZEMLJIC, L. F. *Colloids Surf., A*, v. 360, n. 1–3, p. 210-219, 2010.

KATIYAR, A.; YADAV, V.; SMIRNIOTIS, P.G.; PINTO, N.G. *J. Chromatogr.* A. v.1122, p. 13-20, 2006..

KRESGE, C.T.; LEONOWICZ, M.E.; ROTH, W.J.; VARTULI, J.C.; BECK, J.S. *Nature*. v.359, p. 710-2, 1992.

MEYNEN, V.; COOL, P.; VANSANT, E. F. *Microp Mesop Mat.***,** v. 125, n. 3, p. 170-223, 2009.

ROUQUEROL, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K..Ads. *Pow. Por. Solids. London: Academic Press*, 1999

SANTOS, S.M.L. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Ceará, 2013.

TSONCHEVA, T.; ROSENHOLM, J.; TEIXEIRA, C.V.; DIMITROV, M.; LINDEN, M.; MINCHEV, C. *Micropor Mesopor Mat*. v.89, p. 209-218, 2006

VILARRASA-GARCIA, E., J.A. CECILIA, S.M.L. SANTOS, C.L. CAVALCANTE JR., J. JIMÉNEZ- JIMÉNEZ, D.C.S. AZEVEDO, E. RODRÍGUEZ-CASTELLÓN, *Micropor. Mesopor. Mater*. v.187, p. 125–134, 2014

ZHAO, D.; HUO, Q.; FENG, J.; CHMELKA, B.F.; STUCKY, G.D. *J. Am. Chem. Soc*. v.120: p. 6024- 603, 1998.

ZHAO, W.; GU, J.; ZHANG, L.; CHEN, H.; SHI. *J. Am. Chem. Soc*., p. 8916-8917, 2005.

ISOTERMAS DE DESSORÇÃO DE ÁGUA DA MANGABA (*Hancornia speciosa*) DESIDRATADA OSMOTICAMENTE

A. L. Silva[1]; J. R A. Neto[2]; V. C. S. Santos[3]; A. S. Lima[1]; O. L. S Alsina[1]

1- Programa de Pós Graduação em Engenharia de Processos – Universidade Tiradentes
Av. Murilo Dantas 300, Farolândia. – CEP: 49032-490 – Aracaju-SE – Brasil
Telefone: (79) 99986-5284 – Fax: (79) 3218-2190 – Email: acacialima_eng@hotmail.com
2- Graduação em Engenharia Mecatrônica – Universidade Tiradentes
Av. Murilo Dantas 300, Farolândia. – CEP: 49032-490 – Aracaju-SE – Brasil
Telefone: (79) 99601-8393– Email: alcantara.neto7@gmail.com
3- Graduação em Engenharia Civil – Universidade Tiradentes
Av. Murilo Dantas 300, Farolândia. – CEP: 49032-490 – Aracaju-SE – Brasil
Telefone: (79) 99989-4265 – Email: cristinevanessa@outlook.com

RESUMO: O trabalho objetivou estudar o efeito da desidratação osmótica (DO), sobre a higroscopicidade de frutos inteiros de mangaba, através da construção das isotermas de dessorção a 25°C. A DO foi realizada com a imersão em solução de sacarose comercial a 50 e 64°Brix e temperatura de 30°C, com e sem agitação mecânica (60rpm) durante540 min, seguida de secagem em estufa a 60ºC. As isotermas foram obtidas mediante a determinação da atividade de água (a_w) para amostras, com diferentes níveis de umidade, determinada pelo método gravimétrico, retiradas durante a dessorção. Aos dados experimentais foram aplicados os modelos matemáticos de Freundlich e BET. O modelo de BET se mostrou adequado para representar as isotermas de dessorção da mangaba, com coeficiente de correlação acima de 0,95. A DO altera a forma das isotermas devido à incorporação de açúcar durante o processo, fato não observado com as frutas *in natura*.
PALAVRAS-CHAVE: mangaba; desidratação osmótica; isotermas

ABSTRACT: The work aimed to study the effect of osmotic dehydration (OD) on the hygroscopicity of whole fruit mangaba through the construction of desorption isotherms at 25°C. The OD immersion was carried out on commercial sucrose solution at 50 to 64 °Brix and 30°C, with or without mechanical agitation (60 rpm) for 540 min, followed by drying in an oven at 60°C. The isotherms were obtained by determining the water activity (a_w) for samples with different moisture levels, determined by gravimetric method, removed during desorption. The experimental data were applied mathematical models of Freundlich and BET. The BET model is adequate to represent the desorption isotherms of mangaba, with a correlation coefficient above 0.95. Compared to the behavior of the fresh fruit, it was observed that the DO changes the shape of the isotherms due to the incorporation of sugar during the process.

KEYWORDS: mangaba; osmotic dehydration; isotherms.

1. INTRODUÇÃO

A região Nordeste vem se destacando na produção de frutas tropicais, devido às condições climatológicas muito mais favoráveis do que nas regiões sul e sudeste do Brasil. As frutas tropicais têm apresentado uma forte demanda devido às características que as tornam cada vez mais atraentes, tais como o sabor e odor agradável e a diversidade nutricional (IBRAF, 2013).

Nesse contexto, podemos citar a mangaba (*Hancornia speciosa*) uma fruta nativa do Brasil, que ocorre espontaneamente em todas as regiões exceto o Sul, e tendo o Estado de Sergipe como maior produtor, com 55% da produção nacional (IBGE, 2012). A fruta possui algumas características particulares, com aroma e sabor exóticos, apresentar boa digestibilidade, alto valor nutritivo, teores de proteínas e vitamina C maiores do que na maioria das frutas, podendo ainda ser consumida sob diversas formas, *in natura*ou industrializada. Porém, é altamente perecível devido ao elevado teor de umidade e estrutura frágil (Carnelossi et al., 2009; Ganga et al., 2010).

Uma das técnicas utilizadas para aumentar a durabilidade de frutas e hortaliças e minimizar as perdas pós-colheita é a desidratação osmótica, alternativa tecnológica simples e de baixo custo energético comparado a outros métodos de desidratação, utilizado como pré-tratamento na remoção parcial de água, por meio da imersão do tecido vegetal em soluções hipertônicas, não necessitando de controles rigorosos durante o processo (Da Silva et al., 2014).

As isotermas permitem conhecer a umidade considerada ótima para manter a estabilidade de um produto submetido a processos de desidratação, embasando dados que auxiliam da redução de reações indesejadas, como a oxidação lipídica e a atividade enzimática, bem como na preservação de componentes essenciais para o produto, responsáveis pelas características sensoriais estruturais. Assim, permite a determinação da umidade adequada a ser atingida em um processo de secagem, obtendo-se um produto com qualidade físico-química e microbiológica (Menkov, 2000; Domínguez et al., 2007; Viganó et al., 2012; Navia et al., 2013).

A obtenção das isotermas de um produto pode ser expressa por equações matemáticas, que descrevem, por meio de diferentes modelos, a relação de dependência entre o teor de água de equilíbrio, a temperatura e a umidade relativa do ar (CORRÊA et al., 2005).Vários modelos matemáticos já foram propostos na literatura com o objetivo de descrever as isotermas de adsorção e dessorção de alimentos, porém o ajuste a esses modelos pode ser considerado um problema, pois nem todas as equações fornecem resultados precisos em todos os pontos de atividades de água (Al-Muhtaseb et al., 2002; Furmaniak et al., 2011). No entanto, alguns modelos e equações são bastante utilizados e tem mostrado um bom ajuste para produtos de origem vegetal, tais como BET e GAB, nos quaisos parâmetros termodinâmicos podem ser estimados a partir das isotermas de sorção e esta informação bastante útil para a compreensão das ligações físico-químicas da água quando o produto é submetido a diferentes temperaturas (Viganó et al., 2012).

O objetivo desse trabalho foi determinar experimentalmente a isoterma de dessorção a 25°C da mangaba submetida a diferentes tratamentos osmóticos (50°Brix/sem agitação; 50°Brix/60rpm e 64°Brix/60rpm) e *in natura* nos estádios de maturação "de vez" e "madura", bem como avaliar o comportamento higroscópico utilizando os modelos de Freundlich e BET.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Matéria Prima

As mangabas foram obtidas de um único fornecedor do Mercado Municipal da cidade de Aracaju – SE, Brasil, selecionadas de acordo com o peso, tamanho, firmeza, grau de maturação e ausência de danos mecânicos, higienizadas e sanitizadas. As amostras após adquiridas foram transportadas para o laboratório e processadas no mesmo dia da compra.

2.2. Procedimento Experimental

A desidratação osmótica foi realizada com a imersão dos frutos inteiros em solução de sacarose comercial com teor de sólidos solúveis de 50 e 64°Brix, com temperatura e tempo de imersão fixados em 30°C e 540 minutos. A razão entre a massa da fruta e a massa da solução foi suficientemente pequena (0,02 g/g), de modo que o °Brix do meio foi praticamente constante ao longo dos experimentos.

Foram realizados três diferentes tratamentos: 50°Brix sem agitação, 50°Brix e 64°Brix submetidas a agitação mecânica controlada a 60 rpm (Marconi – MA 095) e as frutas *in natura* nos estádios de maturação "de vez" e "madura".

Para se obter as diferentes umidades de equilíbrio foram utilizadas amostras inteiras,submetidas a estufa sem circulação forçada de ar (Biopar) a uma temperatura controlada de 60°C. As amostras foram pesadas individualmente por um período de aproximadamente 8 dias, até atingirem peso constante. A atividade de água (a_w) no equilíbrio para os diversos níveis de umidade foi determinada com o auxílio do equipamento AquaLab (Decagon Devices® – 3T). A massa seca das amostras foi determinada pelo método gravimétrico em estufa de circulação forçada a 105°C por um período de 24 horas (Adolfo Lutz, 2008).

A isoterma de dessorção da mangaba desidratada osmoticamente e da mangaba *in natura* nos estádios de maturação "de vez" e "madura" foi obtida através do método estático indireto, onde cada amostra foi submetida a leitura direta da atividade de água individualmente no recipiente do equipamento, a temperatura de 25°C.

Os dados experimentais foram ajustados aos modelos matemáticos de Freundlich e BET, descritos nas equações 1 e 2, respectivamente.

$$X_e = K_F . a_w^{1/n} \qquad (01)$$

$$X_e = \frac{X_m . C . a_w}{[(1-a_w)+(C-1).(1-a_w).a_w]} \qquad (02)$$

Onde:
X_e - Umidade de equilíbrio, b.s.;
a_w - Atividade de água;
K_F - Coeficientes que dependem do produto;
X_m - Umidade de monocamada, e;
C - Constante do modelo.

A análise foi realizada por meio de regressão não-linear, pelo método Levenberg-Marquardt, utilizando-se o programa Statistica v. 6.0®. Para se avaliar o ajuste dos modelos, foram usados o coeficiente de determinação (R^2) e o desvio relativo médio (DRM), como mostra a Equação (03), adotando um nível de confiança de 95%.

$$DRM = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}\frac{|P-O|}{P} \qquad (03)$$

Onde: n é o número de valores obtidos, P são os valores calculados do modelo e O são os valores experimentais.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nas Figura 1a e 1b estão representadas as isotermas de dessorção para as diferentes condições da mangaba. Na Figura 1b é possível observar que as curvas das amostras com pré tratamento osmótico apresentam comportamentos semelhantes com formato sigmoidal.

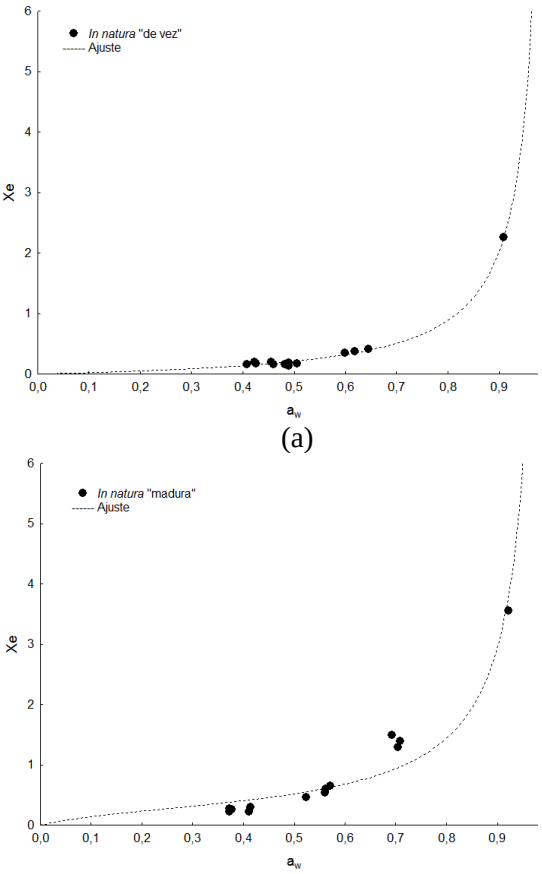
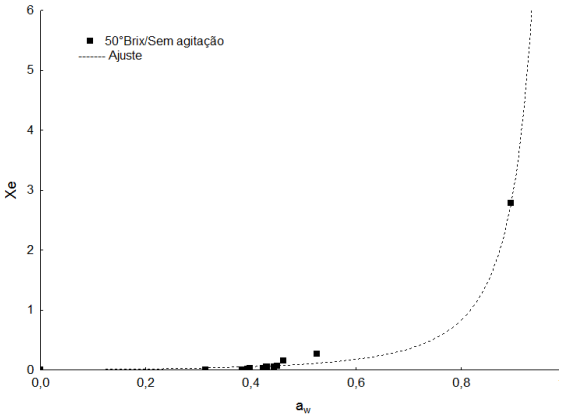
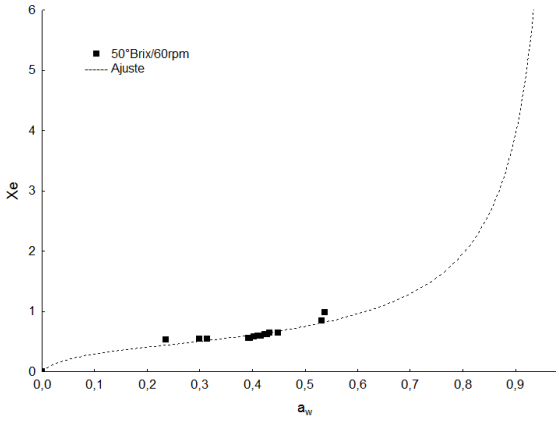


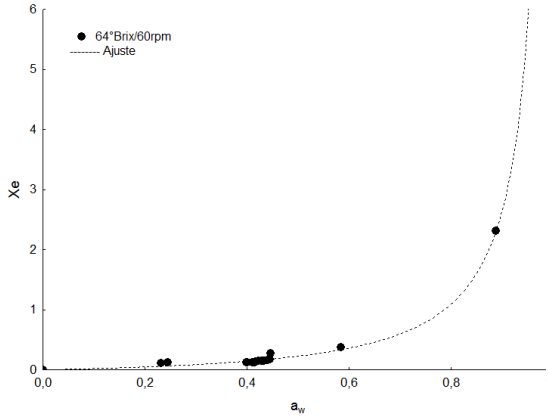
Figura 1a. Isoterma de dessorção da mangaba - Modelo de BET - (a) *In natura* "de vez"; (b) *In natura* "madura



(a)



(b)



(c)

Figura 1b. Isoterma de dessorção da mangaba - Modelo de BET - (a) 50°Brix/sem agitação; (b) 50°Brix/60rpm; (c) 64°Brix/60rpm;

Os modelos de Freundlich e BET foram utilizados para ajuste. Na Tabela 1 encontram-se os parâmetros, o coeficiente de determinação e o desvio relativo médio (DRM) obtidos no ajuste dos modelos matemáticos de Freundlich e BET para as diferentes condições das amostras de mangaba submetidas ao tratamento osmótico e para amostras *in natura*, utilizadas como forma de comparação. Considerando apenas o coeficiente de determinação (R^2) utilizado como parâmetro do nível de adequação dos modelos utilizados, podemos observar que o mesmo se mostrou superior ou igual a 0,93 para os modelos utilizados, demonstrando um bom ajuste, porém o emprego isolado do coeficiente de determinação não constitui um bom critério para a seleção de modelos não lineares necessitando, assim, de uma análise mais detalhada.

Avaliando o desvio relativo médio (DRM) podemos observar que para o modelo de Freundlich as amostras submetidas a diferentes condições apresentaram valores aproximadamente iguais, porém elevados para as amostras osmoticamente tratadas, sendo o valor mais acentuado para a condição *in natura* "de vez", para a qual foi observado um valor igual a 1,07.Nessa condição, podemos afirmar que a amostra *in natura* "madura" apresentou um melhor ajuste em comparação com as demais com desvio mais baixo, em torno de 0,17 e coeficiente de correlação igual a 0,99. Esses resultados pouco satisfatórios se devem ao fato do modelo de Freundlich ser um modelo semi empírico bastante utilizado para isotermas de adsorção, o qual não leva em consideração a umidade de monocamada (X_m), como os modelos de BET e GAB muito utilizados para descrever isotermas de dessorção de materiais biológicos com formato sigmóide.

O modelo de BET mostrou um melhor ajuste aos dados experimentais, em relação ao modelo de Freundlich. Apesar de ambos terem apresentado coeficientes de correlação elevados ($R^2 \geq 0,93$) o modelo de BET apresentou baixos valores de DRM, salvo para a condição 50°Brix/sem agitação. Em geral, pode-se afirmar que o modelo BET mostra um bom ajuste aos dados experimentais, como ilustrado nas Figuras 1a e 1b.

Considerando os dados obtidos para a constante de Freundlich (K_F) pode-se observar que todos os experimentos mostraram resultados

semelhantes, porém a amostra com teor de sólidos solúveis mais baixo e submetido a agitação mecânica (50°Brix/60rpm) obteve um valor de K_F maior. Os valores alcançados para o parâmetro n mostraram que a dessorção foi desfavorável, já que apresentou valores dentro da faixa $0,1 \leq n \leq 1$. As diferentes condições obtiveram resultados semelhantes para o parâmetro n, sendo maior para a condição 50°Brix/60rpm.

Os valores da umidade de monocamada (X_m) obtidos através da equação de BET foram mais elevados para as amostras osmoticamente tratadas, fato justificado pela presença de sacarose utilizada no pré-tratamento, como foi observado por Mrad et al., (2012) em damascos osmoticamente desidratados. As amostras *in natura* apresentaram umidade de monocamada muito próximas entre si, com valores em torno de 0,2. A umidade de monocamada é um parâmetro de grande importância pois indica o ponto onde podemos afirmar que praticamente não se tem atividade microbiana e o processo de secagem se torna mais difícil, já que a água ainda presente está fortemente ligada ao produto, ou seja, o ponto onde o alimento se mostra mais estável (Teixeira et al., 2012).

Em relação ao parâmetro C pode-se observar que as condições 1 (50°Brix/60rpm) e 5 (*in natura* "madura") obtiveram valores com erros elevados. Os valores de C para as demais condições foram bastante diferentes, dentro da faixa $0,02 \geq C \geq 0,93$.

Tabela 1. Parâmetros dos modelo de Freundlich(a) e BET(b)ajustados aos dados experimentais.

(a)

	Parâmetros		DRM	R^2
	K_F	N		
1	4,98±0,42	0,38±0,04	0,60	0,93
2	4,27±0,07	0,22±0,01	0,56	0,99
3	4,45±0,09	0,21±0,01	0,54	0,99
4	4,03±0,13	0,18±0,02	1,07	0,99
5	4,59±0,14	0,29±0,02	0,17	0,99

(b)

	Parâmetros		DRM	R^2
	X_m	C		
1	0,39±0,03	18,11±18,83	0,07	0,95
2	0,88±0,45	0,06±0,04	0,61	0,99
3	0,32±0,01	0,55±0,06	0,22	0,99
4	0,229±0,005	0,84±0,09	0,13	0,99
5	0,29±0,02	6,59±9,35	0,28	0,96

1 - 50°Brix/60rpm; 2 - 50°Brix/sem agitação; 3 - 64°Brix/60rpm; 4 - *In natura* "de vez"; 5 - *In natura* "madura".

4. CONCLUSÃO

O modelo de BET foi o que apresentou melhor ajuste para a isoterma de distorção a 25°C das diferentes condições da mangaba osmoticamente tratada. Já o modelo Freundlich não foi capaz de se ajustar aos dados obtidos experimentalmente, pois tal modelo não leva em consideração a forma sigmoidal da isoterma e a umidade de monocamada. Ainda com base nos resultados obtidos pode-se observar que o pré tratamento osmótico influencia a higroscopicidade da mangaba devido à presença dos açúcares

incorporados e às mudanças estruturais produzidas durante o processo.

5. REFERÊNCIAS

AL-MUHTASEB, A.H.; MCMINN, W.A.M.; MAGEE, T.R.A. Moisture sorption isotherm characteristics of food products: areview. *Trans. IChem. E*. v. 80, p. 118–128, 2002.

CARNELOSSI, M.A.G., DE SENA H. C., NARAIN N.; YAGUIU P., SILVA G. F. Physico-chemical quality changes in mangaba (*Hancornia speciosa* Gomes) fruit stored at different temperatures. *Brazilian Archives of Biology and Technology*, v. 52 (4), p.985-990, 2009.

CORRÊA, P.C; RESENDE, O.; RIBEIRO, D. M. Isotermas de sorção das espigas de milho:obtenção e modelagem. *Rev. Brasileira de Milho e Sorgo*, v. 4, p. 126 - 134, 2005.

DA SILVA, W.P., SILVA, C.M.D.P.S., AIRES, J.E.F., DA SILVA, A.F.J. Osmotic dehydration and convective drying of coconuts slices: Experimental determination and description using one-dimensional diffusion model. *J. of the Saudi Society of Agricultural Sciences*, v. 13, p. 162-168, 2014.

DOMÍNGUEZ, I.L.; AZUARA, E.; VERMON-CARTER, E.J.; BERISTAIN, C.I. Thermodynamic analysis of the effect of water activityon the stability of macadamia nut. *J. Food Eng*. v. 81 (3), p. 566–571, 2007.

FURMANIAK, S.; TERZYK, A.; GAUDEN, P.A. Some remarks onthe classification of water vapor sorption isotherms and blahovec and yanniotis isotherm equation. *Drying Technol*. v. 29, p. 984–991, 2011.

GANGA, R.M.; FERREIRA, G.A.; CHAVES, L.J.; NAVES, V.R.; NASCIMENTO, J.L. Caracterização de frutos e árvores de populações naturais de*Hancornia speciosa*GOMES do cerrado. *R. Brasileira de Fruticultura*, v. 32 (1), p. 101-113, 2010.

IBGE. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Censo Agropecuário: banco de dados. Disponível em: <http://www.sidra.ibge.gov.br>. Acesso em: 14 de Fevereiro de 2014.

IBRAF. Instituto Brasileiro de Frutas. Disponível em: <http://www.ibraf.org.br/>. Acesso em: 25 de Outubro de 2014.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. 2008. Métodos químicos e físicos para a análise de alimentos. 4. Ed. São Paulo: Instituto Adolfo Lutz, p. 98.

MENKOV, N. D.Moisture sorption isotherms of lentil seeds at several temperature. *J. of Food Engineering*. v. 44 (4), p. 205 - 211, 2000.

MRAD, N.D.; BONAZZI, C.; BOUDHRIOUA, N.; KECHAOU, N.; COURTOIS, F. Influence of sugar composition on water sorption isotherms and on glass transition in apricots.*J. of Food Engineering*.v. 111, p. 403 - 411, 2012.

NAVIA, D.P.; AYALA, A.A.; VILLADA, H.S. Determinación de Isotermas de Adsorción de agua en biocompuestos de harinatermoplástica y fique. *Biotecnol. Sect. Agropecu. Agroind*. v. 11(1), p. 144–153 2013.

TEIXEIRA, L. P; ANDRADE, E. T.; SILVA, P. G. L. Determinação do equilíbrio higroscópico e do calor isostérico da polpa e da casca do abacaxi *(Ananas comosus). Engevista*, v. 14, p.172-184, 2012.

VIGANÓ, J.; AZUARA, E.; TELIS, V.R.N.; BERISTAIN, C.I.; JIMÉNEZ, M.; TELIS-ROMERO, J. Role of enthalpy and entropy in moisture sorption behavior of pineapple pulp powder produced by different drying methods. *Thermochim Acta* 528, 63–71, 2012.

ESTUDO DA REMOÇÃO DA LACTOSE DO LEITE UTILIZANDO POLÍMERO IMPRESSO MOLECURLAMENTE EM SISTEMA BATELADA E COLUNA DE LEITO FIXO

G. R. Oliveira[1]; C. L. S. Lisboa[1]; T. S. Santos[1], A. L. Balieiro[1], O. L. S. Alsina[1], A. S. Lima[1], C. M. F. Soares[1]

[1]Instituto de Tecnologia e Pesquisa – Universidade Tiradentes
Rua Avenida Murilo Dantas, 300 – CEP: 49032-490 – Aracaju- SE – Brasil
Email: cleide_mara@itp.org.br

RESUMO:
O motivo para o não consumo do leite por muitos indivíduos decorre de restrições ao seu consumo, por exemplo, a intolerância à lactose. A lactose quando não absorvida pelo organismo pode resultar numa série de sintomas gastrointestinais. Atualmente, algumas técnicas como a filtração por membrana e o uso do processo cromatográfico vêm ocasionado mudanças de algumas propriedades sensoriais e nutricionais do leite sem lactose, que podem ser minimizadas por meio do processo de separação por adsorção. A eficiência do processo de adsorção pode estar relacionada à seletividade de alguns adsorventes como o polímero impresso molecularmente. O objetivo desse trabalho é avaliar o processo de remoção da lactose do leite pelo uso do adsorvente impresso molecularmente em sistemas batelada e coluna de leito fixo. Os resultados mostraram que, o processo de remoção em coluna de leito fixo apresentou uma cinética mais rápida e com maior percentual de remoção de 52,49%, quando comparado com os 30% de remoção em regime batelada e com cinética mais lenta.

PALAVRAS-CHAVE: cinética; adsorção; seletividade.

ABSTRACT:
The reason for not consumption of milk by many individuals stems from restrictions to its consumption, for example, lactose intolerance. Lactose when not absorbed by the organism can result in a number of gastrointestinal symptoms. Currently, some techniques such as membrane filtration and chromatographic have caused changes in some sensory and nutritional properties of the lactose-free milk, which can be minimized by the adsorptive separation process. The efficiency of the adsorption process may be associated to the selectivity of some adsorbents such as molecularly imprinted polymer. The objective of this work, is to evaluate the removal process of the lactose content of the milk by use of the adsorbent printed molecularly on systems the batch and fixed bed column. The results showed that the removal process in fixed bed column presented a kinetic more quickly and with greater percentage of removal of 52,49%, compared with 30% removal in batch regime and with slower kinetics.

KEYWORDS: kinetics; adsorption; selectivity.

1. INTRODUÇÃO

O Brasil possui um grande potencial na produção de leite bovino, onde sua produção leiteira está presente em todas as regiões, estados e municípios do país, característica esta que difere de outros países (APL, 2008). Essa produção pode ser justificada pelo fato do leite e seus derivados apresentarem um alto valor nutricional, tornando-se alimentos recomendados habitualmente devido aos benefícios causados no organismo (Sgarbieri, 2007).

O leite pode ser caracterizado como um fluido viscoso de cor branca, odor suave e sabor adocicado, o qual é produzido pelas glândulas mamárias das fêmeas dos mamíferos (Bauer *et al.*, 2013). Seus principais constituintes são: a água (87%), a lactose (4,80%), sólidos totais (13%), gordura (3,90%), proteínas (3,40%) e minerais (0,80%) (Venturini et al., 2007). Além desses nutrientes naturalmente presentes, algumas empresas desenvolvem o leite enriquecido com ferro, cálcio e vitaminas A, D, B6, B12, C, a fim de proporcionar ao consumidor um alimento rico nesses componentes e com um maior valor nutricional atendendo as necessidades do mercado (Carvalho e Carneiro, 2010).

Apesar de todos esses nutrientes presentes no leite, o Brasil ocupa a posição de quinto lugar em termos de produção no ranking mundial (PELISSARE et al., 2012) com um consumo médio anual por habitante de 170 litros. O motivo para o não consumo do leite por muitos indivíduos decorre de restrições ao seu consumo, tais como intolerância à proteína ou à lactose.

A lactose é o principal carboidrato em produtos lácteos, este dissacarídeo é composto por glicose e galactose e possui um papel importante na formação do sistema neural e no crescimento da pele (textura) (Xinmin, et al., 2008). Entretanto quando não absorvida pelo organismo, pode resultar numa série de sintomas clínicos: dor abdominal, distensão abdominal, flatulência, diarreia e inchaço (Santonocito et al., 2014).

Esses sintomas ocorrem em indivíduos que têm uma deficiência da enzima lactase, responsável pela hidrólise da lactose (quebra da lactose em galactose e glicose) (Morlock et al., 2014). A ausência desta enzima no organismo tem levado a indústria alimentícia a desenvolver alimentos funcionais para consumidores intolerantes.

Atualmente vários novos processos ou combinações para a separação de lactose foram desenvolvidos com objetivo de atender os parâmetros da Instrução Normativa no 51/2002 e de outros países (Brasil, 2002; Jelen & Tossavainen, 2003; Harju, 2004). Essa necessidade de adequação surgiu a partir de problemas com as autoridades reguladoras que consideram a redução dos valores crioscópicos como adulteração no leite para alguns processos de separação (BRASIL, 2002).

Dentre as varias combinações, pode-se citar a filtração por membrana e hidrólise enzimática (Holst e Lauritzen, 2009; Kallioinen e Tikanmaki, 2010); e o uso processo cromatográfico (Mcsweeney e Fox, 2009).

Uma técnica alternativa é o uso de processos de separação por adsorção, devido ás suas vantagens como o baixo custo e a quantidade de energia empregada no processo. A que constitui de um dos métodos mais comumente utilizados pelo fato de ser bastante eficaz na remoção de espécies em soluções líquidas (Zhang et al., 2012).

A eficiência desta técnica está associada a vários fatores, dentre ele a natureza do adsorvente (Fontes, 2010). Este por sua vez pode ter sua seletividade pré-determinada a partir do uso de técnicas específicas por exemplo, a impressão molecular.

A impressão molecular é uma técnica que prepara os polímeros sintéticos com sítios de reconhecimento específicos para a molécula alvo. Esta técnica utiliza moléculas molde (o analito de interesse) para montar seus próprios locais de reconhecimento interagindo com os grupos funcionais complementares de monômeros apropriados. Neste processo, as moléculas selecionadas dos moldes estabelecem interações obrigatórias com monômeros funcionais em um solvente. O polímero impresso molecularmente (PIM) pode ser usado como adsorvente com seletividade pré-determinada para uma dada substância, ou grupo de análogos estruturais, utilizados em extração de fase sólida para a separação ou limpeza do composto alvo em baixas concentrações ou em matrizes complexas (Puoci et

al., 2009; Cirillo et al., 2011; Gupta e Kumar , 2011). A principal vantagem que os PIMs possuem sobre materiais convencionais em extração em fase sólida é a sua especificidade em nível molecular. Os mecanismos de retenção de muitos dos materiais comumente empregados na extração da fase sólida são baseados em interações hidrofóbicas.

O uso de polímeros impressos molecularmente como leito fixo foi descrito na literatura, por exemplo, LIU et al. (2012) empregaram o método da polimerização da precipitação da destilação no preparado do polímero impresso molecularmente tendo como molécula molde a uridina, com isto investigaram o comportamento e o equilíbrio cinético da adsorção para o uridina. Estudos realizados por Soares et al. (2007), abriram novas perspectivas para a técnica de impressão molecular. Neste estudo avaliou-se a aplicação da técnica de impressão molecular para a remoção de colesterol em produtos lácteos em regime de batelada. Resultados mostraram que a máxima capacidade de adsorção do colesterol em regime em batelada foi de 251 mg/g de matriz pura e 76,5 mg/g de PIM/β-CD: colesterol. A partir dessa eficiência se identificou a possibilidade do uso da mesma técnica para a recuperação da lactose para a utilização na fabricação de diversos produtos, como: sorvetes, farinhas, maionese, geleias alimentos enlatados e produtos lácteos (queijo, iogurte), dentre outros. Portanto, este trabalho tem como objetivo avaliar a remoção de lactose do leite a partir do uso de polímero impresso molecularmente em processo batelada e coluna de leito fixo.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Polímero Impresso Molecularmente

O polímero impresso molecularmente (PIM) foi preparado empregando-se o precursor tetraetilortossilicato (TEOS) o qual, por ser altamente higroscópico foi manipulado, durante a pesagem e preparação das soluções (diluição), em ambiente de atmosfera controlada, neste caso atmosfera inerte de nitrogênio. Foi adicionado em balão de 3 bocas uma solução pré-hidrolisante de HCl sob agitação por 90 min, em seguida adicionou-se a solução hidrolisante, hidróxido de amônia, para a policondensação completa do polímero impresso molecularmente (PIM) seguindo com as etapas de lavagem e secagem. A metodologia de preparo do polímero impresso molecularmente fundamentou-se no procedimento descrito por Balieiro et al. (2015).

2.2. Experimento em Batelada

Em béqueres de 125 mL, foram adicionados por de 1,0; 2,0; 3,0, 4,0 e 5,0 g do PIM e 25,0 mL de leite. A mistura foi então agitada através de um "shaker" (Tecnal) em velocidade constante de por de 200 rpm, durante 150 min a 35 ºC. Transcorrido o tempo de contato do leite com adsorvente, alíquotas foram retiradas e o teor de lactose foi analisado por Cromatografia Liquida de Alta Eficiência (CLAE). O percentual de remoção R (%) foi determinado por meio da Equação (1):

$$R(\%) = 100 \times \frac{(C_0 - C_F)}{C_0} \qquad (01)$$

Onde C_0 é a concentração inicial de lactose (mg/L), C_F é a concentração final de lactose presente no leite após o tempo de contato (mg/L).

A capacidade máxima de adsorção do adsorvente q (mg/g) foi calculada com base na Equação (2):

$$q = V \times \frac{(C_0 - C_F)}{m} \qquad (02)$$

Onde C_0 é a concentração inicial de lactose (mg/L), C_F é a concentração final de lactose presente no leite após o tempo de contato (mg/L), V é o volume do leite (mL) e m é a massa de adsorvente (g).

2.2.1. Cinética de adsorção em batelada: Para a construção das cinéticas, adicionou-se 2 e 4 g de adsorvente à 25mL de leite em "erlenmeyers" de 125 mL, estes foram agitados em "shaker" (Tecnal) a temperatura de 35 ºC sob agitação de 200 rpm. Em intervalos regulares de tempo, foram retiradas alíquotas para análise, até que o equilíbrio fosse atingido e a concentração da solução

remanescente foi determinada através da técnica de Cromatografia Liquida de Alta eficiência.

2.3. Experimento em coluna de leito fixo

Nessa fase, foi avaliada a adsorção da lactose em coluna de leito fixo em sistema contínuo com massa de adsorvente entre 3 e 4 gramas baseado no experimento em batelada e com o intuito de verificar o comportamento cinético do adsorvente. O sistema contínuo foi constituído de uma coluna de vidro encamisada, com diâmetro interno de 2,5 cm e 20 cm de altura. O leito da coluna foi alimentado por meio de uma bomba dosadora peristáltica (Modelo BP-60) no sentido descendente na vazão de 3 mL/min e temperatura de 35 ºC. Ao longo dos ensaios experimentais, amostras foram coletadas na base da coluna em intervalos regulares de tempo. O teor de lactose remanescente retirada da saída da coluna foi analisada por (CLAE).

3.RESULTADOS

3.1. Ensaios em batelada

Para representar a variação de lactose em função da variação de massa de adsorvente, realizou-se ensaios com tempo de contato de 150 minutos. A Figura 1 mostra o percentual de remoção de lactose para as diferentes massas de adsorvente PIM.

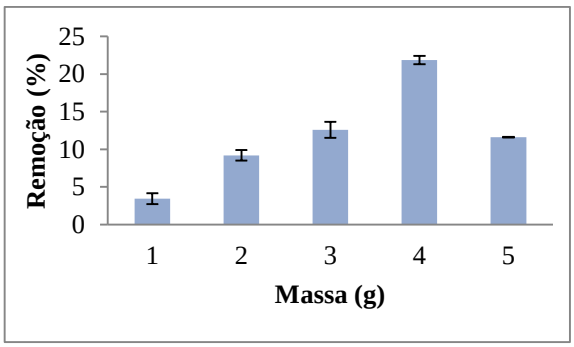


Figura 1. Remoção de lactose do leite em reator agitado em função da variação da massa do adsorvente PIM

Observa-se na Figura 1, que a maior remoção de lactose ocorreu para o ensaio com 4 gramas de adsorvente, com um percentual de remoção de 21,87 %. Além disso, verificou-se que quanto maior a massa de adsorvente utilizado, maior o percentual de remoção de lactose obtido, o que pode ser justificado pelo fato que uma maior quantidade de massa aumenta a quantidade de área superficial do material e, com isso, há mais sítios para a adsorção (Noorimotlagh *et al*., 2014)

Entretanto, para a condição de 5 gramas verificou-se uma redução do percentual de remoção para 11,60 %, que pode ser atribuída a dispersão não homogênea das partículas sólidas do adsorvente no leite, dificultando o acesso da lactose ao molde molecular no polímero.

Na Figura 2 estão apresentados os resultados da capacidade de adsorção (q) do PIM para as diferentes massas. De acordo com os resultados da Figura 2, o ensaio com 4 gramas apresentou a maior capacidade de adsorção, que corresponde a 30,41 mg de lactose por grama de adsorvente.

Enquanto que para os ensaios com massas inferiores a 4 gramas, apresentaram capacidade de adsorção menores. Provavelmente os ensaios com menor massa possuem uma menor quantidade de sítios para a adsorção e, consequentemente, uma maior competição das moléculas de lactose por grama de adsorvente.

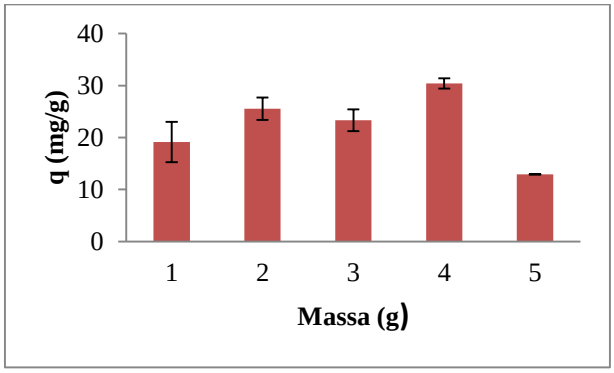


Figura 2. Capacidade de Adsorção do PIM em reator agitado.

3.2. Estudos Cinéticos de Adsorção

A Figura 3 apresenta o comportamento da cinética de remoção de lactose em polímero impresso molecularmente em regime batelada e em coluna de leito fixo.

Observa-se que nos experimentos em batelada (2 e 4 gramas), a máxima remoção foi em torno de 19,24 e 30%, respectivamente, em 60 minutos de tempo de contato com o adsorvente. Após esse tempo, verifica-se uma redução no percentual de remoção de lactose provavelmente associada à saturação do adsorvente.

Para o ensaio em coluna de leito fixo utilizando 3 gramas de adsorvente, a máxima remoção foi de 52,49% em 5 minutos.

Além disso, observou-se que para todos os ensaios, ocorreu um declive nas curvas cinéticas entre 5 e 30 minutos possivelmente devido a formação de camadas compostas de sólidos solúveis do leite, dificultando o acesso aos sítios ativos do adsorvente. Nos ensaios em batelada é possível visualizar um aumento no percentual de remoção de lactose no intervalo de 30 a 60 minutos. Esse aumento da remoção pode ser atribuído a retirada das possíveis camadas da superfície do polímero, supostamente pela influência da agitação. No entanto, na coluna de leito fixo esse aumento não foi observado, talvez pelo fato de ter ocorrido à formação de caminhos preferenciais, o que dificultaria o processo de remoção. De um modo geral, o leito adsortivo deve ser poroso para permitir que o líquido o atravesse com um mínimo de resistência, mas permitindo a máxima transferência de massa por entre as partículas (Volesky et al., 2003).

Quanto à remoção de lactose em coluna de leito fixo, a mesma, apresentou maior eficiência quando comparado com o processo em batelada, além de uma cinética mais rápida.

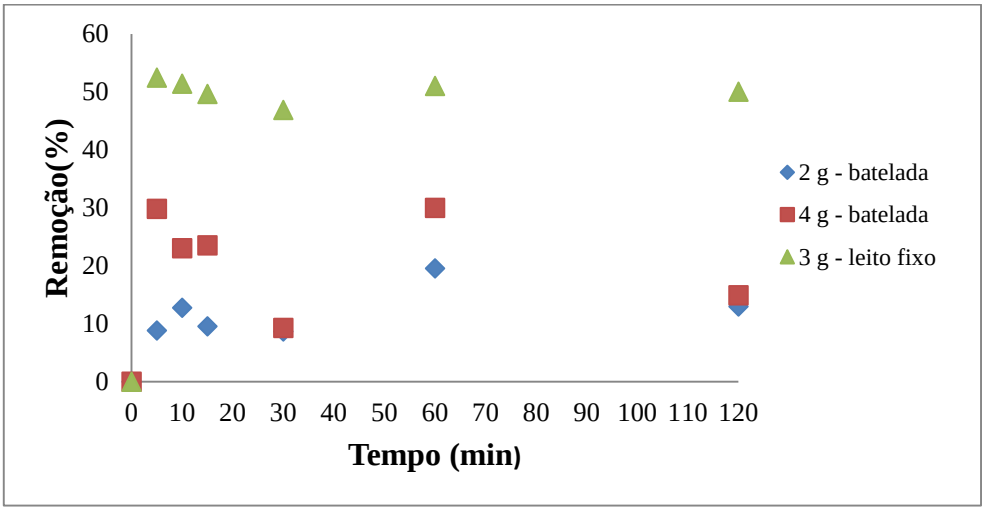


Figura 3. Cinética de adsorção da lactose em batelada (2 e 4 gramas) e em coluna deleito fixo do (3 gramas).

4. CONCLUSÃO

O polímero impresso molecularmente apresentou uma boa afinidade pela lactose presente no do leite, que podem ser constatadas pelas quantidades removidas: 30% e 52,24% nos processos em batelada e coluna de leito fixo, respectivamente. O processo em coluna de leito fixo além de apresentar uma maior remoção, possui uma cinética mais rápida do que o sistema em batelada, possibilitando sua aplicação na extração de substâncias de interesse na fase sólida.

5. REFERÊNCIAS

APL - NÚCLEO ESTADUAL DE ARRANJOS PRODUTIVOS LOCAIS. Plano de desenvolvimento do arranjo produtivo de pecuária de leite e derivados do alto sertão sergipano, 2008.

BALIEIRO, A. L.; OLIVEIRA, G. R.; LEITE, M.; FREITAS, L. S.; ALSINA, O. L. S.; LIMA A. S.; SOARES, C. M. F. Modelagem matemática da remoção da lactose em coluna de adsorção de leito

fixo. X Encontro Brasileiro sobre Adsorção, Guarujá, São Paulo, 2014.

A.L. BALIEIRO, R.A. SANTOS, M.M. PEREIRA, R. T. FIGUEIREDO, L.S. FREITAS, O.L.S. DE ALSINA, A.S. LIMA, C.M. F. SOARES. Adsorption process of molecularly imprinted silica for extraction of lactose from milk. *Braz. J. Chem. Eng.* (IN PRESS), 2015.

BAUER, L. C.; LACERDA, E. C. Q.; DAMASIO, J. M. A.; SANTOS, M. H. O.; SANTANA, D. A.; SIMIONATO, J. I. Análise de colesterol em queijo Minas frescal processado a partir de leite de vacas alimentadas com níveis crescentes de orégano (Origanum vulgare L.) desidratado, *Hig. Aliment.*,27, p. 1031, 2013.

BRASIL. Ministério da Agricultura. Regulamentos Técnicos de Produção, identidade e qualidade do leite. Instrução Normativa no 51 de 18/09/2002. Brasília: Ministério da Agricultura, 2002.

CARVALHO, G. R.; CARNEIRO A. V. Principais indicadores leite e derivados: boletim eletrônico mensal. Coordenadores, Juiz de Fora: Embrapa Gado de Leite, v. 3, n. 26, 13 ago. 2010. Disponível em: http://www.cileite.com.br/. Acesso em: 05. 02. 2016.

CIRILLO, G.; CURCIO, M.; PARISI, O. I.; PUOCI, F.; LEMMA, F.; SPIZZIRRI, U. G.; RESTUCCIA, D.; PICCI, N. Molecularly imprinted polymers for the selective extraction of glycyrrhizic acid from liquorice roots, *Food Chem*, 125, p. 1058-1963, 2011.

FONTES, V. A. Estudo de adsorvente obtido de terras diatomáceas para a remoção de metais pesados em águas produzidas: processamento, caracterização e dinâmica em leito fixo. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal – RN, 2010.

GUPTA, R.; KUMAR, A. Synthesis and characterization of sol-gel-derived molecular imprinted polymeric materials for cholesterol recognition, *J Sol-gel Citechn*, 58, p. 182-194, 2011.

Int dairy j, v. 22, p.104-109, 2012.

HOLST, H. H., & LAURITZEN, K. Process for producing lactose-free milk. PCT Patent Application WO 2009/043356, 2009.

JELEN, P.; TOSSAVAINEN, O. Low lactose and lactose-free milk and dairy products - prospects, technologies and applications. *Aust J Dairy Technol* , v. 58, p. 161-165, 2003.

KALLIOINEN, H., &TIKANMAKI, R. Lowlactose and lactose-free milk product and process for production thereof. Patent application US 2010/0055289, 2010.

LIU, Y.; WU, L.; ZHAO, X.; LUO, A. Synthesis and Adsorption Property of Hydrophilic Uridine Molecularly Imprinted Polymers. *Int J Polym Anal Ch*, v.17: p.38–47, 2012

MCSWEENEY, P. L. H.; FOX, P. F. Advanced Dairy Chemistry Volume 3: Lactose, Water, Salts and Minor Constituents. University College, Cork, Ireland, 3a edição.

MORLOCK, G. E.; MORLOCK, L. P., LEMO, C. Streamlined analysis of lactose-free dairy products *J Chromatogr A*, 1324, p. 215– 223, 2014.

- NOORIMOTLAGH, Z.; DARVISHI CHESHMEH SOLTANI, R.; KHATAEE, a. R.; SHAHRIYAR, S.; NOURMORADI, H. Adsorption of a textile dye in aqueous phase using mesoporous activated carbon prepared from Iranian milk vetch. *J Taiwan Inst Chem Eng (DNLM)*

, v. 45, n. 4, p. 1783–1791, 2014.

PELISSARI, C.; DECEZARO, S. T.; SEZERINO, P. H.; BENTO, A. P.; CARVALHO JUNIOR, O.; WOLFF, D. B. Comportamento inicial de wetlands construídos empregados no tratamento de efluentes da bovinocultura de leite, *Eng. Amb*, v. 9, p. 190-204, 2012.

PUOCI, F.; LEMMA, F.; CIRILLO, G.; CURCIO, M.; PARISI, O. I.; SPIZZIRRI, G.; PICCI, N. New restricted Access materials combined to molecularly imprinted polymers for selective recognition/release in water media, *Eur. Polym. J., 45, p. 1634-1640, 2009.*

VENTURINI, K. S.; SARCINELLI, M. F.; SILVA, L.C. Características do Leite. Universidade Federal do Espírito Santo- UFES PIE-UFES: 01007, 2007. Disponível em: http://www.agais.com/teomc/b01007_caracteristicas_leite.pdf. Acesso em: 29. 01. 2016.

SANTONOCITO, C.; SCAPATICCI, M.; GUARINO, D.; ANNICCHIARICO, E. B.; LISCI, R.; PENITENTE, R.; GASBARRINI, A.; ZUPPI, C.; CAPOLUONGO, E. Lactose intolerance genetic testing: Is it useful as routine screening? Results on 1426 south–central Italy patients. *Clin Chim Acta* 439, p. 14–17, 2014.

SGARBIERI, V. C.; Caracterização fisico-quimica do isolado protéico do soro de leite e gelatina de origem bovina, Braz. J. Food Technol, 10, p. 137-143, 2007.

- SOARES, C. M. F.; ZANIN, G. M.; MORAES, F. F.; SANTOS, O. A. A.; CASTRO, H. F. Molecular imprinting of B-cyclodextrin/cholesterol template into a silica polymer for cholesterol separation, *J* Incl Phenom Macrocycl Chem *(DNLM)*

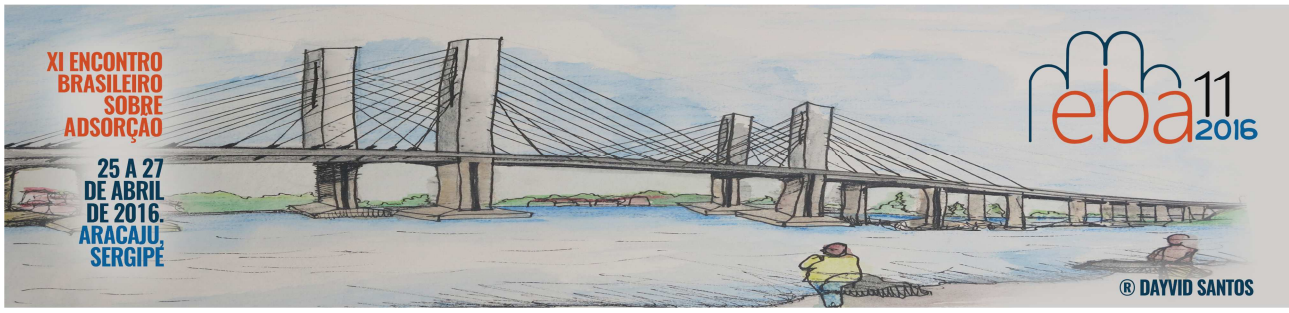
, v.57, p.79-82, 2007.

VOLESKY, B., WEBER, J., PARK, J. M."Continuous – flow metal biosorption in a regenerable Sargassum column." Water Research, 37, 297-306, 2003.

XINMIN, W.; RUILI, Z.; ZHIHUA, Lv.; YUANHONG, W., TINGFU, J. Determination of glucosamine and lactose in milk-based formula e by high-performance liquid chromatography, *J Food Compost Anal*, 21, p. 255–258, 2008.

ZHANG, J.; ZHOU, Q.; LAILIANG, O. J. Kinetic, Isotherm, and Thermodynamic Studies of the Adsorption of Methyl Orange. from Aqueous Solution by Chitosan/Alumina Composite, *J. Chem. Eng*, 57, p. 412−419, 2012.

DE CONTO J. F.; SANTOS M. R. O.; CARVALHO A. S.; CAMPOS K. V.; FREITAS L. S.; BENVENUTTI E. V.; DE MENEZES E. W.; SANTANA C. C.; EGUES S. M. *Adsorp.*, v 20, p. 917 – 923, 2014.



ESTUDOS DA SELETIVIDADE DE ADSORÇÃO DE ORTO- E PARA-XILENO EM PENEIRAS MOLECULARES SAPO-11 E ZEOLITOS BETA USANDO CROMATOGRAFIA EM HEADSPACE

J. W. V. Lima Jr.; F. M. T. Luna

Universidade Federal do Ceará – Depto. de Engenharia Químca
Grupo de Pesquisa em Separações por Adsorção
Núcleo de Pesquisas em Lubrificantes
Campus do Pici, Bl. 1010 - CEP: 60.455-900 - Fortaleza, CE - Brasil
Telefone: (85) 3217-1662 – E-mail: murilo@gpsa.ufc.br

RESUMO: Os isômeros de xilenos são compostos aromáticos obtidos a partir do fracionamento do petróleo e têm grande importância industrial. A separação seletiva destes isômeros é um processo importante para a indústria petroquímica. Neste estudo, o método de cromatografia em headspace foi utilizado para avaliar a seletividade de adsorção de *o*-xileno e *p*-xileno em silicoaluminofosfato do tipo 11 (SAPO-11) e zeolitos Beta. Este método consiste em avaliar uma fase vapor, em equilíbrio com as fases líquida e adsorvida em uma célula selada. Os experimentos com os adsorventes foram realizados em temperaturas entre 40 e 80 ºC, utilizando misturas equimolares binárias. Foi observado para-seletividade para a zeolito Beta na faixa avaliada. Para o SAPO-11 foram realizados também experimentos com diferentes razões molares. Entretanto, para as amostras de SAPO-11 foi observado seletividade ao orto-xileno.

PALAVRAS-CHAVE: *headspace*; seletividade; xilenos; zeolito Beta; SAPO-11.

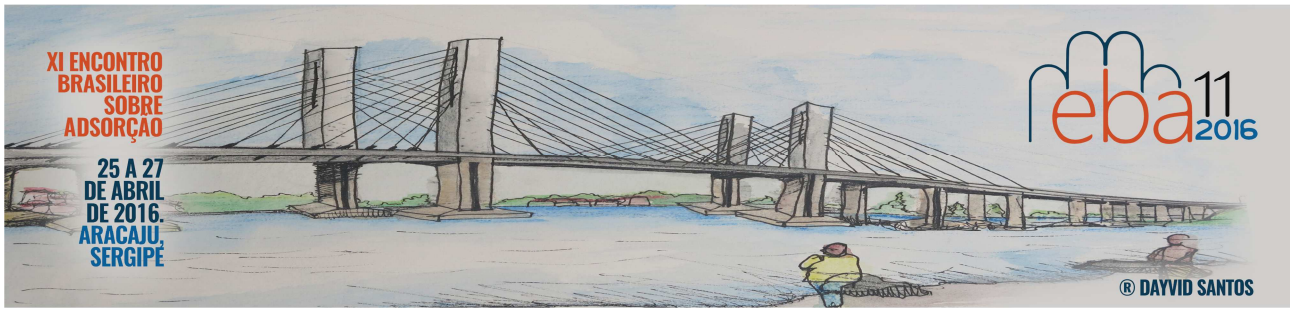
ABSTRACT: Xylenes isomers are aromatic compounds obtained from the petroleum and have a large industrial importance. Separation of xylene isomers is an important issue in the petrochemical industry. In this study, the headspace chromatography method was used to evaluate the selectivity of adsorption of o-xylene and p-xylene on silicoaluminophosphate type 11 (SAPO-11) and Beta zeolite. This technique consists of evaluate the vapor phase in equilibrium with the liquid and adsorbed phases in a sealed cell. The experiments with the adsorbents were carried out at temperatures between 40 and 80 °C, using equimolar binary mixtures. Para-selectivity was noticed for Beta zeolite in the evaluated range. For the SAPO-11 samples, experiments with different molar ratios were also performed. However, in SAPO-11 was observed selectivity to ortho-xylene.

KEYWORDS: headspace; selectivity; xylenes; Beta zeolite; SAPO-11.

1. INTRODUÇÃO

Os C_8 aromáticos são constituídos de quatro isômeros: etil-benzeno (EB), orto-xileno (OX), meta-xileno (MX) e para-xileno (PX), sendo o PX e o OX os de maior importância industrial. A separação deles é um importante processo na indústria petroquímica. Devido à proximidade dos seus pontos de ebulição, a separação desses compostos se tornou uma das mais importantes aplicações de processos de separação por adsorção em fase líquida (Kang *et al.*, 2013).

Os processos de cristalização, destilação extrativa e adsorção são os três mais aplicados para a separação de p-xileno dos seus outros isômeros. A adsorção utilizando zeolitos é conhecida por ser



o método mais econômico para a separação dos isômeros de xileno em escala industrial (Dehkordi e Khademi, 2013).

Uma técnica que tem sido mais recentemente aplicada para o estudo de seletividade de adsorção é a cromatografia em *headspace* (Torres *et al.*, 2001; Buarque *et al.*, 2005; Oliveira *et al.*, 2009; Luna *et al.*, 2010). Esta técnica consiste em avaliar a fase vapor em equilíbrio com as fases condensada e adsorvida de uma mistura em um frasco selado com amostra do adsorvente.

Zeolitos comerciais Y e mordenita foram investigadas para a separação dos isômeros de xileno em equilíbrio de adsorção em fase líquida (Luna *et al.*, 2010). Para-seletividade, em relação a todos os outros C_8 aromáticos, foi observada para BaY e orto-seletividade, em relação ao para-xileno, para a mordenita.

A seletividade de adsorção foi avaliada para zeolito Na-Beta em fase líquida para os isômeros de xileno. Os resultados mostraram que a seletividade, bem como a capacidade de adsorção na saturação, foi maior para o p-xileno em relação a OX, MX, e (Dehkordi and Khademi, 2013). A entalpia isostérica de adsorção seguiu a sequência PX > EB > MX > OX.

Estudos através de simulação molecular relataram a seletividade, no equilíbrio de adsorção, para o o-xileno nas peneiras moleculares AlPO4-5 e AlPO4-11 (Lucena *et al.*, 2008). Em AlPO4-5, a orto-seletividade foi observada, provavelmente, devido ao posicionamento face-a-face das moléculas de *o*-xileno, enquanto nos cristais AlPO4-11 a orto-seletividade se deve ao menor comprimento das moléculas de o-xileno em relação as de p-xileno. A capacidade de adsorção foi diminuída em função da distorção da estrutura de AlPO4-11. Essa diminuição pode ser resultado, principalmente, de fatores geométricos, uma vez que a entalpia isostérica de adsorção se mostrou próxima nas estruturas distorcida e não distorcida (Lucena *et al.*, 2010).

Poucos estudos estão disponíveis sobre a utilização das peneiras moleculares tipo SAPO-n na separação dos isômeros de xileno. A avaliação da adsorção das peneiras moleculares SAPO-5 em leito fixo indicou forte seletividade para o orto-xileno (Hu *et al.*, 2014).

Neste contexto, este trabalho teve como meta analisar a seletividade dos materiais silicoaluminofosfato (SAPO-11) e zeolito Beta (ZB) na separação dos isômeros de xileno pelo processo de adsorção seletiva. A influência da temperatura na seletividade foi investigada em misturas binárias equimolares nos dois sólidos. A faixa de temperatura avaliada foi de 40 a 80 ºC. Experimentos com misturas binárias usando diferentes razões molares foram realizados com SAPO-11.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

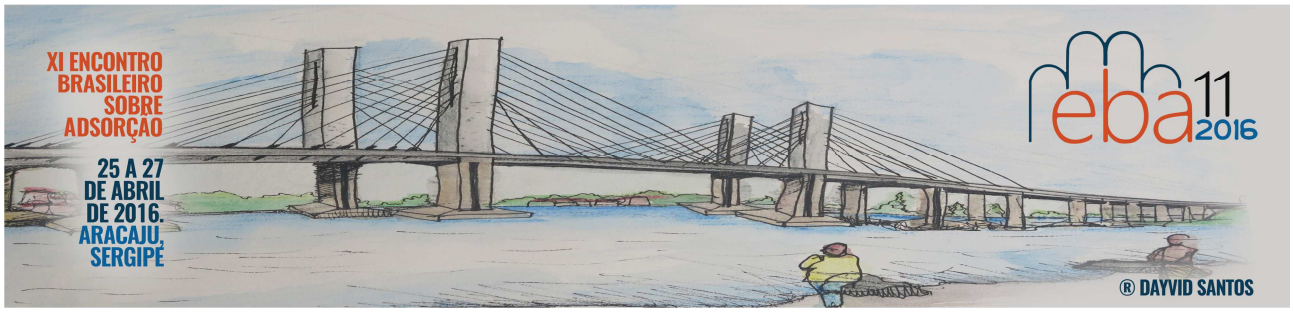
2.1. Materiais

Os adsorbatos utilizados foram os isômeros de xileno (OX e PX) com pureza superior a 99%. Os adsorventes foram zeolito Beta comercial e silicoaluminofosfato do tipo 11 (SAPO-11).

Antes dos experimentos, o zeolito Beta foi tratado termicamente em forno mufla. Primeiramente, ela foi aquecida até 80 ºC, permanecendo nesta temperatura por 1 h, e depois, aumentou-se a temperatura a uma taxa de 40 °C/h até 320 °C, na qual a amostra permaneceu durante pelo menos 4 horas. Após este tratamento, a amostra foi colocada à temperatura ambiente e sob vácuo para arrefecer, sendo posteriormente utilizada nas células de equilíbrio. A etapa de preparação das células de equilíbrio foi realizada rapidamente com o cuidado de minimizar a adsorção de umidade do ambiente. A amostra de SAPO-11 foi tratada termicamente em forno mufla para secagem durante 1h na temperatura de 120 °C. O mesmo procedimento pós tratamento térmico da ZB foi utilizado com este material.

2.2. Cromatografia em *Headspace*

A técnica de cromatografia em *headspace* consiste em colocar em contato um dado volume de líquido com uma dada massa adsorvente em células de equilíbrio seladas (frascos). Depois de permitido um tempo suficiente, vão existir três fases equilibradas: vapor, líquida e adsorvida. A fase de vapor é amostrada (*headspace*) e, a partir da sua composição, através de uma relação de Equilíbrio Líquido-Vapor (Lei de Raoult), a



composição da fase líquida é calculada. A concentração da fase adsorvida pode ser calculada por um balanço de massa (Torres *et al.*, 2001). Devido as baixas concentrações utilizadas (sistema ideal), a Lei de Raoult pode ser utilizada sem a necessidade de coeficientes de correção, na forma a seguir:

$$\frac{x_A}{x_B} = \frac{p_B^o}{p_A^o}\frac{y_A}{y_B} \qquad (1)$$

Em que, P_A^o e P_B^o são as pressões de vapor dos componentes A e B, respectivamente, na temperatura do experimento e x_i e y_i são as composições do componente i na fase líquida e vapor, respectivamente.

Conhecida a relação entre as frações molares dos componentes na fase líquida, determina-se a seletividade de A em relação a B ($\alpha_{A/B}$) por:

$$\alpha_{A/B} = \frac{z_A / z_B}{x_A / x_B} \qquad (2)$$

Em que z_i é composição do componente i na fase adsorvida.

As análises foram realizadas através de um sistema de amostragem automática *CTC CombiPal* acoplado a um cromatógrafo a gás Varian 450-GC, com um injetor frontal e um detector do tipo FID (detector de ionização de chama).

Uma série de frascos de headspace foram preparados, cada um contendo o mesmo peso do adsorvente regenerado com quantidades sucessivamente crescentes de sorbato líquido. As células com os adsorbatos e adsorvente foram colocadas no incubador/agitador do sistema do amostrador, ficando nestas condições por um determinado tempo para atingir o equilíbrio. Em seguida, a fase vapor foi amostrada pelo *headspace* e analisada no cromatógrafo.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Seletividade para uma mistura equimolar de PX e OX em zeolito Beta

Os resultados dos experimentos realizados com misturas binárias de o-xileno e p-xileno com ZB a diferentes temperaturas estão apresentados nas Figuras 1 a 3. De acordo com Torres *et al.* (2001), os máximos e mínimos nestes gráficos representam as concentrações em que os poros intracristalinos do zeolito tornam-se saturados com os sorbatos. Neste ponto, pode-se calcular a seletividade de adsorção em condições de saturação usando a Equação 02. Para este adsorvente, foi observado que a seletividade de adsorção de p-xileno com relação ao o-xileno foi sempre maior do que um, conforme apresentados na Tabela 1.

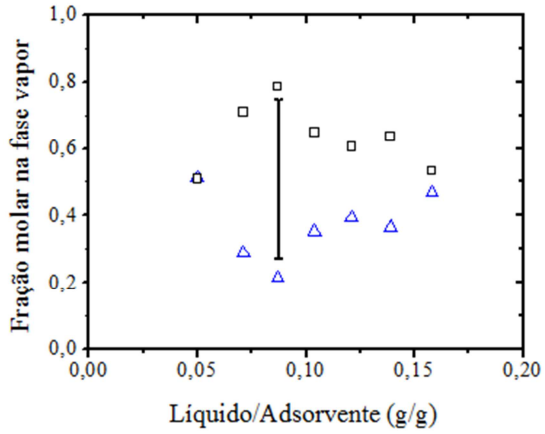


Figura 1. Experimentos binários: mistura equimolar de (Δ) p-xileno e (□) o-xileno sobre ZB a 40 ºC.

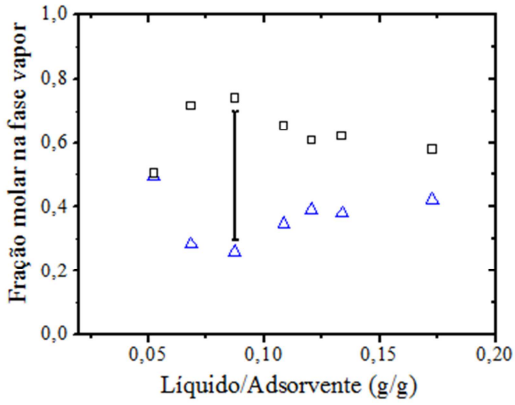
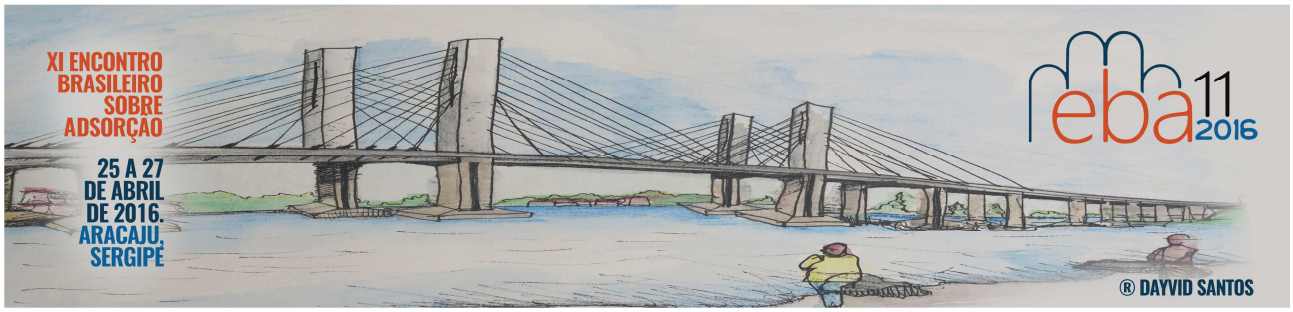


Figura 2. Experimentos binários: mistura equimolar de (Δ) p-xileno e (□) o-xileno sobre ZB a 60 ºC.



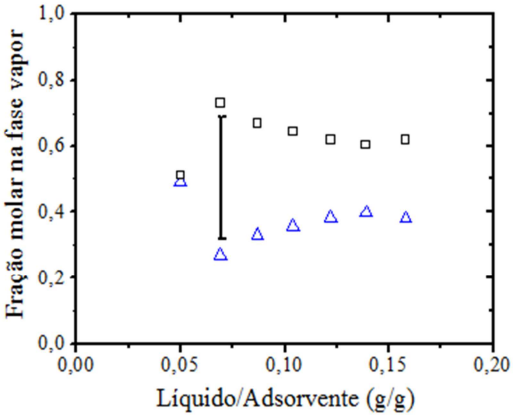


Figura 3. Experimentos binários: mistura equimolar de (Δ) p-xileno e (□) o-xileno sobre ZB a 80 ºC.

As razões líquido/sólido apresentadas na Tabela 1 são os pontos experimentais médios em que foram registradas as máximas alterações na composição da fase vapor. Pode ser observado que com a elevação da temperatura, no intervalo avaliado, a capacidade de adsorção da ZB se reduziu. Como esperado, para um processo de fisissorção, que é exotérmico, a elevação da temperatura desfavorece a capacidade de adsorção. A seletividade de adsorção dos isômeros de xilenos, neste caso de p-xileno com relação à o-xileno, mostrou concordância ($\alpha_{PX/OX} > 2$) com os resultados reportados para outras peneiras moleculares (Tournier *et al.*, 2001; Buarque *et al.*, 2005).

Tabela 1. Seletividades de adsorção da mistura PX/OX sobre ZB.

Temperatura (ºC)	$\alpha_{px/ox}$	**Razão líquido/sólido (mg g^{-1})**
40	2,9	88
60	2,4	86
80	2,3	69

3.2. Seletividade para misturas equimolar e com razão molar 0,5 e 0,8 de OX/PX (mol/mol) em SAPO-11

Os resultados da análise das frações molares da fase vapor para o sistema de mistura binária equimolar de o-xileno e p-xileno nas diferentes temperaturas estão mostrados nas Figuras 4 a 6.

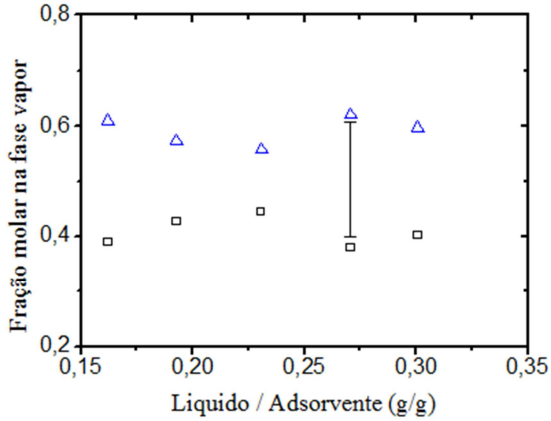


Figura 4. Fração molar da fase vapor. Mistura equimolar de o-xileno (□) e p-xileno (Δ) em SAPO-11 a 40 °C.

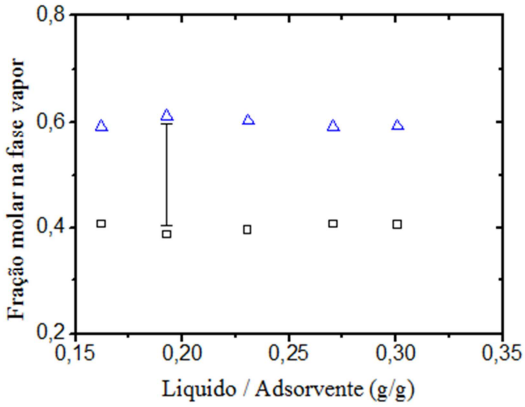
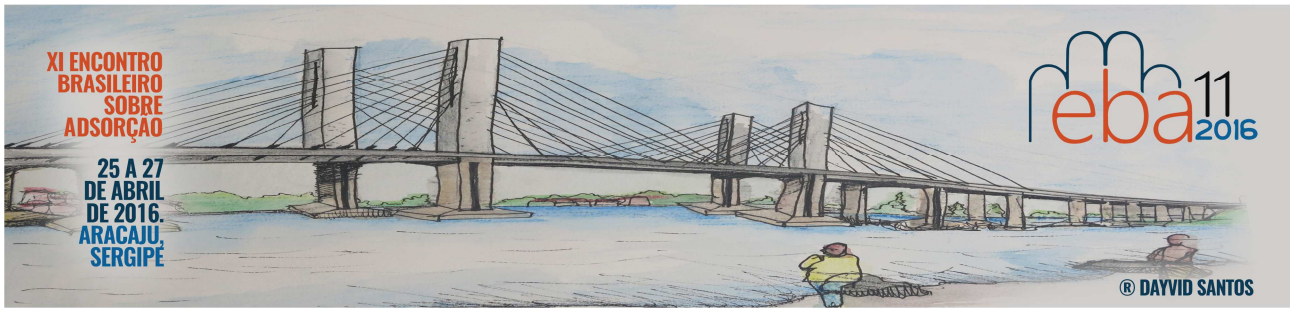


Figura 5. Fração molar da fase vapor. Mistura equimolar de o-xileno (□) e p-xileno (Δ) em SAPO-11 a 60 °C.



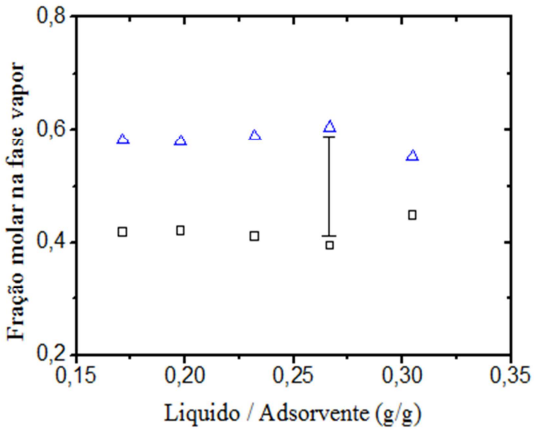


Figura 6. Fração molar da fase vapor. Mistura equimolar de o-xileno (□) e p-xileno (Δ) em SAPO-11 a 80 °C.

Em toda a faixa foi observado orto-seletividade, ou seja, seletividade "orto/para" maior do que um. A orto-seletividade também foi observada anteriormente para as peneiras moleculares do tipo aluminofosfato AlPO4-5 e AlPO4-11 (Chiang *et al*. 1991; Cavalcante Jr. *et al*., 2000) e zeolitos mordenita, que apresenta estrutura similar aos AlPO's com canais de adsorção unidimensional (Luna *et al*., 2010). Em AlPO4-5 esse comportamento pode ser função dos canais unidimensionais dessas estruturas, podendo estar relacionado com orientação de adsorção face-a-face das moléculas de o-xileno dentro dos microporos. A estrutura do AlPO4-11 também se mostrou seletiva ao orto-xileno, mas por um mecanismo diferente devido ao menor comprimento do eixo c na molécula de o-xileno em relação ao p-xileno (Lucena *et al*., 2008).

No ponto de maior diferença entre as frações da fase vapor, na região de saturação, tem-se a maior seletividade calculada pela Equação 02. Na Tabela 2 estão apresentadas as seletividades nas diferentes temperaturas.

Apesar dos valores das seletividades terem sidos próximos, estando na mesma faixa considerando-se a margem de erro, nota-se uma diminuição dos valores médios com o aumento da temperatura, o que seria esperado para um processo de adsorção física.

Tabela 2. Seletividades de adsorção da mistura OX/PX sobre SAPO-11.

Temperatura (ºC)	$\alpha_{ox/px}$	**Razão líquido/sólido (mg g^{-1})**
40	1,4	271
60	1,4	198
80	1,3	267

Experimentos variando-se a composição molar, na mesma temperatura, dos isômeros OX e PX foram feitos para avaliar a seletividade. Os resultados confirmaram a orto-seletividade do material SAPO-11 (Tabela 3). Os valores da orto-seletividade aumentaram, provavelmente, em função da maior quantidade adsorvida de OX relativa a quantidade adsorvida na razão 1:1.

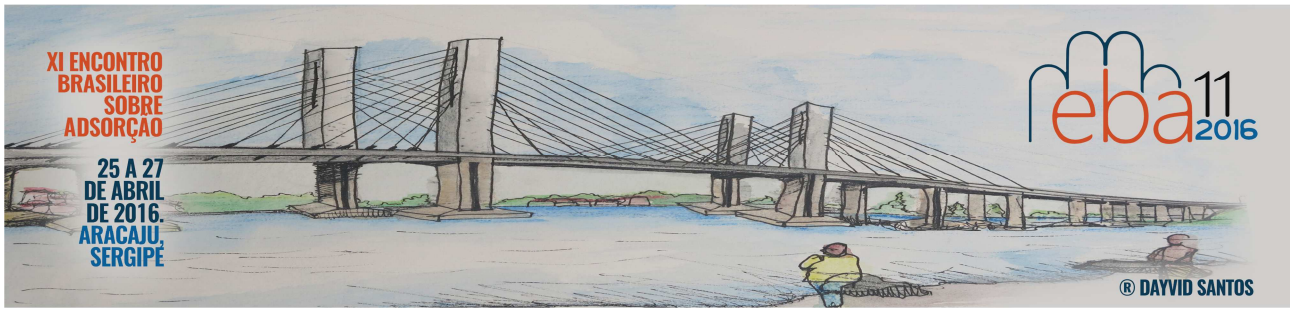
Tabela 3. Influência da razão molar OX/PX na seletividade de adsorção em SAPO-11 a 80 °C.

Razão molar OX/PX (mol/mol)	$\alpha_{ox/px}$
0,5	1,7
0,8	1,4

4. CONCLUSÃO

A avaliação da seletividade de adsorção dos isômeros orto- e para-xileno em adsorventes SAPO-11 e zeolitos Beta, em estado de equilíbrio termodinâmico, foi realizado através da técnica de cromatografia em *headspace*. Esta técnica se mostrou adequada e eficiente para a análise e obtenção de dados de equilíbrio em fase líquida e útil na avaliação da seletividade de adsorção nas diferentes temperaturas e composições estudadas.

O adsorvente SAPO-11 apresentou seletividade ao orto-xileno na faixa de temperatura



e razão molar estudada. A orto-seletividade para esse tipo de adsorvente também foi observada previamente para as peneiras moleculares do tipo aluminofosfato AlPO4-5 e AlPO4-11 e zeolitos mordenita, que apresentam estrutura similar com canais de adsorção unidimensional.

Apesar da semelhança de estrutura com outras peneiras moleculares, como a faujasita (X e Y), os zeolitos Beta se diferem ao apresentarem canais retos e tortuosos com diferentes dimensões. Para este material, os resultados de seletividade ao para-xileno foram superiores a 2 em todas as temperaturas estudadas.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BUARQUE, H.L.; CHIAVONE-FILHO, O.; CAVALCANTE JR., C.L.; *Separation Science and Technology* 40, 1817-1834 (2005).

CAVALCANTE JR., C.L.; AZEVEDO, D. C. S.; SOUZA, I. G.; SILVA, A.C.M.; *Adsorption* 6, 53-59 (2000).

CHIANG, A.S.T.; LEE, C.K.; CHANG, Z.H.; *Zeolites* 11, 380-386 (1991).

DEHKORDI, A. M.; KHADEMI, M.; *Microporous and Mesoporous Materials* 172, 136 (2013).

HU, E.; DEREBE, A. T.; ALMANSOORI, A.; WANG, K.; *International Journal of Materials Science and Engineering*, v. 2, n°. 1, pp. 10-14, June (2014).

KANG, Z.; DING, J.; FAN, L.; XUE, M.; ZHANG, D.; GAO, L.; QIU, S.; *Inorganic Chemistry Communications* 30, 74 (2013).

LUCENA, S.M.P.; SNURR, R.Q.; CAVALCANTE JR., C.L.; *Microporous and Mesoporous Materials* 111, 89-96 (2008).

LUCENA, S.M.P.; SNURR, R.Q.; CAVALCANTE JR., C.L.; *Microporous and Mesoporous Materials* 127, 157-160 (2010).

LUNA, F.M.T.; COELHO, J.A.; OTONI, J.C.F.; GUIMARÃES, A.P.; AZEVEDO, D.C.S.; CAVALCANTE JR., C.L., *Adsorption* 16, 525-530 (2010).

OLIVEIRA, M. L. M.; MIRANDA, A.A.L.; BARBOSA, C.M.B.M.; CAVALCANTE JR., C.L.; AZEVEDO, D.C.S.; RODRIGUEZ-CASTELLON, E.; *Fuel* 88, 10, 1885-1892 (2009).

TORRES, A.E.B.; NEVES, S.B.; ABREU, J.C.N.; CAVALCANTE JR., C.L.; RUTHVEN, D.M.; *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 18, 121-126 (2001).

TOURNIER, H.; BARREAU, A.; TAVITIAN, B.; LE ROUX, D.; SULZER, C.; BEAUMONT, V.; *Microporous and Mesoporous Materials*. 39, 537-547 (2001).

ADSORÇÃO DE CO_2/N_2 EM ZEOLITA NATURAL CLINOPTILOLITA

T. S. Diógenes; E. P. R. Silva; D. A. S. Maia; D. C. S. Azevedo; M. Bastos-Neto

1-Departamento de Engenharia Química – Universidade Federal do Ceará
Campus do Pici, Bloco 709 – CEP: 60455-900 – Fortaleza- CE – Brasil
Telefone: (85) 3366-9611 – Fax: (85) 3366-9610 – Email: mbn@ufc.br, thalles.diogenes@gpsa.ufc.br

RESUMO: O desenvolvimento de processos de captura de CO_2 é estimulado pela crescente emissão de gases de efeito estufa. O emprego de materiais porosos tem ganho destaque nesse cenário por se apresentar como uma tecnologia atrativa em processos de separação. Zeólitas naturais como a clinoptilolita tem grande potencial neste campo uma vez que se tratam de materiais relativamente abundantes e acessíveis em comparação com adsorventes comerciais. O propósito deste trabalho é avaliar as propriedades de adsorção de uma amostra de clinoptilolita para uma mistura simulada de gases exaustos, determinando a seletividade, capacidade de trabalho e aplicabilidade para captura de CO_2. Os dados de equilíbrio foram obtidos a 25 °C e no intervalo de pressão de 0 a 10 bar. A seletividade foi estimada a partir dos ajustes com modelos baseados na teoria IAS, através dos quais se pôde observar que o CO_2 é 161 vezes mais seletivo frente ao N_2.

PALAVRAS-CHAVE: gás de pós-combustão; clinoptilolita; seletividade; modelo IAST; adsorção.

ABSTRACT: The development of separation processes for CO_2 capture has been encouraged by the increasing emissions of greenhouse gases. In this scenario the use of porous materials has been pointed as an attractive alternative for separation processes. Natural zeolites such as clinoptilolite are potential materials for this purpose due to their high abundance and consequent accessibility when compared to commercial adsorbents. The aim of this work is to evaluate the adsorption properties of a clinoptilolite sample exposed to a mixture similar to exhaust gases, determining the selectivity and applicability for CO_2 capture. Equilibrium data were obtained at 25 °C and pressures up to 10 bar. Selectivity was estimated from models based on the IAS Theory, resulting in a value of 161 for CO_2 adsorption over N_2.

KEYWORDS: post-combustion gas; clinoptilolite; selectivity; IAST model; adsorption.

1. INTRODUÇÃO

A emissão de dióxido de carbono originada da atividade humana é tema de diversos estudos (Holtsmark, 2015; Matthews *et al.*, 2009) relacionados ao aquecimento global. O CO_2 é produzido a partir da utilização da matriz energética fóssil, principalmente pela indústria, e apesar de não ser gás mais nocivo é o apontado como um dos principais vilões (Lou e Nair, 2009) devido à maior proporção com a qual é emitido.

O nível de concentração de CO_2 é tão alarmante que, conforme estimativas, em algumas décadas a mudança climática ocasionará grande impacto ambiental (Metz *et al.*, 2005). Segundo Kunreuther *et al.* (2014), simulações indicam que a concentração de CO_2 na atmosfera será igual ou superior a 430 ppm até 2100.

De acordo com Stauffer *et al.* (2011), tecnologias de captura e estocagem de gás carbônico (CCS) devem exercer um papel muito importante no controle da concentração de CO_2

presente na atmosfera. Os processos de separação compreendidos nas tecnologias CCS são representados pela destilação criogênica, absorção por aminas, membranas e adsorção.

Processos de separação por adsorção são estudados com grande ênfase por se apresentarem como uma alternativa promissora quando comparada a processos tradicionais, devido a sua relativa melhor eficiência energética, controle simplificado de processo e relativo baixo capital de investimento (Metz *et al.*, 2005).

A principal etapa do desenvolvimento de um processo de adsorção é a escolha do adsorvente (Ko *et al.*, 2003; Maring e Webley, 2013). Os adsorventes mais conhecidos da literatura são as zeólitas, carbonos ativados e mais recentemente, as estruturas metalorgânicas (MOF). Dentro desse contexto, é essencial a determinação das propriedades texturais e de adsorção para compreender a interação do adsorvente com as misturas gasosas em diferentes cenários.

Do ponto de vista de processo, o estudo das capacidades de adsorção e de trabalho, a etapa de regeneração, dentre outros aspectos se faz fundamental para determinação da aplicação e sustentabilidade (Maring e Webley, 2013).

Segundo Bish (2001), a zeólita natural clinoptilolita é um aluminosilicato de natureza cristalina que apresenta em sua estrutura cátions de compensação. A clinoptilolita desponta-se como um adsorvente de grande potencial por além de apresentar afinidade pelo CO_2 é abundante no mundo tornando-se mais acessível em comparação aos adsorventes comerciais.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Aparato e procedimento experimental

Os ensaios de medição de isotermas foram realizados numa balança de suspensão magnética (Rubotherm, Alemanha). O procedimento de aquisição de dados foi precedido de uma etapa de pré-tratamento da amostra e conduzido de acordo com a composição (mono ou multicomponente).

2.1.1. Isotermas de adsorção monocomponente: Inicialmente foi medida uma quantidade de massa de adsorvente para o experimento. Em seguida, a etapa de regeneração foi executada com finalidade de eliminar as impurezas adsorvidas na superfície do adsorvente. Esta etapa foi executada durante 10 horas, sob vácuo e temperatura de 300 °C.

A etapa de adsorção foi realizada com incrementos de pressão no intervalo 0 a 10 bar e a temperatura controlada em 25 °C, tanto para nitrogênio como dióxido de carbono. Maiores detalhes podem ser encontrados na literatura (Bastos-Neto *et al.*, 2011).

2.1.2. Isotermas de adsorção binária: Os dados de equilíbrio de adsorção binária (15% CO_2/85% N_2) foram obtidos a partir de misturas gasosas com alto grau de pureza para uma composição similar aos gases exaustos. A mistura gasosa alimentada à balança é dosada através de controladores de vazão mássica. A massa do adsorvente e a densidade do gás em equilíbrio são continuamente medidas. Uma vez que o equilíbrio é atingido para uma determinada pressão e temperatura (ausência de variação da massa), o tratamento de dados para obtenção da quantidade adsorvida é conduzido da mesma forma que o é para a obtenção de isotermas monocomponente (Bastos-Neto *et al.*, 2011). Devido ao fluxo contínuo, assume-se que a composição em equilíbrio seja a mesma composição de alimentação..

2.2. Caracterização do adsorvente

A caracterização da zeólita natural foi feita com o intuito de identificar o material e auxiliar a interpretação dos dados de equilíbrio obtidos.

2.2.1. Adsorção de nitrogênio a 77 K: A análise textural foi realizada através de isotermas de adsorção de nitrogênio a -196 °C (77 K) num Autosorb1-MP (Quantachrome). A área superficial específica (a_{BET}) foi determinada pelo método BET (Keller, 2005). O volume de poros (V_p) foi calculado a partir da quantidade adsorvida de nitrôgenio a uma pressão relativa 0,98. O diâmetro médio de poros (d_p) foi estimado a partir da Equação (01) (Rouquerol, 1999).

$$d_p = {4 \cdot V_p}/{a_{BET}} \qquad (01)$$

2.2.2. Análise de difração de raio-X: A análise de difração de raio-X é uma análise qualitativa que tem a finalidade de determinar as fases presentes no material poroso e foi conduzida num difratômetro Bruker D2 Phazer com detector Lynxeye. As condições de análise foram as seguintes: radiação CuKα (λ = 1,54 Å), passo 0,02°, corrente de 10 mA e voltagem de 30 kV.

2.2.3. Análise termogravimétrica: O comportamento estrutural da zeólita natural com a temperatura foi estudado através da análise termogravimétrica. Esse procedimento foi realizado num SDT Q600 (TA Instruments) com módulo DSC-TGA "standard". A amostra de zeólita foi aquecida até 950 °C com taxa de aquecimento de 10 °C min^{-1}. O experimento foi executado sob atmosfera controlada de nitrogênio com fluxo de 25 mL min^{-1}.

2.3. Modelos de adsorção

2.3.1. Langmuir e Sips: Os modelos de Langmuir (Ruthven, 1984) e Sips (Sips, 1948), representados pelas Equações 02 e 03 (Do, 1998), respectivamente, foram ajustados aos dados de equilíbrio monocomponente.

$$\frac{q_i}{q_{\max,i}} = \frac{B_i P}{(1 + B_i P)} \qquad (02)$$

$$\frac{q_i}{q_{\max,i}} = \frac{(B_i P)^{\frac{1}{n}}}{\left(1 + (B_i P)^{\frac{1}{n}}\right)} \qquad (03)$$

Onde q_i (mol kg^{-1}) representa a quantidade adsorvida; $q_{max,i}$ (mol kg^{-1}) é a quantidade teórica máxima adsorvida; B_i (bar^{-1}) representa a afinidade adsorbato-adsorvente e *n* (adimensional) corresponde à heterogeneidade energética da superfície do adsorvente.

2.3.2. Teoria da Solução Adsorvida Ideal (IAST): Os dados de equilíbrio da mistura gasosa foram preditos com base no modelo IAST (Myers e Prausnitz, 1965). A pressão de espalhamento reduzida de cada componente (Π_i^*) foi calculada a partir da integração da isoterma de adsorção de Gibbs, como demonstrado na Equação 04, levando-se em conta a isoterma de adsorção monocomponente, $q_i(P_i)$.

$$\Pi_i^* = \frac{\pi_i A}{RT_G} = \int_0^{P(\pi)} \frac{q_i(P_i)}{P_i} dP_i \qquad (04)$$

Onde T_G é a temperatura da fase fluida (K), *R* é a constante dos gases (Pa m^3 mol^{-1} K^{-1}) e *A* é a área superficial específica do adsorvente (m^2 kg^{-1}). Esse modelo faz uso dos parâmetros ajustados das isotermas CO_2 e N_2 e as versões combinadas dos modelos foram denominadas como IAST-Langmuir e IAST-Sips, demonstradas pelas Equações 05 e 06 (Do, 1998).

$$\Pi_{LANG}^* = q_{\max,i} \ln(1 + B_i P_i) \qquad (05)$$

$$\Pi_{SIPS}^* = n \cdot q_{\max,i} \ln\left(1 + (B_i P_i)^{1/n}\right) \qquad (06)$$

A seletividade da mistura gasosa foi expressa por S_{CO2-N2}^{IAST} e foi calculada baseada no modelo de predição IAST, representada pela Equação 07 (Keller, 2005).

$$S_{CO2-N2}^{IAST} = \frac{x_{CO2} \cdot y_{N2}}{x_{N2} \cdot y_{CO2}} \qquad (07)$$

As composições (frações molares) das fases adsorvida e fluida para cada gás são denotadas por x_i e y_i, respectivamente.

2.3.3. Capacidade de trabalho: Definida como a diferença entre as concentrações adsorvidas para um intervalo de pressão, conforme Equação 08 (Yang, 2003). A capacidade de trabalho foi estimada com base nos dados das isotermas monocomponente para o intervalo de pressão das etapas de regeneração (0,001 bar) e de operação do processo (1 bar) (Harlick e Tezel, 2004).

$$W_i = q_i^{1bar} - q_i^{0,001bar} \qquad (08)$$

Tanto W_i como $q_i^{pressão}$ são expressos em mol kg^{-1}.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1. Adsorção de N_2 a 77 K

A Tabela 1 apresenta os resultados de área superficial, volume de poros e o diâmetro médio de poros. Os adsorventes consistem de clinoptilolitas de diferentes origens.

Tabela 1. Propriedades texturais de clinoptilolitas.

Origem	a_{BET} (m^2g^{-1})	V_P (cm^3g^{-1})	d_P (Å)	Ref.
Espanha	38	0,136	185	a
Turquia	44	-	-	b
Ucrânia	13	0,043	197	c
Turquia	45	0,177	170	d

a: Alonso-Vicario *et al.*, 2010; b: Narin *et al.*, 2011; c: Sprynskyy *et al.*, 2010

d: este trabalho

Com exceção da amostra de origem da Ucrânia, as características texturais das diversas clinoptilolitas apresentaram bastante semelhança entre si. As variações nessas propriedades devem estar associadas a impurezas ligadas à zeólita.

A Figura 1 exibe o comportamento da adsorção e dessorção de N_2. A existência de mesoporos se torna evidente com a ocorrência de uma histerese do tipo H3 (Thommes *et al.*, 2015).

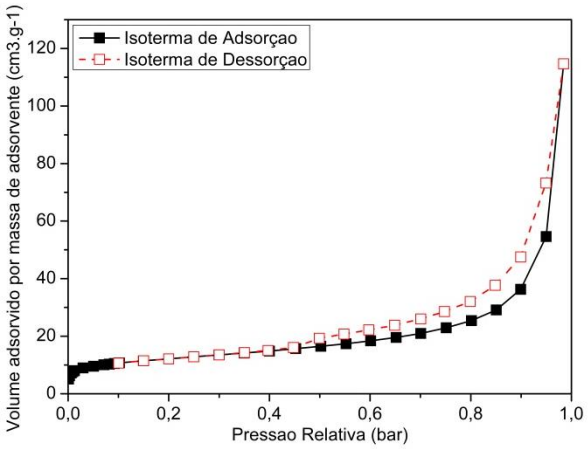


Figura 1. Isoterma de adsorção e de dessorção de N_2 a 77 K.

A Figura 2 demonstra a distribuição de poros da clinoptilolita a partir do método BJH, que pode ser aplicado para a caracterização de materiais que apresentam mesoporosidade (Rouquerol, 1999).

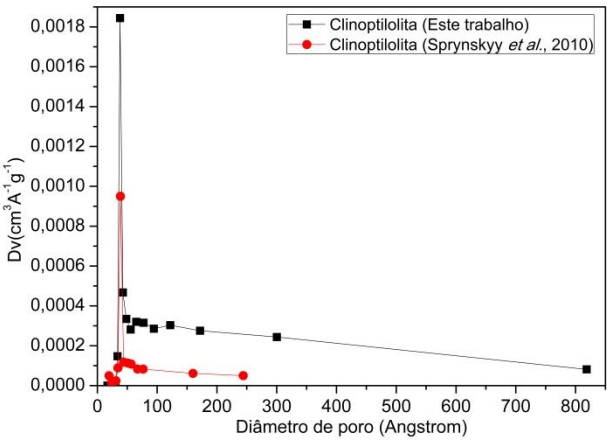


Figura 2. Distribuição de poros pelo método BJH.

De acordo com a distribuição mostrada na Figura 2, a zeólita apresenta um pico na região correspondente a um diâmetro de 38 Å, porém boa parte do volume adsorvido está distribuído em poros maiores. Comportamento semelhante foi reportado na literatura (Sprynskyy *et al.*, 2010).

3.2. Difração de raio-X

Na Figura 3, a definição da fase clinoptilolita foi acompanhada de picos intensos nos seguintes ângulos de difração (2Θ): 9,83°, 22,36°, 26,00° e 31,94° como podem ser vistos indicados na figura abaixo.

Os demais picos estão relacionados a presença das fases modernita, albita, cristobalita e quartzo, estando de acordo com estrutura reportada na literatura (Narin *et al.*, 2011; Mansouri *et al.*, 2013; Alver *et al.*, 2010; Chmielewská *et al.*, 2002).

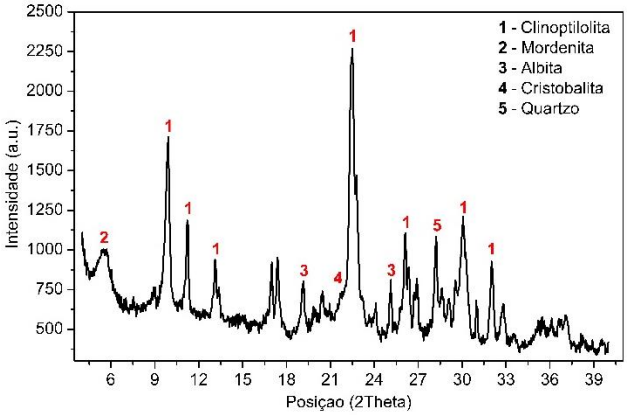


Figura 3. Difratograma da zeólita natural.

3.3. Análise Termogravimétrica

Os resultados da análise termogravimétrica demonstraram que a zeólita natural apresentou resistência estrutural até 700 °C e dois picos intensos de energia. O primeiro pico está associado com duas eliminações de água – inicialmente, água fisicamente adsorvida no intervalo de temperatura de 80 a 100 °C, e a água formada a partir da desidroxilação no intervalo de temperatura de 200 a 300 °C. O segundo pico de energia localizado no intervalo de 650 a 750 °C da Figura 4 indicou o início da degradação estrutural do adsorvente. Resultados similares foram reportados na literatura (Mansouri *et al.*, 2013; Alver *et al.*, 2010). Quando comparada com as demais zeólitas naturais, a clinoptilolita apresenta estabilidade térmica superior (Cruciani, 2006).

A Tabela 2 apresenta um comparativo para a perda total de massa, apresentando valores bastante similares ao encontrados na literatura.

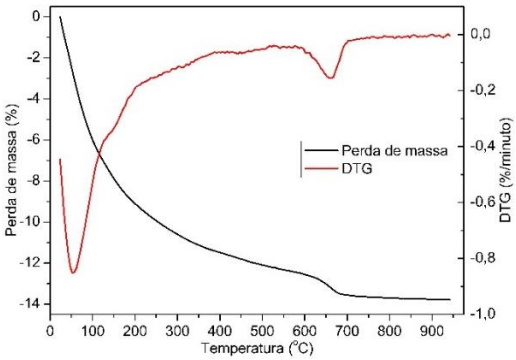


Figura 4. Resultado da análise termogravimétrica.

Tabela 2. Comparação dos dados experimentais e da literatura para perda total de massa.

Amostra (Origem)	Perda total de massa (%)	Ref.
Irã	14,0	e
Ucrânia	10,8	f
Turquia	13,8	g

e: Mansouri *et al.*, 2013; f: Sprynskyy *et al.*, 2010; g: este trabalho

3.4. Isotermas monocomponente

A Figura 5 exibe as isotermas de CO_2 e N_2 na clinoptilolita analisada neste estudo. O modelo de adsorção que melhor se ajustou aos dados de equilíbrio para os dois gases foi o modelo de Sips. Isso se deve ao fato do modelo Sips representar a heterogeneidade energética da superfície e considerar a possível ocupação multisítios (Rouquerol, 1999).

A Tabela 3 apresenta os parâmetros ajustados com os modelos. Quando o parâmetro de heterogeneidade energética na superfície tende a unidade, o modelo de Sips se reduz ao de Langmuir. Embora este seja um parâmetro de ajuste, percebe-se a através dos valores calculados que a superfície apresenta um grau de heterogeneidade diferenciado correspondente às interações com CO_2 e N_2.

Nas condições de 1 bar e 25 °C, a adsorção ocorre preferencialmente para CO_2 com quantidade adsorvida de 1,75 mol kg^{-1}.

Nestas mesmas condições a zeólita 13X (bentonita) apresenta capacidade de adsorção de CO_2 igual a 4,79 mol kg^{-1} (Chen *et al.*, 2014); carbono ativado 4,5 mol kg^{-1} (Seema *et al.*,2014); grafeno 2,7 mol kg^{-1} (Kemp *et al.*, 2013) e SIFSIX 2,54 mol kg^{-1} (Nugent *et al.*, 2013).

Portanto a capacidade de adsorção da zeólita clinoptilolita é inferior aos adsorventes citados acima devido apresentar baixa área superficial (menor área de contato adsorbato-adsorvente) e baixo volume de poros (menor volume para acomodar as moléculas de adsorbatos).

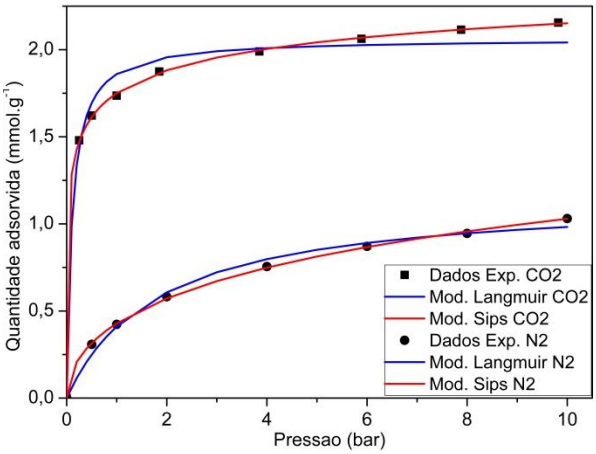


Figura 5. Isotermas monocomponente de CO_2 e N_2.

Tabela 3. Parâmetros dos modelos de Langmuir e Sips ajustados aos dados de equilíbrio.

Parâmetros	Langmuir	Sips
$q_{m,CO2}$	2,064	2,830
b_{CO2}	9,155	5,262
n_{CO2}	-	3,434
$q_{m,N2}$	1,162	2,796
b_{N2}	0,548	0,035
n_{N2}	-	1,969

3.5. Isoterma binária

De acordo com os ajustes aos dados experimentais, o modelo IAST-Sips se mostrou melhor para predição, o que era esperado tendo em vista a qualidade de ajuste dos dados monocomponente. Na Figura 6, a isoterma da mistura se encontra entre as isotermas de cada componente.

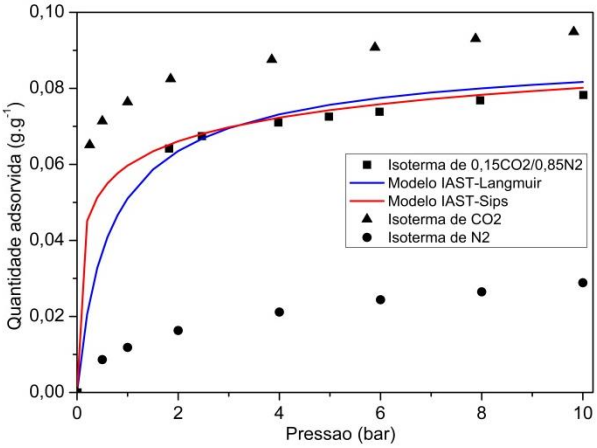


Figura 6. Isoterma binária de CO_2/N_2.

De acordo com os ajustes dos dados de equilíbrio monocomponentes e binários, a seletividade estimada a partir do modelo IAST-Sips demonstrou ser mais representativa do que com o modelo IAST-Langmuir pelo fato do primeiro se ajustar melhor às isotermas de adsorção mono e binária.

As Tabelas 4 e 5 demonstram os resultados dos ajustes e o resultado da estimação da seletividade baseada na Equação 07. A diferença entre as seletividades estimadas está associada aos ajustes dos modelos com os dados experimentais. Segundo as estimações do modelo IAST, a fração molar de nitrogênio na fase adsorvida (x_i) para Sips é quatro vezes menor do que o valor estimado com Langmuir.

Tabela 4. Resultados do ajuste dos dados experimentais com o modelo IAST-Langmuir.

Pressão (bar)	x_{CO2}	y_{CO2}	x_{N2}	y_{N2}	S_{CO2N2}^{LANG}
0,2	0,855	0,15	0,145	0,85	33
0,4	0,866	0,15	0,134	0,85	36
0,6	0,876	0,15	0,124	0,85	40
0,8	0,884	0,15	0,116	0,85	43
1,0	0,890	0,15	0,110	0,85	45

Tabela 5. Resultados do ajuste dos dados experimentais com o modelo IAST-Sips.

Pressão (bar)	x_{CO2}	y_{CO2}	x_{N2}	y_{N2}	S_{CO2N2}^{SIPS}
0,2	0,965	0,15	0,035	0,85	156
0,4	0,965	0,15	0,035	0,85	156
0,6	0,966	0,15	0,034	0,85	161
0,8	0,967	0,15	0,033	0,85	166
1,0	0,967	0,15	0,033	0,85	166

A seletividade média foi calculada para determinar um valor aproximado que represente a seletividade no intervalo de 0,2 a 1,0 bar. O modelo IAST-Langmuir demonstrou que o CO_2 é 39,8 mais seletivo do que N_2 enquanto que o modelo IAST-Sips resultou numa relação CO_2/N_2 de 161. É de fundamental importância que o modelo de adsorção se ajuste bem os dados experimentais de tal forma que a seletividade seja determinada com precisão (Rios, 2013).

Na Tabela 6 foram listados os valores de seletividades estimados para processos de captura de CO_2. Conforme os resultados, a clinoptilolita apresenta potencial satisfatório como adsorvente para captura de CO_2 tendo em vista que sua seletividade é comparável a materiais comerciais frequentemente utilizados para este propósito (p.e. carbono ativado e zeolita 13X).

A capacidade de trabalho para CO_2 nas condições de 0,001 e 1 bar a 25 °C estimada foi 1,25 mol kg^{-1}. Para as mesmas condições, a zeólita 13X apresentou capacidade de trabalho de CO_2 igual a 4,4 mol kg^{-1}; zeólita NaY 4,1 mol kg^{-1} e HZSM-5-30 1,9 mol kg^{-1} (Harlick e Tezel, 2004).

Apesar da zeólita clinoptilolita apresentar as capacidades de trabalho e adsorção inferiores quando comparada à literatura, a abundância, o baixo custo comercial e as condições do processo podem ser fatores que compensem essas características. Uma análise mais aprofundada da relação custo-benefício deve ser conduzida para definir as melhores condições de aplicação da clinoptilolita para processos cíclicos.

Tabela 6. Seletividades presentes na literatura.

Amostra	Seletividade (CO_2/N_2)	Ref.
Grafeno	18	h
Carbono ativado	51	i
SIFSIX-3-Zn	1082	j
Zeolita 13X	267	j
Zeolita 13X (Bentonita)	24	k
Zeolita (Clinoptilolita)	161	l

h: Kemp *et al.*, 2013; i: Seema *et al.*, 2014; j: Nugent *et al.*, 2013
k: Chen *et al.*, 2014; l: este trabalho

4. CONCLUSÕES

A zeólita natural clinoptilolita apresentou uma caracterização semelhante a dados reportados na literatura. Dentre suas principais propriedades destacam-se a estabilidade estrutural até 700 °C, relativo baixo custo e alta seletividade para CO_2 em relação a N_2.

Os resultados demonstrados nesse estudo confirmaram que a clinoptilolita apresenta propriedades adsortivas para aplicação em processos cíclicos de captura de CO_2 nas condições 1 bar e 25 °C.

No entanto, é necessário realizar mais estudos sobre o custo-benefício deste material, levando-se em conta outros fatores como custo, regenerabilidade e vida útil, associados às propriedades de equilíbrio de adsorção, para definir as melhores condições de aplicação em processos de captura de CO_2. Estudos futuros como ensaios em leito fixo para a verificação da existência de limitações cinéticas e de efeitos térmicos são necessários para guiar a escolha do material mais adequado.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico) e à FUNCAP (Fundação Cearense de Apoio ao Desenvolvimento Científico e Tecnológico) pelo suporte financeiro a este trabalho.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALONSO-VICARIO, A.; OCHOA-GOMEZ, J. R.; GIL-RIO, S.; GOMEZ-JIMENEZ-ABERASTURI, O.; RAMIREZ-LOPEZ, C. A.; TORRECILLA-SORIA, J.; DOMINGUEZ, A.; *Micro. Meso. Mat.*, v. 134, p. 100-107, 2010.

ALVER, B. E.; SAKIZCI, M.; YORUKOGULLARI, E.; *J. Ther. Anal. Calorim.*, v. 100, p. 19-26, 2010.

BASTOS-NETO, M.; MOELLER, A.; STAUDT, R.; BOHM, J.; GLASER, R.; *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 50, p. 10211-10221, 2011.

BISH, D. L. *Natural Zeolites: Ocurrance, properties, applications.* Blacksburg: P. H. Ribbe, 2001.

CHEN, C.; PARK, D.W.; AHN, W.S.; *Appl. Surf. Sci.*, v. 292, p. 63-67, 2014.

CHMIELEWSKA, E.; SAMAJOVA, E.; KOZAC, J.; *Turk J. Chem.*, v. 26, p. 281-286, 2002.

CRUCIANI, G.; *J. Phys. Chem. Sol.*, v. 67, p. 1973-1994, 2006.

DO, D. D. *Adsorption analysis: Equilibria and Kinetics.* Singapura: Imperial College Press, 1998.

HARLICK, P. J. E; TENZEL, F. H; *Micro. Meso. Mat.*, v. 76, p. 71-79, 2004.

HOLTSMARK, B.; *Glob. Chan. Biol. Bioener.*, v. 7, p. 195-206, 2015.

KELLER, J. *Gas Adsorption Equilibria*. Boston: Editora Springer Science, 2005.

KEMP, K. C.; CHANDRA, V.; SALEH, M.; KIM, K. S.; *Nanotechnol.*, v. 24, p. 1-8, 2013.

KO, D.; SIRIWARDANE, R.; BIEGLER, L. T.; *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 42, p. 339-348, 2003.

KUNREUTHER, H.; GUPTA, S.; BOSETTI, V.; COOKE, R.; DUTT, V.; HA-DUONG, M.; HELD, H.; LLANES-REGUEIRO,J.; PATT, A.; SHITTU, E.; WEBER, E.; *Mit. Clim. Chan.*, p. 151-206, 2014.

LOU, X. F.; NAIR, J.; *Biores. Technol.*, v. 100, p. 3792-3798, 2009.

MANSOURI, N.; RIKHTEGAR, N.; PANAHI, H. A.; ATABI, F.; SHAHRAKI, B. K.; *Environ. Protec. Eng.*, v. 39, p. 139-152, 2013.

MARING, B. J.; WEBLEY, P. A.; *Intern. J. Greenh. G. Cont.*, v. 15, p. 16-31, 2013.

MATTHEWS, H. D.; GILLETT, N. P.; STOTT, P. A.; ZICKFELD, K.; *Nature*, v. 459, p. 829-833, 2009.

METZ, B.; DAVIDSON, O.; CONINCK, H.; LOOS, M.; MEYER, L.; *IPCC CCS*, v. 1, p. 3-431, 2005.

MYERS, A. L.; PRAUSNITZ, J. M.; *AI.ChE J.*, v. 11(1), p.121-126, 1965.

NARIN, G.; BALKOSE, D.; ULKU, S.; *Dry. Technol.*, v.29, p. 553-565, 2011.

NUGENT, P.; BELMABKHOUT, Y; BURD, S. D.; CAIRNS, A. J.; LUEBKE, R.; FORREST, K.; PHAM, T.; MA, S.; SPACE, B.; WOJTAS, L.; EDDAOUDI, M.; ZAWOROTKO, M. J.; *Nature*, v. 495, p. 80-84, 2013.

RIOS, R. B.; STRAGLIOTTO, F. M.; PEIXOTO, H. R.; TORRES, A. E. B.; BASTOS-NETO, M.; AZEVEDO, D. C. S.; CAVALCANTE JR, C. L.; *Braz. J. Chem. Eng.*, v. 30, p. 939-951, 2013.

ROUQUEROL, F. *Adsorption by Powders and Porous Solids*. Marseille: Editora Academic Press, 1999.

SEEMA, H.; KEMP. K. C.; LE, N. H.; PARK, S. W.; CHANDRA, V., LEE, J. W.; KIM, K. S.; *Carbon*, v. 66, p. 320-326, 2014.

SIPS, R.; *J. Chem. Phys.*, v. 16, p. 490, 1948.

SPRYNSKYY, M.; GOLEMBIEWSKI, R.; TRYKOWSKI, G.; BUSZEWSKI, B.; *J. Phys. Chem. Sol.*, v. 71, p. 1269-1277, 2010.

STAUFFER, P. H.; KEATING, G. N.; MIDDLETON, R. S.; VISWANATHAN, H. S.; BERCHTOLD, K. A.; SINGH, R. P.; PAWAR,R. J.; MANCINO, A.; *Environ. Sci. Technol.*, v.45, p. 8597-8604, 2011.

THOMMES, M; KANEKO, K.; NEIMARK, A. V.; OLIVIER, J. P.; RODRIGUEZ-REINOSO, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. S. W.; *Pure Appl. Chem.*, v. 87, p. 1051-1069, 2015.

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

YANG, R. T. *Adsorbents: Fundamentals and applications.* New Jersey: John Wiley & Sons, 2003.

AVALIAÇÃO DOS PARÂMETROS TERMODINÂMICOS DA ADSORÇÃO DE PIGMENTO DO GLICEROL ORIUNDO DA PRODUÇÃO DE BIODIESEL

N. Silveira Jr. [1], T. S. Frantz[1], S. F. Lütke[1], T. R. S. Cadaval Jr. [1], L. A. A. Pinto[1]

[1]Escola de Química e Alimentos – Universidade Federal do Rio Grande
Av. Itália, km 8, Campus Carreiros. –CEP: 96203-900 – Rio Grande- RS – Brasil
Telefone: (53) 3233-6610 – Fax: (53) 3233-6968 – Email: nauroeq@yahoo.com.br

RESUMO: Neste estudo, a adsorção de pigmentos contidos no glicerol bruto (GB) obtido como subproduto de uma planta industrial de produção de biodiesel foi investigada em diferentes temperaturas (60, 70 e 80 ºC) e concentrações de carvão ativado (0,25-2,0% m/m). Os experimentos foram realizados com o objetivo de determinar os parâmetros termodinâmicos de variações de entalpia, de entropia e de energia livre de Gibbs, e o calor isostérico da adsorção. Foi demonstrado que o calor isostérico pode ser calculado utilizando apenas o valor de absorbância das análises, não sendo necessário o conhecimento da concentração dos componentes. A operação de adsorção foi espontânea e exotérmica, acompanhada de uma diminuição da desordem na interface entre adsorvente e adsorbato. Os valores do calor isostérico da adsorção sugerem que a superfície do carvão ativado apresenta heterogeneidade energética.

PALAVRAS-CHAVE: adsorção; termodinâmica; glicerol; biodiesel; pigmentos.

1. INTRODUÇÃO

O glicerol é um hidrocarboneto oxigenado que se encontra entre as doze substâncias químicas com maior potencial de serem convertidas em compostos base para produção de materiais com alto valor agregado (WERPY e PETERSEN, 2004). Através de processos como pirólise, reforma catalítica e gaseificação a vapor podem ser obtidos hidrogênio, gás de síntese e outros hidrocarbonetos (PÉREZ *et al*., 2009). Além disso, o glicerol, quando obtido com alto grau de pureza, é um produto bastante valioso e com aplicação direta tanto para indústria cosmética como farmacêutica (MARTIN e FRANTISEK, 2009).

Existem diversas rotas para obtenção do glicerol, como por exemplo a fermentação microbiológica (TAHERZADEH *et al*., 2002) ou a síntese através de rotas químicas como a oxidação do propileno (WANG *et al*., 2001). O glicerol também pode ser obtido como subproduto das reações de saponificação nos processos de produção de sabão, e das reações de transesterificação de triacilgliceróis com álcoois de cadeias curtas nos processos de produção de biodiesel (HÁJEK e SKOPAL, 2010).

Com o incentivo à produção de biocombustíveis para a diversificação da matriz energética no Brasil, o biodiesel vem ganhando papel de destaque. Com a publicação da Lei nº 13.033/2014, o teor de biodiesel no diesel passou de 6% para 7% (m/m), acarretando em um aumento na produção de seu subproduto, sendo este gerado numa quantidade equivalente a 10% em massa do biodiesel produzido (ATADASHI *et al.* 2011).

O grande desafio encontra-se no fato de que o glicerol obtido a partir do processo de produção de biodiesel apresenta grande quantidade de impurezas, e desta forma não possui aplicabilidade, tornando-se um passivo para as unidades produtoras. As impurezas na corrente de glicerol estudada são características da rota catalítica alcalina promovida em meio homogêneo. Esta rota de reação é a mais utilizada, pois os catalisadores alcalinos, como NaOH e $NaCH_3O$, são os que apresentam maior atividade. As principais impurezas encontradas no glicerol são Na^+, Cl^- e sabões. Outros íons podem ser encontrados

dependendo da rota de processo utilizada para a recuperação de ácidos graxos (MARTIN e FRANTISEK, 2009).

Em muitas unidades industriais, o glicerol bruto passa por um processo de concentração por evaporadores, e em alguns casos por uma operação de destilação. Como apresentado em Adhikari *et al.* (2008) e Slinn *et al.* (2008), quando o glicerol é submetido à elevadas temperaturas o mesmo reage formando acroleína, que junto com sabões conferem cor acentuada ao glicerol.

Assim, o objetivo do presente trabalho foi determinar os parâmetros termodinâmicos de variações de entalpia, de entropia e de energia livre de Gibss, e calor isostérico da operação de adsorção dos compostos que conferem cor ao glicerol bruto, utilizando como adsorvente o carvão ativado comercial.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1. Glicerol

O glicerol bruto foi obtido em uma empresa da região obtido como co-produto da produção de biodiesel, e foi acondicionado à temperatura ambiente. Os experimentos foram realizados no Laboratório de Tecnologia Industrial, da Escola de Química e Alimentos (EQA), da Universidade Federal do Rio Grande (FURG). O teor de cinzas foi obtido em mufla a 550°C. A umidade de terminada em estufa a 105°C. Nas duas análises o cadinho foi deixado no equipamento até que alcançasse massa constante. A massa específica do glicerol foi feita por picnometria e a acidez determinada por titulação utilizando solução de NaOH 0,1N e fenolftaleína como indicador. A cor do glicerol foi determinada em um colorímetro LoviBond.

2.2. Adsorvente

O adsorvente utilizado foi carvão ativado (Vetec, Brasil) com diâmetro médio de partícula (Dp) de 68±6 µm, área superficial específica (As) de 650,0±10,5 $m^2\,g^{-1}$, esfericidade (ø) de 0,75±0,05 e massa específica (ρ) de 1100±10 kg m^{-3}.

2.3. Experimentos de Adsorção

As amostras de glicerol bruto (30 g) foram aquecidas sob agitação constante (150 rpm) utilizando um agitador magnético com aquecimento, em sistema em batelada. O glicerol foi mantido a pressão atmosférica, e após atingir a temperatura desejada o adsorvente foi adicionado as amostras. Para obtenção das curvas de equilíbrio foram utilizadas diferentes concentrações de adsorvente (0,25; 0,50; 1,00; 1,50 e 2,00 % m/m). Os experimentos foram feitos nas temperaturas de 60°C, 70°C e 80°C, e o tempo de contato entre o adsorvente e o glicerol foi de 120 min (condição de equilíbrio). Posteriormente, o adsorvente foi separado do glicerol por filtração a vácuo. Os parâmetros utilizados neste estudo foram baseados em testes preliminares e dados da literatura (MORAIS *et al*., 2001; RIBEIRO *et al*., 2001; SILVA *et al*., 2013) para óleo de pescado, na qual foram desenvolvidos estudos semelhantes. Os experimentos foram realizados em triplicata. As amostras foram analisadas quanto a cor através do método LoviBond, e quanto a quantidade de pigmentos por absorbância no ultravioleta (UV-vis) a 265 nm.

2.4. Análise Termodinâmica da Operação de Adsorção

As características de adsorção de um material podem ser expressas em termos de parâmetros termodinâmicos. Neste trabalho os parâmetros avaliados foram as variações da energia livre de Gibbs, da entalpia e da entropia, e calor isostérico de adsorção.

A variação da energia livre de Gibbs (ΔG^0) (kJ mol^{-1}) foi calculada pela Equação 1 (MILONJIC´, 2007).

$$\Delta G^0 = -RT \ln k_D \qquad (1)$$

onde, R é a constante universal dos gases (J $mol^{-1}K^{-1}$), T é a temperatura absoluta (K) e k_D é a constante de equilíbrio termodinâmico. Os valores de k_D foram obtidos pela determinação dos parâmetros da isoterma de Langmuir nas condições de temperatura mencionadas anteriormente.

As variações de entalpia e de entropia de adsorção (ΔH^0) (kJ mol^{-1}) e (ΔS^0) (kJ $mol^{-1}K^{-1}$), respectivamente, foram determinadas utilizando a Equação 2,) que apresenta a relação de Van't Hoff's (MILONJIC´, 2007 e LIU, 2009).

$$\ln k_D = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R} \qquad (2)$$

O calor isostérico (ΔH_a, kJ mol^{-1}), ou calor envolvido na adsorção, é um importante parâmetro termodinâmico utilizado para elucidar a natureza da adsorção de pigmentos. Esta propriedade pode ser obtido a partir da Equação 3, derivada da equação de Clausius–Clapeyron adaptada para adsorção de pigmentos em óleos (BAYRAK, 2003).

$$\frac{\partial \ln C_e}{\partial T} = \frac{\Delta H_a}{RT^2} \qquad (3)$$

onde, C_e é a concentração de equilíbrio dos pigmentos no meio.

Integrando a Equação 3 e assumindo que o calor isostérico é independente da temperatura, obtém-se o calor isostérico de adsorção para cada concentração de pigmentos no equilíbrio (Equação 4).

$$\ln C_e = \frac{\Delta H_a}{RT} + L \qquad (4)$$

onde, L é uma constante de integração.

Uma vez que a concentração dos componentes que conferem cor ao glicerol foi obtida pela medida de absorbância destes componentes, foi possível determinar o calor isostérico conhecendo-se apenas os valores de absorbância no UV-vis. Pela lei de Lumbert-Beer, a concentração de um componente pode ser obtida pela Equação 5

$$C_e = \frac{A_e}{ab} f \qquad (5)$$

Onde, o produto ab é constante para um determinado componente em uma determinada condição de medida, e f é o fator de diluição da amostra. Substituindo a Equação 5 na Equação 4 e utilizando a propriedade dos logaritmos obtém-se:

$$\ln A_e = \frac{\Delta H_a}{RT} + L - \ln \frac{f}{ab} \qquad (6)$$

Considerando que $L' = L - \ln \frac{f}{ab}$ chega-se a Equação 7

$$\ln A_e = \frac{\Delta H_a}{RT} + L' \qquad (7)$$

Assim, pode ser notado que o calor isostérico molar pode ser obtido sem necessariamente ser conhecido o valor absoluto da concentração.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O glicerol bruto foi caracterizado quanto ao teor de cinzas, umidade, acidez e cor. Devido à natureza do processo de produção, o mesmo foi obtido isento de sabões. A Tabela 1 apresenta os resultados das características físico-químicas do glicerol bruto.

Tabela 1. Características físico-químicas do glicerol bruto.

	Glicerol bruto
Umidade (%)	13,48 ± 0,24
Cinzas (%)	5,68 ± 0,02
Acidez (%)	nd
Índice de cor amarela	15,0
Índice de cor vermelha	7,5

nd- não detectado. (%)- percentagem em massa..

Como pode ser visto na Tabela 1, o glicerol bruto possui um teor de pureza inferior a 85%. Para as medidas de cor foi utilizado como referência o glicerol PA. Análises feitas após os experimentos de adsorção mostraram que tanto o teor de umidade quanto o teor de cinzas não se alteraram, bem como a acidez.

A Figura 1 apresenta o gráfico de Van't Hoff, no qual se observa a relação entre os valores

experimentais e a curva do modelo para a determinação das variações de entalpia e de entropia de adsorção.

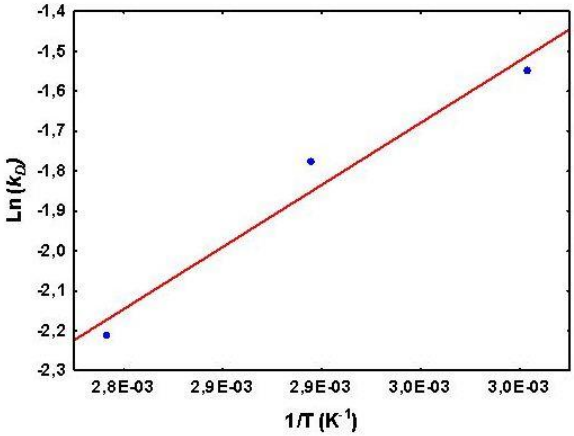


Figura 1. Gráfico de Van't Hoff da operação de adsorção dos pigmentos do glicerol bruto.

A Tabela 2 apresenta as constantes de equilíbrio termodinâmico, as variações de entalpia e de entropia da operação de adsorção obtidas pelo método de Van't Hoff's. O valor de R^2 foi de 0,968.

Tabela 2. Parâmetros termodinâmicos da adsorção.

Temperatura (K)	k_D	ΔG^0 (kJ mol^{-1})	ΔS^0 (kJ mol^{-1})	ΔH^0 (kJ mol^{-1})
333	0,213	-4,28		
343	0,169	-5,07	-0,110±0,02	-32,34±6,31
353	0,109	-6,49		

Valores negativos de ΔG^0 indicam que o processo de adsorção é favorável e espontâneo. O valor negativo de ΔH^0 mostra que a operação é exotérmica. Além disso, o valor obtido para ΔH^0 indica que as interações entre adsorvente-adsorbato são essencialmente físicas, e o valor negativo de ΔS^0 demonstra a diminuição da desordem do sistema após a adsorção (CARDOSO *et al*., 2012). Comparando os valores de ΔH^0 e ΔS^0, pode ser visto que a entalpia é mais relevante do que a entropia para obter os valores negativo de ΔG^0. Isso mostra que a adsorção de pigmentos do glicerol com carvão ativado é uma operação controlada predominantemente pela entalpia.

O calor isostérico de adsorção (ΔH_a) para diferentes concentrações de adsorventes está apresentado na Tabela 3. Com estes valores é possível observar que em menores concentrações de adsorvente são encontrados os menores valores de ΔH_a. Isto ocorre devido ao menor número de interações na superfície do adsorvente. Com o aumentando a concentração do adsorvente haverá o aumento de área ocupada, e os pigmentos serão adsorvidos preferencialmente nos sítios com maior energia de adsorção. À medida que diminui a concentração do adsorvente, os pigmentos são adsorvidos pelos sítios mais fracos energeticamente, bem como em multicamadas, revelando valores menores de ΔH_a (SILVA *et al*., 2013).

Tabela 3. Calor isostérico de adsorção na remoção de pigmentos do glicerol bruto em diferentes concentrações de adsorvente.

Percentual carvão (%C)	ΔH_a^0 (kJ mol^{-1})	*Teste t*	*Teste p*	R^2
0,25	-7,39±2,14	-3,50	0,18	0,93
0,50	-12,51±2,80	-4,47	0,14	0,95
1,00	-15,70±4,24	-3,71	0,17	0,93
1,50	-18,16±4,49	4,05	0,15	0,94
2,00	-18,71±4,51	-4,14	0,15	0,95
2,50	-18,46±4,85	-3,80	0,16	0,94

4. CONCLUSÕES

Neste trabalho, foi avaliada a termodinâmica de adsorção de pigmentos contidos no glicerol proveniente da produção de biodiesel. O material adsorvente foi carvão ativado comercial. Os valores de ΔG^0, ΔH^0 e ΔS^0 mostraram que a adsorção destes pigmentos é um processo espontâneo, exotérmico com diminuição na desordem na interface sólido-líquido. Os valores negativos do calor isostérico confirmam a natureza exotérmica desta operação. As variações no calor isostérico em diferentes concentrações de adsorvente revelam que os sítios de adsorção são energeticamente heterogêneos.

6. REFERÊNCIAS

ADHIKARI S.; FERNANDO S.D.; HARYANTO A. Renew. Energ. 33 p. 1097–1100, 2008.

ATADASHI I.M.; AROUA M.K.; ABDUL AZIZ A. Renewable Energy 36 p. 437-443, 2011.

BAYRAK, Y. J. American Oil Chem. Soc. 80, p.1143-1146, 2003.

CARDOSO, N.F., LIMA, E.C., ROYER, B., BACH, M.V. DOTTO, G.L., PINTO, L.A.A., Calvete, T. J. Haz. Mat. 241, p. 146-153, 2012.

HÁJEK M.; SKOPAL F. Bioresource Technol. 101, p. 3242–3245, 2010.

LIU Y. J. Chem. Eng. Data 54 p. 1981–1985, 2009.

MARTIN F.; FRANTISEK S. 44th International Petroleum Conference, Bratislava, Slovak Republic, p 21-22, 2009.

MILONJIC´ S.K. J. Serb. Chem. Soc. 72 p. 1363–1367, 2007.

MORAIS, M. M.; PINTO, L. A. A.; ORTIZ, S. C. A.; CREXI, V. T.; SILVA, R. L.; SILVA, J. D.. Rev. Inst. Adolfo Lutz. 60, p. 23-33, 2001.

PÉREZ M. O. G.; ROSAS J.M.; BEDIA J.; MIRASOL J. R.; CORDERO T.; Rec. Patents Chem. Eng. 2, p. 11–21, 2009.

RIBEIRO, M. H. L.; LOURENÇO, P. A. S.; MONTEIRO J. P.; FERREIRA-DIAS, S. Euro. Food Res. Tech.. 213, p. 132-138, 2001.

SILVA, S. M.; SAMPAIO, K. A.; CERIANI, R.; VERHÉ, R.; STEVENS, C.; DE GREYT, W.; MEIRELLES, A. J. A. J. Food Eng. 118, p. 341-349, 2013.

SLINN M.; KENDALL K.; MALLON C.; ANDRES J. Bioresource Technol. 99 p. 5851–5858, 2008.

TAHERZADEH M. J.; ADLER L.;LIDÉN G. Microb. Technol. 31 p. 53–56, 2002.

WANG Z.; ZHUGE J.; FANG H.; PRIOR B. A. Biotechnol. Adv. 19, p. 201–223, 2001.

WERPY T., PETERSEN G. US DOE Report, vol. 1, 2004.

WERPY T.A.; FRYE J.J.G.; ZACHER A.H.; MILLER D.J. US20046677385, 2004.

ENSAIOS BATELADA PARA PREVISÃO DO REGIME DE SORÇÃO DE INIBIDOR DE INCRUSTAÇÃO EM CONDIÇÕES PADRONIZADAS

S. M. P. de Lucena[1*]; C. B. Veloso[1]; I. S. de Freitas[1]; L. H. L. Albuquerque[1]; B. T. C Bezerra[1] e I. J. Silva Jr.[1]

1- Grupo de Pesquisa em Separação por Adsorção (GPSA). Departamento de Engenharia Química – Universidade Federal do Ceará – Campus do Pici bl 709 - CEP: 60455-760 - Fortaleza-CE - Brasil
Telefone: (85) 3366-9611 – *email: smlucena@uol.com.br

RESUMO: Nós apresentamos uma proposta de padronização dos ensaios de batelada utilizados na seleção de inibidores de incrustação compatíveis com a composição mineralógica da rocha-reservatório. Curvas de sorção de referência para o inibidor fosfonatado ácido nitrilotrimetilfosfônico (ATMP) foram levantadas para os minerais calcita, quartzo e mica biotita. Espectroscopia de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) foi empregada para determinação das concentrações de equilíbrio de ATMP. Nas condições propostas foi possível discriminar os regimes de sorção (adsorção/precipitação) sendo a sorção do inibidor na calcita regida pela precipitação enquanto no quartzo predomina a adsorção. As curvas de referência da calcita e quartzo foram utilizadas para descrever o comportamento anômalo da mica biotita nas temperaturas de 25 e 70 °C em pH 2, 4 e 7 demonstrando a consistência do procedimento. Consequências práticas das informações extraídas das curvas de referência são também apresentadas.

PALAVRAS-CHAVE: inibidor de incrustação, rocha-reservatório, adsorção, precipitação.

ABSTRACT: We present a proposal for standardization of batch tests used to select scale inhibitors compatible with the mineralogical composition of the reservoir rocks. Reference sorption curves for the inhibitor nitrilotri (methylphosphonic) acid (ATMP) have been performed for the minerals calcite, quartz and biotite mica. Inductively coupled plasma optical emission spectrometry was employed to measure the equilibrium concentrations of ATMP. Using the proposed method it was possible to discriminate sorption profiles (adsorption / precipitation). The retention of the inhibitor in the calcite is ruled by precipitation while in quartz prevails adsorption. Reference curves of calcite and quartz were used to describe the anomalous behavior of biotite mica at temperatures of 25 and 70 °C and pH of 2, 4 and 7 showing the consistency of the procedure. The practical use of the information taken from reference curves are also presented.

KEYWORDS: scale inhibitor, reservoir rock, adsorption, precipitation

1. INTRODUÇÃO

Durante a produção de petróleo, a formação de incrustações como consequência de desequilíbrios ou incompatibilidade entre agua de formação e de injeção são muitas vezes inevitáveis. A melhor estratégia para lidar com este problema é a prevenção. Várias classes de inibidores de incrustação foram desenvolvidos ao longo dos anos e muitos procedimentos metodológicos para seleção e verificação da sua eficiência tem sido propostos (NACE Standard; Ketrane et al. 2009; Liu et al., 2011) Estes ensaios para verificação da efetividade do inibidor em prevenir a formação de

incrustação são razoavelmente bem estabelecidos. No entanto, os ensaios visando avaliar a eficiência da sorção do inibidor na rocha, apresentam uma grande dispersão entre os procedimentos experimentais (Vetter, 1973, Sorbie et al., 1993, Kan et al. 2005, Tomsom et al., 2008, Baraka-Lokmane and Sorbie, 2010). Estes ensaios podem ser classificados em estáticos e dinâmicos. Os ensaios estáticos são particularmente uteis para verificação do regime de sorção (adsorção ou precipitação). Apesar do método estático em batelada (*static beaker, bottle test*) ser amplamente utilizado para avaliar a fixação do inibidor na rocha, existe uma grande dificuldade em comparar dados de diferentes autores devidos a falta de padronização. As principais dificuldades na comparação de resultados estão relacionadas a grande variação de composição da fase sólida e as diferentes proporções fase sólida:fase liquida utilizadas. É muito comum o uso da rocha da formação, as vezes sem caracterização apropriada (Sorbie et al., 1993). Os autores também utilizam proporções sólido:líquido diferentes que variam de 10^{-5} a 1,0 g/l (Vetter, 1973, Kan et al., 2005, Sorbie et al., 1993), ignorando o fato que esta proporção interfere diretamente nos resultados obtidos (Kahrwad et al., 2008). Variações no pH ou na temperatura do ensaio podem ocasionar alterações de comportamento que são dificilmente explicáveis devido as incertezas relacionadas a composição da fase sólida somada as diferentes concentrações solido:liquido. Este estudo vai focar nos métodos estáticos. Além de investigar a curva de sorção de minerais selecionados, propomos uma padronização mínima destes ensaios e apresentamos como esta padronização pode ser útil na interpretação e comparação de resultados com objetivo de dimensionar o tratamento contra incrustação (squeeze) mais adequado para formação. Selecionamos o ATMP, da classe dos fosfonatados, como inibidor modelo e as fases sólidas calcita, quartzo e mica biotita como representantes chave dos minerais constituintes das formações petrolíferas. Destas três fases sólidas selecionadas, apenas para a calcita é possível encontrar estudos na literatura com ATMP, apesar do quartzo e a classe dos argilominerais serem constituintes igualmente importantes da maioria das formações.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Materiais

Os minerais utilizados foram selecionados de acordo com a pureza e facilidade de obtenção. Deu-se preferência a materiais naturais em oposição a industrializados para que a similaridade com os minerais formadores das rochas testemunho fosse maior. Para calcita selecionamos a espécie de ocorrência natural conhecida como espato da Islândia. Estas amostras são transparentes, bem cristalizadas e apresentam clivagem romboédrica. Seguindo o mesmo procedimento da calcita, selecionamos amostras de quartzo transparente com habito prismático, e laminas de biotita escura ambos bem cristalizados. Todas as amostras foram obtidas da Washington School Collection, EUA.

Os minérios foram manualmente cominuidos e a fração retida entre as peneiras mesh 50 e 70 foi utilizada nos experimentos. As frações retidas foram adicionalmente ensaiadas em sedigrafo (mastersizer 2000-Malvern, RU) para confirmar a granulometria predominante (entre 200 e 300 µm). O ensaio em sedigrafo é particularmente importante para revelar a extensão do volume de finos nas amostras.

Ácido nitrilotrimetilfosfônico - ATMP (Figura 1) grau analítico (Sigma-Aldrich, EUA) foi empregado como inibidor de incrustação modelo. Para o preparo de todas as soluções utilizou-se a água ultrapura Mili-Q (Millipore, EUA).

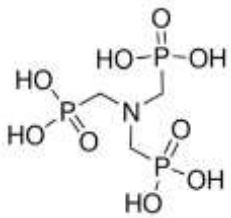


Figura 1. Molécula de ATMP.

O gás Argônio (pureza >99%) utilizados nas analises de ICP foi fornecido pela White Martins Praxair Inc. (Brasil). Para as curvas de calibração do ICP empregamos solução padrão de fósforo e outros cátions em meio aquoso de 1000 mg/L da SpecSol (Brasil).

2.2. Ensaios de Sorção

Os ensaios de sorção foram realizados em um banho termostático com controle de agitação (QUIMIS, modelo Q226M2) nas temperaturas de 25 e 70 °C, empregando 12 mL da solução salina de NaCl 1 M e 0,24 g de mineral (relação de 0,02 g/ml). Quando testamos relações sólido:líquido maiores, a identificação dos regimes de sorção ficavam comprometidas. Relação sólido:liquido menores dificultam a detecção do elemento P pela técnica de ICP-OES.

Para obtenção das curvas de sorção (C_{eq} - quantidade de soluto presente na fase fluída em mmol/L em equilíbrio com q - quantidade de soluto retido na fase sólida em mg/g), soluções de concentrações conhecida de ATMP (0,01; 0,05; 0,1; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 5,0 e 10,0 mmol/L) foram colocadas em contato com o mineral sólido em erlenmeyers de 50 ml por um período de 48 horas. Dependendo do material, as soluções foram inicialmente ajustadas para pH 7, 4 e 2 com NaOH e HNO3. Ao fim do processo, alíquotas do sobrenadante foram retiradas, centrifugadas em uma microcentrífuga refrigerada (CIENTEC, modelo CT-15000R) por 10 min a 15000 rpm e armazenadas.

A quantidade de fosforo e outros cátions foram analisados pela técnica de espectrometria de emissão em plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) no equipamento iCAP 6000 da Thermo Scientific, EUA. Foram analisadas as concentrações antes e após o equilíbrio.

A quantidade de inibidor retido foi calculada por meio de um balanço de massa, sendo a equação descrita a seguir:

$$q = \frac{(C_0 - C_{eq}) \times V_{sol}}{m_R} \qquad (01)$$

em que q representa a quantidade de inibidor retido por grama de material (mg/g); C_{eq} a concentração de inibidor na fase líquida (mg/L) em equilíbrio; C_0 a concentração inicial de inibidor na fase líquida (mg/L); m_{ads} a massa de mineral (g) e V_{sol} o volume de solução (L) disponível para o contato com o mineral.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Sorção em calcita

Os ensaios de sorção com a calcita foram realizados a temperatura de 25 e 70 °C em pH 7. O nosso procedimento padrão inclui o uso de duas temperaturas e três valores de pH (2, 4 e 7). Para calcita não foram feitos ensaios a pH 2 e 4. O motivo para não fazer o ensaio nestes pHs é que uma vez que a calcita entra em contato com a solução a pH mais baixo, rapidamente os valores do pH sobem estabilizando em torno de 7 (Somasundaran e Agar, 1967). Quantidades adicionais de ácido precisariam ser acrescentadas para manter os baixos valores de pH causando considerável dissolução de calcita, o que provavelmente provocaria distorção nos resultados.

A curva de sorção a 25 °C obtida (Figura 2) se assemelha as encontradas por outros autores (Kan et al. 2005; Freeman e Rowell, 1981). Podemos demarcar uma fase inicial (linha pontilhada) onde o mecanismo de sorção predominante é a adsorção. Esta fase é muito curta, no gráfico da figura 2 vai até aproximadamente a concentração de 0,7 mmol/L. Estudos detalhados neste intervalo de concentração mostram que a curva concentração x quantidade adsorvida pode ser descrita por modelos clássicos de isoterma como Langmuir, por exemplo (Kan et al. 2005).

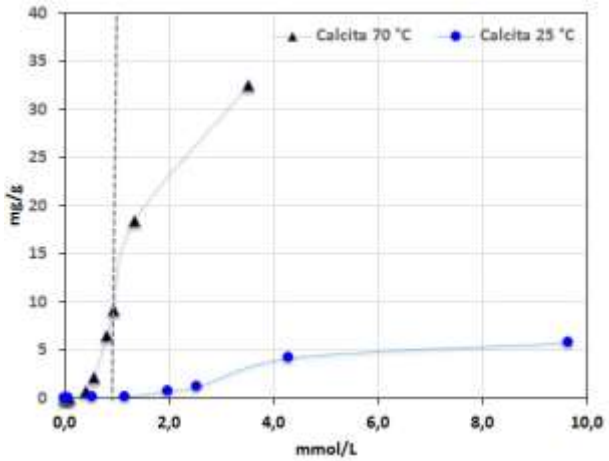


Figura 2. Curvas de sorção de ATMP em calcita. pH 7 e temperaturas de 25 °C (círculos) e 70 °C (triângulos). Linhas apenas para servir de guia.

Na segunda fase a quantidade retida aumenta rapidamente sem que haja aumento proporcional na concentração de inibidor caracterizando a precipitação como o mecanismo predominante de sorção. Nesta segunda fase, complexos de Ca^{++} com inibidor são formados, atingem a saturação e precipitam.

Quando se repete o ensaio a 70 °C a contribuição da precipitação fica mais evidente. Observa-se uma diminuição da fase de adsorção e um aumento considerável da quantidade retida, na fase dominada pela precipitação. Os valores máximos registrados a 70 °C são aproximadamente de 5 vezes maiores que os de 25 °C. Neste sistema, o aumento da temperatura é a principal causa do acréscimo da quantidade retida. As altas temperaturas favorecem a precipitação dos complexos Ca^{++}_Inibidor (Jonasson et al. 1996).

Com base nos resultados dos ensaios batelada, o mecanismo de sorção em calcita em ambas temperaturas pode ser descrito como sendo predominantemente precipitação. Os resultados indicam que em um tratamento de squeeze em formações calcíticas, as temperaturas mais altas favorecem a sorção do inibidor. Por outro lado se há interesse em evitar precipitação para não provocar obstruções, recomenda-se utilizar baixas temperaturas.

3.2 Sorção em quartzo

Os ensaios da sorção de SiO2 também foram feitos em pH 7 nas temperaturas de 25 °C e 70 °C (Figura 3). Dados de literatura a pH 4 e 2 serão utilizados para complementar a discussão dos resultados. Observa-se que no intervalo de concentração estudado não há evidencias de um comportamento de precipitação similar ao que ocorreu com a calcita em nenhuma das temperaturas. Como íons Ca^{++} estão ausentes do sistema, não esperamos que ocorra formação de complexos. A quantidade de inibidor retido aumenta linearmente com a concentração do inibidor similar a região de validade da Lei de Henry.

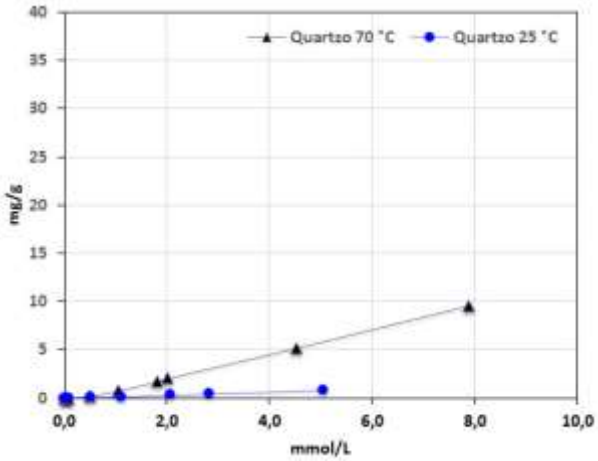


Figura 3. Curvas de sorção de ATMP em quartzo. pH 7 e temperaturas de 25 °C (círculos) e 70 °C (triângulos). Linhas apenas para servir de guia.

Observa-se que o acréscimo de temperatura provoca um aumento da quantidade retida como ocorre em alguns sistemas em fase liquida [Ni et al., 2007; Marangoni et al. 2009; Asouhidou et al. 2009]. Não se pode descartar a existência de outros processos simultâneos a adsorção, no entanto, o ensaio claramente demonstra um comportamento diverso e particular do quartzo em relação a calcita. Quanto ao pH, há evidencias que a diminuição aumenta a quantidade retida (Sorbie et al., 1993). A principal força motriz para aumento da quantidade retida, a medida que o pH reduz-se para 2, está relacionada a mudança na densidade de cargas na superfície do quartzo. Medidas do potencial zeta demonstram que enquanto em pH 7 registra-se cargas da ordem de – 35 mV, por volta do pH 2 estas cargas passam a ser levemente positivas influenciando a adsorção de uma maior quantidade de moléculas do inibidor (Kosmulski, 1993).

Em termos práticos, formações onde minerais com este comportamento forem predominantes, precisam que o volume da solução de inibidor a ser injetada no poço seja aditivada com Ca^{++} ou que outra classe de inibidor seja testada.

3.3 Sorção em Mica Biotita

Este material foi escolhido como representante dos argilomerais. O cristal de mica biotita é formado por duas camadas tetraédrica e

uma octaédrica. Na camada tetraédrica ocorre substituição de Si por Al e na camada octaédrica encontramos considerável substituição por Mg e Fe. O desbalanceamento de cargas é neutralizado por cátions de K+ posicionados entre as lamelas dando uma formula média de $K_2(Mg_3Fe_3)_6[Al_2Si_6O_{20}](OH)_4$ (Timon et al., 2013). Este material foi testado nas duas temperaturas e nos 3 valores de pH e produziu os dados mais interessantes.

A curva de sorção a 25 °C e pH 7, guarda mais semelhanças com a do quartzo. Não é possível identificar a ocorrência de precipitação semelhante a calcita. No entanto, quando o material é ensaiado a 70 °C no mesmo pH, o comportamento se assemelha muito ao da calcita (Figura 4).

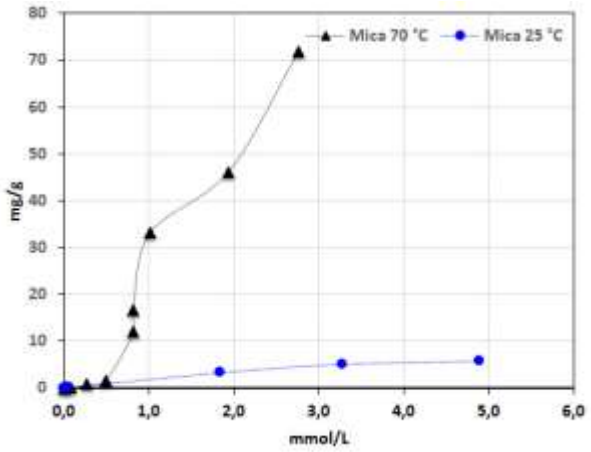


Figura 4. Curvas de sorção de ATMP em mica biotita. pH 7 e temperaturas de 25 °C (círculos) e 70 °C (triângulos). Linhas apenas para servir de guia.

Na curva de 70 °C é possível identificar as duas fases da calcita: uma pequena região nas concentrações mais baixas onde predomina a adsorção e uma segunda fase de precipitação que vai até as concentrações finais do ensaio. A primeira vista, esta mudança de comportamento pode parecer difícil de explicar principalmente porque a mica não contem Ca^{++}. No entanto estudos de dissolução mostram que quantidades substanciais de Mg e Fe migram para solução e que a velocidade de dissolução das camadas laterais (mais ricas em Fe e Mg) é muito maior (30 vezes) que as da superfície constituídas de Si e Al (Hodson, 2006). O aumento da temperatura induz uma maior liberação destas espécies em quantidade suficiente para formação do complexo cátion_ATMP que por sua vez precipitam aumentando a sorção. Medimos as concentrações de Mg++ na solução a temperatura de 25 e 70 °C. A análise mostrou que a quantidade de Mg++ na solução a 70 °C (8 ppm) era quase o dobro da concentração a 25 °C.

No estudo do pH observamos que quando se aumenta a acidez à temperatura ambiente (predomínio da adsorção), não se observa mudanças significativas na quantidade retida (Figura 5).

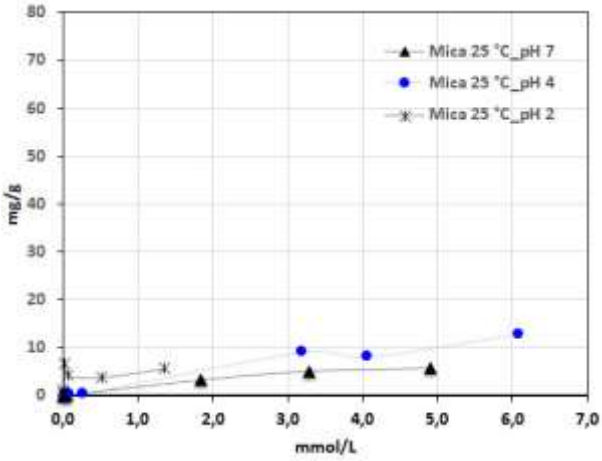


Figura 5. Curvas de sorção de ATMP em mica biotita a temperatura de 25 °C e pH 7 (triângulos), 4 (círculos) e 2 (asteriscos). Linhas apenas para servir de guia.

Este comportamento muda para a temperatura de 70 °C e o pH passa a interferir consideravelmente diminuído a quantidade retida a medida que o pH diminui (Figura 6). Um fenômeno semelhante foi observado por Kahrwad et al. (2008) e Sorbie et al., (1993) em solução contendo ions Ca^{++}. A diminuição do pH interfere na solubilidade e no número de coordenação do complexo formado. Quanto menor o pH, mais solúvel e com menor número de coordenação se apresenta o complexo. Esta menor precipitação se traduz na diminuição da quantidade retida a medida que o pH decresce.

Em termos do dimensionamento do tratamento squeeze, se a formação contem minerais da classe da mica biotita, temperaturas mais altas (70 °C) em pH básico significam um

aumento de até 10 vezes na sorção do inibidor com relação a temperatura de 25 °C. É provável que temperaturas ainda mais altas permitam obter maiores retenções de inibidor.

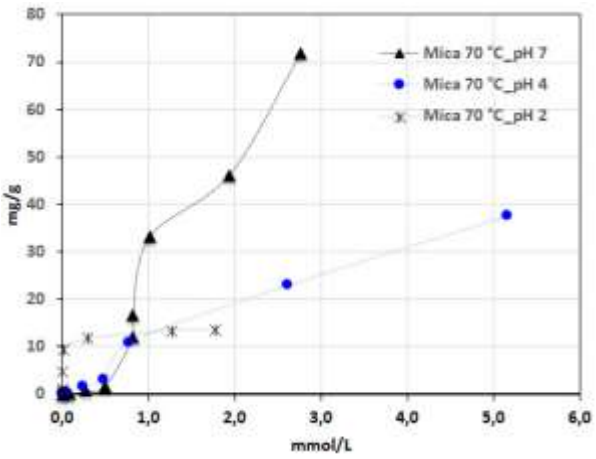


Figura 6. Curvas de sorção de ATMP em mica biotita a temperatura de 70 °C e pH 7 (triângulos), 4 (círculos) e 2 (asteriscos). Linhas apenas para servir de guia.

4. CONCLUSÕES

Visando diminuir a grande dispersão de dados encontrados na literatura para os testes batelada de inibidores de incrustação, propomos uma padronização que envolve: 1- Uso de materiais naturais, bem cristalizados e puros na geração de curvas de sorção de referência; 2- Manutenção de uma relação sólido:liquido de 0,02 g/ml para permitir melhor resolução entre regimes de sorção (adsorção e precipitação); 3- Testes em duas temperaturas (25 e 70 °C) e 4- Ensaio em três valores de pH (2, 4 e 7). Os testes em temperaturas e pHs diferentes são para confirmação dos mecanismos de sorção pois as variações que ocorrerem devem ser explicadas dentro do arcabouço teórico correspondente ao regime predominante (adsorção ou precipitação). As diferentes temperaturas e pHs servem também para revelar comportamentos não usuais do mineral permitindo o dimensionamento de novas investigações em diferentes condições experimentais. Apresentamos curvas de referência para calcita, quartzo e mica biotita. Para exemplificar o uso do método analisamos em detalhes, pela primeira vez, o complexo comportamento da mica biotita. Esperamos que o procedimento proposto possa ser aplicado com sucesso na seleção de inibidores mais adequados a rochas-reservatório com múltiplas fases mineralógicas.

5. REFERÊNCIAS

ASOUHIDOU, D.D.,TRIANTAFYLLIDIS K. S., LAZARIDIS, N.K., KOSTAS A. MATIS, SEONG-SU KIM B, THOMAS J. PINNAVAIA - *Micro. Meso. Materials* v. 117, p. 257–267, 2009.

BARAKA-LOKMANE, S , SORBIE, K.S. - Journal of Petroleum Science and Engineering v. 70, p. 10–27, 2010.

FREEMAN J.S., ROWELL D.L., *J. Soil Sci.* v. 32, p. 75, 1981.

HODSON, M.E. *Geochim. Cosmochim. Ac.* v. 70, p. 1655–1667, 2006.

JONASSON R. G., RISPLER K., WIWCHAR B., GUNTER W. D. *Chemical Geology* v. 132 , p. 215-225, 1996.

KAHRWAD, M., SORBIE, K.S. AND BOAK, L.S., *SPE 114108*, SPE International Oilfield Scale Conference, p. 1, 2008.

KAN, A.T., FU, G.; TOMSON, M.B. *J. Colloid. Interf. Sci.*, v. 281, p. 275-284, 2005.

KETRANE, R.; SAIDANI, B.; GIL, O.; LELEYTER, L.; BARAUD, F. *Desalination*, v. 249, p. 1397 – 1404, 2009.

KOSMULSKI, M., *J. Colloid Interf. Sci.* v. 156 p. 305-310, 1993.

LIU, D. , HUI, F. , LÉDION, J., FENGTING LI Study of the scaling formation mechanism in recycling water *Environ. Technol.* v. 32, p. 1017–1030, 2011.

MARANGONI, R., BOUHENT, M., CHRISTINE TAVIOT-GUEHO, WYPYCH, F., FABRICE LEROUXC. *J. Colloid. Interf. Sci.*, v. 333, p. 120–127, 2009 .

NACE Standard TM0374-200, - Laboratory Screening Tests to Determine the Ability of Scale Inhibitors to Prevent the Precipitation of Calcium Sulfate and Calcium Carbonate from Solution (Houston, TX: NACE, 2001), 7 pp.

NI, Z-M, XIA, S-J, LI-GENG WANG, FANG-FANG XING, GUO-XIANG PAN. *J. Colloid. Interf. Sci.*, v. 316, p. 284–291, 2007 .

SOMASUNDARAN P. and AGAR G. E. The Zero Point of Charge of Calcite *J. Colloid. Interf. Sci.*, v. 24, p. 433—440, 1967.

SORBIE, K.S.; PING, J.; YUAN, M.D.; PING, C.; JORDAN, M.M.; TODD, A.C. SPE 26605 - 68th Annual Technical Conference and Exhibition, p. 849, 1993.

TOMSON, M. B., KAN, A. T., FU, G., SHEN, D., NASR-EL-DIN, H. A., SAIARI, H.A., AL THUBAITI, M. M., *SPE Journal* 100494-PA, p. 325, 2008

TIMON, V., PRAVEEN, C. S., ESCAMILLA-ROA, E.- *J Mol Graph Model* v. 44, p. 129-135, 2013.

VETTER O. J., *J Petrol Technol*, SPE 3544, p. 339, 1973.

MODELAGEM E SIMULAÇÃO DE UM PROCESSO DE DESSULFURIZAÇÃO DE BUTANO POR ADSORÇÃO MEDIANTE UTILIZAÇÃO DE PENEIRA MOLECULAR 13X.

A.F.S.B. Rodrigues[1]

1- Departamento de Engenharia Química – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo
Av. Professor Lineu Prestes, 580 – CEP: 05424-970 – São Paulo- SP – Brasil
Telefone: (11) 3091-2280 – Fax: (11) 3091-2238 – Email: alynefreitas@gmail.com

RESUMO: O trabalho apresenta a modelagem e simulação do processo de adsorção em leito fixo de etil-mercaptana em butano no estado líquido utilizando a zeólita - peneira molecular 13X. O modelo escolhido considera o efeito de dispersão axial e o coeficiente de transferência de massa externa da fase líquida para a superfície da partícula em condições isotérmicas de temperatura. Diferenças finitas foi o método matemático usado para resolver as equações adimensionais diferenciais parciais, utilizando o software Matlab®. O modelo é validado através da comparação com testes em escala piloto, colunas de 1,02 m de altura de 0,15 m de diâmetro, com boa aproximação. Além disso, as influências da concentração inicial de enxofre e vazão nas curvas de ruptura são investigadas.

PALAVRAS-CHAVE: adsorção; dessulfurização; butano; zeólita; leito fixo.

ABSTRACT: This paper deals with the modeling and simulation of liquid phase adsorption of ethyl mercaptan in a liquid butane stream using zeolite – molecular sieve 13X in a fixed bed. It was proposed a mathematical modeling and simulation of the system using single component adsorption equilibrium curves obtained through laboratory testing. The model equations account for the effect of axial dispersion and the interparticle mass-transfer resistances at isothermal operating conditions. Finite diferences were used to solve the dimensionless general forms of the 2N-coupled ordinary differential equations for simultaneous adsorption of the solutes by the adsorbent in a fixed bed using the Matlab software. The model was validated by comparison with tests on a pilot scale, fixed-bed adsorber of 1,02 m in height and 1,7 m in diameter, with fair agreement. Moreover, the influence of the initial concentration of sulfur and the flow on breakthrough curves were investigated.

KEYWORDS: adsorption; desulfurization; butane; zeolite.; fixed bed

1. INTRODUÇÃO.

Recentemente a remoção de enxofre de combustíveis compostos de hidrocarbonetos tem atraído muitos interesses de pesquisa. Os pesquisadores são motivados pelo aumento da preocupação com o meio ambiente, como purificação do ar e pelo aumento de regulamentos que restringem a concentração de enxofre em combustíveis. (Lin et al., 2011) Por sua vez, baixíssimos níveis de enxofre são requeridos dependendo de sua utilização como, por exemplo, como célula de combustível ou como propelente para o mercado de aerossol, na indústria cosmética (ABAS, 2014). Assim, os teores de enxofre necessários para atender estes usos especiais dos hidrocarbonetos líquidos devem ser menores que 0,1 ppm. Atualmente, o tipo de propelente para

aerossol mais utilizado no mundo é uma mistura de hidrocarbonetos leves (Butano e Propano). Parte do seu processo de produção se dá pela dessulfurização. (Monfort; Nardini, 2005). Dentre os diversos tipos de separação, a adsorção apresenta-se como uma importante alternativa para este fim, já que se trata de soluções já muito diluídas, com concentrações iniciais na ordem de 10 partes por milhão e requerem uma profunda retirada do soluto de maneira seletiva. (Mccabe, Smith, *et al*, 2001). Quanto ao tipo de material adsorvente, a zeólita 13X é hoje a opção mais indicada por alguns fabricantes nos Estados Unidos e Europa para este sistema em especial (Axens).

A adsorção para um único componente é modelada com êxito por diversos trabalhos científicos. Já a modelagem multicomponente aplicada a processos industriais é escassa e seu comportamento difere significativamente dos sistemas com um único soluto. (Ruthven, D. M, 1984). A remoção de baixas concentrações de compostos sulfurados de correntes de gases liquefeitos de petróleo é um importante processo comercial e é modelado em parte dos trabalhos científicos utilizando-se carbono ativado (Weber, Bellat, *et al*; 2005) e outros adsorvente (Cerutti, 2007) e (Lutz, Suckow, *et al*, 1990) e ainda (Souza, 2002), mas tais literaturas são escassas para a peneira molecular 13X. (Shams, Dehkordi, *et al*, 2008).

Assim, os principais objetivos deste artigo são a proposta de um modelo matemático da adsorção de etil-mercaptana em butano no estado líquido em leito fixo, usando peneiras moleculares 13X. Comparação do modelo com resultados de ensaios obtidos com uma planta em escala piloto.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Preparo da solução de butano

A preparação das soluções foi conduzida em duas etapas: dessulfurização do butano e preparação da solução de concentração de terc-butil-mercaptana conhecida.

O Butano proveniente do processo de separação de unidades de processamento de gás natural (UPGN) da Petrobrás, apresenta concentração variada de componentes sulfurados e umidade, impossibilitando sua utilização para avaliação do equilíbrio monocomponente. Por conta disso, o butano empregado para realização dos testes foi dessulfurizado pelo processo de adsorção utilizando peneiras moleculares 13X, para que posteriormente fosse possível a adição da molécula de enxofre objeto de estudo.

2.2 Dessulfurização de butano no estado líquido pressurizado em coluna de leito fixo

A coluna de aço carbono em escala piloto recheada com peneira molecular 13X possui 1,02 m de altura e é conectada na entrada e saída a dois vasos de pressão com capacidade para 20 m³. As características do experimento estão sumarizadas na Tabela 1.

Tabela 1. Características do leito utilizado no experimento em escala piloto.

Característica do leito	Valor
Altura da coluna, h (m)	1,02
Diâmetro da coluna, d (m)	0,14
Porosidade do leito, ε_b	0,4
Massa de zeólita, M (kg)	11,3
Porosidade da zeólita, ε_p	0,3
Raio equivalente da partícula de zeólita, R_p (m)	0,0016
Massa específica da zeólita 13X (kg/m³)	610

O fluxo de butano líquido, com concentração inicial de etil-mercaptana de 12 mg/kg, é transferido através da coluna por uma bomba da parte inferior a superior. A vazão do processo é controlada por um medidor mássico (GPI) e a temperatura permanece constante durante todo o experimento.

O teor de enxofre na saída da coluna é monitorado periodicamente até o final do experimento a partir de coletas de amostra e análise por cromatografia gasosa (Agilent), utilizando a norma ASTM D5404.

2.3 Modelagem da dinâmica de adsorção em coluna de leito fixo

Neste estudo, é desenvolvido um modelo matemático fenomenológico que descreve o comportamento dinâmico da concentração de etil-mercaptana em uma coluna de adsorção em leito fixo, recheada com peneira molecular 13X, baseado em conceitos de transferência de massa no nível da partícula adsorvente e em dados de equilíbrio entre o soluto e a zeólita.

O balanço de massa da fase fluida no interior do adsorvente é obtido através do conceito de conservação de massa, seguindo as hipóteses listadas: (a) Regime transiente, (b) Condições isotérmicas, (c) Geração de calor nula, (d) Fluido incompressível, (e) Coeficientes de dispersão e difusão uniformes, (f) Porosidade da partícula e do leito uniforme, (g) Fluxo unidimensional, (h) Solução infinitamente diluída, (i) Tamanho uniforme e estrutura homogênea das partículas esféricas de adsorvente.

Então, aplicando-se o princípio de conservação de massa, o balanço diferencial de massa aplicado a cada componente do fluxo líquido na coluna (macrosistema), conduz à Equação 1:

$$\frac{\partial C_b}{\partial t} + v\frac{\partial C_b}{\partial z} - D_{bi}\frac{\partial^2 C_b}{\partial z^2} + \left(\frac{1-\varepsilon_b}{\varepsilon_b}\right)\frac{\partial q}{\partial t} = 0 \quad (01)$$

Em que: C_b, v , z, t, D_b, ε_b e q são a concentração do soluto na fase líquida externa aos poros, velocidade intersticial do fluido na coluna de leito fixo, direção axial z, tempo, dispersão axial, porosidade do leito e quantidade adsorvida do soluto pela fase sólida, respectivamente. O último termo da equação pode ser substituído pelo modelo *Linear Driving Force (LDF)* a fim de descrever a transferência de massa (Hansen, E, 2000):

$$\frac{\partial q_i}{\partial t} = \frac{3k_i}{R_p}\left(C_{bi} - C_{pi}\right)_{R=R_p} \quad (02)$$

Onde: k, Rp, C_p, são coeficiente de resistência à transferência de massa, raio equivalente da partícula, concentração do soluto no poro, respetivamente.

Utilizou-se as condições de *Danckwerts* de 1953, que se aplicam nos casos em que não há dispersão fora do volume de controle. Entretanto, em 0 < z < L, temos dispersão e adsorção. A correspondente condição de contorno na entrada é (Fogler, 2009):

$$C_i^0 = 0;\ t \leq 0,\ 0 \leq z \leq L \quad (03)$$

$$D_{bi}\frac{\partial C_i}{\partial Z} = v\left(C_{bi} - C_{fi}\right);\ t > 0, z = 0 \quad (04)$$

$$\frac{\partial C_{bi}}{\partial Z} = 0;\ t > 0, z = L \quad (05)$$

O balanço de massa da fase fluida no interior do adsorvente, é obtido através do conceito de conservação de massa, conforme segue:

$$\varepsilon_p\frac{\partial C_p}{\partial t} - \left(1 - \varepsilon_p\right)\frac{\partial q^*}{\partial t} = 0 \quad (06)$$

Sendo: ε_p, a porosidade da partícula e q*, a capacidade de adsorção da fase sólida.

Para este modelo q* é uma função da concentração interna representado como:

$$\frac{\partial q^*}{\partial t} = \frac{\partial f_{isoterma}\left(C_{pi}\right)}{\partial C_{pi}}\frac{\partial C_{pi}}{\partial t} \quad (07)$$

2.4. Método de Simulação

Baseando-se no modelo deduzido na seção anterior, é possível fazer uso de técnicas numéricas para que a Equação Diferencial Parcial seja convertida em uma serie de Equações Diferenciais Ordinárias (Finlayson, B. A, 2006). Sendo assim, este conjunto de EDOs pode ser por softwares como MATLAB® quando convertido em um sistema matricial (Hansen, E., 2000) and (Mathews, Fink, 2004)

Para facilitar a resolução das equações, é recomendado transformá-las na forma adimensional em relação ao tempo e espaço e em concentrações em ambas as fases.

O próximo passo é expressar estes balanços no formato matricial para que eles se tornem aplicáveis em métodos computacionais.

As equações diferenciais parciais Equações 1 a 6 foram solucionadas utilizando o método numérico de diferenças finitas através de expansões de Taylor para aproximar as derivadas de primeira e segunda ordem em função da variável em questão.

A partir da obtenção das equações diferenciais ordinárias na forma matricial, o sistema de equações pode ser processado pelo software MATLAB®, código ODE15s, muito eficiente em resolver sistemas do tipo stiff.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Isoterma de equilíbrio

A função que descreve a relação entre a concentração de adsorvato no sólido q_e e a concentração de adsorvato no líquido, na condição de equilíbrio, é a isoterma de adsorção. Neste estudo a isoterma de equilíbrio determinada para o sistema líquido monocomponentes é a de Langmuir-Freundlich, baseada no artigo publicado por Shams, A.; Dehkordi, A. M.; Goodarznia, I., 2008, que tem demonstrado razoável correlação empírica e flexibilidade para sistemas monocomponentes e binários e peneiras moleculares, conforme as Equações 8 a 10. O parâmetro é específico para a família das mercaptanas, por conta disso adotou-se com boa aproximação.

$$q^* = \frac{a_1 C_{pi}}{1 + \sum_{j=1}^{N} b_j C_{pj}} \quad (08)$$

$$a_1 = 0{,}165\, e^{(2293/T)} \quad (09)$$

$$b_1 = 0{,}0139\, e^{(2293/T)} \quad (10)$$

Sendo q^* a capacidade de adsorção da monocamada, a_1 e b_1 são constantes do modelo, C_p, a concentração do adsorvato na superfície do sólido e T a temperatura.

3.2 Parâmetros de transporte

Analisando-se os termos das equações do modelo matemático, foram considerados o coeficiente de transferência de massa interfase e os efeitos de dispersão axial.

O coeficiente de dispersão axial, D_b, concentra os mecanismos de mistura axial, de modo que considera não somente a difusão molecular, D_i, como os efeitos de convecção e também de uniformidades na velocidade do fluido através da coluna. O limite mínimo do coeficiente de dispersão axial pode ser estimado pelas correlações que se seguem: (Ruthven, 1984; Perry, 1999):

$$\frac{D_b}{D_i} = \gamma_1 + \gamma_2 \frac{Re\, Sc}{\varepsilon_b} \quad (11)$$

A variável y_1 representa a difusão molecular, enquanto y_2 representa a turbulência axial. Sendo:

$$\gamma_1 = 0{,}45 + 0{,}55\varepsilon_b \quad (12)$$

$$\gamma_2 = 0{,}5\left(1 + \frac{13\gamma_1\varepsilon_b}{Re\, Sc}\right)^{-1} \quad (13)$$

A resistência à transferência de massa externa, k_f, é um parâmetro afetado pelas condições hidrodinâmicas do fluxo podendo ser descritas pelo número de Sherwood (Sh). Das diversas correlações existentes na literatura para se obter o número de Sherwood em função dos números de Reynolds (Re) e Schmidt (Sc), o melhor ajuste foi obtido com a correlação apresentada por (Perry, 1999) que considera para a fase líquida, sendo 55< Re< 1050:

$$k_f = \frac{Sh\, D_i}{2R_p} \quad (14)$$

3.3 Comparação dados experimentais escala piloto

Para obtenção da curva de ruptura em escala piloto, o teste foi realizado, considerando cerca de 12 mg/kg de alimentação etil-mercaptana.

A vazão volumétrica foi registrada durante todo o teste e apresentou variação média em torno de 10%. A temperatura manteve-se constante durante o experimento, sendo em média 26 °C.

O início da detecção de enxofre no topo da coluna iniciou-se com cerca de 4 h de operação e manteve aumento progressivo até o final do acompanhamento.

Embora, não tenha sido obtido o tempo de saturação final da curva de ruptura, é possível verificar que a zona de transferência de massa é extensa e que os fatores, como perfil da isoterma de equilíbrio, coeficiente de dispersão axial contribuem de maneira significativa para ilustrar o perfil de saturação do sistema em estudo.

Vale destacar, que conforme demonstram as Figuras 1 e 2, houve boa aproximação entre os dados experimentais em escala piloto e o modelo matemático proposto. Segue na Tabela 2 os parâmetros de operação dos testes em escala piloto:

Tabela 2. Parâmetros de operação dos experimentos realizados em escala piloto.

Parâmetros de operação	Piloto 1	Piloto 2
Vazão mássica, Q (kg/h)	203	420
Concentração alimentação, Co, mg/kg	11,4	12,1
Temperatura (ºC)	25	25
Pressão (kgf/cm²)	10	10
Massa específica (kg/m³)	560	560
Viscosidade (kg/ms)	0,00016	0,00016

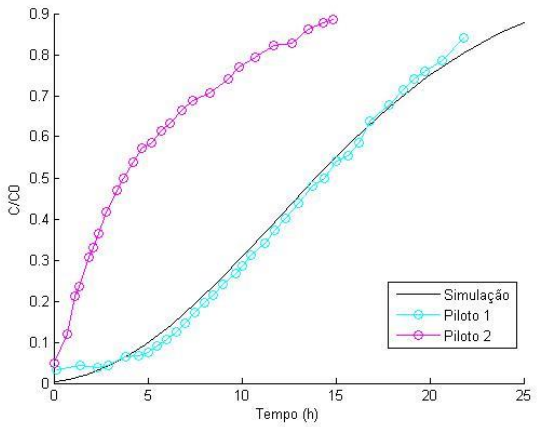


Figura 1. Comparativo das curvas de ruptura obtidas através de experimentos em escala piloto e a curva simulada pelo modelo matemático para o Piloto 1.

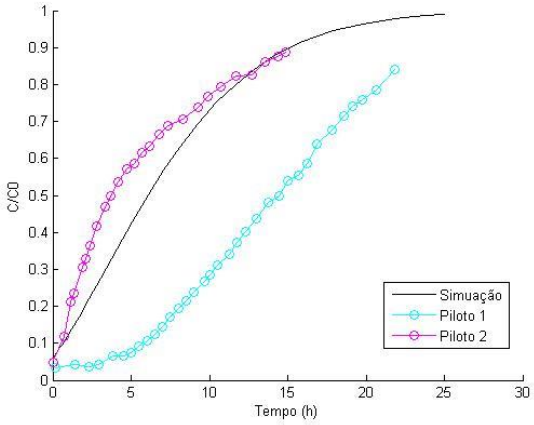


Figura 2. Comparativo das curvas de ruptura obtidas através de experimentos em escala piloto e a curva simulada pelo modelo matemático para o Piloto 2.

3.2 Efeito da vazão e concentração inicial de enxofre na curva de ruptura

Considerando a semelhança obtida entre a simulação da modelagem matemática proposta e dos dados experimentais, foi possível avaliar parâmetros de processo como, por exemplo, a vazão e a concentração de etil-mercaptana de alimentação. Mantendo todas as demais condições constantes e aumentando os valores de vazão, observou-se na Figura 3, uma acentuação da curva de ruptura e diminuição significativa do tempo de saturação do leito. Dobrando a vazão inicial de 100 kg/h, o tempo de saturação foi reduzido de cerca de 13h para 3h.

Já para a vazão de 400 kg/h, embora haja um aumento do coeficiente de transferência de massa externo, acredita-se que não há tempo de contato suficiente entre a zeólita e o adsorvato para vencer as resistências de transferência de massa interna da partícula sólida e entrar em equilíbrio no interior do poro, e as moléculas de enxofre já são detectadas desde o início do processo de adsorção.

Avaliando a simulação da variação da concentração de alimentação do soluto na Figura 4, verifica-se que a elevação de 11 mg/kg de etil-mercaptana em butano líquido para 30 mg/kg, diminui ligeiramente o tempo de ruptura da coluna de leito fixo de 5h para 4h e acentua expressivamente a inclinação da curva de saturação do sistema. O aumento da concentração para 60

mg/kg reduz o tempo de ruptura para menos de 2h e apresenta maior inclinação da curva, quando comparada às menores concentrações.

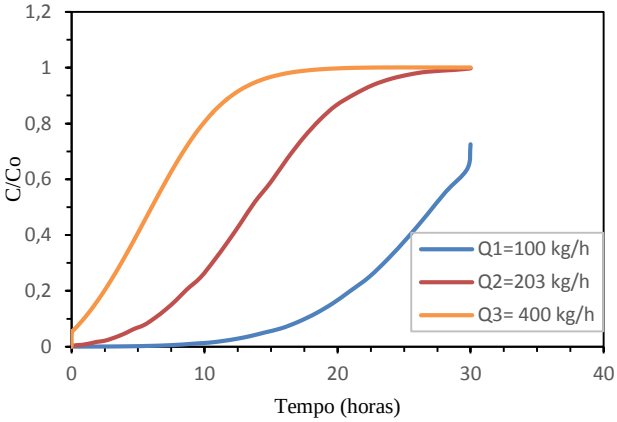


Figura 3. Comparativo das curvas de ruptura simuladas para diferentes vazões.

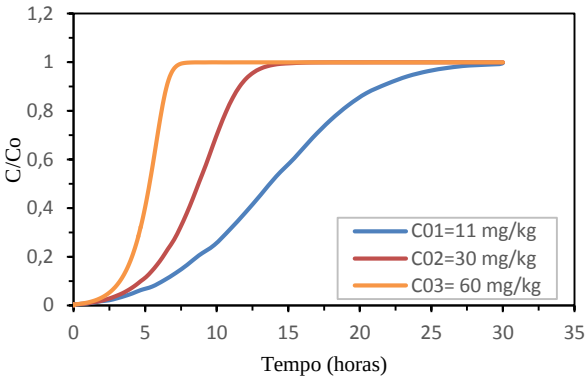


Figura 4. Comparativo das curvas de ruptura simuladas para diferentes concentrações de alimentação de etil-mercaptana.

4. CONCLUSÃO

Uma investigação do sistema dessulfurização de butano em fase líquida em leito fixo, usando peneiras moleculares 13X, foi conduzida com o objetivo de propor um modelo matemático e simular o processo.

O modelo leva em conta os efeitos de dispersão axial e o coeficiente de transferência de massa externa. A forma adimensional das equações diferenciais parciais foram resolvidas por diferenças finitas, usando o software Matlab. O modelo foi comparado a dados experimentais e foi concluído um aumento na vazão de alimentação de 100 kg/h para 203 kg/h causa uma redução no tempo de ruptura de aproximadamente 75%. Assim, controles eficientes do processo a baixas vazões acarreta em maior vida útil do leito.

Já em relação à elevação da concentração de alimentação de etil-mercaptana em butano líquido, o impacto não é tão signicativo quando comparado à vazão, já que dobrando a concentração de 30 mg/kg o tempo de ruptura caiu 25%, mas certamente deve ser considerado para avalição da performance do leito em questão.

5. REFERÊNCIAS

ABAS 50 ANOS, Associação Brasileira de Aerossóis e Saneantes Domissanitários. São Paulo: Public Projetos Editoriais: 2014. Disponível em: http://publicbrasil.com.br/abas_2014.pdf. Acesso em 04/07/2015.

AXENS IFP GROUP TECHNOLOGIES. MSE 13X Technical data sheet. Salindres, França.

AXENS IFP GROUP TECHNOLOGIES. Activated alumina & molecular sieves – Quality and advanced technology. p. 18. Ruel-Malmaison Cedex. França.

CERUTTI, M. L. M. N.; Dessulfurização da gasolina por adsorção em zeólitas Y trocadas com cobre. 2007.184p. Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.

FINLAYSON, B. A.; Mathematics in Chemical Engineering. Department of Chemical Engineering, Washington, United States. 2006. Disponível em: http://www.wiley-vch.de/books/sample/3527316051_c01.pdf

FOGLER, H. SCOTT, Elementos de Engenharia das Reações Químicas, LTC, 4ª Edição. 2009.

GUTIÉRREZ, M. T. O. Zeolitas características y propriedades. Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares. México. AP 18-1027.

HANSEN, E.; Application of the linear driving force approximation to the study of mass transfer in ion-exchange chromatography. 2000. Department of Chemical Engineering, University of Denmark, DTU, Lyngby, Denmark. Disponível em: http://orbit.dtu.dk/fedora/objects/orbit:76392/datastreams/file_2497419/content Acesso em 20/01/2015.

LIN, L.; ZHANG, Y.; ZHANG, H.; LU, F. Adsorption and solvente desorption behavior of ion-exchanged modified Y zeolites for súlfur removal and for fuel cell applications. J. Coll. Inter. Science. China, p. 753-759, 2011.

LUTZ, W.; SUCKOW, M.; BILLOW, M. Adsorption of hydrogen sulphide on molecular sieves. Central Institute of Physical Chemistry. Berlin. 1990.

MATHEWS, J. H.; FINK, K. D.; Numerical Methods Using MATLAB. New Jersey: Pearson Prentice Hall. 2004.

MCCABE, W.; SMITH, J. C.; HARRIOTT, P. Unit Operations of Chemical Engineering. 6ª Edition. Mc Graw Hill, New York. 2001.

MONFORT, A. J; NARDINI, G. Manual de Seguridad: Aspectos técnicos de la inflamabilidad de lós gases hidrocarburos. PUMA - Programa de Las Naciones Unidas para El Medio Ambiente. 2005. Disponível em: http://www.unep.fr/ozonaction/information/mmcfiles/4487-s-safetyfirst.pdf
Acesso em 06/09/2013.

PERRY, R. H.; GREEN, D. W. Perry´s Chemical Engineers Handbook 7th edition. Mac Graw Hill Companies. 1999.

SANTACESARIA, E.; MORBIDELLI, M.; SERVIDA, A.; STORTI, G.; CARRÀ, S. Separation of Xylenes on Y Zeolites. 2. Breakthrough curves and their Interpretation. Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev,; v21; 446 – 451; 1982b.

SCHEER, A. P.; Desenvolvimento de um Sistema para Simulação e Otimização do Processo de Adsorção para Avaliação da Separação de Misturas Líquidas. 2002. 223p. Tese de doutorado – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas. São Paulo. Disponível em: http://www.bibliotecadigital.unicamp.br/document/?code=vtls000253769. Acesso em 02/05/2014.
SEADER JD AND HENLEY, Separation Process Principles, John Wiley and Sons, Inc, NY, 2005

SHAMS, A.; DEHKORDI, A. M.; GOODARZNIA, I.; Dessulfurization of liquid-phase butane by zeólita molecular sieve 13X in a fixed bed: Modeling, Simulation and Comparison with commercial-scale plant data. Energy & Fuels, Tehram, Iran, 570 – 575. 2008.

SOUZA, J. R. Dessulfurização de gás natural usando peneiras moleculares. 86p. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2002.

SUZUKI, M. Adsorption Engineering. Tokyo. Kodansha ltd. 1990.

WEBER, G.; BELLAT, J. P.; BENOIT, F.; Paulin, C. Adsorption 2005, 11, 183-189.

EL ESTUDIO MATEMÁTICO DE ESTABILIDAD DE ESTADO ESTACIONARIO EN LOS SISTEMAS DE SÍNTESIS DIÉNICA, BASADOS EN POLÍMEROS CONDUCTORES

V.V. Tkach[1], U. Páramo-García[2], R. Ojani[3], O. Yelenich[1], P.I. Yagodynets´[1]

[1]Universidad Nacional de Chernivtsi, 58012, Calle de Kotsyubyns´ky, 2, Ucrania

[2] División de Estudios de Posgrado e Investigación Instituto Tecnológico de Ciudad Madero, Calle Juventino Rosas y Jesús Urueta, Col. Los Mangos, C.P. 89440, Cd. Madero, Tamps., Mexico

[3]Universidad de Mazandarán, 3er km. Ruta de Fuerzas Aéreas, 47416-95447, Babolsar, República Islámica de Irán

RESUMEN

En este trabajo fue analizado y descrito matemáticamente el sistema del desempeño de un revestimiento de polímero conductor (PC), capaz de entrar en la reacción de Diels-Alder (síntesis diénica) con su próxima oxidación en fines de retención, inmovilización y electrodetección de dienófilos y dienos. El correspondiente modelo fue analizado mediante la teoría de estabilidad lineal y análisis de bifurcaciones. Los resultados de investigación fueron comparados con los vigentes para otros sistemas

Palabras-clave: síntesis diénica, reacción de Diels-Alder, polímeros conductores, sensores electroquímicos, estado estacionario estable

1. INTRODUCCIÓN

La síntesis diénica, es decir, la reacción de Diels – Alder [1] es una reacción de adición a compuestos con enlaces múltiplos conjugados (dienos o polienos) de compuestos con enlaces múltiplos y grupos aceptores de electronos (dienófilos). Su naturaleza es complexa y aún no ha sido completamente revelada.

Entre los compuestos, capaces de entrar en esta reacción como dienos se puede notar polienos y ciclopolienos, incapaces de manifestar aromaticidad, (como 1,3,5,7-ciclooctatetraeno [2]), arinos, como dehidrobenceno [3] y algunos compuestos heterocíclicos, como furano [4] y dioxitiofeno [5] y como dienófilos, muchos compuestos de importancia sintética, medicinal y biológica [6] (fármacos y auxiliares), venenos u otros compuestos de valor, la detección de cuya concentración es un problema actual [7 – 10].

Por otro lado, los polímeros conductores son una de las clases de compuestos más estudiadas durante las últimas cinco décadas, por cuenta de su capacidad de combinar las propiedades de plásticos (como ligereza, flexibilidad, versatilidad en formación y resistencia a la corrosión), conductividad metálica y facilidad de modificación, lo que

les da un espectro vasto y rico de aplicaciones (comenzando en revestimientos protectores de corrosión y filtros de retención y terminando en sensores y biosensores químicos y electroquímicos [11 – 14]).

Los métodos electroquímicos de análisis, comparados a los alternativos, tienen ventajas de rapidez, bajo precio y alta sensibilidad y precisión y los polímeros conductores se pueden usar en ellos como sustancias activas y mediadoras [15 – 20], y hasta emplean reacciones específicas, como la de Michael [21 – 22]. Las dos principales desventajas de estos métodos son la desigualdad del desempeño de un sensor al otro (e indecisión acerca del mecanismo más probable de su función) e instabilidades electroquímicas, capaces de ocurrir en los sistemas de oxidación de moléculas orgánicas pequeñas e hidrógeno ([23 – 33], incluyendo también los sistemas de electropolimerización de compuestos heterocíclicos de anillos aislados (pirrol y tiofeno) y condensados (indol)).

Es claro que un mecanismo bien argumentado se puede derivar por medio de observaciones fenomenológicas. Entretanto, esta derivación, aunque pueda tener base lógica, esta carece de un fundamento teórico rígido, que solo se puede dar por medio del desarrollo y análisis de un modelo matemático, capaz de describir de forma adecuada el comportamiento del sistema. Por otro lado, esta herramienta ayuda a analizar no solo un sistema concreto, sino también los otros que demuestran un cierto grado de similitud con el sistema mencionado (incluyendo los aún no investigados experimentalmente). También la herramienta de modelaje da posibilidad de comparar el comportamiento del sistema mencionado con el de los otros, basados en polímeros conductores, ferroceno y nanopartículas metálicas [34 – 40].

Nosotros ya hemos intentado a describir matemáticamente el desempeño de diferentes sistemas electroanalíticos, basados en polímeros conductores [41 – 51], ferroceno [53 – 54] y nanopartículas metálicas [55 – 56] y en este trabajo sigue siendo continuada la investigación, descripta en los mencionados trabajos, empleando la reacción de Diels-Alder como reacción específica del analito.

2. EL SISTEMA Y SU MODELO (SECCIÓN I)

Se analiza el modelo de un sistema, en el que el analito se “añade” al polímero conductor el analito dienófilo, formando un aducto que posteriormente se oxida, según el esquema:

$$\text{Polímero} + \text{Analito} \rightarrow \text{Aducto} \qquad (1)$$

Aducto – ne^- → Polímero final (2)

Pudiendo también ocurrir la sobreoxidación del polímero aducto:

Aducto – me^- → Polímero parcialmente sobreoxidado (3)

Como en el trabajo [41], para describir el comportamiento de este sistema, introducimos las dos variables:

c – la concentración del analito dienófilo en la capa presuperficial;

θ – el grado de recubrimiento de la superficie por el aducto de síntesis diénica.

Para facilidad de modelaje, se supone que el reactor se esté agitando intensamente, lo que deja menospreciar el flujo de convección. Otrosí, se supone que el electrolito de soporte esté en exceso, lo que deja menospreciar el flujo de migración y dopaje adicional del polímero. También se supone que el perfil concentracional en la capa pre-superficial (la capa de difusión) sea lineal y el expesor de la capa, constante e igual a δ. También, en el caso simples, se supone que el polímero final sobreoxidado no sea capaz de entrar en la reacción con el analito (lo que no se satisface siempre, especialmente si el analito sea un ácido de bastante grado de ionización).

El analito en la capa pre-superficial. El analito entra en la capa presuperficial, mediante su difusión y sale, entrando en la reacción de Diels-Alder. En este orden de ideas, la ecuación de su balance será descripta como:

$$\frac{dc}{dt} = \frac{2}{\delta}\left(\frac{\Delta}{\delta}(c_0 - c) - r_1\right) \quad (4),$$

siendo Δ su coeficiente de difusión, c_0 su concentración en la zona interior de la solución, r_1 la reacción de Diels-Alder, cuya velocidad se puede calcular como

$$r_1 = k_1 c^x (1 - \theta) \quad (5)$$

En esta y las próximas ecuaciones, los parámetros k describen las constantes de las velocidades de respectivos procesos. Como la reacción de Diels-Alder tiene el orden uno, el valor del parámetro x en esta ecuación va a depender de la presencia de grupos activos en la macromolécula y del grado de su actividad.

El aducto aparece en la superficie mediante la reacción de síntesis diénica y se oxida electroquímicamente por la oxidación normal y(o) sobreoxidación. Así puesto, su ecuación de balance, será descripta como:

$$\frac{d\theta}{dt} = \frac{1}{\Gamma}(r_1 - r_2 - r_3) \quad (6),$$

en lo que Γ es la concentración máxima del aducto, r_2 y r_3 son velocidades de la oxidación común y de la sobreoxidación respectivamente, que se pueden calcular como:

$$r_2 = k_2 \theta^x \exp\left(\frac{nF\varphi_0}{RT}\right),$$

$$r_3 = k_3 \theta \quad \exp\left(\frac{mF\varphi_0}{RT}\right)$$

(7-8),

Siendo n y m el número de electrones transferidos en los

procesos de la oxidación común y de la sobreoxidación del aducto, El parámetro x figura en la ecuación, porque solo se oxidan las partes de la macromolécula, en las que el aducto se forma. Se prueba fácilmente que el orden de la reacción de sobreoxidación por el polímero es igual a uno.

En termos generales, este modelo es semejante al descripto en el trabajo [41]. Entretanto, la especificidad del caso de la reacción Diels-Alder hace sus correcciones al modelo generalista, añadiendo la reacción de sobreoxidación, lo que hace el sistema muy semejante a los de la dicha "paradoja de politiofeno" [57 – 58], es decir, la sobreoxidación parcial del polímero conductor recién obtenido.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN (SECCIÓN I)

Con fines de investigar el comportamiento del sistema con el desempeño electroanalítico del polímero conductor, capaz de entrar en la reacción de Diels-Alder, nosotros estamos analizando el sistema de ecuaciones diferenciales (4) y (6), tomando en cuenta las relaciones algébricas (5), (7) y (8), por intermedio de la teoría de estabilidad lineal. La matriz funcional de Jacobi, cuyos elementos se calculan para un estado estacionario, se ve como:

$$\begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{pmatrix} \quad (9),$$

en lo que:

$$a_{11} = \frac{2}{\delta}\left(-xk_1c^{x-1}(1-\theta) - \frac{\Delta}{\delta}\right);\ a_{12} = \frac{2}{\delta}(k_1c^x);$$

$$a_{21} = \frac{1}{\Gamma}\left(xk_1c^{x-1}(1-\theta)\right);$$

$$a_{22} = \frac{1}{\Gamma}\left(-k_1c^x - xk_2\theta^{x-1}\exp\left(\frac{nF\varphi_0}{RT}\right) - A_1k_2\theta^x\exp\left(\frac{nF\varphi_0}{RT}\right) - k_3\exp\left(\frac{mF\varphi_0}{RT}\right) - A_2k_3\theta\ \exp\left(\frac{mF\varphi_0}{RT}\right)\right) \quad (10-13)$$

Para facilitar el análisis de la matriz, introducimos nuevos variables, de modo que el determinante de la matriz se describa como:

$$Det\ J = \frac{2}{\delta\Gamma}\begin{vmatrix} -\kappa-\Sigma & \Pi \\ \Sigma & -\Pi-\Omega_1-\Omega_2 \end{vmatrix} \quad (14)$$

La condición de estabilidad de estado estacionario para sistemas bidimensionales es Tr J <0, Det J>0, siendo que Tr J $=-\kappa-\Sigma-\Pi-\Omega_1--\Omega_2$ Ella es correspondiente al trecho lineal de la curva parámetro electroquímico – concentración, es decir, a la zona topológica de respuesta más clara de punto de vista electroanalítico.

Se puede ver que la condición de la respuesta estable se satisface muy fácilmente (como en la mayor parte de sistemas sin autocatálisis), y la condición principal será Det J>0. Los únicos elementos del trazo de la matriz, capaces de tener valores negativos, son Ω_1 y Ω_2, solo capaces de ello

en el caso de influencias fuertes de los procesos de electrooxidación a la doble capa eléctrica (DCE), semejantemente a los sistemas análogos [41 – 51]. Matemáticamente esta condición se expresa como:

$$\kappa\Pi + \kappa\Omega_1 + \kappa\Omega_2 + \Sigma\Omega_1 + \Sigma\Omega_2 > 0 \qquad (15)$$

Estado estacionario, cuando satisfecha esta condición, permanece estable. Ya el sistema escoge uno de los estados estacionarios estables, dependiendo del valor de los parámetros, siendo la mayor dependencia del parámetro de difusión κ (presente en tres elementos de la inecuación (15), que es un proceso más lento que los restantes. Por eso se puede afirmar que el proceso será regulado por la difusión.

Cuando las influencias de los procesos electroquímicos a la DCE son iguales a las de otros factores en el aspecto de estabilidad de estado estacionario, se observará la inestabilidad monotónica, cuya condición puede ser descripta por el requisito de Tr J<0, Det J=0. La última es considerada la principal de las dos y se describirá como:

$$\kappa\Pi + \kappa\Omega_1 + \kappa\Omega_2 + \Sigma\Omega_1 + \Sigma\Omega_2 = 0 \qquad (16)$$

En este caso (la bifurcación de silla y nudo) para el sistema coexisten varios estados estacionarios, de los cuales el sistema escoge uno, el que se destruye, alteradas las condiciones.

La estabilidad oscilatoria para este sistema, bien como para los análogos del desempeño electroanalítico de polímeros conductores [41 – 50] y sobreoxidación [59 – 62], es posible en las condiciones de la bifurcación de Hopf (cuyas condiciones son Tr J=0, Det J>0). Como la condición Det J>0, según lo descripto anteriormente, se satisface fácilmente, la principal es la de la nulidad del trazo de la matriz. Esta condición solo se puede realizar habiendo en la diagonal principal de la matriz elementos positivos, describiendo la "conexión positiva de retorno". Pueden serlo los elementos $-\Omega_1$ y $-\Omega_2$, en el caso de la negatividad de los parámetros A_1 y A_2, describiendo las influencias fuertes de procesos electroquímicos a la doble capa. Esta es una causa general para sistemas con el desempeño electroanalítico de polímeros conductores [41 – 50], ferroceno [51 – 54], nanopartículas metálicas [55 – 56] y para sistemas de la electropolimerización (incluyendo los de la "paradoja de politiofeno") [59 – 63].

Caso de la ausencia del proceso de sobreoxidación: en este caso, la velocidad de la sobreoxidación (8) pasa a la nulidad y el sistema de ecuaciones diferenciales (4) y (6) pasa a aproximarse al de la primera sección del artículo [41], y todas sus conclusiones son validas para este caso.

Caso del dienófilo ácido fuerte y polipirrol sobreoxidado: Cuando el dienófilo, cuya concentración se analiza es un ácido fuerte, el polipirrol sobreoxidado es capaz de inmovilizarlo, por cuenta de sus

átomos de nitrógeno piridínico, formando sales. En este caso, el sistema se complica, pasando a describirse por un sistema de ecuaciones tridimensional, el que se describirá en la sección (II) de este trabajo.

4. CONCLUSIONES (SECCIÓN I)

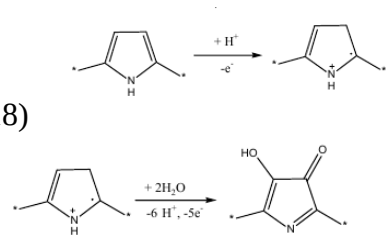
El análisis de estabilidad de estacionario estable en el sistema del desempeño electroanalítico del polímero conductor, capaz de entrar en la reacción de Diels-Alder, permite concluir que:

1. La condición de estabilidad de estado estacionario se satisface para la vasta región topológica, correspondiente al trecho lineal de la curva "parámetro electroquímico – concentración del analito", solo pudiendo ser molestada en el caso de influencias fuertes de los procesos electroquímicos a la DCE. El proceso es controlado por la difusión, lo que permite usar esta reacción como electroanalítica
2. Las condiciones de inestabilidad monotónica se satisfacen en el caso de la igualdad de influencias negativas (en la DCE) y positivas a la estabilidad de estado estacionario.
3. La estructura disipativa temporal es posible en este caso, siendo mantenida por la difusión del analito y la formación del polímero en su forma final.

5. SECCIÓN II. CASO DEL ÁCIDO FUERTE Y POLIPIRROL SOBREOXIDADO

La sobreoxidación de polipirrol se da a un potencial relativamente bajo (+1,6 V contra el electrodo de cloruro de mercurio (I), inferior al potencial de polimerización de tiofeno) para procesos de esta naturaleza, llevando al cambio irreversible del sistema conjugado de enlaces, según el esquema[63]:

(17–18)



Como se ve, el heteroátomo de nitrógeno en la macromolécula altera su estructura de pirrólica, en la que el par de electronos participa en la conjugación del sistema aromático, a la piridínica, en la que este par está en la posición exocíclica, es decir, direccionada a la parte fuera del ciclo, no participando en el sistema de enlaces múltiplos. Esta posición da mayor tendencia de la reacción del polipirrol sobreoxidado como base, formando sales.

Como en los dienófilos ácidos el grupo ácido (-COOH o especialmente $-SO_3H$) es conjugado con un enlace múltiplo,

es un ácido más fuerte que un ácido con fragmento saturado. Por eso tales ácidos tendrán más posibilidad de formar sales con una base frágil y de fuerza media. Hasta el ácido cuadrático es un ácido muy fuerte (por cuenta de la aromaticidad de su ion) y podrá formar su sal con el polipirrol sobreoxidado.

Así, será alterado el modelo matemático, siendo, en este caso, tridimensional. Comparando al sistema de la sección I, se introduce una variable a más:

Θ – el grado de recubrimiento de la superficie por el polímero sobreoxidado.

Y el sistema será descripto como:

$$\begin{cases} \frac{dc}{dt} = \frac{2}{\delta}\left(\frac{\Delta}{\delta}(c_0 - c) - r_1 - r_4\right) \\ \frac{d\theta}{dt} = \frac{1}{\Gamma}(r_1 - r_2 - r_3) \\ \frac{d\Theta}{dt} = \frac{1}{\Gamma}(r_3 - r_4) \end{cases} \quad (19),$$

en lo que r_4 es la velocidad del proceso de la formación de sal.

La expresión, por cuyo medio se puede calcular la velocidad de la síntesis diénica, se alterará, según:

$$r_1 = k_1 c^x (1 - \theta - \Theta) \quad (20)$$

Y la velocidad de la formación de la sal del polipirrol sobreoxidado se computa como:

$$r_4 = k_4 c \Theta \exp(B\varphi_0) \quad (21)$$

siendo B el parámetro de la influencia de la formación de sal a la doble capa.

Se ve que en el caso del analito ácido el polímero sobreoxidado no es un punto final en la ruta de reacciones químicas, por poder formar sal con el analito. Esta reacción también podría servir de señal analítica en la detección de la concentración del ácido. Obviamente, este sistema es más complicado que el anterior, teniendo comportamiento más dinámico y siendo las inestabilidades electroquímicas más probables que en el caso anterior.

6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN (SECCIÓN II)

Como en la sección I, aplicamos la teoría de estabilidad lineal al sistema (19). Su matriz funcional de Jacobi, cuyos elementos se computan para el estado estacionario, se ve como:

$$\begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{pmatrix} \quad (22)$$

En lo que:

$$a_{11} = \frac{2}{\delta}\left(-xk_1c^{x-1}(1 - \theta - \Theta) - \frac{\Delta}{\delta} - k_4\Theta\exp(B\varphi_0)\right)$$

$$a_{12} = \frac{2}{\delta}(k_1c^x - Ak_4\Theta\exp(B\varphi_0))$$

$$a_{13} = \frac{2}{\delta}(k_1c^x - Bk_4\exp(B\varphi_0) - Bk_4\Theta\exp(B\varphi_0))$$

$$a_{21} = \frac{1}{\Gamma}\left(xk_1c^{x-1}(1 - \theta - \Theta)\right)$$

$$a_{22} = \frac{1}{\Gamma}\Big(-k_1 c^x - x k_2 \theta^{x-1} \exp\left(\frac{nF\varphi_0}{RT}\right) - A_1 k_2 \theta^x \exp\left(\frac{nF\varphi_0}{RT}\right) - k_3 \exp\left(\frac{mF\varphi_0}{RT}\right) - A_2 k_3 \theta \quad \exp\left(\frac{mF\varphi_0}{RT}\right)\Big)$$

$$a_{23} = \frac{1}{\Gamma}\Big(-k_1 c^x - B k_2 \theta^x \exp\left(\frac{nF\varphi_0}{RT}\right) - B k_3 \theta \quad \exp\left(\frac{mF\varphi_0}{RT}\right)\Big)$$

$$a_{31} = \frac{1}{\Gamma}\left(k_4 \Theta \exp(B\varphi_0)\right)$$

$$a_{32} = \frac{1}{\Gamma}\Big(k_3 \exp\left(\frac{mF\varphi_0}{RT}\right) + A_2 k_3 \theta \quad \exp\left(\frac{mF\varphi_0}{RT}\right) - A k_4 \Theta \exp(B\varphi_0)\Big)$$

$$a_{33} = \frac{1}{\Gamma}\Big(B k_3 \theta \quad \exp\left(\frac{mF\varphi_0}{RT}\right) - B k_4 \exp(B\varphi_0) - B k_4 \Theta \exp(B\varphi_0)\Big)$$

Como en la sección I, introducimos nuevas variables, con fines de simplificar el análisis de la matriz. Así su determinante se verá como:

$$\frac{2}{\delta\Gamma^2}\begin{vmatrix} -\kappa - X_1 - X_2 & \Pi - \Omega_3 & \Pi - \Lambda_3 \\ X_1 & -\Pi - \Omega_1 - \Omega_2 & -\Pi - \Lambda_1 - \Lambda \\ -X_2 & \Omega_2 - \Omega_3 & \Omega_2 - \Lambda_3 \end{vmatrix} \quad (32)$$

Por razones de comodidad del análisis, vamos exponer los resultados del análisis de este sistema de la *inestabilidad oscilatoria*, que en este caso es posible, pudiendo ser causada por los tres factores, contrariamente a los dos de la sección I. En la diagonal principal del Jacobiano hay cuatro elementos, capaces de ser positivos:

$-\Omega_1 > 0$, en el caso de influencias fuertes de la oxidación común del aducto a la DCE

$-\Omega_2 > 0$, en el caso de influencias fuertes de la sobreoxidación del aducto a la DCE (siendo el aducto un reductor fuerte)

$\Omega_2 > 0$, en el caso de influencias fuertes de la sobreoxidación del aducto a la parte de la DCE, correspondiente a la parte, ocupada por el polímero conductor sobreoxidado, siendo el aducto un reductor frágil

$-\Lambda_3 > 0$, en el caso de influencias fuertes de la formación de la sal.

Como se ve, en este caso el comportamiento oscilatorio es más probable que en el caso más simple, descripto en la sección I del presente artículo, por cuenta de la presencia de más factores, responsables por los cambios en la DCE.

Estabilidad de estado estacionario. Usando el criterio de Routh y Hurwitz y la condición Det J<0, que se infiere, podremos obtener el requisito de estabilidad de estado estacionario en la forma de:

$$-\kappa - X_1 - X_2 < -\left(\frac{X_1(-\Pi\Omega_3-\Omega_2\Lambda_3+\Omega_3\Lambda_3+\Pi\Lambda_3+\Omega_3\Omega_2-\Omega_3\Lambda_3)}{\Pi\Lambda_3-\Omega_1\Omega_2-\Omega_1\Lambda_3-\Omega_2^2+\Omega_2\Lambda_3+\Omega_1\Lambda_2+\Omega_2\Lambda_2-\Pi\Omega_3-\Omega_1\Omega_3-\Omega_2\Omega_3}+\frac{X_2(\Pi\Omega_3-\Pi\Lambda_1-\Omega_1\Lambda_1-\Pi\Lambda_2+\Omega_3\Lambda_2+\Omega_1\Pi+\Omega_2\Pi-\Pi\Lambda_3-\Omega_1\Lambda_3-\Omega_2\Lambda_3)}{\Pi\Lambda_3-\Omega_1\Omega_2-\Omega_1\Lambda_3-\Omega_2^2+\Omega_2\Lambda_3+\Omega_1\Lambda_2+\Omega_2\Lambda_2-\Pi\Omega_3-\Omega_1\Omega_3-\Omega_2\Omega_3}\right) \quad (33)$$

O, cambiando los signos,

$$\kappa + X_1 + X_2 > \frac{X_1(-\Pi\Omega_3-\Omega_2\Lambda_3+\Omega_3\Lambda_3+\Pi\Lambda_3+\Omega_3\Omega_2-\Omega_3\Lambda_3)}{\Pi\Lambda_3-\Omega_1\Omega_2-\Omega_1\Lambda_3-\Omega_2^2+\Omega_2\Lambda_3+\Omega_1\Lambda_2+\Omega_2\Lambda_2-\Pi\Omega_3-\Omega_1\Omega_3-\Omega_2\Omega_3}-\frac{X_2(\Pi\Omega_3-\Pi\Lambda_1-\Omega_1\Lambda_1-\Pi\Lambda_2+\Omega_3\Lambda_2+\Omega_1\Pi+\Omega_2\Pi-\Pi\Lambda_3-\Omega_1\Lambda_3-\Omega_2\Lambda_3)}{\Pi\Lambda_3-\Omega_1\Omega_2-\Omega_1\Lambda_3-\Omega_2^2+\Omega_2\Lambda_3+\Omega_1\Lambda_2+\Omega_2\Lambda_2-\Pi\Omega_3-\Omega_1\Omega_3-\Omega_2\Omega_3} \quad (34)$$

Analizando la inecuación (34) se puede ver que, como en el caso anterior los valores altos (y positivos) de X_1 y X_2 pueden garantizar la estabilidad de estado estacionario. En el caso de $X_1>X_2$ el mayor impacto en el estado estacionario será dado por la reacción de síntesis diénica, en caso contrario, el mayor impacto será dado por la formación de la sal. En ambos los casos, el estado estacionario será controlado por difusión, pero, comparado al caso de la sección I, la región topológica de estabilidad tendrá menor "área", porque en este caso hay más procesos influyendo la DCE.

Inestabilidad monotónica, como en el caso anterior, se da en el caso de la igualdad de influencias de los procesos electroquímicos en la DCE a las los demás. Es decir, en el caso de la satisfacción de la condición expuesta luego abajo:

$$\kappa + X_1 + X_2 = \frac{X_1(-\Pi\Omega_3-\Omega_2\Lambda_3+\Omega_3\Lambda_3+\Pi\Lambda_3+\Omega_3\Omega_2-\Omega_3\Lambda_3)}{\Pi\Lambda_3-\Omega_1\Omega_2-\Omega_1\Lambda_3-\Omega_2^2+\Omega_2\Lambda_3+\Omega_1\Lambda_2+\Omega_2\Lambda_2-\Pi\Omega_3-\Omega_1\Omega_3-\Omega_2\Omega_3}-\frac{X_2(\Pi\Omega_3-\Pi\Lambda_1-\Omega_1\Lambda_1-\Pi\Lambda_2+\Omega_3\Lambda_2+\Omega_1\Pi+\Omega_2\Pi-\Pi\Lambda_3-\Omega_1\Lambda_3-\Omega_2\Lambda_3)}{\Pi\Lambda_3-\Omega_1\Omega_2-\Omega_1\Lambda_3-\Omega_2^2+\Omega_2\Lambda_3+\Omega_1\Lambda_2+\Omega_2\Lambda_2-\Pi\Omega_3-\Omega_1\Omega_3-\Omega_2\Omega_3} \quad (35)$$

Caso de la solubilización: cuando la sal se disuelve al formarse, a factores responsables por las inestabilidades se añaden los superficiales (de desorción), lo que requerirá un análisis de un sistema tridimensional aún más complicado que el descripto en (19).

7. CONCLUSIONES (SECCIÓN II)

Partiendo del análisis del sistema de la detección de un dienófilo ácido, formando sal con el polipirrol sobreoxidado, fue posible concluir que:

1. Para el sistema de la formación de la sal de dienófilo y polipirrol sobreoxidado, la zona topológica de estado estacionario estable es vasta, pero menos vasta que en el caso anterior, porque ahora la DCE es influida por más procesos
2. La reacción es controlada por la difusión del analito, pero en este caso el estadio estacionario estable puede ser formado mayoritariamente por la formación de la sal (y no por la síntesis diénica)
3. La probabilidad de estabilidades oscilatoria y monotónica es mayor, por haber más factores, capaces de servir de su causa.
4. Caso la sal se disuelva en el proceso de la formación se añaden a la lista de factores responsables por la aparición de inestabilidades electroquímicas.

REFERENCIAS

1. O. Diels, K. Alder, Justus Liebich Ann. Chem., 460(1928), 98
2. 1. Yu. O. Lastukhin, S.A. Voronov. Química Orgánica. Lviv, Svit, 2003, publicado en ucraniano
3. K.L. Shepherd, Tetrahedron Lett., 39(1975), 3371
4. R.C. Elderfield. Heterocyclic compounds. Wiley and Sons. NY, 1961, 8 Vols.
5. Ch. H. Chen, G.S. Yelloll, G.H. Tsai *et. al.*, J. Org. Chem., 78(2013), 9738
6. D. L. Boger, S. N. Weinreb, Hetero Diels-Alder Methodology in Organic Synthesis, Series Organic Chemistry, New York, 1987
7. G. Gagliano, M. Gargano, P. Pagano *et. al.*, Eur. Food. Res. Techn., 226(2008), 991
8. W. Sijia, W. Enting, Y.Yuan, Food Chem. Toxicol., 64(2014), 34
9. W. Sijia, W. Enting, Y.Yuan, Food Chem. Toxicol., 11(2013), 64
10. Sadki S. Scottland Ph., Brodie N., Saboraud G, *Chem. Soc. Rev*, 29(2000), 283
11. T.F.Otero, M. Márquez, I.J. Suárez., J. Phys. Chem. B, 108(2004), 15429
12. Aksimentyeva O.I., Physico-chemical regulaments of obtaining and properties of conducting polymers in thin films. Sc. D. Thesis Rec.02.00.04 – Physical Chemistry, 2000, published in Ukrainian.
13. E.Mackenzie Peters. Preparation and properties of electrically conducting polymers formed by electropolymerization of heterocyclic compounds. Thes. Deg. M.Sc. Chem, SFU, Canada (1987)
14. Lemos Castagno K.R., “Eletropolimerização de pirrol sobre liga de alumínio 1100”, Tés. D. Sc. *UFRGS*., Porto Alegre, 2007
15. T. McQuade, A. Pullen, T.M. Swager, Chem. Rev., 100(2000), 2537
16. R. Singh., Int. J. Electrochem, 502707(**2012)**
17. D. Zane, G. B. Appetecchi, C. Bianchini *et.al.*, *Electroan.*, 23(**2011)**, 23, 1134
18. A. Ramanavicius, A. Ramanaviciene, A. Malinauskas, *Electrochim. Acta*,51(**2006)**, 6025
19. Takeda, S.; Yagi, H.; Mizuguchi, S. *Et. Al. J. Flow Inj. Anal*., 25(2008), 77
20. O. Korostynska, K. Arshak, E. Gill, A. Arshak., *Sensors*, 7(2008), 3027
21. R. Ojani, V. Rahimi, J. Raoof, J. Chin. Chem. Soc., 62(2015), 90

22. M. Amiri-Aref, J.B. Raoof, R. Ojani, Sens. Act. B. Chem., 192(2014), 634
23. . L. Hudson, M.R. Bassett, Rev. Chem. Eng, 1991, 7, 108.
24. M. Pagitsas, S. Dimitra, Electrochimica Acta, 1991, 36, 1301.
25. .A.J. Pearlstein, J.A. Johnson, J. Electrochem. Soc, 1989, 136, 1290.
26. .I.Das, N.R.Agrawal, S.A.Ansari, S.K.Gupta,Ind. J. Chem, 47°, **2008**, 1798.
27. S.U. Rahman, M.S. Ba-Shammakh, Synth. Met. 2004, 140, 207.
28. A.S.Liu, M.A.S. Oliveira. J. Braz. Chem Soc., 18**, 2007**, 143.
29. SazouD., *Synth. Met.* 130, **2002**, 45.
30. I.Das, N. Goel, N.R. Agrawal, S. K. Gupta, , *J. Phys. Chem, 114*, **2010**, 12888.
31. M. Bazzaoui, E.A. Bazzaoui, L. Martins, J.I. Martins, *Synth. Met. 130*, **2002**, 73.
32. I.Das, N. Goel, S. K. Gupta, N.R. Agrawal, *J. Electroanal. Chem*,**2012.** 670.
33. M.S. Ba-Shammakh. "Electropolymerization of pyrrole on mild steel for corrosion protection", Thes. Ph. D. King Fahd University of Petroleum and Minerals, Dharan, Saudi Arabia, 2002.
34. K. Nishimura, K. Machida, M. Enyo, J. Electrochem. Anal., 251, 117 (1998).
35. E. Morallón, F.J. Cases, J.L. Vásquez, A. Electrochim. Acta, 37, 1883 (1992).
36. J.J. Pietron, M.B., Pomfret C.C. Chervin et al. J. Mat. Chem., 22, 5197 (2012).
37. S.E. Baghbamidi, H. Beitollahi, S. Tajik, Anal. Bioanal. Electrochem., 2014, 6, 634
38. R. Hosseinzadeh, R. Ojani, L. Shabani, Curr. Chem. Lett, 3, 37 – 42 (2014)
39. J.B. Raoof, R. Ojani, H. Karimi – Maleh *et. al.* Anal. Meth., 3, 2637 – 2643 (2011)
40. A. Togni, T. Hayashi. Ferrocenes: Homogeneous catalysis, organic synthesis, materials science, VCH, Weinheim – 1995
41. V. Tkach, V. Nechyporuk, P. Yagodynets´, Rev. Colomb. Cienc. Quím. Farm., 41(2012), 203
42. V.Tkach, V. Nechyporuk, P.Yagodynets, Rev. Colomb. Cien. Quím. Farm., 42(2013), 30
43. V.Tkach, V.Nechyporuk, P.Yagodynets´, Anal. Bioanal. Electrochem., 6(2014), 273
44. V. Tkach, V. Nechyporuk, P. Yagodynets´, Rev. Colomb. Cienc. Quím. Farm., 42(2013), 215
45. V. Tkach, V. Nechyporuk, P.Yagodynets´, I. Rusnak, Orbital Elec. J. Chem, 4(2012), 136

46. V. Tkach V, V. Nechyporuk, P. Yagodynets´, Yu. Meslyuk, Rev. Soc. Quím. Perú.,77(2011), 259
47. V. Tkach, H. Nascimento, V. Nechyporuk, P. Yagodynets´, Rev. Col. Cienc. Quím. Farm., 43(2014), 196
48. V. Tkach, V. Nechyporuk, P. Yagodynets´, III Encontro em Técnicas de Caracterização em Análise Química, 6 de junho de 2014, Braga, Portugal, P. 73
49. V. Tkach, B. Kumara Swamy, R. Ojani, M. Blanes, P.Yagodynets´, Orbital. Elec. J. Chem., 7(2015), 282
50. V. Tkach, V. Nechyporuk, R.Ojani, P.Yagodynets´, M. Tazyrov. Anales del XXX Congreso Argentino de Química, 22 al 24 de Octubre de 2014, Buenos Aires., http://aqa.org.ar/pdf101/cd/Qca.Analitica/1-001.pdf, accessed at the 28th of February, 2015
51. V.Tkach, V.Nechyporuk e P. Yagodynets',Livro de Resumos do XVIII Encontro Luso-Galego de Química, 28 – 30 de Novembro 2012, Vila Real, Portugal, 29
52. V.V.Tkach, V.V. Nechyporuk, P.I. Yagodynets and Al. M. da Rocha, 2nd International Conference "Advances in Heterocyclic Chemistry, 25-27th of September 2011, Tbilisi, Georgia, 126 – 127
53. V.Tkach, R. Ojani, V. Nechyporuk, P.Yagodynets, Rev. Colomb. Cien. Quím. Farm., 43(2014), 35
54. V.Tkach, R. Ojani, V. Nechyporuk, P. Yagodynets´, III Encontro em Técnicas de Caracterização em Análise Química, 6 de junho de 2014, Braga, Portugal, P. 72
55. V. Tkach, R. Ojani, V. Nechyporuk, P. Yagodynets´, Orbital. Elec. J. Chem., 6(2014), 142
56. Tkach V.V., Nechyporuk V.V., Yagodynets´ P.I., Proceedings of the 1st Symposium in Medicinal Chemistry of the University of Minho, 17 of May 2013, Braga, Portugal, P. 97
57. Krische B., Zagorska M., Synth. Met. 28(1989), 263
58. K.Aoki, I. Mukoyama, J.Chen, Russ. J. of Electrochem, 40(2004), 33
59. V.Tkach, V. Nechyporuk, P. Yagodynets, Med. J. Chem., 2015, 3, 1122.
60. V.Tkach, V. Nechyporuk, P. Yagodynets, Afinidad, 2013, 70, 73
61. V.V. Tkach, V.V. Nechyporuk, P.I. Yagodynets', S.C. de Oliveira,Al. M. da Rocha, J. Sib. Fed. Univ. Chemistry., 7(2014), 403, published in Russian
62. V.V. Tkach, V.V. Nechyporuk, P.I. Yagodynets', Ciên. Tecn. Mat.., 24(2012), 54
63. R. Ansari., E-J. Chem., 3(2006), 186

SIMULAÇÃO MOLECULAR DA ESTRUTURA CRISTALINA DA HIDROXIAPATITA

C.L.M. Camargo[1]; C.A.C. Perez[1]; V.M.M. Salim[1]; C.R.A. Abreu[2]; F. W. Tavares[2]

1-Programa de Engenharia Química/COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro
Cidade Universitária, CEP: 21941-972 - Rio de Janeiro – RJ – Brasil
Telefone: (21) 3938-8186 – Fax: (21) 3938-8300 – Email: cmanske@peq.coppe.ufrj.br
2-Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro
Cidade Universitária, CEP: 21949-900 - Rio de Janeiro – RJ – Brasil
Telefone: (21) 2562-7650 – Fax: (21) 2562-7567

RESUMO: Simulações de dinâmica molecular nos *ensembles* microcanônico (*NVE*), canônico (*NVT*) e isotérmico-isobárico (*NPT*) foram realizadas na investigação da estrutura cristalina da hidroxiapatita. Os valores dos parâmetros de célula obtidos nas simulações no *ensemble NPT* (número de átomos, pressão e temperatura constantes) foram comparados com informações experimentais de uma estrutura sintética. Comparações entre as estruturas simuladas e experimentais foram realizadas pela avaliação dos parâmetros de célula e padrões de difração. A semelhança das estruturas simulada e experimental assegura a possibilidade de aplicação no estudo de processos envolvendo esta estrutura cristalina específica. Adicionalmente, a distribuição de densidade eletrônica na caixa de simulação foi obtida a partir dos fatores de estrutura utilizados no cálculo dos padrões de DRX. Esta metodologia permite uma investigação mais aprofundada de fenômenos que possam ocorrer no interior da matriz sólida.

PALAVRAS-CHAVE: hidroxiapatita; dinâmica molecular; DRX; densidade eletrônica.

ABSTRACT: Molecular dynamics simulations in microcanonical (*NVE*), canonical (*NVT*), and isothermal-isobaric (*NPT*) *ensembles* were performed to investigate the hydroxyapatite crystalline structure. Cell parameters obtained from *NPT* simulations (constant number of atoms, pressure and temperature) were compared with synthetic structure experimental information. Comparison between simulated and experimental structures was performed by evaluation of cell parameters and diffraction patterns. Similarity between simulated and experimental structures assures the possibility of simulated structure application on study of processes involving this specific crystalline structure. In addition, electron-density distribution was in the simulation box was obtained from structure factor values used in simulated XRD pattern calculation. This methodology allows a more detailed investigation of phenomena that may occur inside the solid matrix.

KEYWORDS: hydroxyapatite; molecular dynamics; XRD; electron density.

1. INTRODUÇÃO

Materiais cristalinos como a hidroxiapatita (HAp) [$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$] são muito utilizados em diferentes processos químicos, como na catálise e na remoção de poluentes através do processo de adsorção. Ferramentas computacionais, tais como simulações utilizando modelos fenomenológicos, são úteis no estudo dos fenômenos envolvidos nestes processos, especialmente quando os dados experimentais são difíceis de serem obtidos (Camargo *et al.*, 2015). A simulação molecular, por sua vez, é importante na obtenção de detalhes não observáveis na escala de tamanho e tempo experimental. Neste trabalho, a estrutura cristalina da HAp é simulada via dinâmica molecular utilizando um campo de forças encontrado na literatura. Os resultados das simulações são comparados a informações experimentais de uma HAp utilizada como base na preparação dos adsorventes aplicados à remoção de Hg0 de correntes gasosas (Camargo *et al.*, 2014).

2. METODOLOGIA

2.1.Estrutura Cristalina da HAp

As informações sobre a estrutura cristalina da HAp experimental foram determinadas utilizando a técnica de Difração de Raios-X (DRX), em um equipamento Rigaku modelo Miniflex TG, empregando radiação CuKα gerada a 30 kV e 15 mA. As medidas foram feitas no intervalo de ângulo de Bragg de 10°≤ 2θ ≤100°, com passo de 0,02° e tempo de contagem fixo de 1,2 s por passo. A partir dos resultados de DRX, os parâmetros de célula foram determinados através do refinamento de Rietveld, com auxílio do *software FULLPROF SUITE.*

2.2.Campo de Forças

O potencial de interação para a HAp usado neste trabalho teve como base o campo de forças proposto por Hauptmann *et al.* (2003) para a HAp monoclínica; o mesmo campo de forças, no entanto, foi utilizado por Cruz *et al.* (2005) para uma HAp hexagonal. Este campo de forças consiste na soma dos termos de interação intermolecular aditivos em pares ($u_{\mathrm{ij,inter}}$) e intramolecular (U_{intra}).

O primeiro destes termos é descrito pelo modelo de Born-Mayer-Huggins (BMH) acrescido do termo relacionado às forças de Coulomb, conforme a Equação 01, em que ε_0é a constante dielétrica no vácuo, r_{ij} é a distância entre os átomos *i* e *j*, q_i e q_j são as cargas dos sítios *i* e *j* e o valor da constante *w* é 1.1552x10^{-19} J.Å^{-1}. O segundo termo, referente às interações intramoleculares é descrito pela Equação 02, que descreve as ligações com um potencial de interação harmônico e os ângulos com termos do tipo Urey-Bradley (UB). Nesta equação, $k_{r,\Theta,UB}$ são as constantes de força e r_0e Θ_0 são os valores de distância de equilíbrio e ângulo de equilíbrio, respectivamente. Na Tabela 1 estão os valores das cargas atômicas parciais e os parâmetros do modelo BMH (ρ_i, R_i e C_i) para cada um dos átomos constituintes da HAp, conforme Hauptmann *et al.* (2003). Os valores dos parâmetros referentes às forças intramoleculares (ligações e ângulos dos grupos fosfato e hidroxila) estão na Tabela 2. Nesta tabela, O(P) e O(H) se referem aos átomos de oxigênio nos grupos fostato $(PO4)^{3-}$ e hidroxila $(OH)^{-}$, respectivamente.

$$u_{\mathrm{ij,inter}} = w\ \rho_i - \rho_j\ \exp\left[\frac{R_i - R_j + r_{ij}}{\rho_i - \rho_j}\right] - \frac{C_i C_j}{r_{ij}^{\ 6}} + \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{q_i q_j}{r_{ij}} \tag{01}$$

$$U_{\mathrm{intra}} = \sum_{bonds}\frac{k_r}{2}\ r_{ij} - r_0\ ^2 + \sum_{angles}\frac{k_\Theta}{2}\ \Theta_{ijk} - \Theta_0\ ^2 + \sum_{angles}\frac{k_{UB}}{2}\ r_{ik} - r_0\ ^2 \tag{02}$$

Tabela 1. Cargas e parâmetros BMH dos átomos.

Átomo	Carga	*P* (Å)	*R* (Å)	*C* ($10^{-9}J^{1/2}$ Å^3)
Ca	+2,0	0,080	1,30	1,2151
P	+2,6	0,150	1,70	6,8351
O(P)	-1,4	0,135	1,30	2,2784
O(H)	-1,6	0,111	1,30	1,5189
H	+0,6	0,010	0,10	0,0015

Tabela 2. Parâmetros do potencial intramolecular dos grupos fostato $(PO4)^{3-}$ e hidroxila $(OH)^-$.

LIGAÇÕES	r_0 **(Å)**	k_r**(kJ.mol^{-1}. Å^{-2})**
P-O	1,27	2543,2
O-H	0,96	*
ÂNGULO	Θ_0**(º)**	k_Θ**(kJ.mol^{-1}.º$^{-2}$)**
P-O-P	109,75	342,0
UREY-BRADLEY	r_0**(Å)**	k_{UB}**(kJ.mol^{-1}. Å^{-2})**
O-O (UB)	3,54	319,4

* a geometria do grupo hidroxila foi considerada rígida (comprimento de ligação constante)

2.3.Dinâmica Molecular

O cristal de HAp apresenta uma estrutura hexagonal complexa de 44 átomos, grupo espacial $P6_3/m$. Dez íons cálcio estão situados em dois diferentes sítios: quatro Ca(I) (coordenados a nove átomos de oxigênio de seis grupos PO_4^{3-} diferentes) e seis Ca(II) (coordenados a seis átomos de oxigênio de cinco grupos PO_4^{3-} diferentes). Os átomos de oxigênio dos tetraedros de fosfato (PO_4^{3-}) estão em três sítios cristalograficamente não equivalentes, com seis sítios do tipo O(I), seis sítios do tipo O(II) e doze sítios do tipo O(III). Os grupos $(OH)^-$ estão posicionados em uma coluna paralela ao eixo c; estes grupos apresentam simetria *m* (*mirror*) com ocupação de 50% dos sítios, a saber, sítios mutuamente exclusivos (Mostafa e Brown, 2007).

A célula unitária da HAp hexagonal está representada na Figura 1, para a qual foram removidos os grupos (OH^-) em excesso. As posições dos átomos dentro da célula unitária da HAp foram geradas a partir da estrutura experimental de Wilson *et al.* (1999), aplicando as operações de simetria do grupo espacial $P6_3/m$, com auxílio do software VESTA-*Visualization for Eletronic and Structural Analysis (*Momm e Izumi, 2011).

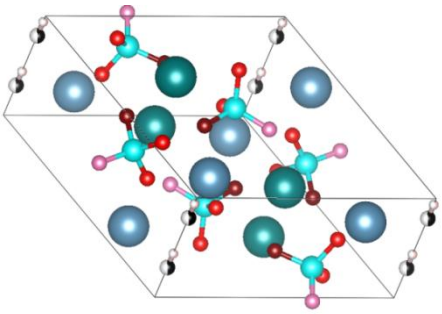


Figura 1.Célula unitária da hidroxiapatita hexagonal. Ca(I): verde, Ca(II): azul, P: azul celeste, O(I): rosa, O(II): marrom, O(III): vermelho, Oh: preto e branco, H: branco.

As simulações de dinâmica molecular da HAp foram realizadas no LAMMPS *Molecular Dynamics Simulator* (Plimpton, 1995). O *software* livre PLAYMOL foi utilizado na obtenção do arquivo de entrada para o LAMMPS (*lmp file*), o qual contém as informações sobre o sistema, necessárias à simulação (identificação dos átomos e moléculas e definição dos seus respectivos parâmetros). As posições iniciais dos átomos foram obtidas replicando a célula unitária de Wilson *et al.* (1999) nas três dimensões gerando uma caixa de simulação de dimensão 4 x 4 x 6 (4224 átomos).

As simulações foram realizadas nos *ensembles* termodinâmicos microcanônico (*NVE*), canônico (*NVT*) e isotérmico-isobárico (*NPT*). Os resultados foram obtidos em corridas de produção de 160ps, após 60ps de equilibração. Para o *ensemble NPT*, uma corrida adicional de 2ns foi realizada para verificar a convergência dos resultados obtidos.

As equações do movimento, por sua vez, foram integradas numericamente usando o algoritmo de Verlet, com passo de 1fs e raio de corte de 12 Å. Um raio de corte de 8 Å foi utilizado para a corrida de 2 ns no *ensemble NPT*, para minimizar o tempo de simulação.

Cadeias de três termostatos/barostatos de Nosée-Hoover foram utilizadas para controlar a temperatura e/ou pressão nos ensembles *NVT* e *NPT*, para os quais as equações de movimento são aquelas apresentadas por Shinoda *et al.* (2004), as quais combinam as equações de Martyna *et al.* (1994) com a restrição de energia proposta por Parrinello e Rahman (1981). O método de integração, neste caso, está baseado nos integradores propostos por Tuckerman *et al.* (2006).

Com esta metodologia, transformações na estrutura cristalina podem ser observadas no *ensemble NPT*, pois o formato e tamanho da caixa de simulação mudam ao longo da dinâmica molecular.

2.4.Pós-processamento

2.4.1. Análise estatística: As informações estatísticas das simulações foi realizada com auxílio do *software* POSTLAMMPS, que utiliza a metodologia encontrada no trabalho de Chodera *et al.* (2005) para obtenção destas informações.O *software POSTLAMMPS* auxilia na análise estatística das informações contidas no arquivo de saída do LAMMPS (*log file*), o qual contém as propriedades do sistema, calculadas ao longo das simulações.

2.4.2. Padrões de Raios-X para a estrutura simulada: O cálculo de padrões de Raios-X da estrutura simulada foi realizado para viabilizar a comparação das estruturas cristalinas (simulada e experimental).

O comando *"compute XRD"* do *software* LAMMPS permite o cálculo das intensidades de DRX durante a própria simulação, seguindo a metodologia de Coleman *et al.* (2013). Este comando, no entanto, não está disponível para células não-ortogonais, como é o caso da HAp.

Desta forma, um código foi desenvolvido em linguagem FORTRAN, o qual calcula as intensidades relacionadas a cada plano cristalino *hkl*, a partir de configurações retiradas de um arquivo de saída do LAMMPS (arquivo "*.trj"*) que contém trajetórias do sistema ao longo da dinâmica molecular.Considerando o elevado tempo para o cálculo das intensidades, foram utilizadas apenas 100 configurações, configurações estas igualmente espaçadas em relação ao tempo de simulação.

Uma varredura foi realizada nos planos cristalinos *hkl* (*h* = -21 a +21, *k* = -21 a +21 e *l* = -21 a +21) para cada configuração, de forma a se obter as intensidades de difração de raios-X relacionadas a cada um destes planos. Estas intensidades são calculadas a partir do fator de estrutura $F(K)$, pelo produto deste e do seu complexo conjugado $F^*(K)$, normalizado pelo número de átomos (N) utilizado na simulação, conforme a Equação 03. Uma média (para todas as 100 configurações) do produto $F(K)F^*(K)$ foi utilizada neste cálculo. Na Equação 03, *K* é o vetor que descreve, na rede recíproca, a diferença entre o vetor da onda incidente e o vetor da onda refratada e $Lp(\theta)$ é o fator de correção de Lorentz, dado pela Equação 04.

$$I\ K = Lp\ \theta\ \frac{F\ K\ F^*\ K}{N} \qquad (03)$$

$$Lp(\theta) = \frac{1+\cos^2\ 2\theta}{\cos\theta sen^2\theta} \qquad (04)$$

O valor de θ está relacionado com o plano *hkl* de acordo com as Equações 05 (lei de Bragg) e 06 (cálculo da distância interplanar para uma célula hexagonal como a da HAp), em que λ é o comprimento de onda (1,54056 Å) e a^* e c^* são os tamanhos (eixos *x* e *z*) das bordas da caixa de simulação.

$$2d_{hkl} sen\theta = n\lambda \qquad (05)$$

$$\frac{1}{d_{hkl}} = a^{*2}\ \ h^2 + hk + k^2\ \ + c^{*2}\ l^2 \qquad (06)$$

O fator de estrutura é calculado, no espaço recíproco, conforme a Equação 07, em que x_j, y_j e

z_j são as coordenas relativas dos átomos dentro da caixa de simulação.

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^{N} f_j \ \ s \ \ \exp\left[2\pi i \ \ hx_j + ky_j + lz_j \ \right] \quad (07)$$

Nesta equação $f_j(s)$ é o fator de espalhamento, calculado com auxílio da Equação 08, com os parâmetros específicos para cada átomo encontrados no trabalho de Doyle e Turner (1968). A variável s é função do ângulo de incidência θ, conforme a Equação 09.

2.4.3. Obtenção de mapas de densidade eletrônica:De posse dos valores dos fatores de estrutura (Equação 07), é possível calcular a densidade eletrônica para todo o volume da caixa de simulação. Como *F(K)* é diferente de zero apenas nos pontos do espaço recíproco que correspondem aos planos *hkl*, a densidade eletrônica (ρ_{hkl}) pode ser calculada como um somatório para todos os planos*hkl*, conforme a Equação 10. Neste caso, *hmin=kmin=lmin*=-21 e*hmax=kmax=lmax*=+21

$$f_j \ \ s \ = \sum_{i=1}^{4} a_i \exp \ -b_i s^2 \ + c \quad (08)$$

$$s = \frac{sen\theta}{\lambda} \quad (09)$$

$$\rho \ \ x, y, z \ = \sum_{h_{\min}}^{h_{\max}} \sum_{k_{\min}}^{k_{\max}} \sum_{l_{\min}}^{l_{\max}} F_{hkl} \exp\left[-2\pi i \ \ hx_j + ky_j + lz_j \ \right] \quad (10)$$

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1.Estrutura Simulada

Os primeiros resultados referem-se à simulação de uma hidroxiapatita hexagonal estequiométrica, tal como a descrita por Wilson *et al.*(1999). A caixa de simulação com tamanho 4 x 4 x 6 vezes a célula unitária é mostrada na Figura 2. As propriedades do sistema para a HAp-NE, calculadas durante as simulações de dinâmica molecular, estão resumidas na Tabela 3 em que T é a temperatura e p é a pressão do sistema. Os resultados mostram a importância da simulação no *ensemble NPT* em tempo suficientemente longo para permitir a relaxação do sistema.

Tabela 3. Propriedades médias calculadas durante as simulações de dinâmica molecular

	T(K)		p (atm)	
	Média	Incerteza	Média	Incerteza
NVE (160 ps)	316,47	0,02	-56391,32	7,83
NVT (160 ps)	297,99	0,02	-56772,15	6,78
NPT (160 ps)	298,08	0,02	0,22	9,00
NPT (2 ns)	297,98	0,02	0,42	2,84

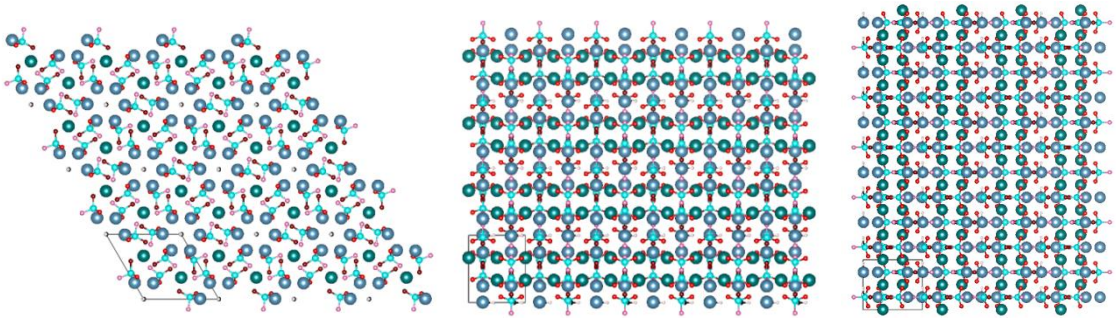


Figura 2. Caixa de simulação com 4 x 4 x 6 células unitárias da HAp. (a) Plano xy, (b) Plano xz, (c) Plano yz. Ca(I): verde, Ca(II): azul, P: azul celeste, O(I): rosa, O(II): marrom, O(III): vermelho, Oh: preto e branco, H: branco.

3.2. Comparação: HAp Simulada *versus* HAp Experimental

Os parâmetros de célula obtidos na simulação no *ensemble NPT* (mudanças no formato e tamanho de célula são permitidas ao longo da simulação) foram comparados com os resultados da simulação de outros autores (Hauptmann *et al.*, 2003, Cruz *et al.*, 2005), com os parâmetros provenientes da estrutura experimental de Wilson *et al.* (1999) (utilizada como referência para a configuração inicial) e com a própria estrutura da HAp sintética.

Na Tabela 4, os valores dos parâmetros (lados *a*, *b* e *c* e ângulos *α*, *β* e *γ*) das estruturas experimentais (exp.) e simuladas (sim.) podem ser comparados. As condições de simulação foram de T=298K/ p=1atm para as estruturas simuladas neste trabalho e T=300K/p=1bar T=298K/p=1bar para as estruturas simuladas nos trabalhos de Hauptmann *et al.* (2003) e Cruz *et al.* (2005), respectivamente.

Tabela 4. Parâmetros da célula unitária da HAp (experimentais e simulados).

	Este trabalho (sim.)	Este trabalho (exp.)	Wilson *et al.* (1999) (exp.)	Hauptmann *et al.* (2003) (sim.)	Cruz *et al.* (2005) (sim.)
a (Å)	9,3512	9,4304	9,4081	9,455	9,613
b (Å)	9,3524	9,4304	9,4081	*	9,418
c (Å)	6,7387	6,8825	6,8857	6,907	6,786
α (º)	90,00	90	90	90,0	90,0
β (º)	90,00	90	90	90,0	90,0
γ (º)	120,00	120	120	120,0	120,0

* A estrutura da HAp simulada por Hauptmann *et al.* (1999) é do tipo monoclínica. Desta forma, o valor do parâmetro de célula “b” não pode ser comparado com as demais estruturas, as quais são hexagonais.

Estes resultados são bastante promissores, observando-se os maiores desvios nos parâmetros *a* e *b* do trabalho de Cruz *et al.* (2005), em relação à HAp experimental do presente trabalho. O padrão de DRX calculado a partir das configurações do *ensemble NPT* foi comparado aos resultados para a HAp experimental (Figura 3). Este resultado assegura a semelhança entre a estrutura cristalina simulada e a HAp experimental.

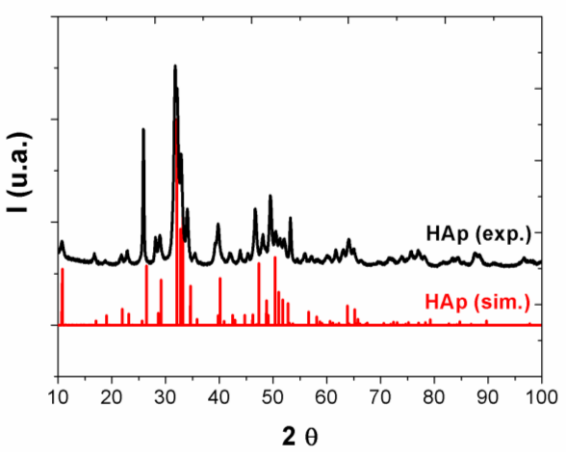


Figura 3. Padrões de DRX das estruturas simuladas e da HAp experimental

3.3. Densidade Eletrônica

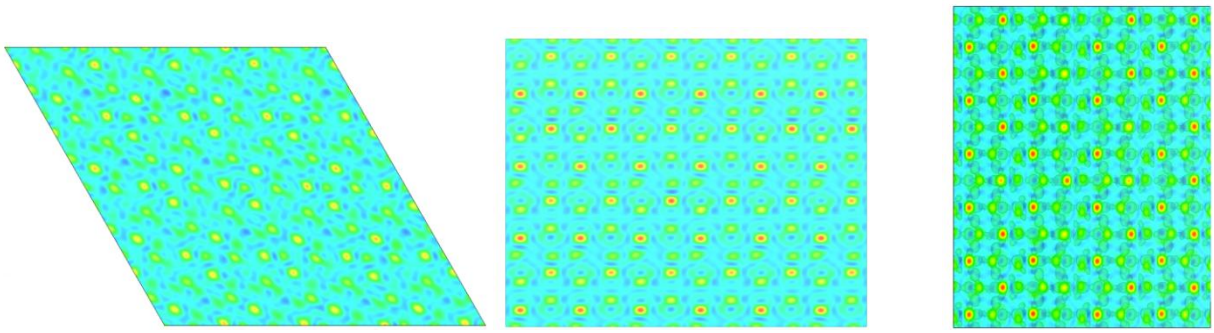
Após o cálculo dos fatores de estrutura, necessário para a obtenção dos padrões de DRX, pode-se obter as densidades eletrônicas dentro da caixa de simulação (Figura 4). Este é uma informação interessante, pois permite a observação das nuvens eletrônicas em torno dos átomos constituintes do sistema. Esta informação pode ser utilizada no estudo de fenômenos que porventura venham a ocorrer no interior da matriz da HAp. Como exemplo, pode-se citar o estudo da difusão de outros componentes dentro desta estrutura, tais como prótons (Yashima *et al.*, 2014) ou moléculas maiores, como o Hg^0 (Camargo *et al.*, 2014).

4. CONCLUSÃO

A estrutura da HAp, simulada em LAMMPS utilizando parâmetros do campo de forças da literatura, apresentou características (parâmetros de célula e padrão de DRX) muito semelhantes à HAp experimental descrita neste trabalho.

A metodologia de obtenção de perfis de DRX e de distribuição de densidade eletrônica do sistema é promissora, pois viabiliza uma efetiva comparação entre estruturas simuladas e experimentais e avança no sentido do estudo de processos envolvendo estruturas cristalinas específicas.

Posteriormente, a estrutura simulada será utilizada na investigação de hipóteses consideradas na concepção do modelo fenomenológico anteriormente proposto para remoção de Hg^0 gasoso utilizando adsorventes com base em HAp.



(a) (b) (c)

Figura 4. Distribuição de densidade eletrônica. (a) Plano xy, (b) Plano xz, (c) Plano yz.

6. REFERÊNCIAS

CAMARGO, C.L.M.; OLIVEIRA, A.G.; RESENDE, N.S.; BISCAIA JR., E.C.; SECCHI, A.R.; TAVARES, F.W.; SALIM, V.M.M. *Adsorpt. Sci. Technol.* ,v 33(2), p. 175-190, 2015.

CAMARGO, C.L.M.; RESENDE, N.S.; OLIVEIRA, A.G.; SALIM, V.M.M.; TAVARES, F.W.*Fuel*, v 129, p. 129-137, 2014.

CHODERA, J.D.; SWOPE, W.C.; PITERA, J.W.; SEOK, D.; DILL, K.A., *J. Chem. Theory Comput.*, v 3(1), p. 26-41, 2005.

COLEMAN, S.P; SPEAROT, D.E.; CAPOLUNGO, L.; *Model. Simul. Mater. Sc.*, v 21(5), p. 55020-55035, 2013.

CRUZ, A.J.A.L.; LOPES, J.N.C.; CALADO, J.C.G. *J. Phys. Chem. B*, v 109, p. 24473-24479, 2005.

DOYLE, P.A.; TURNER, P.S. *Acta Cryst. A*, v 24, p. 390-397, 1968.

FARIA, R.M.B.; CÉSAR, D.V.; SALIM, V.M.M. *Catal. Today*, v 133-135, p. 168–173, 2008.

FULLPROF SUITE. Crystallographic Tools for Rietveld, Profile Matching & Integrated Intensity Refinements of X-Ray and/or Neutron Data. Disponível em: <http://www.ill.eu/sites/fullprof/>.

HAUPTMANN, S.; DUFNER, H.; BRICKMANN, J.; KAST S.M.; BERRY R.S. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, v 5, p. 635–639, 2003.

LAMMPS, Lammps molecular dynamics simulator, Disponível em: <http://lammps.sandia.gov>.

MARTYNA, G.J.; TOBIAS, D.J.; KLEIN, M.L. *J. Chem. Phys.*, v 101(5), p. 4177- 4189, 1994.

MOMMA K.; IZUMI F. *J. Appl. Crystallogr*., v 44, p. 1272-1276, 2011.

MOSTAFA, N. Y.; BROWN P. W. *J. Phys. Chem. Solids*, v 68, p. 431–437, 2007.

PARRINELLO, M.; RAHMAN, A. *J. Appl. Phys.*, v 52(12), p. 7182-7190, 1981.

PLAYMOL, *Software for building molecular models*. Disponível em: <https://github.com/atoms-ufrj/playmol>.

PLIMPTON, S. *J Comp Phys*, v 117, p. 1-19, 1995.

POSTLAMMPS, *Tool for post-processing of lamps log files*. Disponível em: <https://github.com/atoms-ufrj/postlammps>.

SHINODA, W.; SHIGA, M.; MIKAMI, M.; *Phys. Rev. B*, v 69, 134103, 2004.

TUCKERMAN, M.E.; ALEJANDRE, J.; LOPEZ-RENDON, R., JOCHIM, A.L.; MARTYNA, G.J. *J. Phys. A: Math. Gen.*, v 39, p. 5629-5649, 2006.

WILSON, R.M.; ELLIOT, J.C.; DOWKER, S.E.P. *Am. Mineral.*, v 84, p.1406-1414, 1999.

YASHIMA, M.; KUBO, N.; OMOTO, K.; FUJIMORI, H.; FUJII, K.; OHOYAMA, K. *J. Phys. Chem. C.* v 118, p.5180-5187, 2014.

AVALIAÇÃO TEÓRICA DA SEPARAÇÃO DO PIPERONAL CONTIDO EM UMA SOLUÇÃO DE SÍNTESE A PARTIR DO SAFROL EM LEITO MÓVEL SIMULADO

M. A. Cremasco[1]

1- Faculdade de Engenharia Química – Universidade Estadual de Campinas
Avenida Albert Einstein, 500 – CEP: 13083-852 – Campinas - SP – Brasil
Telefone: (19) 3521-3931 – Fax: (19) 3521-3922 – E-mail: cremasco@feq.unicamp.

RESUMO: No presente trabalho apresenta-se um estudo teórico sobre enriquecimento do piperonal, contido em uma solução de síntese a partir do safrol, empregando-se a técnica cromatográfica Leito Móvel Simulado (LMS), cuja fase estacionária é a sílica recoberta com C_{18}, e como fases móveis acetonitrila/água e etanol/água. Estratégias para a separação do piperonal foram avaliadas por meio de modelagem e simulação de LMS, combinada com o modelo das ondas estacionárias para a especificação das condições de operação. Os resultados obtidos apontam para recuperação e pureza do piperonal superior a 90 %, sendo o melhor resultado encontrado ao se utilizar fase móvel acetonitrila/água.

PALAVRAS-CHAVE: piperonal; leito móvel simulado; adsorção; simulação.

ABSTRACT: In this article is done a theoretical study about enrichment of piperonal, contained in a synthesis solution from safrole, using chromatographic technique Simulated Moving Bed (SMB), whose stationary phase is silica covered with C_{18}, and as mobile phase acetonitrile/water and ethanol/water. Strategies for the separation of piperonal were evaluated by modeling and simulation of SMB, combined with the stationary waves model to specify the operating conditions. The results show to recovery and piperonal purity exceeding 90%, and the best performance founded is that one for acetonitrile/water as mobile phase.

KEYWORDS: piperonal; simulated moving bed; adsorption; simulation.

1. INTRODUÇÃO

O piperonal, 3,4-metilenodioxi-benzaldeído, conhecido como heliotropina, é empregado na preparação de perfumes, principalmente quando derivado de óleos essenciais de flores de jacinto, e de cosméticos, como em produtos para tratamento de pele e couro cabeludo. Além disso, é um composto essencial como partida na síntese de antiinflamatórios para serem aplicados topicamente ou internamente e, mais recentemente, na síntese de soros antiofídicos (Ramos, 2014).

O piperonal pode ser obtido a partir de extrato que contém compreendendo safrol, 4-alil-1,2-metilenodioxi-benzeno, proveniente de plantas da família *Lauraceae* ou da família *Piperaceae*. A primeira etapa da reação consiste na isomerização do safrol para a obtenção de *E,Z*-isosafrol. Em segunda etapa, utiliza-se o *E,Z*-isosafrol e, por meio da eletrooxidação desse composto, obtém-se o isosafrol glicol o qual, após oxidado, resulta em piperonal (Cremasco e Braga, 2012). Entretanto, não se obtém o produto com 100% de pureza, pois dependendo da forma de condução das reações não se tem 100% de conversão nas etapas de síntese, assim como podem surgir produtos intermediários, acarretando a necessária separação e/ou purificação do piperonal contido nesta solução de síntese. Desta maneira, torna-se necessário o estudo de estratégias para a etapa de enriquecimento de piperonal e uma dessas estratégias podem ser processos adsortivos, como é

o caso a técnica cromatográfica do Leito Móvel Simulado (LMS), cuja avaliação teórica é o objetivo deste trabalho.

2. MODELO PARA O SISTEMA EM LEITO MÓVEL SIMULADO

2.1 Modelo e solução numérica

As hipóteses que norteiam a descrição do fenômeno da separação no sistema cromatográfico LMS, dizem respeito, basicamente, às informações relativas ao fenômeno da adsorção em leito fixo as quais são: o adsorvente é constituído de partículas esféricas; a velocidade intersticial é constante; sem reação química; isotermas lineares; presença de dispersão axial; admitem-se resistências externa e interna à transferência de massa. Os balanços materiais que descrevem o fenômeno adsortivo multicomponente são (Cremasco, 2011):

Balanço de massa da fase móvel para a espécie i:

$$\frac{\partial c_{bi}}{\partial t} = E_{bi}\frac{\partial^2 c_{bi}}{\partial z^2} - u_0\frac{\partial c_{bi}}{\partial z} - \left(\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon}\right)\frac{6K_{fi}}{d_p}\left(c_{bi} - c_i\Big|_{r=R_p}\right)$$

$$i = 1, 2, \ldots, j, j+1, \ldots, N \qquad (01)$$

com as condições inicial e de contorno iguais a

$$t = 0;\ c_{bi} = c_{bi}(0,z) \qquad (02)$$

$$z = 0;\ E_{bi}\frac{\partial c_{bi}}{\partial z} = u_0\left(c_{bi} - c_{bi_0}\right) \qquad (03)$$

$$z = L;\ \frac{\partial c_{bi}}{\partial z} = 0 \qquad (04)$$

em que a resistência global à transferência de massa, K_f, é definida por (Ma e Wang, 1997)

$$\frac{1}{K_{f_i}} = \frac{d_p}{6k_{f_i}} + \frac{d_p^2}{60\varepsilon_p D_{ef\,i}} \qquad (05)$$

sendo c_{bi} e c_i as concentrações do soluto na fase móvel e da fase porosa para o componente i, respectivamente. A Equação 1, para a fase fluida, é utilizada em todas as zonas de transferência de massa que caracterizam o LMS. Tendo em vista que tais zonas apresentam, entre si, diferentes valores para a velocidade intersticial, os valores de E_b, coeficiente de dispersão axial; k_f, coeficiente de transferência de massa, serão distintos zona por zona.

Balanço material na fase porosa

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = \frac{D_{ef_i}}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(\frac{\partial c_i}{\partial r}\right) + \left(\frac{1-\varepsilon_p}{\varepsilon_p}\right)\frac{\partial q_i}{\partial c_i}\frac{\partial c_i}{\partial t} \qquad (05)$$

sujeita às seguintes condições inicial e de contorno

$$t = 0;\ c_i = c_i(0,r) \qquad (06)$$

$$r = 0;\ \frac{\partial c_i}{\partial r} = 0 \qquad (07)$$

$$\varepsilon_p D_{ef_i}\frac{\partial c_i}{\partial r}\Big|_{r=R_p} = \frac{6k_{fi}}{d_p}\left(c_{bi} - c_i\Big|_{r=R_p}\right) \qquad (08)$$

Quanto às isotermas de adsorção, considerando equilíbrio local tem-se, no caso de sistemas lineares,

$$q_i = k_{p_i} c_i \qquad (09)$$

2.2 Obtenção das condições operacionais para o LMS: modelo das ondas estacionárias

Um dos desafios na simulação de LMS consiste no estabelecimento das vazões de operação em cada zona de transferência de massa, as quais estão associadas às velocidades intersticiais. No intuito de obtê-las, pode-se utilizar do Modelo das ondas estacionárias – MOE (Ma e Wang, 1997). Este modelo sugere que a onda de adsorção da mistura A permanece estacionária na zona II, e a onda de dessorção dessa mistura permanece estacionária na zona IV. Já a onda de adsorção da mistura B mantém-se estacionária na zona I e a onda de dessorção mantém-se estacionária na zona III, conforme ilustra a Figura

1, na qual se identifica mistura A às espécies i = 1, 2,... j, e a mistura B, às espécies i = j+1,… N).

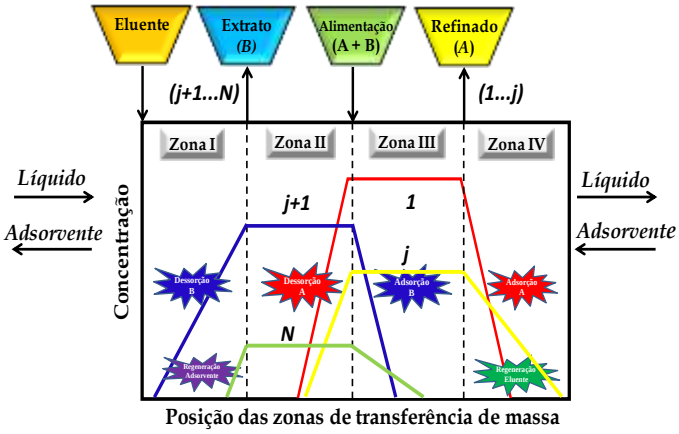


Figura 1. Modelo das ondas estacionárias (MOE) (Cremasco, 2011).

As velocidades, definidas como $u_0^j \equiv Q^j/\varepsilon A_c$, são obtidas, considerando-se mistura de multicomponentes (Cremasco *et al*, 2009b; Cremasco, 2011):

$$u_0^I - (1+\psi\delta_N)\nu = \ell n\left\{\left(\frac{u_R}{u_0^{III}}\right)(1-Y_B)^{-1}\left[\left(\frac{u_0^{II}}{u_E}\right)Y_B+1\right]\right\}$$

$$\left(\frac{E_{b_N}^I}{L^I}+\frac{\psi\nu^2\delta_N^2}{L^I K_{f_N}^I}\right)=B_N \qquad (10)$$

$$u_0^{II} - (1+\psi\delta_j)\nu = \ell n\left\{\left(\frac{u_E}{u_0^{II}}\right)(1-Y_A)^{-1}\left[\left(\frac{u_0^{III}}{u_R}\right)Y_A-1\right]\right\}$$

$$\left(\frac{E_{b_j}^{II}}{L^{II}}+\frac{\psi\nu^2\delta_j^2}{L^{II} K_{f_1}^{II}}\right)=B_j \qquad (11)$$

$$u_0^{III} - (1+\psi\delta_{j+1})\nu = -\ell n\left\{\left(\frac{u_R}{u_0^{III}}\right)(1-Y_B)^{-1}\left[\left(\frac{u_0^{II}}{u_E}\right)Y_B+1\right]\right\}$$

$$\left(\frac{E_{b_{j+1}}^{III}}{L^{III}}+\frac{P\nu^2\delta_{j+1}^2}{L^{III} K_{f_{j+1}}^{III}}\right)=B_{j+1} \qquad (12)$$

$$u_0^{IV} - (1+\psi\delta_1)\nu = -\ell n\left\{\left(\frac{u_E}{u_0^{II}}\right)(1-Y_A)^{-1}\left[\left(\frac{u_0^{III}}{u_R}\right)Y_A-1\right]\right\}$$

$$\left(\frac{E_{b_1}^{IV}}{L^{IV}}+\frac{\psi\nu^2\delta_1^2}{L^{IV} K_{f_j}^{IV}}\right)=B_1 \qquad (13)$$

$$\nu = \frac{(F/\varepsilon A_c)+B_1-B_N}{\psi(\delta_N-\delta_1)} \qquad (14)$$

em que

$$\delta_i = \varepsilon_p + (1-\varepsilon_p)k_{p_i} \qquad (15)$$

$$\psi = \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \qquad (16)$$

Conhecidas as velocidades em cada zona de transferência de massa, as vazões volumétricas de entrada, alimentação (F) e eluente (S), como as vazões de saída, refinado (R) e extrato (E), são obtidas, por meio do balanço material, respectivamente por

$$F = Q^{III} - Q^{II} \qquad (17)$$

$$S = Q^I - Q^{IV} \qquad (18)$$

$$R = Q^{III} - Q^{IV} \qquad (19)$$

$$E = Q^I - Q^{II} \qquad (20)$$

sendo $Q^j = \varepsilon A_c u_0^j$, para j = I, II, III, IV. De posse de tais vazões torna-se possível a obtenção das variáveis de desempenho, em termos de pureza e de recuperação, respectivamente,

$$P_A = \frac{C_A^R}{(C_A^R + C_B^R)} \times 100\% \tag{21}$$

$$Y_A = \frac{C_A^R R}{C_A^F F} \times 100\% \tag{22}$$

com

$$C_A^F = \sum_{i=1}^{i=j} C_i^F \ , \ C_B^F = \sum_{i=j+1}^{i=N} C_i^F \ ,$$

$$C_A^R = \sum_{i=1}^{i=j} C_i^R \ , \quad C_B^R = \sum_{i=j+1}^{i=N} C_i^R \tag{23}$$

Além das velocidades lineares do líquido em cada zona, um parâmetro de suma importância no projeto de um sistema LMS é o tempo entre as trocas dos pontos de alimentação/retirada de líquido ou o tempo médio em que as ondas ficam estacionárias nas zonas de separação, a qual se pode nomear de tempo de abertura das portas de entrada e de saída da corrente líquida ou tempo de troca, o qual é definido de acordo com

$$t_S = \frac{L}{v} \tag{24}$$

3. SISTEMA DE REFERÊNCIA PARA A SIMULAÇÃO

Para efeito de simulação, foram utilizados os dados experimentais encontrados na Tese de doutorado de Ramos (2014), em que houve a caracterização tanto da fase estacionária quanto da fase móvel. A fase estacionária refere-se à sílica recoberta com octadesilsilano (C_{18}), enquanto as fases móveis foram acetonitrila/água, 70/30 (v/v) e etanol/água, 70/30 (v/v). A composição química média da solução de trabalho e que se refere à alimentação é: piperonal = 0,510 g/L; safrol = 0,010 g/L; isosafrol = 0,046 g/L; terpinoleno = 0,005 g/L, totalizando 0,571 g/L. As características da coluna e da fase particulada encontram-se apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1. Características do leito e da fase estacionária.

L (cm)	D (cm)	d_p (μm)	ε	$ε_p$
25,0	1,0	20,0	0,371	0,357

Ramos (2014) avaliou o comportamento termodinâmico entre as fases móveis e a fase estacionária para duas temperaturas na situação de a fase móvel ser acetonitrila/água (ACN/H_2O) e em uma temperatura no caso de a fase móvel ser etanol/água ($EtOH/H_2O$). Tendo em vista a isoterma de adsorção ser linear, os resultados para as constantes de partição encontram-se na Tabela 2. Os valores dos coeficientes de difusão livre e efetivo estão apresentados nas Tabelas 3 e 4.

Tabela 2. Coeficientes de partição, k_p.

Fase móvel	ACN/H_2O (25 °C)	ACN/H_2O (35 °C)	$EtOH/H_2O$ (25 °C)
Piperonal	0,869	0,784	0,512
Safrol	3,122	2,835	2,586
Isosafrol	3,446	3,112	2,923
Terpinoleno	12,343	10,962	8,408

Tabela 3. Coeficiente de difusão livre, D_{AB} x 10^{-4} (cm^2/min).

Fase móvel	ACN/H_2O (25 °C)	ACN/H_2O (35 °C)	$EtOH/H_2O$ (25 °C)
Piperonal	9,756	12,04	4,333
Safrol	8,112	10,00	3,602
Isosafrol	7,410	9,144	3,292
Terpinoleno	5,866	7,236	2,605

Tabela 4. Coeficiente efetivo de difusão, D_{ef} x 10^{-4} (cm^2/min).

Fase móvel	ACN/H_2O (25 °C)	ACN/H_2O (35 °C)	EtOH/H_2O (25 °C)
Piperonal	0,993	0,9252	3,556
Safrol	1,675	1,911	0,795
Isosafrol	1,803	2,129	1,165
Terpinoleno	3,280	3,869	1,580

Quanto à determinação do coeficiente de transferência de massa, pode-se utilizar a correlação de Wilson e Geankoplis (1966):

$$k_f = \frac{1{,}09 D_{AB}}{\varepsilon d_p}\left(\frac{\varepsilon u_0 d_p}{D_{AB}}\right)^{1/3} \quad (25)$$

Para a determinação do coeficiente de dispersão axial em leito fixo, utiliza-se a correlação de Athayle *et al.* (1992):

$$E_b = u_0 d_p \left(\frac{\varepsilon}{1-\varepsilon}\frac{u_0 d_p}{D_{AB}}\right)^{1/6} \quad (26)$$

Em se tratando da simulação teórica de sistema de Leito Móvel Simulado, optou-se por uma configuração feito a encontrada em Cremasco *et al.* (2000a, 2000b, 2009a, 2009b, 2011), que constitui de quatro colunas, uma para cada zona de transferência de massa.

4. RESULTADOS OBTIDOS

Por inspeção da Tabela 2 verifica-se que o piperonal é a espécie química menos retida pelo adsorvente sendo, portanto, identificado à mistura A ou espécie 1 para efeito do MOE (Figura 1). Os demais componentes da solução descrita na Tabela 2 são identificados à mistura B, sendo: safrol = j; isosafrol = j + 1 e terpinoleno = N. Deste modo, é possível definir que existe apenas uma etapa para a separação do piperonal, o qual será recuperado no Refinado. Esta afirmação é válida para as fases móveis avaliadas neste trabalho. Tendo as informações necessárias para a definição das vazões operacionais e do tempo de troca do LMS teórico, pode-se utilizar o MOE apresentado na seção 2.2. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 5.

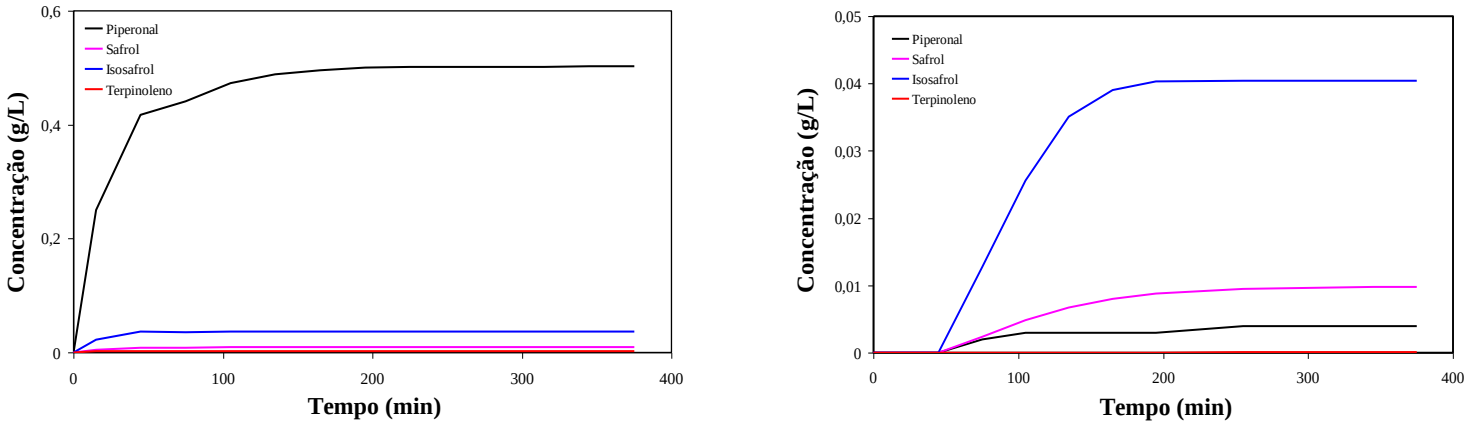
Tabela 5. Parâmetros operacionais do LMS.

Fase móvel	ACN/H_2O (25 °C)	ACN/H_2O (35 °C)	EtOH/H_2O (25 °C)
F (mL/min)	0,60	0,90	1,0
S (mL/min)	0,60	0,90	1,0
R (mL/min)	0,60	0,89	0,99
E (mL/min)	0,60	0,91	1,01
t_S (min)	30	18	16,7

Com os valores contidos nas Tabelas 1 a 5, procedeu-se a avaliação teórica da separação do piperonal presente em solução de síntese a partir do safrol em LMS. A solução numérica das equações que constituem os balanços materiais nas fases fluida e porosa, Equações 1 e 4, para a descrição do modelo proposto foi obtida a partir do método de colocação ortogonal com elementos finitos, utilizando-se o simulador VERSE-LC (Whitley, 1990; Berninguer et *al*., 1991; Ernest Jr. *et al*., 1997; Koh *et al.*, 1998). As Figuras 2 a 4 apresentam os resultados simulados da separação do piperonal, em termos de concentração média. Em todas as figuras verifica-se que este composto é recuperado na zona do Refinado. A partir dos valores de concentração do piperonal e demais espécies químicas encontrados nas condições de concentração de saturação média das colunas e considerando-se as definições para as variáveis de desempenho associadas à técnica do LMS apontadas nas Equações 21 e 22, apresentam-se os seus valores, para os casos estudados, na Tabela 6.

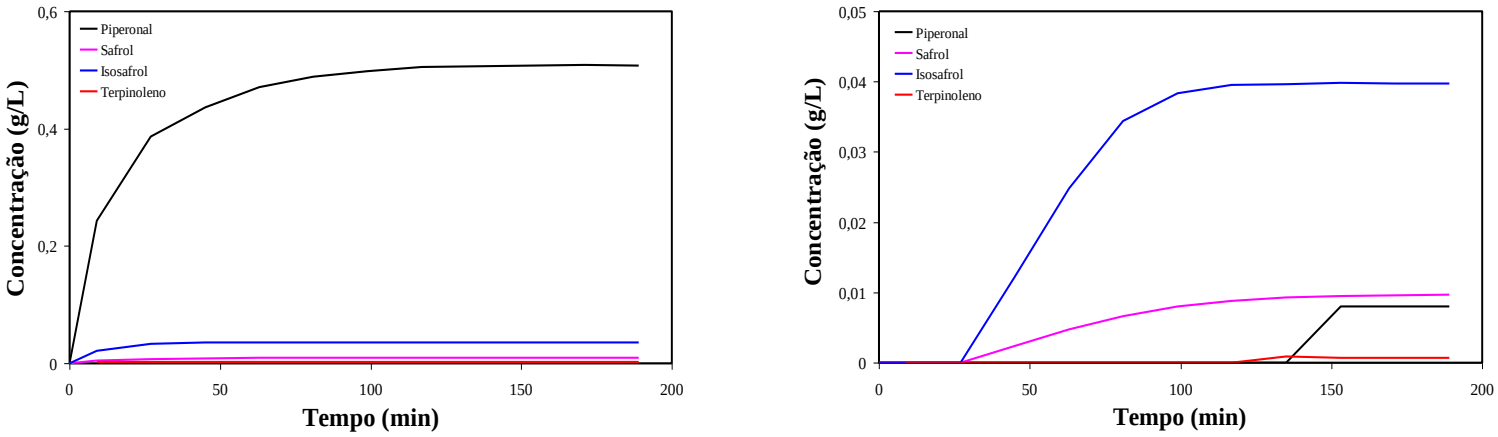
Tabela 6. Variáveis relacionadas à recuperação do piperonal no Refinado.

Variável	ACN/H_2O (25 °C)	ACN/H_2O (35 °C)	EtOH/H_2O (25 °C)
P_A (%)	91,1	91,5	91,0
Y_A (%)	98,6	99,4	95,6



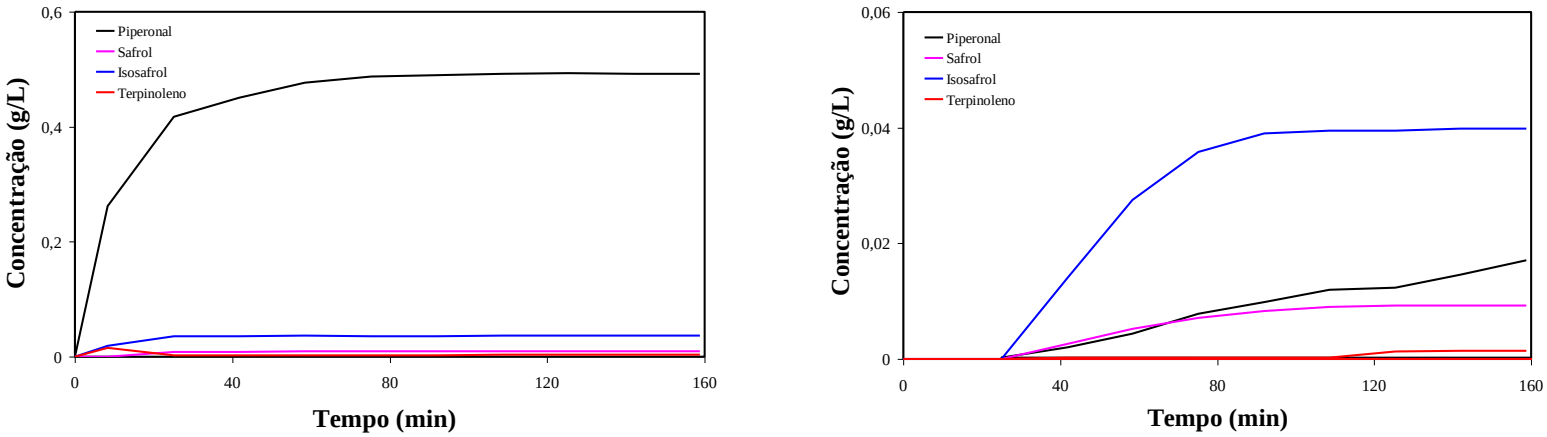
(a) (b)

Figura 2. Distribuição das concentrações médias: (a) Refinado; (b) Extrato. ACN/H_2O (25 ^oC).



(a) (b)

Figura 3. Distribuição das concentrações médias: (a) Refinado; (b) Extrato. ACN/H_2O (35 ^oC).



(a) (b)

Figura 4. Distribuição das concentrações médias: (a) Refinado; (b) Extrato. EtOH/H_2O (25 ^oC).

Observa-se da inspeção das Figuras 2 a 4 que, por meio da separação simulada, o piperonal é recuperado na corrente de Refinado, apresentando pureza superior a 90 % em todas as fases móveis. Nota-se, claramente, o melhor desempenho ao se utilizar fase móvel ACN/H_2O a 35 ^oC no que se refere ao grau de recuperação, atingindo-se valor acima de 99 %. Ao se comparar esta fase móvel com aquela à 25 ^oC, a qual apresenta 98,6 %, isto pode ser explicado por meio da análise da seletividade entre as espécies químicas (j) e o piperonal (espécie 1) por meio da definição

$$\alpha_{j1} = \frac{k_{p_j}}{k_{p_1}} \qquad (27)$$

A Tabela 7, construída a partir das informações contidas na Tabela 2, apresenta os valores da seletividade para a fase móvel ACN/H_2O em diferentes temperaturas. No caso da maior tempertura, haverá maior distanciamento entre as bandas cromatográficas de concentração, permitindo a melhor separação do piperonal.

Tabela 7. Seletividade, α_{j1}, entre as espécies químicas (j) e o piperonal (espécie 1).

Espécie	ACN/H_2O (25 ^oC)	ACN/H_2O (35 ^oC)
Safrol	3,592	3,616
Isosafrol	3,965	3,969
Terpinoleno	14,204	13,982

Por outro lado, ao se fazer a análise comparativa entre as fases móveis ACN/H_2O e EtOH/H_2O nota-se, que esta última fase móvel apresenta valores mais baixos (discretos) de recuperação e de pureza, ainda que apresente maiores valores de seletividade. Neste caso, a fase móvel EtOH/H_2O apresenta maior resistência à transferência de massa quando comparada à fase móvel ACN/H_2O comprometendo, para os fenômenos estudados, o distanciamento entre as bandas cromatográficas.

5. CONCLUSÃO

O presente estudo concentrou-se na avaliação teórica da separação do piperonal presente em uma solução de síntese a partir do safrol em Leito Móvel Simulado (LMS). Foram estudados, com base em informações experimentais em adsorção em batelada contidas no trabalho de Ramos (2014), os desempenhos de separação utilizando-se sílica recoberta com octadesilsilano (C_{18}) como fase estacionária, e acetonitrila/água e etanol/água enquanto fases móveis. A partir de então foi possível avaliar estratégias para a separação do piperonal por meio de modelagem e simulação a técnica cromatográfica de Leito Móvel Simulado (LMS), combinada com o Modelo das Ondas Estacionárias para a especificação das condições de operação. Os resultados obtidos apontam para recuperação e pureza do piperonal superior a 90 %, sendo o melhor resultado encontrado ao se utilizar fase móvel acetonitrila/água 70/30 (v/v) a 35 ^oC apresentando pureza de 92 % e recuperação de 99%. Este resultado indica que é possível empregar o LMS para o processo investigado.

6. AGRADECIMENTO

O autor agradece ao CNPq (Proc. n. 304875/2013-9) pelo fomento a este projeto de pesquisa.

7. NOMENCLATURA

A_c, área transversal da coluna; L^2.
c_i, concentração da espécie i na fase porosa, ML^{-3}.
c_{ib}, concentração da espécie i na fase móvel, ML^{-3}.
D, diâmetro da coluna de leito fixo; L.
d_p, diâmetro médio da partícula; L.
D_{AB}, coeficiente de difusão da espécie A na fase móvel, L^2T^{-1}.
D_{ef}, coeficiente efetivo de difusão, L^2T^{-1}.
E, vazão volumétrica da corrente do extrato, LT^{-3}.
F, vazão volumétrica da corrente da alimentação, LT^{-3}.
E_b, coeficiente de dispersão axial, L^2T^{-1}.

k_f, coeficiente convectivo de transferência de massa, LT^{-1}.
k_p, constante de partição, - .
L, altura da coluna recheada; comprimento da zona de trans. de massa; L.
P_A, pureza do piperonal, -.
q_i, concentração da espécie i nas paredes dos poros, ML^{-3}.
Q, vazão volumétrica nas zonas de transferência de massa, LT^{-3}.
R, vazão volumétrica da corrente do refinado, LT^{-3}.
S, vazão volumétrica da corrente do eluente, LT^{-3}.
t_S, tempo de troca ou de abertura/fechamento das válvulas, T.
u_0, velocidade intersticial, LT^{-1}.
Y_A, recuperação do piperonal, -.

Letras Gregas
α, seletividade, -.
ε, fração de vazios da coluna, -.
ε_p, porosidade da partícula, -.
ν, velocidade aparente da fase estacionária, LT^{-1}.

Subscritos
A, mistura A.
B, mistura B.
E, extrato.
F, alimentação.
R, refinado.
S, solvente ou eluente.

Sobrescritos
E, extrato.
F, alimentação.
J, zona j.
R, refinado.
I, II, III, IV - zonas de transferência de massa I, II, III e IV.

8. REFERÊNCIAS

ATHAYLE, A. M.; GIBBS, S. J.; LIGHTFOOT, E. N. *J. Chrom*. A, v. 589, n. 1 - 2, p. 71 - 85, 1992.

BERNINGER, J. A.; WHITLEY, R. D.; ZHANG, X.; WANG, N.-H. L. *Comput. Chem. Eng.*, v. 15, n. 11, p. 749 - 768, 1991.

CREMASCO, M. A.; HRITZKO, B. J.; WANG, N.-H. L. *XIII Brazilian Chemical Engineering Meeting*, CD ROM, Águas de São Pedro, Brazil, 2000a.

CREMASCO, M. A.; HRITZKO, B. J.; WANG, N.-H. L. *XIII Brazilian Chemical Engineering Meeting*, CD ROM, Águas de São Pedro, Brazil, 2000b.

CREMASCO, M. A.; HRITZKO, B. J.; WANG, N.-H. L. *Braz. J. of Chem. Eng*., v. 26, n. 1, p. 207 - 218, 2009a.

CREMASCO, M. A.; STARQUIT, A.; WANG, N.-H. L. *Braz. J. of Chem. Eng*., v. 26, n. 3, p. 611 - 618, 2009b.

CREMASCO, M. A. *Taxol separation in a Simulated Moving Bed.* In: Mass Transfer – Advanced Aspects. Edited by Hironori Nakajima. Chapter 28. Rijeka: InTech Rijeka, Croatia, 2011.

CREMASCO, M. A.; BRAGA, N. P. *Acta Amazonica*, v. 42, n. 2, p. 275 – 278, 2012.

ERNEST JR., M .V.;WHITLEY, R. D.; MA, Z.; WANG, L. N.-H. *Ind. and Eng. Chem. Research*, v. 36, n. 1, p. 212-226, 1997.

KOH, J.-H.; WANKAT, P. C.; WANG, L. N.-H. *Ind. and Eng. Chem. Research*, v. 37, n. 1, p. 228-239, 1998.

MA, Z.; WANG, N.-H. L. *AIChE J.*, v. 43, n. 10, p. 2488 - 2508, 1997.

RAMOS, A. M. *Separação de piperonal contido em uma solução de síntese a partir do óleo essencial de* Piper Hispidinervum C. DC *por cromatografia líquida de alta eficiência com injeção empilhad*a. Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química: Tese de Doutorado. 2014.

WHITLEY, R. D. *Dynamics of nonlinear multicomponent chromatography-interplay of mass transfer, intrinsic sorption kinectics, and reaction*. Purdue University: Tese de Doutorado, 1990.

WILSON, E. J.; GEANKOPLIS, C. J. *Ind. Eng. Chem. Fund.*, v. 5, n. 1, p. 9 - 14, 1966.

COMPARAÇÃO ENTRE MÉTODO INVERSO E ANÁLISE FRONTAL

F. P. Beatriz[1]; J. B. Severo Júnior[2]

1-Departamento de Engenharia Química – Universidade Federal de Sergipe
Jardim Rosa Elze – CEP: 49100-000 – São Cristóvão – SE – Brasil
Telefone: (79) 99878-5552– Email: eq.fernanda@gmail.com
2- Departamento de Engenharia Química – Universidade Federal de Sergipe
Jardim Rosa Elze – CEP: 49100-000 – São Cristóvão – SE – Brasil
Telefone: (79) 99129-3054 – Email: jbs_junior@hotmail.com

RESUMO: Este trabalho tem como objetivo realizar uma comparação, por meio de simulações computacionais, entre os perfis de concentrações na saída da coluna utilizando dados da literatura referentes aos parâmetros das isotermas de adsorção determinadas utilizando os procedimentos de análise frontal e o método inverso. Embora os dois métodos sejam classificados fenomenologicamente como métodos dinâmicos, existem diferenças do ponto de vista dos métodos matemáticos utilizados para a determinação e estimação dos parâmetros das isotermas, promovendo, assim, diferenças ente os perfis.

PALAVRAS-CHAVE: Análise Frontal. Método Inverso. Simulação. Isotermas.

ABSTRACT: This work aims at making a comparison, through computer simulations, between concentration profiles at the end of the column, using literature data regarding the parameters of adsorption isotherms determined by frontal analysis and inverse method. Although both methods are classified phenomenologically as dynamic methods, there are differences from the point of view of mathematical methods used for determination and estimation of isotherm parameters, resulting in differences between such profiles.

KEYWORDS: Frontal Analysis. Inverse Method. Simulation. Isotherm.

1. INTRODUÇÃO

A cromatografia líquida preparativa vem despertando grande interesse da indústria farmacêutica, no que diz respeito à separação de enantiômeros, permitindo a obtenção de um ou ambos os componentes com elevada pureza (ANDRZEJEWSKA et al., 2009).

Os processos cromatográficos se baseiam principalmente no equilíbrio de adsorção que se estabelece entre a fase móvel e a fase estacionária da coluna, promovendo assim a separação dos componentes da mistura. Portanto, para projetar e otimizar condições de operações em sistemas cromatográficos, é necessário levar em conta as isotermas de adsorção e seus parâmetros característicos. Em muitas aplicações industriais, a relação funcional existente entre as concentrações de equilíbrio nas duas fases pode ser bastante complexa, dependendo da faixa de concentrações utilizada e dos mecanismos de retenção envolvidos (GAO e ENGELL, 2005).

Os fenômenos envolvidos no processo cromatográfico são bastante complexos e resultantes da superposição de vários efeitos. O estudo e a compreensão dos fenômenos envolvidos no sistema cromatográfico são de fundamental importância para projetar as condições de operações do sistema, visando a atender uma determinada especificação (GUIOCHON et al., 1994; SCHMIDT-TRAUB, 2005).

De uma maneira geral, as isotermas só podem ser determinadas experimentalmente. Existem vários métodos na literatura utilizados para a obtenção de isotermas. Os métodos utilizados podem ser classificados em métodos estáticos (banho finito e o método da adsorção dessorção) e métodos dinâmicos (análise frontal, eluição por pontos característicos, análise frontal por pontos característicos, método de pulsos ou perturbações e o método inverso) (ANDRZEJEWSKA et al., 2009).

Como os métodos estáticos são dispendiosos e não são muito precisos, uma alternativa para a determinação das isotermas é fazer uso dos métodos dinâmicos, que são mais precisos e rápidos (ANDRZEJEWSKA et al., 2009).

O método da análise frontal baseia-se em submeter uma solução do componente de concentração conhecida a uma coluna cromatográfica e aumentar constantemente a concentração na entrada da mesma, observando o seu comportamento a fim de se obter a curva de saturação. Quando utilizada para determinação das isotermas competitivas de misturas binárias, a análise frontal também apresenta boa precisão e pode ser utilizada para a caracterização de misturas ternárias (ARNELL e FORNSTEDT, 2006). Entretanto, a análise frontal apresenta algumas desvantagens, como o fato de ser necessário o uso de grandes quantidades de reagentes, uma vez que os dados são obtidos sob as condições de saturação.

Já o método inverso consiste em estimar os parâmetros da isoterma de adsorção e os parâmetros relacionados com as equações do balanço de massa por intermédio da minimização da diferença entre os perfis experimentais e os calculados da concentração na saída da coluna. Este método constitui uma alternativa muito atraente para a obtenção das isotermas de adsorção e vem sendo bastante estudado nos últimos anos. A grande vantagem do método inverso é o fato de requerer poucos experimentos em diferentes concentrações, resultando em um pequeno consumo do soluto e num tempo de experimentação relativamente curto. (KACZMARSKI, 2007).

Em experimentos dinâmicos, sob a ótica da estimação de parâmetros e não classificação dos métodos de determinação de isotermas, as incertezas paramétricas tendem a serem menores, quando comparado a um sistema estático (BARD, 1974; SCHWAAB e PINTO, 2007). Durante a determinação de isotermas utilizando a análise frontal, é preciso resolver apenas equações algébricas, diferentemente do método de inverso, no qual é preciso um conjunto de equações diferenciais para determinar as isotermas, de acordo com os perfis de concentração obtidos ao longo do tempo.

Considerando o mesmo sistema cromatográfico, mudando apenas o método de determinação de isoterma, qual seria a consequência da escolha desses métodos? Responder a esta pergunta é o que objetiva a realização deste trabalho. Para isso, serão utilizados dados encontrados no trabalho de Zhou et al. (2003) e Severo Jr (2011). O trabalho de Severo Jr. (2011) fez uso dos dados experimentais do fármaco quiral indanol, apresentado em Zhou et al. (2003), para aplicar técnicas de estimação de parâmetros e planejamento de experimentos para discriminação de modelos, utilizando fundamentação estatística, para selecionar e determinar os modelos de isotermas de forma correta. Assim, diante dos dados apresentados por estes autores, foram realizadas simulações com o modelo de isoterma escolhido e determinado pela análise frontal e pelo método inverso.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

O modelo matemático utilizado e implementado em linguagem Fortran para representar a operação em leito fixo admite o equilíbrio com dispersão (Equação 1). Mostra-se a seguir o adimensionamento do modelo e o método numérico utilizado para a resolução do modelo.

$$\frac{\partial C_i^{'}}{\partial t^{'}} + \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon}\frac{\partial q_i^{'}}{\partial t^{'}} + u\frac{\partial C_i^{'}}{\partial z^{'}} = D_{ax,i}\frac{\partial^2 C_i^{'}}{\partial z^2} \qquad (01)$$

sendo que: C_i é a concentração injetada do componente i (g/L), t é o tempo de retenção (s), ε é a porosidade, q_i é a quantidade adsorvida (g/L), u é a velocidade (m/s), z é a distância percorrida na coluna (m) e $D_{ax,i}$ é a constante de difusão axial do componente i (m²/s).

As condições iniciais e de contorno são:

$$t' = 0,\ C_i' = C_{i_0}' \text{ e } q_i' = q_{i_0}' \tag{02}$$

$$z' = 0, \left.\frac{\partial C_i'}{\partial z'}\right|_{z'=0} = \frac{u}{D_{ax,i}}\left(\left.C_i'\right|_{z'=0} - C_f(t)\right) \tag{03}$$

$$z' = L, \left.\frac{\partial C_i'}{\partial z'}\right|_{z'=L} = 0 \tag{04}$$

A seguinte mudança de variáveis foi utilizada para adimensionar as equações do modelo:

$$C_i = \frac{C_i'}{C_{i_0}'} \tag{05}$$

$$\tau = \frac{t' \cdot u}{L} \tag{06}$$

$$z = \frac{z'}{L} \tag{07}$$

$$q_i = \frac{q_i'}{C_{i_0}'} \tag{08}$$

Substituindo as Equações 05 a 08 nas Equações 01 a 04, a equação do balanço de massa e as condições iniciais e de contorno assumem a seguinte forma:

$$\frac{\partial C_i}{\partial \tau} + \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon}\frac{\partial q_i}{\partial \tau} + \frac{\partial C_i}{\partial z} = \frac{1}{Pe}\frac{\partial^2 C_i}{\partial z^2} \tag{09}$$

$$\tau = 0,\ C_i = 1 \text{ e } q_i = \frac{q_{i_0}'}{C_{i_0}'} \tag{10}$$

$$z = 0, -\left.\frac{1}{Pe}\frac{\partial C_i}{\partial z}\right|_{z=0} + \left.C_i\right|_{z=0} = C_f(\tau) \tag{11}$$

$$z = 1, \left.\frac{\partial C_i}{\partial z}\right|_{z=1} = 0 \tag{12}$$

onde:

$$Pe = \frac{L \cdot u}{D_{ax,i}} \tag{13}$$

Para a resolução da EDP proposta foi utilizado o método de aproximação parabólica em elementos finitos conhecido, como "método de colocação *spline*", em que as equações foram discretizadas em relação à variável espacial (BISCAIA Jr., 1992). Esta discretização resulta em um conjunto de EDOs e equações algébricas próprias do modelo. O código computacional DASSL (PETZOLD, 1989) foi utilizado para a integração numérica devido à sua aplicabilidade para esse tipo de sistema. Tal código encontra as soluções numéricas de equações algébricas e diferenciais através das fórmulas de diferenciação regressiva e do método de Newton.

Os dados obtidos para fazer as comparações entre os perfis de concentrações na saída da coluna simulados utilizando os parâmetros de isotermas obtidos pelos métodos de análise frontal e o método inversão basearam-se no trabalho apresentado por Zhou et al. (2003) e Severo Jr. (2011).

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Para realizar as simulações dos isômeros S-indanol, as condições de operação utilizadas são apresentadas na Tabela 1, como pode ser observado a seguir.

Tabela 1. Condições de operação para realização das simulações do S-indanol (ZHOU *et al.*, 2003).

Condições de Operação	
Diâmetro interno da coluna	0,107 cm
Comprimento da	15 cm

coluna	
Porosidade total(ε_T)	0,694
Vazão	0,015 mL/min
$Pe_{(S\ indanol)}$	1200

O modelo de isoterma escolhido foi de Langmuir (Equação 14), do qual os parâmetros foram determinados através da análise frontal e do método inverso, sendo neste último incorporado na Equação 8. Os parâmetros obtidos encontram-se nas Tabelas 2 e 3.

$$q = \theta_1 \cdot \frac{\theta_2 \cdot C}{1+(\theta_2 \cdot C)} \qquad (14)$$

sendo que: C é a concentração de equilíbrio (g/L), θ_1 e θ_2 são os parâmetros do modelo e q é a quantidade adsorvida(g/L).

Tabela 2. Parâmetros da isoterma de Langmuir do S indanol obtidos por análise frontal (Severo Júnior, 2011).

$\boldsymbol{\theta_1 \pm \varepsilon_1}$	$\boldsymbol{\theta_2 \pm \varepsilon_2}$
$54{,}1 \pm 1{,}3$	$8{,}4 \cdot 10^{-2} \pm 2{,}7 \cdot 10^{-3}$

Tabela 3. Parâmetros da isoterma de Langmuir do S indanol obtidos pelo método inverso (Severo Júnior, 2011).

$\boldsymbol{\theta_1 \pm \varepsilon_1}$	$\boldsymbol{\theta_2 \pm \varepsilon_2}$
$37{,}6 \pm 3{,}8 \cdot 10^{-2}$	$1{,}3 \cdot 10^{-1} \pm 2{,}3 \cdot 10^{-4}$

Os coeficientes de ajuste de ambos os modelos foram acima de 0,98. As Figuras 1 a 8 mostram os resultados das simulações comparando os perfis de concentração utilizando os parâmetros das isotermas obtidos pelo método inverso e análise frontal nas condições de concentração 2,5 g/L, 5 g/L, 7,5 g/L e 10 g/L e nos volumes de 20 µL e 50 µL.

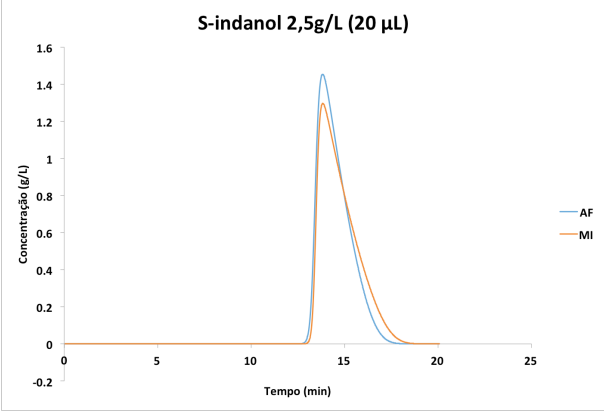


Figura 1. Simulação para o S-indanol na concentração 2,5 g/L, no volume de 20 µL.

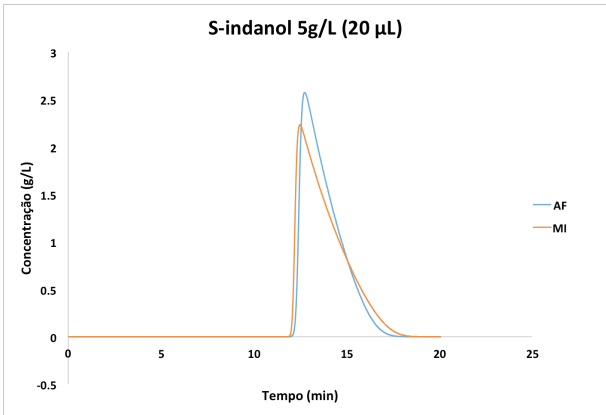


Figura 2. Simulação para o S-indanol na concentração 5 g/L, no volume de 20 µL.

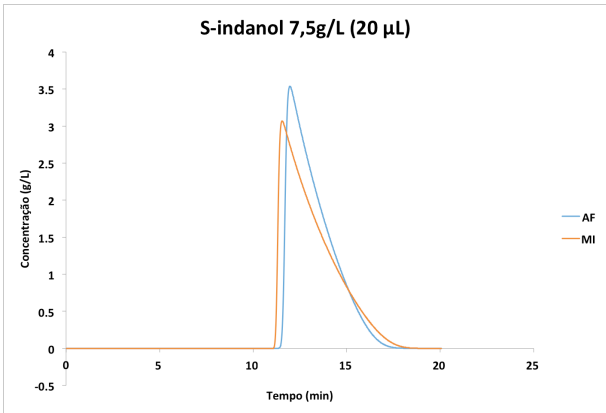


Figura 3. Simulação para o S-indanol na concentração 7,5 g/L, no volume de 20 µL.

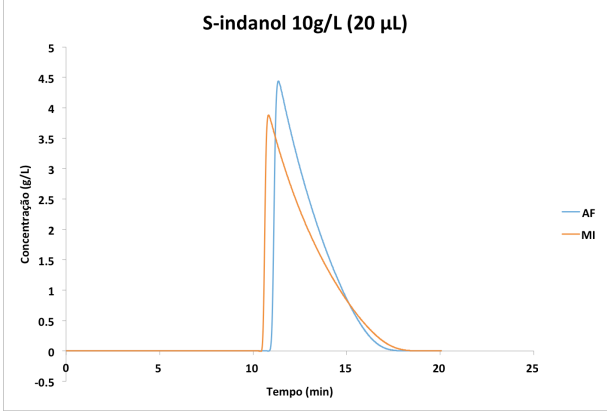


Figura 4. Simulação para o S-indanol na concentração 10 g/L, no volume de 20 µL.

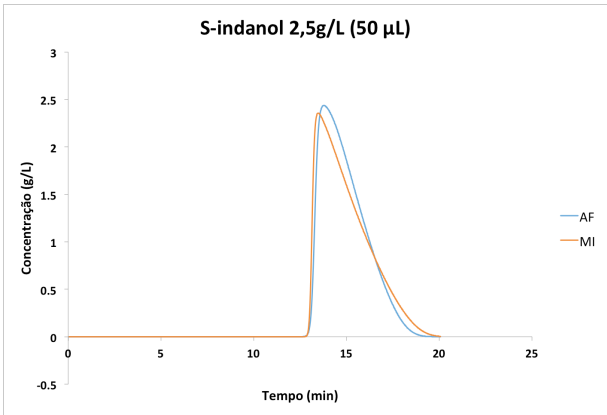


Figura 5. Simulação para o S-indanol na concentração 2,5 g/L, no volume de 50 µL.

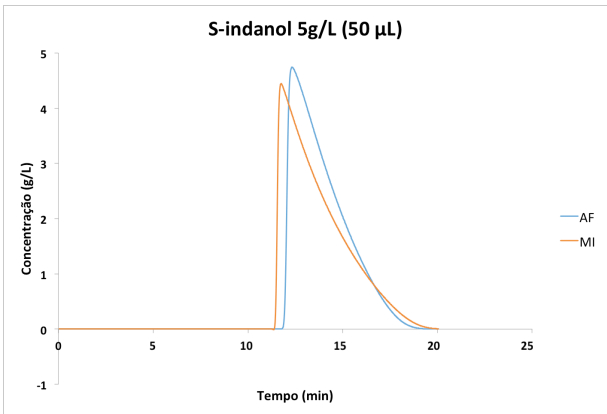


Figura 6. Simulação para o S-indanol na concentração 5 g/L, no volume de 50 µL.

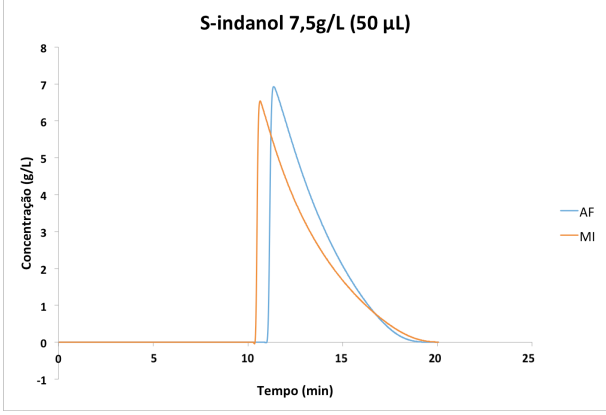


Figura 7. Simulação para o S-indanol na concentração 7,5 g/L, no volume de 50 µL.

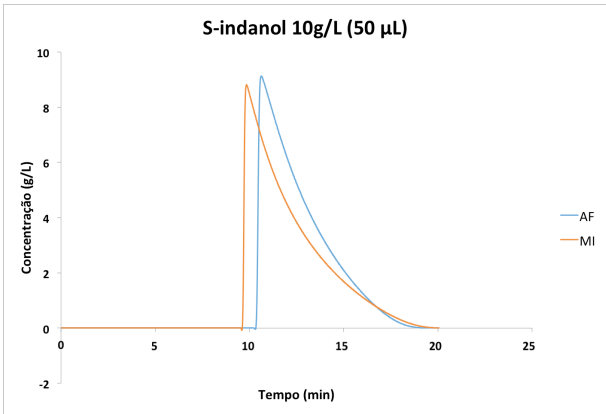


Figura 8. Simulação para o S-indanol na concentração 10 g/L, no volume de 50 µL.

As Figuras 1 a 8 mostram que as simulações para o mesmo sistema, ou seja, o mesmo fármaco, coluna e condições de operação, apresentaram perfis de concentração diferentes, mesmo utilizando o mesmo modelo de isoterma de adsorção, embora os valores dos parâmetros das isotermas tenham sido diferentes.

Isto pode ser explicado devido aos procedimentos de estimação de parâmetros empregados. Para a análise frontal e o método inverso existem dois cenários: o primeiro é um cenário estático (análise frontal), e o segundo é um cenário dinâmico (método inverso). Embora os dois métodos sejam classificados fenomenologicamente como métodos dinâmicos, existem diferenças do ponto de vista dos métodos matemáticos utilizados para a determinação de isotermas.

Apesar desses métodos utilizarem informações de um experimento dinâmico (ou seja, há uma variação do perfil de concentração na saída da coluna ao longo do tempo), a isoterma de adsorção pode ser obtida sem a resolução do sistema de equações diferenciais parciais para o balanço de massa na fase fluida e sólida do sistema (GUIOCHON et al., 2006). Isto se deve ao fato de que as respostas obtidas na saída da coluna são as concentrações de equilíbrio referente a cada perturbação inicial do sistema, constituindo um problema direto. Mesmo sendo um experimento dinâmico, o problema matemático é tratado como um sistema estático (análise frontal), composto apenas por equações algébricas, que, neste caso, são representados pelos modelos de isotermas.

Diferentemente da análise frontal, que transforma todas as informações obtidas na saída de coluna ao longo do tempo em um único dado, a quantidade adsorvida, o método inverso utiliza todos os dados ao longo do tempo para o cálculo da quantidade adsorvida para cada experimento. Assim, do ponto de vista da estimação de parâmetros, o método inverso se enquadra em um cenário dinâmico, pois, para representar estas informações experimentais ao longo do tempo, faz-se necessário o uso de modelos constituídos por equações diferenciais.

Em experimentos dinâmicos, o grau de liberdade é calculado de forma diferente, admitindo que cada dado experimental medido ao longo do tempo é uma variável de saída. Isto explica, em parte, o motivo das incertezas paramétricas serem menores que os valores dos parâmetros para o caso do método inverso: à medida que o grau de liberdade aumenta, os intervalos de confiança diminuem (BARD, 1974; SCHWAAB e PINTO, 2007).

Além disso, outro motivo que pode ocasionar estas diferenças entre a qualidade dos parâmetros e a diferença entre os perfis obtidos utilizando o método inverso e a análise frontal, pode estar relacionada a uma das simplificações feitas ao utilizar o método máxima verossimilhança, durante a síntese da função objetivo a ser minimizada. Admite-se que os experimentos sejam realizados de forma independente. Assim, os termos da matriz de covariâncias que correlacionam as variáveis de diferentes experimentos são nulos; ou seja, os dados não estão correlacionados. Essa hipótese admitida, ela é cabível para sistemas estáticos (BARD, 1974).

4. CONCLUSÃO

O presente trabalho não teve como objetivo determinar qual dos métodos é o melhor, uma vez que ambos apresentam vantagens e desvantagens. Isto é, a análise frontal é mais simples na modelagem matemática, ao passo que o método inverso é mais econômico do ponto de vista experimental. Portanto, este trabalho consistiu em fazer uma comparação e mostrar que é preciso ser cuidadoso ao utilizar e determinar os parâmetros das isotermas de adsorção por diferentes métodos, pois isto pode trazer consequências ao processo de separação de produtos de alto valor agregado, como os fármacos, para uma dada variável de desempenho (pureza, recuperação e produtividade).

Além disso, foi possível observar que estas diferenças podem estar relacionadas aos procedimentos de estimação de parâmetros utilizados durante os métodos de obtenção de isotermas.

Assim sendo, ambos os métodos devem ser levados em consideração no momento da estimação dos parâmetros, sendo necessárias mais réplicas para o caso que apenas um possa ser escolhido.

5. REFERÊNCIAS

ANDRZEJEWSKA, A., GRITTI, F., GUIOCHON, G. *Journal of Chromatography A*, v. 1216, pp. 3392-4004, 2009.

ANDRZEJEWSKA, A., KACZMARSKI, K., GUIOCHON, G. *Journal of Chromatography A*, v. 1216, pp. 1067-1083, 2009.

ARNELL, R., FORNSTEDT, T. *Analytical Chemistry*, v. 76, pp. 4615-4623, 2006.

BARD, Y. *Nonlinear parameter estimation*. San Diego: Academic Press.,1974.

BISCAIA JR, E. C. In: XV Congresso Nacional de Matemática Aplicada e Computacional – CNMAC, São Carlos, SP, 1992.

GAO, W., ENGELL, S. *Computers & Chemical Engineering,* v. 29, pp. 2242–2255, 2005.

GUIOCHON, G., FELINGR, A., SHIRAZI, D. G., KATTI, A. M. *Fundamentals of Preparative and Nonlinear Chromatography*. United Kingdom: Elsevier Inc., 2 ed, 2006.

GUIOCHON, G., SHIRAZI, S. G., KATTI, A. M. *Fundamentals of Preparative and Nonlinear Chromatography*. United Kingdom: Academic Press, 1 ed, 1994.

KACZMARSKI, K. *Journal of Chromatography A*, v. 1176, pp. 57–68, 2007.

PETZOLD, L. R. "DASSL code, version 1989", Livermore, CA: Lawrence Livermore National Laboratory, Computing And Mathematics Research Division, 1983. FORTRAN. 1989.

SCHWAAB, M., PINTO, J.C. *Análise de Dados Experimentais I. Fundamentos de Estatística e Estimação de Parâmetros*. Rio de Janeiro, E-Papers, 2007.

SEVERO JÚNIOR, J. B. *Avaliação de técnicas de planejamento de experimentos no reconhecimento do equilíbrio de adsorção em sistemas cromatográficos*. 305f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - PEQ/COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2011.

ZHOU, D., KACZMARSKI, K., CAVAZZINI, A., LIU, X., GUIOCHON, G. *Journal of Chromatography A*, v. 1020, pp.199–217, 2003.

MODELAGEM CINÉTICA DA ADSORÇÃO DE ÁGUA EM DISTINTOS ALOMORFOS DE CELULOSE COM VARIAÇÕES NA CRISTALINIDADE

Giuliano Castagnotto Pasuch[1]; Diana Ciolacu[2]; Florin Ciolacu[2]; Luizildo Pitol-Filho[1]

1- Departamento de Ciências e Tecnologia da Terra e do Mar – Universidade do Vale do Itajaí
Rua Uruguai, 458 – CEP: 88.302-202 – Itajaí- SC – Brasil
Telefone: 0800 723 1300 – E-mail: luizildo@univali.br
2- Institute of Macromolecular Chemistry "PetruPoni" Iasi
Rua Grigore GhicaVoda, 41ª – CEP: 700487 – Iasi-Romênia.
Telefone: 0232-217454 – E-mail: pponi@icmpp.ro

RESUMO: A adsorção da água em diferentes alomorfos de celulose (*Avicel, Fibra Bumbac* e *Celulosa Chimica*), com variação de cristalinidade foi modelada correlacionando dados experimentais ao modelo de Pseudo Segunda Ordem (PSOE). Utilizando este modelo obtiveram-se parâmetros tais como a capacidade máxima de adsorção e a constante cinética para cada alomorfo, em diferentes umidades relativas. Finalmente, determinou-se a variação entre o valor previsto pelo modelo e pela média no equilíbrio, sendo que para a celulose *Avicel*, a diferença percentual de quantidade adsorvida foi de 4,17%, ao passo que para *Fibra Bumbac* verificou-se 2,01% de diferença e para a *Celulosa Chimica* constatou-se 2,20%.

PALAVRAS-CHAVE: isotermas; termodinâmica; cristalinidade.

ABSTRACT: The water sorption onto different units of cellulose, with variation of crystallinity was studied by adjusting experimentally data to the recent model called by "Pseudo Second Order Equation". Using this model were obtained values related to the amount adsorbed for each cellulose model with different relative humidities, which were compared to the average of experimental data, for maximal adsorption capacity. The percentage difference for cellulose *Avicel* was 4,17%, while for *Fibra Bumbac* was 2,01% and *Celulosa Chimica* attained 2,20%.

KEYWORDS: isotherm; thermodynamic;crystallinity.

1. INTRODUÇÃO

A adsorção de água em celulose em diversos alomorfos de celulose com diferentes graus de cristalinidade foi estudada (CIOLACU et al, 2012), onde se propôs a equação de Flory-Huggins para estudar o equilíbrio termodinâmico entre o polímero e o sorbato. O presente trabalho tem por objetivo aplicar tradicionais modelos de adsorção, tais como as isotermas de Langmuir-Hinshelwood e Freundlich, além do recentemente desenvolvido Modelo de Pseudo-Segunda Ordem (PSOE), que leva em consideração não apenas o equilíbrio, mas também a cinética de adsorção (PLAZINSKI et al, 2013) e a difusividade intraparticular.

2. MÉTODOS

2.1. Dados Experimentais

Os dados experimentais aplicados ao modelo PSOE foram obtidos a partir de Ciolacu et al (2012).

2.2. Modelos de Adsorção

A isoterma de Langmuir [RUTHVEN, 1984] diferencia de outras isotermas pelos pressupostos

feitos no momento em que ocorre a derivação da expressão para a área da superfície. A equação original pode ser descrita da seguinte maneira:

$$q = \frac{Q.K.P}{1+K.P} \qquad (01)$$

A fim de obter os parâmetros necessários para cálculo da quantidade adsorvida (q), realiza-se a linearização da Equação 01.

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{Q} + \frac{1}{Q.K.P} \qquad (02)$$

Onde *P* está representando a pressão parcial da água, *K* evidencia a constante de Langmuir, já *Q* interpreta a quantidade adsorvida de água na celulose.

Outra isoterma é a de Freundlich [RUTHVEN, 1984], que foi constatada de maneira empírica expressando matematicamente a variação da adsorção de uma quantidade de gás por uma massa do sólido adsorvente, exprimida abaixo:

$$Q_e = K_f . P_e^{\frac{1}{n}} \qquad (03)$$

Neste modelo, tem-se que Q_e é a razão da quantidade de gás pelo adsorvente, K_f é a constante de Freundlich, P_e representa a pressão parcial da água na solução e 1/n fornece informações a respeito da isoterma indicando se a adsorção é favorável (valores entre 0 e 1) ou desfavorável.

Da mesma forma, houve a linearização da Equação 03, resultando da seguinte maneira:

$$\ln(Q_e) = \ln(K_f) + \frac{1}{n}.\ln(P_e) \qquad (04)$$

A Equação 04 descreve uma reta de ln (Q_e) em função de ln (P_e), cuja interceptação fornecerá o valor da constante de Freundlich e o coeficiente angular proporcionará a constante *n*.

A equação de Pseudo-Segunda Ordem (PSOE)(PLAZINSKI *et al*, 2013) foi definida assumindo que a taxa global de adsorção é limitada pela taxa de difusão do sorbato nos poros do adsorvente, e representado pela equação abaixo

$$Q_t = \frac{Q_e^2.k.t}{1+Q_e.t} \qquad (05)$$

A alta eficiência de PSOE é correlacionada com amplos dados cinéticos originados de diversos sistemas propostos, portanto esta equação não representa apenas um modelo cinético. A boa aplicabilidade desta equação é geralmente associada quando a taxa direta do processo de adsorção controla de maneira geral os parâmetros cinéticos da reação.

Na Equação (05), tem-se que Q_t representa a quantidade adsorvida em um determinado período de tempo, Q_e exprime a quantidade adsorvida, *k* significa a constante cinética e *t* o tempo do processo.

Para aplicação da equação no formato de gráfico linear, realiza-se a linearização da Equação 05:

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k.Q_e^2} + \frac{t}{Q_e} \qquad (06)$$

2.3. Diferença percentual de adsorção entre métodos

A variação percentual entre o modelo cinético de PSOE e os dados experimentais de Ciolacu *et al* (2012), foi obtida a partir da média aritmética da quantidade adsorvida no equilíbrio para cada tipo de fibra (Avicel, Fibra Bumbac e Celulosa Chimica) em diferentes umidades relativas. A Equação 07 foi utilizada para o cálculo da diferença percentual:

$$Dif.\% = \frac{Q_{médio}^{PSOE} - Q_{médio}^{experimental}}{Q_{médio}^{experimental}} \qquad (07)$$

3. RESULTADOS

Após determinação da quantidade adsorvida por cada fibra de celulose através do modelo de PSOE, obtiveram-se os dados cinéticos e de equilíbrio relacionados nas tabelas abaixo.

Tabela 1. Parâmetros dos modelos de PSOE ajustados aos dados experimentais para AVICEL (AI) de acordo com a umidade relativa.

Dados	65%	75%	86%	97%
R^2	0,9989	0,9996	0,9969	0,9837
Q (mg g^{-1})	71,377	81,499	106,383	169,204
K (g $mg.h^{-1}$)	4,63E-03	6,94E-03	1,80E-03	5,47E-04

Tabela 2. Parâmetros dos modelos de PSOE ajustados aos dados experimentais para AVICEL (AII) de acordo com a umidade relativa.

Dados	65%	75%	86%	97%
R^2	0,9993	0,9997	0,9965	0,9731
Q (mg g^{-1})	101,522	128,535	164,474	265,252
K (g $mg.h^{-1}$)	4,36E-03	5,27E-03	1,17E-03	3,33E-04

Tabela 3. Parâmetros dos modelos de PSOE ajustados aos dados experimentais para AVICEL (AIII) de acordo com a umidade relativa.

Dados	65%	75%	86%	97%
R^2	0,9977	0,9987	0,9943	0,9666
Q (mg g^{-1})	91,575	107,181	138,312	215,982
K (g $mg.h^{-1}$)	2,32E-03	2,77E-03	9,55E-04	3,63E-04

Tabela 4. Parâmetros dos modelos de PSOE ajustados aos dados experimentais para FIBRA BUMBAC (BI) de acordo com a umidade relativa.

Dados	65%	75%	86%	97%
R^2	0,9996	0,9999	0,9991	0,9949
Q (mg g^{-1})	80,840	97,847	122,249	194,552
K (g $mg.h^{-1}$)	7,38E-03	1,96E-02	3,09E-03	1,30E-03

Tabela 5. Parâmetros dos modelos de PSOE ajustados aos dados experimentais para FIBRA BUMBAC (BII) de acordo com a umidade relativa.

Dados	65%	75%	86%	97%
R^2	0,9997	0,9999	0,9989	0,9905
Q (mg g^{-1})	115,607	138,696	174,216	280,112
K (g $mg.h^{-1}$)	5,24E-03	1,45E-02	1,87E-03	6,12E-04

Tabela 6. Parâmetros dos modelos de PSOE ajustados aos dados experimentais para FIBRA BUMBAC (BIII) de acordo com a umidade relativa.

Dados	65%	75%	86%	97%
R^2	0,9987	0,9999	0,9995	0,9953
Q (mg g^{-1})	99,304	116,822	147,275	236,967
K (g $mg.h^{-1}$)	9,46E-03	2,79E-02	3,30E-03	8,79E-04

Tabela 7. Parâmetros dos modelos de PSOE ajustados aos dados experimentais para CELULOSA CHIMICA (CI) de acordo com a umidade relativa.

Dados	65%	75%	86%	97%
R^2	0,9995	0,9999	0,9991	0,9916
Q (mg g^{-1})	96,432	114,810	147,710	239,808
K (g $mg.h^{-1}$)	4,98E-03	1,13E-02	2,36E-03	7,16E-04

Tabela 8. Parâmetros dos modelos de PSOE ajustados aos dados experimentais para CELULOSA CHIMICA (CII) de acordo com a umidade relativa.

Dados	65%	75%	86%	97%
R^2	0,9996	0,9999	0,9992	0,9936
Q (mg g^{-1})	124,378	146,843	185,529	319,488
K (g $mg.h^{-1}$)	4,42E-03	8,72E-03	2,05E-03	6,13E-04

Tabela 9. Parâmetros dos modelos de PSOE ajustados aos dados experimentais para CELULOSA CHIMICA (CIII) de acordo com a umidade relativa.

Dados	**65%**	**75%**	**86%**	**97%**
R^2	0,9995	0,9912	0,9994	0,9897
Q (mg g^{-1})	111,732	127,065	165,016	283,286
K (g mg.h^{-1})	4,32E-03	7,67E-03	2,70E-03	6,13E-04

Com os dados obtidos através das tabelas acima, pôde-se representar graficamente a quantidade adsorvida de água em distintos alomorfos de celulose com variação da cristalinidade de cada fibra, conforme Figura 1. Observa-se, na Figura 1, que, para todos os alomorfos de celulose, as fibras de maior cristalinidade apresentam um valor mínimo para a capacidade de adsorção. Sendo mais cristalino o alomorfo, a acessibilidade da água aos sítios ativos da celulose é dificultada. Naturalmente, seriam necessários mais experimentos com diferentes valores de cristalinidade para confirmar esta tendência. O que chama a atenção, no entanto, é que todas as curvas, para todas as umidades e alomorfos estudados, exibem o mesmo comportamento. Por outro lado, não se apresentam aqui curvas similares para a constante cinética, pois a dispersão dos pontos obtidos é muito grande.

Tabela 10. Cristalinidade dos alomorfos de celulose (CIOLACU *et al*, 2012).

Amostra	**Cristalinidade (%)**
AI	80
AII	77
AIII	60
BI	71
BII	60
BIII	53
CI	65
CII	57
CIII	48

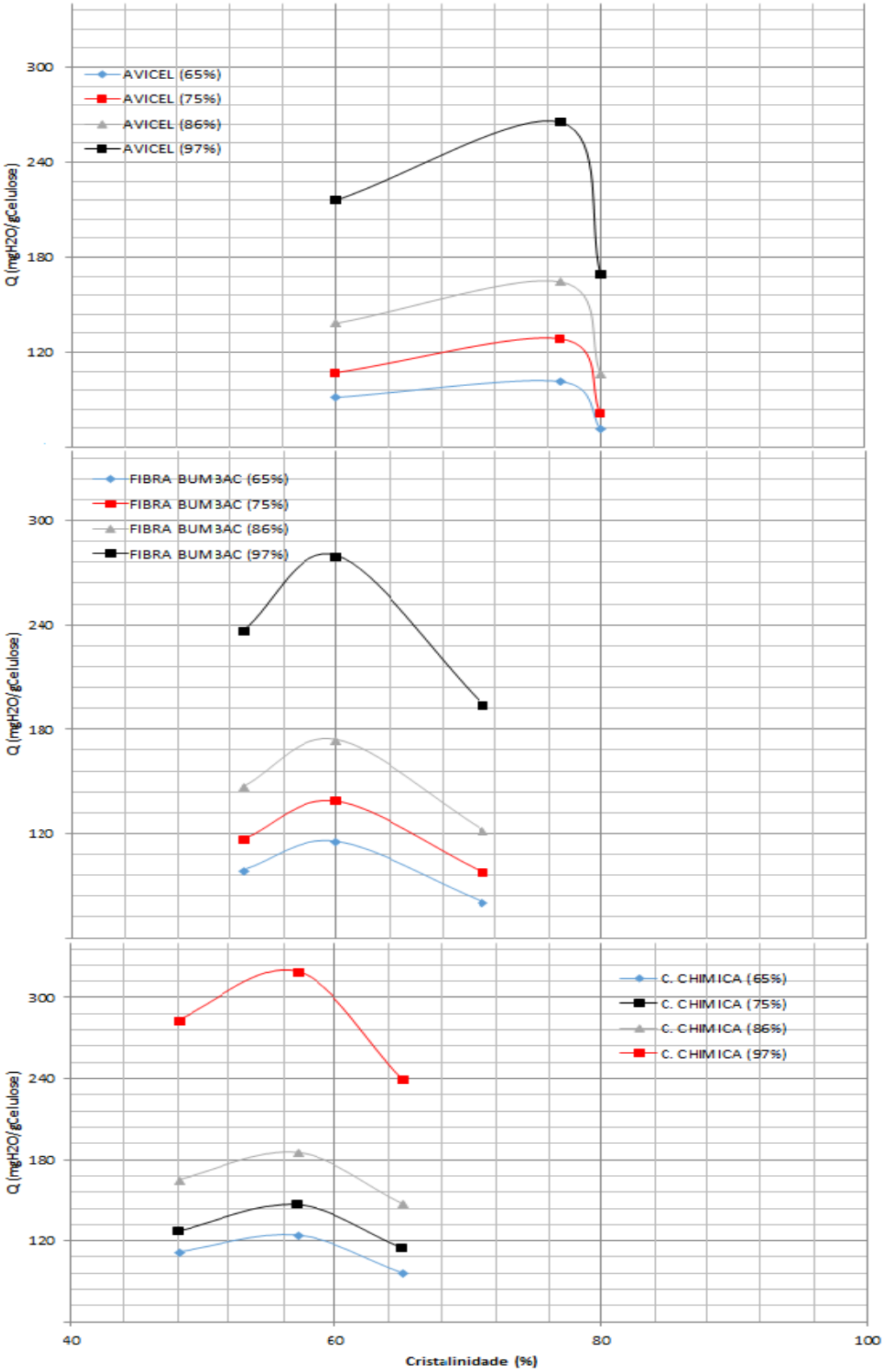


Figura 1. Quantidade adsorvida de água na celulose em função da cristalinidade.

4. CONCLUSÃO

Utilizando-se uma equação cinética de pseudo segunda ordem foi possível modelar a adsorção de vapor d'água em diferentes alomorfos de celulose, com excelentes coeficientes de correlação (próximos à unidade). Observou-se que, para todos os alomorfos estudados, o comportamento da capacidade máxima de adsorção segue a mesma tendência, independentemente da umidade relativa.

As diferenças percentuais em comparação os dados médios no equilíbrio foram de 4,17% para Avicel, 2,01% para Fibra Bumbac e 2,20% para Celulosa Chimica. Estas variações estão dentro do padrão considerado baixo, portanto, pode-se concluir que a o modelo PSOE pode correlacionar adequadamente a adsorção de água em diferentes alomorfos de celulose.

5. REFERÊNCIAS

CIOLACU, Diana; PITOL-FILHO, Luizildo; CIOLACU, Florin. Studies concerning the accessibility of different allomorphic forms of cellulose. **Cellulose,** , v. 19, n. 1, p.55-68, 19 nov. 2011.

PLAZINSKI, Wojciech; DZIUBA, Jakub; RUDZINSKI, Wladyslaw. Modeling of sorption kinetics: the pseudo-second order equation and the sorbate intraparticle diffusivity. **Adsorption**, v. 19, n. 5, p.1055-1064, 6 mar. 2013. Springer

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

DIMENSIONAMENTO DE UM PROCESSO DE SEPARAÇÃO DA MISTURA CO_2-N_2 POR ADSORÇÃO EM CARBONO ATIVADO.

H. R. Peixoto, V. A. M. Gomes, M. Bastos-Neto, S. M. P. de Lucena[1]

Grupo de Pesquisa em Separação por Adsorção (GPSA)
Departamento de Engenharia Química - Universidade Federal do Ceará
Av. Humberto Monte, S/N – CEP: 60455-760 – Fortaleza – CE – Brasil
Telefone: (85) 3366-9611 – [1]Email: smlucena@uol.com.br

RESUMO: Processos de adsorção envolvendo a captura de CO_2 vêm sendo objetos de diferentes estudos. Um dos problemas típicos analisados é a separação por *Pressure Swing Adsorption* (PSA) do CO_2 a partir dos gases de queima emitidos em plantas energéticas com o intuito de mitigar os efeitos do aquecimento global. A partir do *scale-up* de um sistema experimental, foi dimensionada uma PSA a 298 K de duas colunas operando de acordo com o ciclo *Skarstrom* em carbono ativado C141 com o auxílio do *software Aspen Adsorption*. A etapa de maior pressão ocorre a 3,0 bar e a regeneração a 1,1 bar. Considerou-se que o gás de queima é composto apenas por CO_2 e N_2 (15 % e 85 % molar, respectivamente). A corrente de produto apresentou pureza e recuperação de CO_2 de 23 % e 60 % em base molar, respectivamente, com produtividade de 0,72 t CO_2 kg^{-1} ano^{-1}. Foi realizado um estudo de sensibilidade de algumas variáveis de projeto, como vazão de purga e tempos dos passos do ciclo.
PALAVRAS-CHAVE: CO_2; PSA; *scale-up*; *Skarstrom*; carbono ativado; *Aspen*.

ABSTRACT: Adsorption processes involving CO_2 capture have been objects of different studies. A typical problem is the separation of CO_2 from fuel gases emitted in power plants in order to mitigate the global warming effects. From a scale-up of an experimental system, it was sized a PSA apparatus at 298 K operating according to Skarstrom cycle using Aspen Adsorption. High-pressure step was at 3.0 bar and regeneration at 1.1 bar. Fuel gas mixture simulated was composed only of CO_2 and N_2 (15 % and 85 % molar, respectively). The product stream showed purity and recovery of carbon dioxide from approximately 23% and 60% on a molar basis, respectively. The productivity was 0.72 t CO_2 kg^{-1} $year^{-1}$. It was performed a sensitivity study of some design variables such as flow purge and step cycle times.

KEYWORDS: CO_2; PSA; scale-up; Skarstrom; activated carbon; Aspen.

1. INTRODUÇÃO

O dióxido de carbono tem sido apontado como um dos principais responsáveis pelo aquecimento global devido a sua presença em concentrações crescentes na atmosfera, o que vem contribuindo para o aumento do efeito estufa e com possibilidade de estar levando a mudanças climáticas desconhecidas (Cavenati *et al*., 2006). O CO_2 é emitido principalmente a partir da queima de combustíveis fósseis, sendo gerado tanto em grandes unidades de combustão, como em pequenas plantas de geração de energia. Numa alternativa de mitigar os efeitos decorrentes da emissão de CO_2, os processos ditos *Carbon Capture and Storage* (CCS) encontram-se em desenvolvimento e são considerados como uma das principais opções para reduzir as emissões desse gás na atmosfera. Os processos CCS envolvem a captura, o transporte e o armazenamento do CO_2, geralmente em reservatórios geológicos subterrâneos (Rackley, 2010). A composição típica

de um gás de pós-combustão emitido a partir de uma usina termoelétrica é de 15-20 mol% de CO_2, 5-9 mol% de O_2 e o restante de N_2 (Adeyemo *et al*., 2010). Uma vez que oxigênio e nitrogênio apresentam quantidades adsorvidas semelhantes em condições brandas de temperatura e de pressão, o sistema binário CO_2-N_2 é capaz de representar bem os gases de pós-combustão.

Projetar precisamente o processo PSA (incluindo dimensionamento das colunas envolvidas) é uma tarefa difícil, uma vez que a modelagem física é complexa e, além disso, existem diversos parâmetros operacionais que afetam esse processo. Vale ressaltar que custos de ensaios experimentais em escala piloto são dispendiosos. Diante desses problemas, a utilização de simuladores comerciais que incorporam a descrição do fenômeno de adsorção é uma alternativa viável, sendo uma ferramenta útil para a otimização e para uma avaliação inicial de um processo PSA.

2. MODELOS MÉTODOS

Gases exaustos de plantas de potência contêm principalmente nitrogênio e dióxido de carbono com pequenas quantidades de combustível não convertido e o excesso de oxigênio utilizado para a combustão (Gomes & Yee, 2002). Este trabalho simplifica o sistema considerando a mistura gasosa como sendo composta por apenas dióxido de carbono e nitrogênio, sendo a fração molar de CO_2 15 %.

O software *Aspen Adsorption* é utilizado para estudar o comportamento de uma unidade PSA simulada para separação de dióxido de carbono a partir dessa mistura considerando o ciclo *Skarstrom*. O dimensionamento da PSA a ser estudada é realizado a partir de um *scale-up* do sistema experimental estudado por Rios *et al.* (2014).

2.1. Dimensionamento da PSA

O primeiro passo para o dimensionamento da PSA é a definição do comprimento e do diâmetro dos leitos utilizados. Quando se deseja realizar o *scale-up* de uma coluna, deve-se fixar uma variável, por exemplo, o tempo espacial do sistema. Sendo assim, para definir a operação da coluna, basta calcular a vazão de alimentação que forneça este mesmo tempo espacial no volume determinado. O diâmetro foi fixado em 1/8 do comprimento do leito após tentativas de encontrar uma razão viável. A metodologia do *scale-up* é semelhante à utilizada por Grande *et al.* (2005).

Com relação aos tempos dos passos dos ciclos, a principal restrição é que o tempo da etapa de adsorção seja menor que o tempo de ruptura da coluna para o componente de interesse da mistura para que o mesmo não seja desperdiçado na corrente efluente da etapa de adsorção.

2.2. *Skarstrom*

O processo consiste basicamente da operação de dois leitos idênticos que, alternadamente, são pressurizados e despressurizados de acordo com uma sequência programada de quatro passos. A operação em condições de baixa temperatura é desejável para maximizar a capacidade e a seletividade de adsorção, mas o resfriamento abaixo da temperatura ambiente é geralmente inviável economicamente (Ruthven, 1984).

Os quatro passos deste ciclo, que acontecem através da abertura e/ou fechamento de válvulas e mudanças na direção do fluxo, na ordem, são (i) adsorção, (ii) despressurização ou *blowdown*, (iii) regeneração ou purga em contracorrente com o efluente da etapa de adsorção e (iv) repressurização com a alimentação.

2.3. Modelagem da PSA

No desenvolvimento do modelo, foram realizadas as seguintes suposições:

1. Comportamento ideal da fase gasosa através da coluna.
2. Coluna orientada verticalmente.
3. Efeitos térmicos desprezados.
4. Fluxo empistonado com dispersão axial de massa.
5. Perda de pressão no leito descrita pela equação de Ergun.
6. A difusão nos microporos controla a transferência de massa.
7. Transferência de massa dentro da partícula descrita de acordo com o modelo *Linear Driving Force* em relação ao filme sólido.
8. Ausência de reação química.

Foi considerado um processo isotérmico para simplificar a modelagem proposta e tornar a resolução do sistema mais rápida.

2.2.1 Balanço de massa na fase gás

Este balanço, representado pela Equação 01, leva em consideração o termo de dispersão axial de massa, o de convecção, o de acúmulo de massa na fase gás e a taxa de transferência de massa para a superfície do sólido.

$$-\varepsilon_B E_{zi}\frac{\partial^2 c_i}{\partial z^2}+\frac{\partial(v_g c_i)}{\partial z}+\varepsilon_T\frac{\partial c_i}{\partial t}+\rho_B\frac{\partial w_i}{\partial t}=0 \qquad (01)$$

A porosidade interparticular e a porosidade total são dadas respectivamente por ε_B e por ε_T, v_g (m s^{-1}) é a velocidade superficial da fase gás, z e t são a coordenada axial e o tempo, respectivamente, ρ_B (kg m^{-3}) é a densidade *bulk* do adsorvente, w_i (kmol kg^{-1}) é a quantidade média adsorvida do componente i e c_i (kmol m^{-3}) é a concentração molar do componente i na fase fluida. O coeficiente de dispersão axial de massa de cada componente é dado por E_{zi} (m^2 s^{-1}).

Vale ressaltar que $\varepsilon_T = \varepsilon_B + \varepsilon_p(1-\varepsilon_B)$, onde ε_p é a porosidade da partícula adsorvente.

A dispersão axial de massa para cada componente ao longo do leito (E_{zi}) é calculada a partir da Equação 02 (Lopes *et al*., 2009).

$$E_{zi} = (0{,}45 + 0{,}55\varepsilon_B)D_m + r_p v_{gi} \qquad (02)$$

Na equação anterior, v_{gi} (m s^{-1}) é a velocidade superficial de cada componente na fase gás e D_m (m^2 s^{-1}) é a difusividade molecular, calculada para sistemas binários pela Equação de Chapman-Enskog (Bird *et al*., 2006) e r_p é o raio da partícula (m).

2.2.2 Balanço de massa na fase sólida

O balanço de massa na partícula é representado pela Equação 03, que descreve a taxa de adsorção do gás no sólido, ou seja, é um termo de acúmulo de quantidade adsorvida. Essa taxa é representada pelo modelo *Linear Driving Force* (Glueckauf *et al*., 1947; Glueckauf, 1955) frequentemente utilizado em estudos de processo de adsorção devido à sua simplicidade e à sua representatividade (Sircar & Hufton, 2000).

$$\frac{\partial w_i}{\partial t} = MTC_{si}(w_i^* - w_i)$$

O coeficiente de transferência de massa do componente i é dado por MTC_{si} (s^{-1}) e $(w_i^* - w_i)$ representa o gradiente de concentração desse fenômeno de transporte, onde w_i^* é a quantidade adsorvida em equilíbrio com a composição do mesmo componente na fase gás (w_i), geralmente expressa por um modelo de equilíbrio de adsorção.

2.2.3 Balanço de momento

A equação de Ergun (Bird *et al*., 2006), dada pela Equação 04 e escolhida para representar o balanço de momento, combina a equação de Blake-Kozeny, geralmente válida para fluxo laminar, com a equação de Burke-Plummer, válida para fluxos altamente turbulentos, sendo, portanto, aplicada para os dois regimes de escoamento (Bastos-Neto, 2005).

$$\frac{\partial P}{\partial z} = -\left(\frac{1{,}5.10^{-3}(1-\varepsilon_B)^2}{(2r_p\psi)^2\varepsilon_B{}^3}\mu v_g + 1{,}75.10^{-5}M\rho_g\frac{(1-\varepsilon_B)}{2r_p\psi\varepsilon_B{}^3}v_g^2\right)$$

P (bar) é a pressão ao longo do eixo axial, r_p (m) e ψ são, respectivamente, o raio e a esfericidade da partícula de catalisador, M é a massa molar da mistura gasosa e ρ_g (kmol m^{-3}) é a densidade molar da fase gás.

2.2.4 Equilíbrio de adsorção multicomponente

O equilíbrio de adsorção é representado pelo modelo de Langmuir Estendido, considerando a competitividade pelos sítios de adsorção entre os adsorbatos e desprezando o efeito da variação de temperatura na quantidade adsorvida (o modelo é descrito pela Equação 05). São utilizados os parâmetros de equilíbrio de adsorção ajustados a partir de dados de adsorção monocomponente.

$$w_i^* = \frac{IP_{1i}P_i}{1+\sum_j^n(IP_{2j}P_j)}$$

IP_i $(i = 1, 2)$ são os parâmetros ajustados a partir de dados de adsorção monocomponente. P_i e P_j são as pressões parciais dos componentes i e j, respectivamente.

2.4. Análise de Sensibilidade

É realizada uma análise do efeito de algumas variáveis de projeto do processo de adsorção, como vazão de purga e os tempos dos passos do ciclo *Skarstrom* no rendimento do sistema estudado, mantendo outras variáveis e parâmetros constantes. Assim é possível verificar se as condições definidas para a PSA são as ideais.

2.5. Método de Resolução

O *Aspen Adsorption* utiliza um conjunto de equações diferenciais parciais, equações diferenciais ordinárias e equações algébricas, juntamente com apropriadas condições iniciais e de contorno, para descrever completamente um processo de adsorção.

Dentre os métodos disponíveis no software, o utilizado é ***Upwind Differencing Scheme 1 (UDS1)***, baseado em expansão de série de Taylor de primeira ordem.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A partir do sistema experimental desenvolvido por Rios *et al.* (2014), foi realizado um *scale-up* da coluna mantendo-se o tempo espacial constante. Com a coluna dimensionada para carbono ativado C141, foi proposta um esquema de adsorção de duas colunas baseado no ciclo *Skarstrom* para separação do dióxido de carbono a partir da mistura 15 % de CO_2 e 85% de N_2 em base molar. Este ciclo foi escolhido devido à sua simplicidade. Foram realizados estudos de sensibilidade para compreender o comportamento do sistema com relação ao rendimento de separação do componente de interesse.

3.1. Equilíbrio de Adsorção

As isotermas experimentais de adsorção monocomponente de CO_2 e de N_2 em carbono ativado C141 a 298 K com intervalo de pressão de 0 a 10 bar foram retiradas de Rios *et al.* (2014). As Figuras 01 e 02 trazem as isotermas monocomponentes experimentais reportadas na literatura juntamente com o modelo de Langmuir proposto, para o dióxido de carbono e para o nitrogênio, respectivamente para a amostra C141. A Tabela 01 sumariza os parâmetros de ajuste obtidos.

Tabela 1. Parâmetros do modelo de Langmuir para CO_2 e N_2 em C141.

Componente	$IP1$ (kmol kg^{-1} bar^{-1})	$IP2$ (bar^{-1})
N_2	4,45E-4	0,1231
CO_2	4,14E-3	0,5363

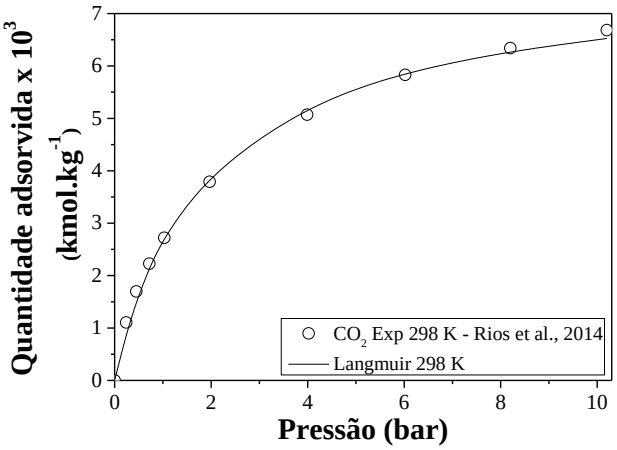


Figura 1 - Isoterma de adsorção monocomponente de CO_2 em C141 a 298 K. Símbolos: experimento; linhas: ajuste Langmuir

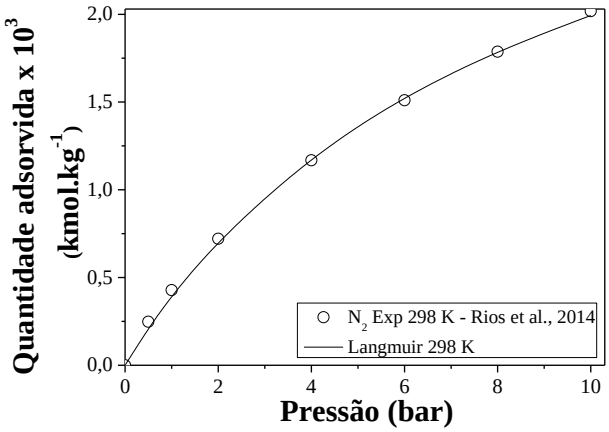


Figura 2 - Isoterma de adsorção monocomponente

de N_2 em C141 a 298 K. Símbolos: experimento; linhas: ajuste Langmuir.

3.2. Especificações da PSA

As especificações do problema PSA propõem uma similaridade de escoamento e de parâmetros com os experimentos de leito fixo realizados por Rios *et al.* (2014) com o carbono ativado C141. Entretanto, as dimensões dos equipamentos são maiores e as suposições são mais simplificadoras para facilitar a simulação do processo.

A corrente de alimentação é composta apenas por dióxido de carbono (15 % molar) e de nitrogênio, sem a presença de inerte. A pressão de alimentação foi elevada para aproximadamente 3,0 bar, mantendo a temperatura de alimentação em 298 K.

Tabela 2 - Parâmetros geométricos e do adsorvente C141.

Parâmetro	Valor
Hb (m)	1,0
Db (m)	0,125
εb	0,474
εp	0,486
ρb (kg m^{-3})	1042,0
rp (m)	4,0E-4

As dimensões da coluna da PSA dimensionada foram fixadas em 1,0 m de comprimento e (Hb) 12,5 cm de diâmetro (Db). As características do adsorvente e da coluna são sumarizadas na Tabela 02.

Tabela 3 - Parâmetros de transferência de massa para o C141.

Parâmetro	Valor
$MTC(CO_2)$ (s^{-1})	0,9
$MTC(N_2)$(s^{-1})	1,05
$Ez\ (CO_2)$ (m^2 s^{-1})	9,954E-6
$Ez\ (N_2)$ (m^2 s^{-1})	3,112E-5

Como as condições de escoamento são semelhantes na coluna dimensionada e na experimental, o valor do coeficiente de transferência de massa (MTC) foi mantido igual ao reportado em Rios *et al.* (2014), sendo desprezada sua variação com relação à pressão do sistema. A dispersão axial de massa foi calculada de acordo com a metodologia descrita em **Modelos e Métodos** considerando uma pressão média de operação de 2,0 bar. Os valores desses parâmetros aparecem na Tabela 03.

Os tempos de cada passo do ciclo *Skarstrom* são definidos pela Tabela 04, totalizando 360 s de cada ciclo. De acordo com o ciclo escolhido para a PSA, os tempos dos passos 1 e 3 e dos passos 2 e 4 devem ser iguais. A ordem de grandeza dos tempos foi baseada no trabalho Gomes & Yee (2002), que estudaram um sistema semelhante com coluna de dimensões próximas da utilizada neste trabalho. Os tempos foram definidos de tal forma que os rendimentos do processo fossem maximizados.

Tabela 4 - Tempos dos passos de cada ciclo da PSA.

Passo	Tempo (s)
1 – Adsorção	120
2 – *Blowdown*	60
3 – Purga	120
4 – Repressurização	60

O passo de adsorção considera que a pressão é fixada em 3,0 bar. De acordo com a metodologia de *scale-up* utilizada (mantendo-se os tempos espaciais constantes nos dois sistemas), a vazão de alimentação é de 1,6E-4 kmol s^{-1}. A vazão de purga foi estimada como sendo 10% da vazão de alimentação, ou seja, 1,6E-5 kmol s^{-1} para evitar contaminação da corrente de CO_2. Durante o *blowdown*, o leito é despressurizado de 3,0 bar para 1,1 bar através da corrente de produto. A pressão do leito é mantida em 1,1 bar durante a purga. A repressurização do leito é realizada com a corrente de alimentação desde a pressão de 1,1 bar até 3,0 bar. Os níveis de pressão foram definidos como uma estimativa inicial de condição de operação ideal para captura de carbono. Trabalhos futuros analisarão a influência da razão entre a pressão de adsorção e a de regeneração.

3.3. Simulação da PSA

As simulações da PSA são realizadas até atingir o *Cyclic Steady State* (*CSS*), considerando

uma tolerância de 1E-3. O método de discretização utilizado é o *UDS1* com 100 nós.

O perfil de pressão simulado do leito ao longo de um ciclo é demonstrado pela Figura 31. No início, a pressão é fixada em 3,0 bar durante o passo de adsorção. No segundo passo do ciclo, há uma despressurização da pressão de adsorção para 1,1 bar. A purga ocorre à baixa pressão de 1,1 bar. Finalmente, o leito é repressurizado para 3,0 bar, quando começa um novo ciclo.

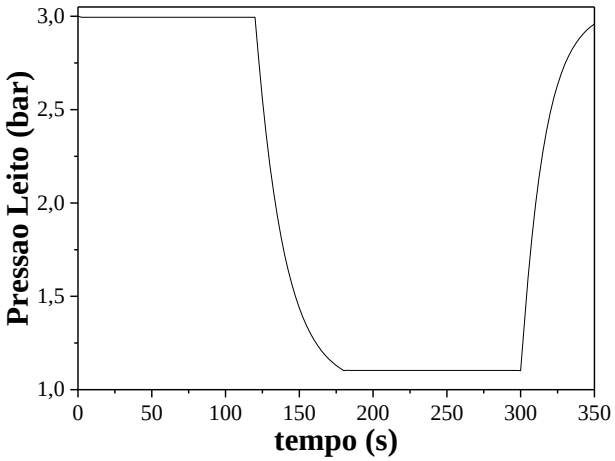


Figura 3 - Perfil de pressão de uma coluna da PSA durante um ciclo *Skarstrom*.

A PSA proposta por este trabalho consegue concentrar a corrente o dióxido de carbono em aproximadamente 8%, tendo uma recuperação desse componente de 59,77%. A produtividade anual de dióxido de carbono por massa de adsorvente atingiu 0,72 t. Os rendimentos do processo são sumarizados na Tabela 05. A pureza e a recuperação de CO_2 na corrente de produto são apresentadas em base molar.

Tabela 5 – Rendimentos do processo PSA simulado em C141.

Pur. CO_2 (%)	Rec. CO_2 (%)	Prod. (t CO_2 kg^{-1} ano^{-1})	*CSS* (h)
22,73	59,77	0,72	1,2

3.4. Análise de Sensibilidade da PSA

Esta etapa do trabalho analisou a resposta no último ciclo simulado do sistema a variações em variáveis de projeto, como vazão de purga, e tempos dos passos do ciclo. A simulação tomada como base comparativa, segue as especificações fornecidas no item 3.2. Para cada variável analisada, foram simulados dois outros valores, um menor e um maior. Essa análise é semelhante à realizada por Fonseca (2011) para o problema da adsorção da mistura etanol-água.

3.4.1 Vazão de purga

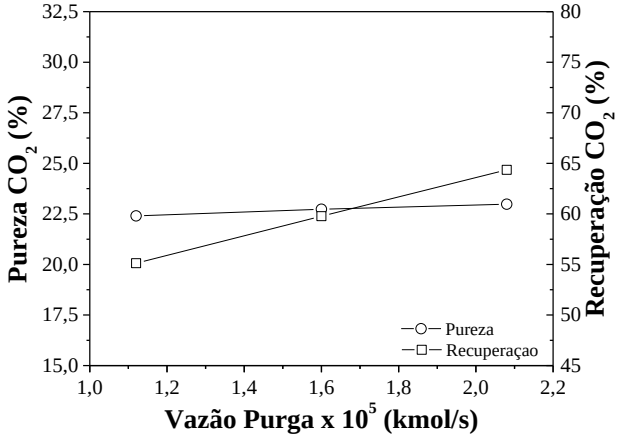


Figura 4 - Influência da vazão de purga na Pureza e na Recuperação de CO_2 na corrente de produto.

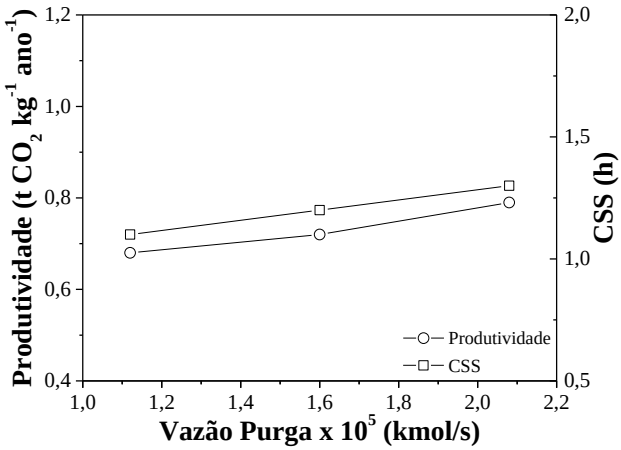


Figura 5 - Influência da vazão de purga na Produtividade de CO_2 anual e no tempo para atingir o CSS.

A vazão de purga do sistema foi variada entre 1,12E-5 e 2,08E-5 kmol s^{-1}. Analisando a Figura 04, percebe-se a pequena influência dessa corrente na pureza do produto. Entretanto, a recuperação aumenta com o aumento dessa vazão, uma vez que, com uma vazão de purga alta, mais CO_2 adsorvido é recuperado do leito na etapa de

regeneração. Pela Figura 05, percebe-se que a elevação da vazão de purga aumenta a produtividade, ou seja, mais CO_2 está presente na corrente de produto, entretanto, eleva o tempo para atingir o *CSS*. Essa análise sugere que uma vazão de purga maior pode ser escolhida.

3.4.2 Tempo das etapas de adsorção e de purga

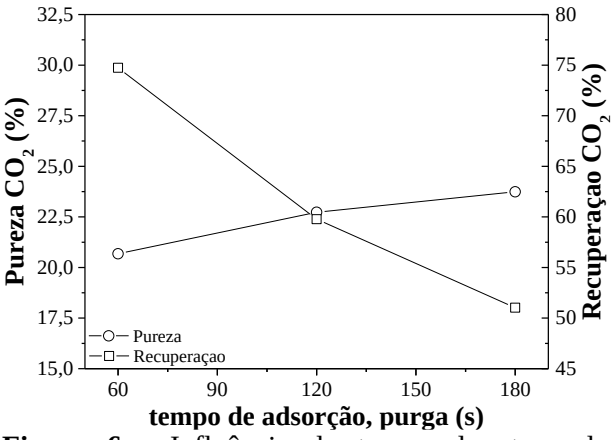


Figura 6 - Influência do tempo da etapa de adsorção e da de purga na Pureza e na Recuperação de CO_2 na corrente de produto.

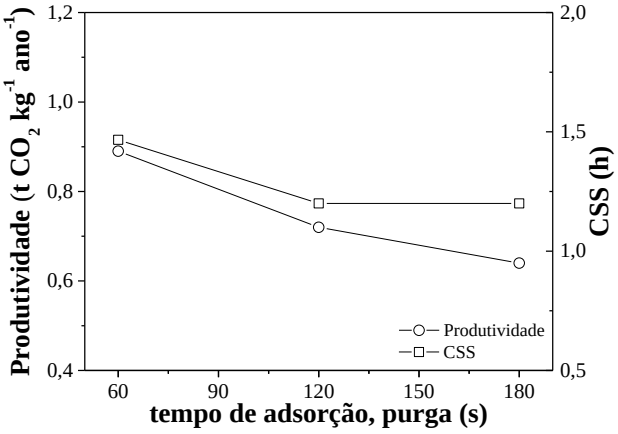


Figura 7 - Influência do tempo da etapa de adsorção e da de purga na Produtividade de CO_2 anual e no tempo para atingir o *CSS*.

O tempo dessas duas etapas escolhido para a simulação base foi de 120 s, contudo, é interessante analisar a influência desse parâmetro nos rendimentos do processo. A Figura 06 mostra que a elevação desse tempo aumenta a pureza do produto, entretanto, compromete a recuperação, pois mais CO_2 é desperdiçado nessa etapa.

Figura 07, é possível perceber que quanto maior é o tempo, menor é a produtividade anual de dióxido de carbono, pois a produtividade é calculada baseada no tempo de duração total do ciclo. O mesmo comportamento é observado para o tempo até atingir o *CSS*. Portanto, a escolha de 120 s é razoável.

3.4.3 Tempo das etapas de *blowdown* e de repressurização

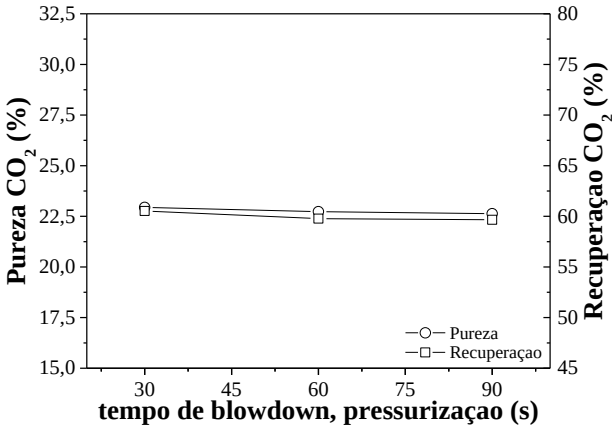


Figura 8 - Influência do tempo da etapa de blowdown e da de pressurização na Pureza e na Recuperação de CO_2 na corrente de produto.

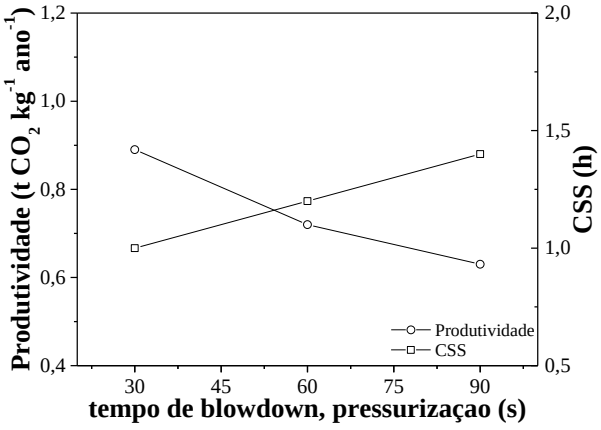


Figura 9 - Influência do tempo da etapa de blowdown e da de pressurização na Produtividade de CO_2 anual e no tempo para atingir o CSS.

Realizando uma análise semelhante à do item anterior para o tempo da etapa de *blowdown* e de pressurização, vê-se (através da Figura 08) que a influência da duração dessas etapas na pureza do

produto é mínima. O mesmo comportamento é verificado para recuperação de CO_2 na corrente de produto. Por outro lado, ao analisar a Figura 09, percebe-se que o aumento do tempo dessas etapas compromete a produtividade do componente de interesse e aumenta o tempo simulado para atingir o estado estacionário. Portanto, o tempo de 30 s para essa etapa seria a melhor escolha.

4. CONCLUSÃO

Este trabalho realizou um estudo do desempenho do simulador comercial *Aspen Adsorption* na simulação da separação de dióxido de carbono a partir de gases de queima no carbono ativados C141. A partir do *scale-up* do sistema com C141 analisado, foi dimensionada uma PSA com duas colunas operando com quatros passos, de acordo com o ciclo *Skarstrom*. As colunas da PSA proposta possuem 1,0 m de comprimento e 12,5 cm de diâmetro. A alimentação do sistema é a 298 K e 3,0 bar com composição de 15% de CO_2 e 85% de N_2 (base molar), enquanto a pressão de regeneração é de 1,1 bar. O rendimento da separação estudada em C141 para as condições de projeto chegou a aproximadamente 23% de pureza, 60% de recuperação de CO_2 na corrente de produto e produtividade de 0,72 t CO_2 kg^{-1} ano^{-1}. Foram avaliados os efeitos da variação de algumas variáveis de projeto, como vazão de purga os tempos das etapas do ciclo *Skarstrom*. Foi verificado que a vazão de purga poderia ter sido maior que 10 % da vazão de alimentação, que o tempo das etapas de *blowdown* e de repressurização poderia ter sido de apenas 30 s e que o tempo das etapas de adsorção e de purga selecionado inicialmente é o ideal.

5. REFERÊNCIAS

ADEYEMO, A.; KUMAR, R.; LINGA, P.; RIPMEESTER, J.; ENGLEZOS, P.; *Int. J. Green. Gas Con.*, v. 4, p. 478 (2010).

BAE, Y.; MULFORT, K.L.; FROST, H.; RYAN, P.; PUNNATHANAM, S.; BROADBELT, L.J.; HUPP, J.T.; SNURR, R.Q.; *Langmuir*, 24, 8592-8598 (2008).

BASTOS-NETO, M.; "Hydrogen Purification and Storage by Adsorption in Porous Materials". *Doctoral Thesis* - University of Leipzig, Germany (2011).

BIRD, R. B.; STEWART, W. E.; LIGHTFOOT, E. N.; "Transport Phenomena", revised second ed., Wiley International, New York (2006).

CAVENATI, S.; GRANDE, A.C.; RODRIGUES, A.E.; *Chem. Eng. Sc.*, 61, 3893-3906 (2006).

GLUECKAUF, E., COATES, J. I.; *J. Chem. Soc.*, 1315 (1947).

GLUECKAUF, E.; *Trans Faraday Soc.*, 51, pp.1540 – 1551 (1955).

GOMES, V. & YEE, K.; *Sep. Pur. Technol.*, *28*, 161–171 (2002).

GRANDE, C.A., RODRIGUES, A.E. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 46, p. 7844 – 7848 (2007).

LOPES, F. V. S.; GRANDE, C. A.; RIBEIRO, A. M.; LOUREIRO, J. M.; EVAGGELOS, O.; IKOLAKIS, V.; RODRÍGUES, A. E. *Sep. Sci. Technol.*, v. 44, p. 1045-1073 (2009).

RIOS, R. B.; CORREIA, L. S.; BASTOS-NETO, M.; TORRES, A. E. B.; HATIMONDI, S. A.; RIBEIRO, A. M.; RODRIGUES, A. E.; CAVALCANTE, C. L.; AZEVEDO, D. C. S.; *Adsorption*, 20, issue 8, pp 945-957 (2014).

RACKLEY, S. A.; "Carbon Capture and Storage", *Elsevier* (2010).

RUTHVEN, D.M. "Principal of adsorption and adsorption processes", *John Wiley & Sons*, New York (1984).

SIRCAR, S. & HUFTON, J. R.; *Adsorption - Journal of the International Adsorption Society*, 6(2): p. 137-147 (2000).

6. AGRADECIMENTOS

À CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Ensino Superior) e à PETROBRAS S/A pelo suporte financeiro.

USO DE REDES NEURAIS ARTIFICIAIS NA MODELAGEM MATEMÁTICA DE ISOTERMAS DE ADSORÇÃO: ESTUDO DE CASO DA ADSORÇÃO DA PRÓ-INSULINA HUMANA RECOMBINANTE EM GÉIS DE IMAC

J. E. Schmitz[1], I. T. L. Bresolin[2]

1- Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR) campus Toledo.
Rua Cristo Rei, 19, Vila Becker, CEP 85902-490 – Toledo – PR – Brasil.
Telefone: (45) 3379-6800 – Email: jones_schmitz@yahoo.com.br
2- Departamento de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal de São Paulo (UNIFESP) campus Diadema. Laboratório de Biotecnologia e Produtos Naturais (BioNat)
Rua São Nicolau, 210, Centro, CEP 09913-030 – Diadema – SP – Brasil.
Telefone: (11) 3385-4137, ramal: 3588 – Email: igor.bresolin@gmail.com

RESUMO: O uso de redes neurais artificiais (RNAs) para prever as isotermas de adsorção de pró-insulina humana recombinante His6 em géis de afinidade com Ni(II) imobilizado foi estudado. As redes neurais foram treinadas usando o algoritmo de Levenberg-Marquardt combinado com a técnica de regularização Bayesiana e dados experimentais obtidos em diferentes temperaturas para diferentes tipos de adsorventes. A rede neural resultante demonstrou ser capaz de interpolar o comportamento da capacidade de adsorção máxima e concentração de equilíbrio, na gama de temperatura [4ºC, 45ºC] e para diferentes tipos de quelante, com coeficientes de determinação (*r*) de, no mínimo, 0,95. O emprego de redes neurais com duas camadas escondidas possibilitou resultados mais precisos.

PALAVRAS-CHAVE: Redes neurais artificias; isotermas de adsorção; proinsulina His6; géis de afinidade com íons metálicos imobilizados

ABSTRACT: The use of artificial neural networks (ANNs) to predict the adsorption isotherms of human recombinant proinsulin His6 on immobilized Ni(II) affinity gels was studied. Neural networks were trained using the Levenberg-Marquardt algorithm combined with Bayesian regularization technique and experimental data from different temperatures and adsorbents. The resulting neural network demonstrated to be able to interpolate the behavior of the maximum adsorption capacity and equilibrium concentration, in the temperature range [4ºC, 45ºC] for different chelanting agents, with determination coefficients values of at least 0.95. Better results were achieved by neural networks using two hidden layers.

KEYWORDS: Artificial neural networks; adsorption isotherms; pro-insulin His6; immobilized metal ion affinity gels

1. INTRODUÇÃO

Processos baseados na adsorção tem uma grande variedade de aplicação em diferentes campos (Ruthven, 1984). Na área de processos biotecnológicos, por exemplo, o princípio da adsorção é usado nas cromatografias de troca iônica, afinidade, interação hidrofóbica, dentre outros, visando o isolamento e purificação de biomoléculas de interesse (Harrison, 2015).

A fim de otimizar o processo de adsorção, faz-se necessário conhecer as interações moleculares entre o adsorvente e o adsorbato. Este conhecimento é comumente representado por meio das isotermas de adsorção, como por exemplo, os modelos de Langmuir, Freundlich, Langmuir-Freundlich, Temkin, entre outros (Sharma e Agarwal, 2001).

Várias técnicas matemáticas têm sido usadas para a modelagem de isotermas de adsorção, dentre elas as redes neurais artificiais (RNA). RNAs são metodologias computacionais que realizam análises multivariadas e operam como soma de dispositivos não lineares (Dayhoff e DeLeo, 2001).

As redes neurais são compostas por elementos simples que operam em paralelo. Estes elementos são inspirados por sistemas nervosos biológicos. Como na natureza, as conexões entre os elementos determinam em grande parte a função da rede. Pode-se treinar uma rede neural para realizar uma função específica ajustando os valores das conexões (pesos) entre os elementos. Normalmente estes são ajustados, de modo que uma entrada específica conduz a uma determinada saída (Demuth, 2009). RNAs são treinadas para resolver problemas que são difíceis para computadores convencionais ou seres humanos. Um treinamento bem sucedido resulta em RNAs que podem executar tarefas tais como: previsão de um valor de produção, classificação de objetos, aproximação de função e reconhecimento de padrão em dados multivariados (Dayhoff e DeLeo, 2001).

Nos últimos anos, as redes neurais artificiais têm se tornado uma alternativa eficiente para predizer este comportamento entre adsorvente e adsorbato (Çelekli et al., 2013; Dutta e Basu, 2013; Yetilmezsoy e Demirel, 2008; Morse et al., 2011; Schmitz e Bresolin, 2014). Morse et al. (2011) indicaram o uso de redes neurais para modelar isotermas de adsorção devido às complexidades inerentes de processo adsortivo. Com efeito, a interação entre adsorvente e adsorbato depende de várias condições como temperatura, pH, composições e/ou a própria natureza do material adsorvente. Tal como foi confirmado, por De Laurentis e Ravdin (1994), redes neurais artificiais são capazes de lidar com interações complexas, como é o caso da adsorção de proteínas em géis de afinidade. Além disso, deve notar-se que as RNAs podem lidar bem com dados imprecisos (Jagielska et al., 1999).

A técnica de cromatografia de afinidade vem sendo aplicada há mais de 45 anos e é considerada a ferramenta mais poderosa para a recuperação e purificação de biomoléculas como enzimas e proteínas (Wilchek e Miron, 1999). Este método é baseado no reconhecimento molecular; a molécula com habilidade específica de reconhecimento (ligante) é imobilizada em um suporte insolúvel (matriz), usualmente um material polimérico na forma de esferas ou membranas. A biomolécula a ser isolada é capturada seletivamente pelo ligante imobilizado na matriz por uma simples passagem da solução contendo a molécula-alvo através de uma coluna cromatográfica, sob certas condições favoráveis. Posteriormente, a molécula-alvo é eluída da coluna pela passagem de um eluente apropriado sob condições favoráveis à dessorção, como alteração do pH, força iônica ou temperatura, utilizando solventes específicos ou ligantes livres competitivos, de modo que a interação entre o ligante e a molécula-alvo é rompida e a molécula-alvo é obtida na forma pura (Denizli e Pişkin, 2001; Wu et al., 2006).

A cromatografia de afinidade por íons metálicos imobilizados (IMAC), especificamente, está baseada na ocorrência de ligações de coordenação específicas e reversíveis entre vários resíduos de aminoácidos na superfície da biomoléculas e íons metálicos imobilizados em um agente quelante acoplado sobre um material de suporte (Porath et al., 1975). Diferentes resíduos de aminoácidos podem contribuir para a ligação com os metais, mas a histidina, em particular, é conhecida por formar fortes complexos com íons de metais de transição, como Zn(II), Cu(II), Ni(II), e Co(II) (Ueda et al., 2003; Gaberk-Porekar e Menart, 2001; Bresolin et al., 2009).

Os quelatos de metal tem uma alta capacidade de adsorção, de baixo custo e elevada selectividade para as proteínas recombinantes fundidas com uma cauda de poli(histidina) (Hochuli, 1988; Gaberk-Porekar e Menart, 2005).

A proinsulina-(His)6, uma proteína α-hélice de 9,5 kDa (Figura 1), precursora da insulina humana, foi purificada a partir de homogenatos celulares de *E. coli* por IMAC usando gel de

agarose com Ni(II) quelatado no agente quelante tridentado ácido iminodiacético (IDA) (Tikhonov et al., 2001; Aquino et al., 2006). Goes et al., (2010), por sua vez, complementaram estes estudos visando a purificação da proinsulina-(His)6, comparando o desempenho dos quelantes tetradentados ácido aspártico carboxi-metilado (CM-Asp) e Tris-2-aminoetilamina (TREN) e o pentadentado (tris(carboximetil) ethilenodiamina (TED), além do adsorvente comercial His-Trap®, todos com o íon Ni(II) imobilizado..

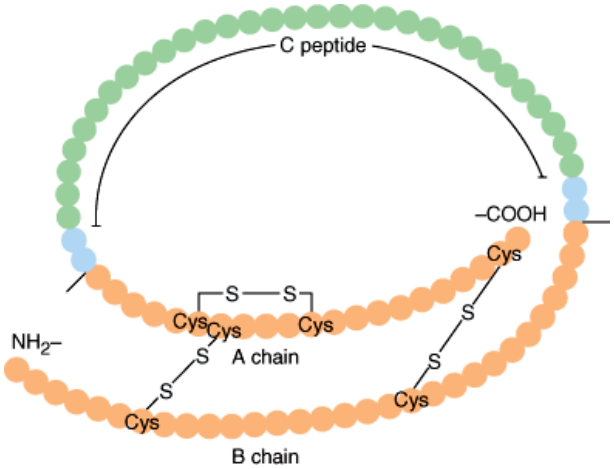


Figura 1. Representação da estrutura de pró-insulina: cadeias A e B (em alaranjado), peptídeo C (em verde) e sítios de clivagem (azul). Fonte: Funk et al., 2014.

Neste estudo, a aplicação das redes neurais artificiais foi usada para prever as isotermas de adsorção da proteína proinsulina-(His)6 humana em géis de agarose com Ni(II) imobilizado nos agentes quelantes IDA, CM-Asp e o adsorvente comercial His-Trap®. Para isso, os dados experimentais fornecidos por Goes et al. (2010) a 4ºC, 15ºC, 25ºC, 37ºC e 45ºC foram utilizados. RNAs foram formadas utilizando o algoritmo de Levenberg-Marquardt combinada com a técnica de regularização Bayesiana, a fim de ser capaz de prever o comportamento da adsorção na faixa de temperatura de 4ºC a 45ºC.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Dados experimentais

As descrições de materiais e procedimentos experimentais foram apresentados por Goes et al, (2010). A coleta de dados consistiu na capacidade máxima de adsorção de proinsulina-(His)6 (Q*, mg g^{-1}) para diferentes concentrações de equilíbrio em fase líquida (C*, mg mL^{-1}), conforme apresentado na Tabela 1.

Tabela 1. Caracterização dos dados experimentais.

Adsorvente	Temperatura (ºC)	Quantidade de pontos
Agarosoe-IDA-Ni(II)	4	12
	15	12
	25	10
	37	9
	45	7
Agarose-CM-Asp-Ni(II)	4	12
	15	10
	25	11
	37	10
	45	8
Agarose-His-Trap®-Ni(II)	4	11
	15	11
	25	9
	37	11
	45	8

2.2. Redes Neurais Artificiais (RNA)

As redes neurais artificiais consistem de uma coleção de nós de processamento, também chamados de neurônios, que são interligados e dispostos em camadas. Assim, quando um estímulo é apresentado para a RNA, um sinal unidirecional é propagado a partir da camada de entrada para a camada de saída. Os sinais que chegam a cada neurônio são amplificados ou suprimidos em conformidade a um peso sináptico e uma polarização, processadas por meio de uma função de ativação e emitido para a camada seguinte. A propagação do sinal tem lugar até a camada de saída, onde é obtida a resposta ao estímulo (Haykin, 1999). No entanto, é necessário que a RNA aprenda a representar adequadamente o comportamento de entrada-saída, o que ocorre no treinamento. Nesta fase, um conjunto de padrões de entrada e de saída é apresentado à RNA e, com base no erro de saída, os pesos sinápticos e a

tendência são ajustados. A RNA obtida após o treinamento deve ser capaz de representar o comportamento de entrada-saída assimilado a partir dos dados de treinamento e generalizá-lo para conjuntos de dados invisíveis (Haykin, 1999).

O uso eficaz de RNA envolve basicamente a determinação da sua estrutura, incluindo o número de camadas e o número de neurônios em cada camada, a função de ativação e o algoritmo de treinamento. O perceptron multicamadas é a estrutura da RNA mais utilizado para fins de engenharia. Eles são projetados com uma camada de entrada, uma camada de saída e as camadas ocultas. As suas camadas são conectadas de uma maneira que o sinal de saída de uma camada seja emitido apenas para a camada posterior. O número de neurônios nas camadas de entrada e saída é igual ao número de entradas e saídas, respectivamente. A determinação do número ideal de neurônios na(s) camada(s) oculta(s) é uma tarefa complicada. Projetar uma RNA com poucos neurônios nas camadas ocultas produz uma RNA sem capacidade suficiente e uma baixa precisão é alcançada. Por outro lado, com um número excessivo de neurônios, a capacidade de generalização é afetada e um superajuste pode ocorrer. No entanto, a utilização de técnicas de melhoria da generalização, tais como regularização Bayesiana, pode contornar este problema (MacKay, 1992).

A técnica de regularização Bayesiana pode ser combinada com o algoritmo de Levenberg-Marquardt, resultando na formação de um método eficiente de treinamento. A função objetivo usada por este método é uma combinação linear de a soma dos quadrados dos pesos sinápticos e polarização e da soma dos quadrados dos erros. Portanto, os pesos sinápticos e a tendência são colocados para valores pequenos.

As funções de ativação mais utilizados na camada oculta são funções não lineares sigmoidais (logística e funções tangentes hiperbólicas). A não linearidade imposta por essas funções de ativação leva a mínimos locais na superfície de erro. Assim, para certos conjuntos iniciais de pesos sinápticos, um mínimo local pode ser encontrado e a solução obtida não é a ideal (Demuth et al., 2008).

2.2. Modelagem das isotermas por meio das RNAs

O toolbox *Mathworks™ neural networks* foi utilizado para treinar as redes neurais. As formações foram realizadas utilizando o algoritmo de Levenberg-Marquardt combinada com a técnica de regulação Bayesiana. A fim de encontrar as melhores redes neurais, treinamentos foram realizados variando o número de neurônios nas camadas ocultas. O conjunto de dados foi normalizado no intervalo [-1,1] e cada treinamento da rede neural diferente se repetiu cinquenta vezes, minimizando, desta forma, a possibilidade de obtenção de um modelo que havia convergido para mínimos locais. Isto também reduz a importância da escolha da função de ativação. Assim, foi utilizada apenas a função tangente hiperbólica. Após o treinamento, as redes neurais que alcançaram a menor soma de erro quadrático foram escolhidas.

Em trabalho prévio (Schmitz e Bresolin; 2014) foi demonstrado que RNAs são capazes de interpolar o efeito da temperatura em sistemas adsortivos. Neste estudo deseja-se ir além e provar a capacidade de interpolação pode incluir o efeito do tipo de quelante e da temperatura. Assim sendo, as entradas da rede neural serão a concentração de proinsulina-(His)6 na fase líquida após o equilíbrio (C^*, mg mL^{-1}), a temperatura e o tipo de adsorvente e a saída será a quantidade de proteína adsorvida (Q^*). O conjunto de testes foi composto pelas isotermas de 15 ºC relativas aos adsorventes agarose-CM-Asp-Ni(II) e agarose-HisTrap®-Ni(II) e de 25 ºC relativo ao adsorvente agarose-IDA-Ni(II). As demais isotermas foram usadas no treinamento.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Inicialmente os dados experimentais foram analisados. Observou-se que os valores de Q_m, a capacidade máxima de adsorção da proteína (mg g^{-1}) segundo ajuste do modelo Langmuir (Góes et al, 2010), de cada um dos adsorventes, variam significativamente com a temperatura. Isto pode ser verificado na Figura 2.

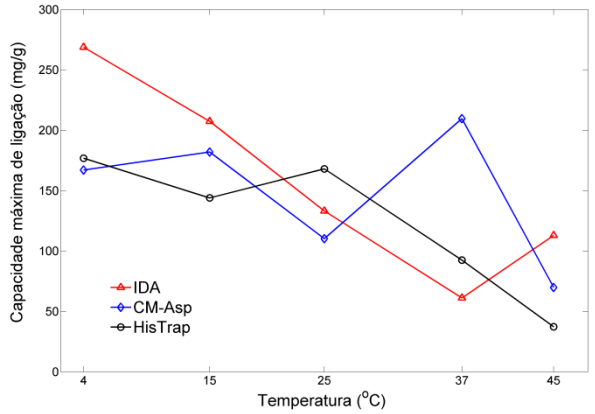


Figura 2. Efeito da temperatura na forma das isotermas.

Tal comportamento impõe um desafio para a obtenção de redes neurais que representem adequadamente a quantidade de massa de proteína adsorvida (Q^*, mg g^{-1}). Esta dificuldade foi percebida no treinamento, onde as primeiras redes neurais, treinadas com apenas uma camada escondida, apresentaram resultados apenas razoáveis. Os erros quadráticos médio do conjunto de testes e de treinamento foram 8779,36 (mg $g^{-1})^2$ e 8,48 (mg $g^{-1})^2$, respectivamente. Os coeficientes de determinação das respostas do modelo para o conjunto de testes foram: 0,97 (CM-Asp), 0,96 (IDA) e 0,95 (HisTrap®).

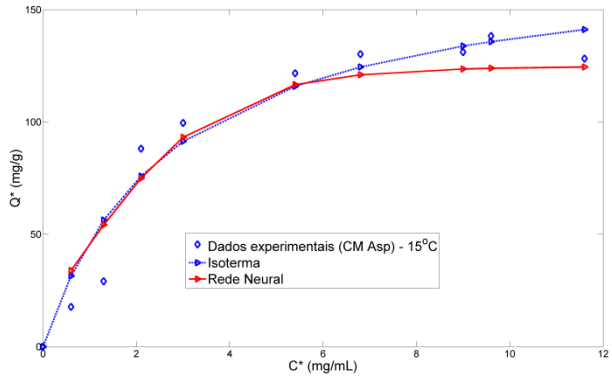


Figura 3. Isoterma de adsorção da proteína proinsulina-(His)6 humana em géis de agarose com Ni(II) imobilizado no agente quelante CM-Asp na temperatura de 15 ºC.

Desta forma resolveu-se incluir uma nova camada oculta, com três neurônios. Este número baixo foi escolhido de modo a não aumentar significativamente o número de parâmetros de treinamento. Com esta nova configuração foi possível obter um modelo mais preciso (Figuras 3, 4 e 5). Neste caso o erro quadrático médio do conjunto de treinamento foi 5472,10 (mg g-1)2. O melhor coeficiente de determinação foi 0,98 para o adsorvente agarose-CM-Asp-Ni(II). Enquanto o pior, para agarose-IDA-Ni(II), foi 0,95.

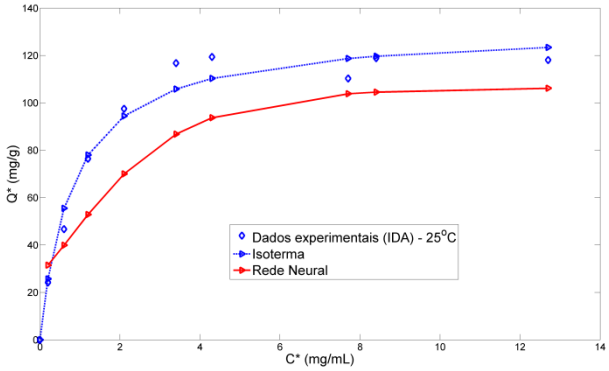


Figura 4. Isoterma de adsorção da proteína proinsulina-(His)6 humana em géis de agarose com Ni(II) imobilizado no agente quelante IDA na temperatura de 25 ºC.

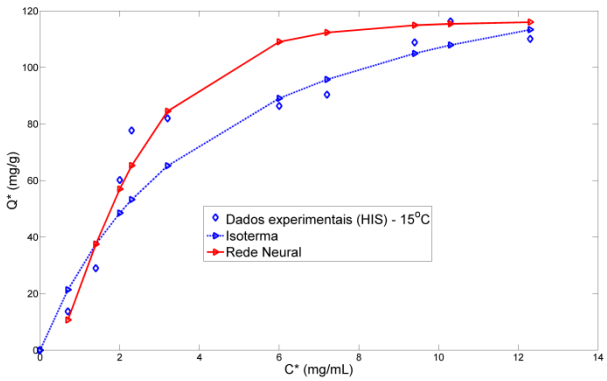


Figura 5. Isoterma de adsorção da proteína proinsulina-(His)6 humana em géis de agarose com Ni(II) imobilizado no agente quelante IDA na temperatura de 15 ºC.

Considerando o comportamento das isotermas ilustrado nas Figuras 3-5 pode-se perceber que a rede neural foi capaz de predizer os

efeitos da temperatura, da concentração do adsorbato na fase líquida no equilíbrio e do tipo de quelante sobre a quantidade de proteína adsorvida, mostrando o potencial de uso das RNAs com sistemas envolvendo proteínas (Schmitz e Bresolin, 2014). Isto significa que a descrição do comportamento do sistema adsorbato-adsorvente pode ser obtida sem a necessidade dos dados experimentais necessários para o ajuste dos parâmetros das isotermas de Langmuir. De modo que, embora exigindo maior complexidade matemática para o treinamento da RNA, a redução dos custos com experimentos e do tempo necessário para os experimentos justificam o emprego de RNAs.

Além disso, merece atenção o fato de que os dados experimentais originalmente não foram coletados com o propósito de treinar redes neurais. De modo que resultados mais precisos poderiam ter sido obtidos se os experimentos tivessem sido planejados para descrever regiões cujo comportamento é mais complexo, como por exemplo, em temperaturas ao redor de 37 ºC para o adsorvente agarose-CM-Asp-Ni(II).

Por fim, como esperado, o algoritmo de Levenberg-Marquardt combinado com a técnica de regularização Bayesiana foi capaz de evitar problemas de sobreajuste, estando de acordo com o apresentado na literatura por Morse et al., (2011).

A abordagem proposta neste trabalho pode ser estendida para permitir uma previsão de aparente constante de dissociação do modelo de Langmuir, K_d, nas diferentes temperaturas. Portanto, tornando-se possível calcular os parâmetros termodinâmicos necessários para a concepção de processos de separação industrial.

4. CONCLUSÕES

Redes neurais foram usadas para representar adequadamente a superfície de resposta da quantidade de massa de proteína adsorvida frente a variações na temperatura, concentração de proteína na fase líquida após o equilíbrio e do tipo de quelante. A estrutura da rede neural com mais de uma camada escondida possibilitou a redução do erro quadrático médio calculado para os dados usados nos testes.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pelo apoio financeiro recebido para a realização do presente trabalho (processo 2014/23893-3).

6. REFERÊNCIAS

AQUINO, L.C.L.; SOUSA, H.R.T.; MIRANDA, E.A.; VILELA, L.; BUENO, S.M.A. *J. Chromatogr. B*, v. 834, p. 68-76, 2006.

BRESOLIN, I. T. L.; MIRANDA, E. A.; BUENO, S. M. A. *Quim. Nova*, v. 32, p. 1288-1296, 2009.

ÇELEKLI, A.; BOZKURT, H.; GEYIK, F. *Bioresource Technol.*, v. 129, p. 396-404, 2013.

DAYHOFF, J.E.; DELEO, J.M. *ACS Supplement* v. 91, p. 1615-1635, 2001.

DE LAURENTIIS, M.; RAVDIN, P.M. *Breast Cancer Res. Tr.*, v. 32, p. 113-118, 1994.

DEMUTH, H.; BEALE, M.; HAGAN, M. *Neural networks toolbox user's guide.* Natick: The Mathworks Inc., 2008.

DENIZLI, A.; PIŞKIN, E. *J. Biochem. Biophys. Methods*, v. 49, p. 391-416, 2001.

DUTTA, M.; BASU, J.K. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, v. 20, p. 3322–3330, 2013.

FUNK, J. l. *Disorders of the Endocrine Pancreas*. In: HAMMER, G. D. e McPHEE, S. J. (editores), *Pathophysiology of Disease: An Introduction to Clinical Medicine*, 7th edition. New York: McGraw-Hill Education, 2014.

GABERC-POREKAR, V. MENART, V. *J. Biochem. Biophys. Methods*, v. 49, p. 335-360, 2001.

GABERC-POREKAR, V. MENART, V. *Chem. Eng. Technol.*, v. 28, p 1306-1314, 2005.

GOES, L. C.; MIRANDA, E. A.; BUENO, S. M. A. *Colloids Surf. A*, v. 369, p. 176-185, 2010.

HARRISON, R. G.; WOOD, P. W.; RUDGE, S. R.; PETRIDES, D. P. *Bioseparations Science and Engineering (Topics in Chemical Engineering)*, 2nd Edition, New York: Oxford University Press, 2015.

HAYKIN, S. *Neural Networks: A comprehensive foundation.* New Jersey: Prentice-Hall, 1999.

HOCHULI, E. *J. Chromatogr.*, v. 444, p. 293-302, 1988.

JAGIELSKA, I., MATTHEWS, C., WHITFORT, T. *Neurocomputing*, v. 24, p. 37-54, 1999.

MACKAY, D.J.C. *Neural. Comput.*, v. 4, p. 415-447, 1992.

MORSE, G., JONES, R., THIBAULT, J., TEZEL, F.H. *Adsorption*, v. 17, p. 303-309, 2011.

PORATH, J.; CARLSSON, J; OLSSON, I.; BELFRAGE G. *Nature*, v. 258, p. 598-599, 1975.

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

SCHMITZ, J. E.; BRESOLIN, I. T. L. *Adsorption*, v. 20, p. 959-965, 2014.

SHARMA, S.; AGARWAL, G.P. *Anal. Biochem.*, v. 288, p. 126-140, 2001.

TIKHONOV, R.V.; PECHENOV, S.E.; BELACHEU, I.A.; YAKIMOV, S.A.; KLYUSHNICHENKO, V.E.; BOLDIREVA, E.F.; KOROBKO, V.G.; TUNES, H.; THIEMANN, J.E.; VILELA, L.; WULFSON, A.N. *Protein Express. Purif.*, v. 21, p. 176-182, 2001.

UEDA, E. K. M.; GOUT, P. W.; MORGANTI, L. *J. Chromatogr. A*, v. 988, p. 1-23, 2003.

WILCHECK, M.; MIRON, T. *Reactive Funct. Polym.*, v. 41, p. 263-268, 1999.

WU, F.; ZHU, Y.; JIA, Z. *J. Chromatogr. A*, v. 1134, p. 45-50, 2006.

YETILMEZSOY, K.; DEMIREL, S. *J. Hazard. Mater.*, v. 153, p. 1288–1300, 2008.

IMPACT OF HETEROGENEOUS ACTIVATED CARBON MODELS IN CO_2 AND N_2 PORE SIZE DISTRIBUTIONS

J.C. Alexandre de Oliveira[1], Thais Fontenele[1], Mayara A. G. Paiva, Pedro F.G. Silvino[1], Sebastiao M P de Lucena[1*].

1-Universidade Federal do Ceará – Centro de Tecnologia – Departamento de Engenharia Química-Grupo de Pesquisa em Separações por Adsorção (GPSA). Campus do Pici, Bloco 709, Fortaleza-CE- CEP.: 60455-900. *Email: smlucena@uol.com.br

ABSTRACT: The determination of the Pore Size Distribution (PSD) of carbon materials is model dependent. The relevant geometric and structural characteristics of the porous carbon should be included in the model. Isotherms of adsorption of CO_2 at 298.15 K and N_2 at 77 K were simulated using the Grand Canonical Monte Carlo technique (GCMC) in pores with different heterogeneity levels (0%, 25%, 50% and 75% of etched surface). The CO_2 and N_2 computed PSD from a zero heterogeneity kernel (A) was compared with the PSD of a kernel (B) with etched pores. The kernel B gives similar PSDs for both gases while kernel A result in very dissimilar PSDs. Moreover, the agreement between simulated and experimental isotherms is much better with the kernel B. The advantages and limitation of the use of heterogeneous model to obtain pore size distributions are highlighted.

KEYWORDS: Molecular simulation; Pore size distributions; Activated carbon; Adsorption isotherms.

1. INTRODUCTION.

The properties that determine the adequacy and applications of microporous materials, such as activated carbon (AC), relies on their surface and porous structure, that is, on the pore size distribution, pore nature connections, pore volume which is normally determined by N_2 adsorption at 77 K (Rouquerol, F. et al, 1999).

The most common property used to correlate adsorption equilibrium is its pore size distribution (PSD). The integral equation of isothermal adsorption for the case of PSD can be written as the convolution

$$Q(p) = \int dH q(p,H) f(H) \qquad (01)$$

where Q(p) is the total amount of adsorbate per gram of adsorbent at pressure p (experimental isotherm). The term q(p, H) is the kernel function, it describes the adsorption isotherm for an ideally homoporous material characterized by pore width H as quantity of adsorbate per square meter of pore surface. The last term f(H) is the desired PSD with respect to H. The PSD is obtained through the deconvolution of Eq. (1) using the experimental isotherm and the kernel of simulated isotherms as given data (Lucena *et al.*, 2010).

The correct choice of models to represent the AC is a key task that result in better properties prediction (Alexandre de Oliveira *et al.*, 2013). Most simulation studies of isotherm kernels in carbonaceous materials use a single graphitic Steele potential surface for the graphene layers (Davies e Seaton, 1999; Ravikovitch *et al.*, 2000). In contrast, we will use graphene layers made up of discrete atoms of carbon. The simulation cell used in this study is a slit pore with walls made of three layers of graphitic carbon with the innermost layer being the defected one. The atoms of this layer were

randomly etched to result in a 25%, 50% and 75% etched pore surface(Lucena *et al.*, 2010).

In the present work, we investigated how the surface heterogeneity can affect the PSD. We already known that fitting performance of heterogeneus models is superior. Now we will show that heterogeneous models can improve the similarities between the PSDs obtained from different probe gases.

2. MOLECULAR SIMULATION

The adsorption of N_2 and CO_2 in micropores was investigated by GCMC simulations (Allen e Tildesley, 1987; Frenkel e Smit; 1996) because this method allows a direct calculation of the phase equilibrium between a gaseous phase and an adsorbate phase. The implementation of this simulation method is both well-established and well-documented (Nicholson e Parsonage, 1982; Steele, 1974).

The interaction between adsorbate molecules was modelled using the truncated Lennard-Jones potential:

$$U_{gg}(r) = -4\varepsilon_{gg}\left[\left(\frac{\sigma_{gg}}{r}\right)^{6} - \left(\frac{\sigma_{gg}}{r}\right)^{12}\right] \quad (02)$$

where ε_{gg} and σ_{gg} are the energetic and geometrical parameters of the LJ potential and r is the molecular separation.

Table 1. LJ potencial parameters for fluid-fluid and solid-fluid interaction(Ravikovitch *et al.*, 2000; Vishnyakov et al., 1999).

Interaction	σ(Å)	ε/k(K)
N_2-N_2	3.615	101.50
CO_2-CO_2	3.648	246.15
N_2-C	3.494	53.22
CO_2-C	3.429	81.49

Basically all kernels of nitrogen and carbon dioxide isotherms to date were performed using the Steele 10–4–3 potential(Steele, 1974) it uses terms from the Fourier expansion of the sum over all the individual gas molecule carbon atom interactions. This potential has computational advantages since it provides an approximation to the sum over all layers, which is a function only of the distance of the gas molecule above the surface. Nevertheless, we are using a model that is more processor time demanding, which treats all graphene sheets as being formed by layers of explicit carbon atoms. Besides better representing the corrugation of the surface, the explicit model is appropriate to perform the etching procedure. So, all the interactions between solid and fluid were described by LJ potentials.

Data bases of adsorption isotherms were calculated for nitrogen, and carbon dioxide, for a range of pressures, pore widths (7-53Å) and temperatures (N_2 at 77K and CO_2 at 298K) through the GCMC method. Transition probabilities for each Monte Carlo attempt, displacement, adsorption and desorption of molecules, are given by the usual Metropolis rules. The lateral dimensions of the cell for the slit geometry were taken as L=40 Å and periodic boundary conditions were used in these directions. The cutoff distance, beyond which the potential gas-gas is neglected, is set to be 16 Å. Between 3 and $5x10^6$ Monte Carlo steps were performed in order to calculate mean values.

2.1. Kernels of reference isotherms

We calculated the local adsorption isotherms in a set of 24 pores distributed logarithmically from Hcc minimum of 7 A˚ to Hcc maximum of 53 A˚. It was simulated four sets of isotherms correspond to different percent of heterogeneity in the pore 0%, 25%, 50% and 75% etched pore surface. In the calculations of PSD we use two kernels: the kernel A correspond to zero heterogeneity and the kernel B relative to four sets of isotherm, the first one with perfect pores and the others with 25%, 50% and 75% of etched pores. To obtain the PSD from those kernels several deconvolution methods for solving Eq. (1) are known, including best-fitting methods and matrix methods. In this study, we used a matrix method where a system of linear equations is solved by matrix inversion with non-negativity constraints routine. To stabilize the numerical computation it is necessary to use a regularization method,

incorporating additional constraints based on the smoothness of the PSD. The result can be stabilized avoiding that the fitting routine fits the data more closely than what is required from the conditioning of the system. A regularization parameter was introduced based on the ‘‘L-curve’’ criteria (Davies e Seaton, 1999).

3. RESULTS AND DISCUSSION

In figure 1 we present some selected adsorption isotherm for CO_2 at 298K. We can observe the effect of heterogeneity on adsorption isotherms, they become less stepped as the amount of defects increased in the carbon wall. This happened due to the irregular packing induced by heterogeneous surface, compared to a much more ordered layering in the case of perfect slit pores. A similar behavior is observed for adsorption isotherms for N_2 at 77K.

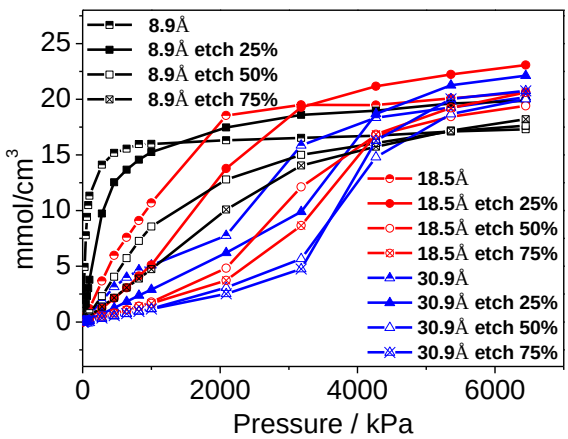


Figure 1. Selected Monte Carlo isotherms of CO_2 at 298 K with different amount of heterogeneity.

As previously said, the choice of the pore model is very important to better representation of the material. The model most widely used is the slit pore. This model has limitations due the absence of heterogeneity in the graphene pore walls. The figures 2 and 3 showed the PSDs calculated with the Kernel A (perfect pores) for both gases N_2 and CO_2 respectively. The fitting between experimental and simulated isotherms fail in different ranges of pressure and it is visible the disagreement between the PSDs of N_2 and CO_2.

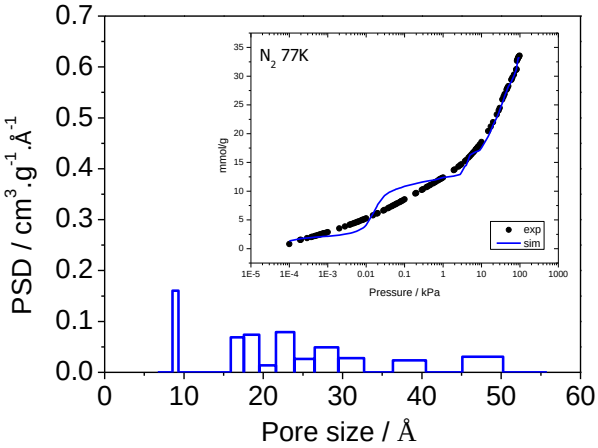


Figure 2. PSD of WV1050 (Westvaco Commercial Activated Carbon.) calculated from kernel A of N_2 isotherms at 77 K using GCMC, in the inset the Fit of experimental isotherm of sample WV1050. Experimental isotherm (points). Theoretical fit (solid

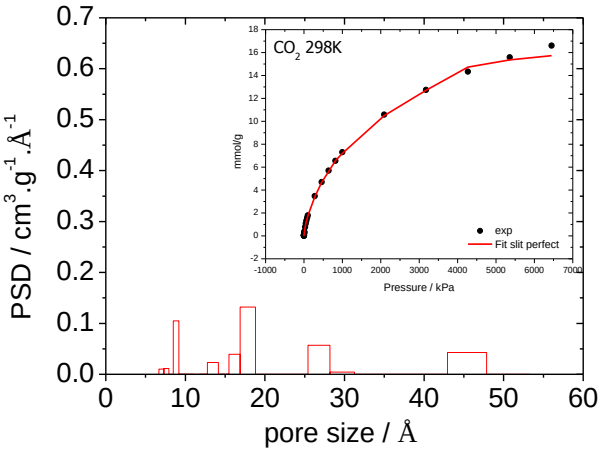


Figure 3. PSD of WV1050 (Westvaco Commercial Activated Carbon.) calculated from kernel A of CO_2 isotherms at 298 K using GCMC, in the inset the Fit of experimental isotherm of sample WV1050. Experimental isotherm (points). Theoretical fit (solid line).

We performed new calculations of the PSD, now with the Kernel B that combine 4 sets of isotherms. Besides the zero heterogeneity pores, the algorithm can choose any isotherm with different levels of heterogeneity. The PSDs obtained with the new kernel B presents an interesting result (figure

4). The previous PSDs of N_2 and CO_2 with perfect pores, that was very dissimilar (fig 2 and 3) become strongly related with the new B kernel of etched pores. Now both probe gases return the same information about the structure of activated carbon for a wide range of pore size. For example, now both PDSs point that the activated carbon has concentration of pore volume around 8 to 9 Å. The PSDs in figure 4 are the sum of the contribution of each set of isotherms in the kernel B. To a better understanding where each pore contribution comes from, the percentage of pore volume from each set of isotherm are presented in the figures 5 and 6. Although in general the N_2 and CO_2 PSDs have been more similar, this new piece of information highlight the fact that the probe gases "see" the etched pores differently. For example, the etched kernel with greatest volume in the N_2 total PSD is the 25% etched set, while in the CO_2 total PSD is the 75% etched set. This result may be related to the higher energetic potential of CO_2 that increase the sensibility of this probe gas to the surface.

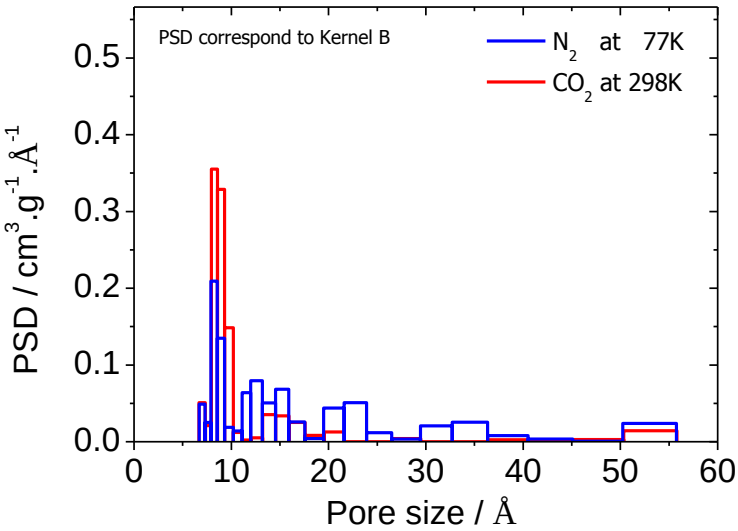


Figure 4. PSD of WV1050 (Westvaco Commercial Activated Carbon.) calculated from kernel B of N_2 isotherms at 77 K abd CO_2 at 298K using GCMC.

The fitting between experimental and simulated isotherms with the new PSDs are shown in the figures 7 and 8. We obtained a superior agreement between the experimental and simulated isotherms. The use of heterogeneous surfaces was capable to correct the previous discrepancies of the kernel A PSDs between experimental and simulated isotherms.

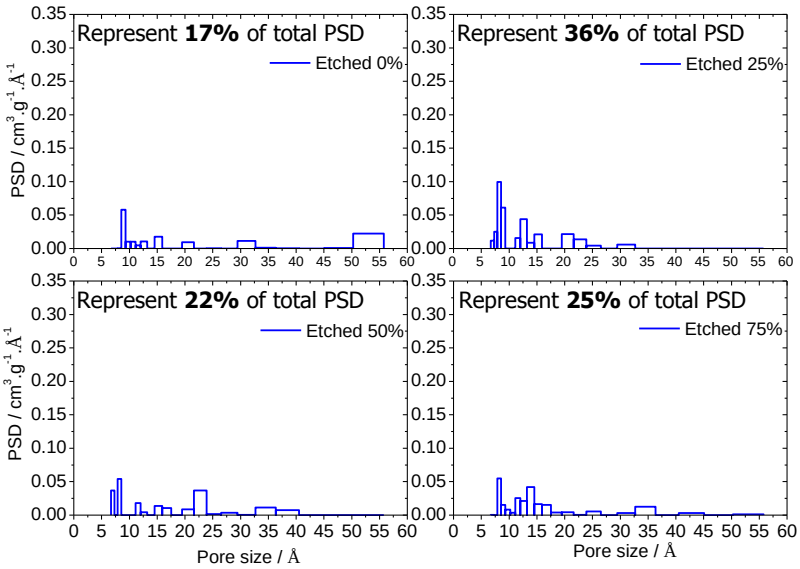


Figure 5. PSD individual (N_2) for each etched kernel that sum give the total PSD (fig. 4).

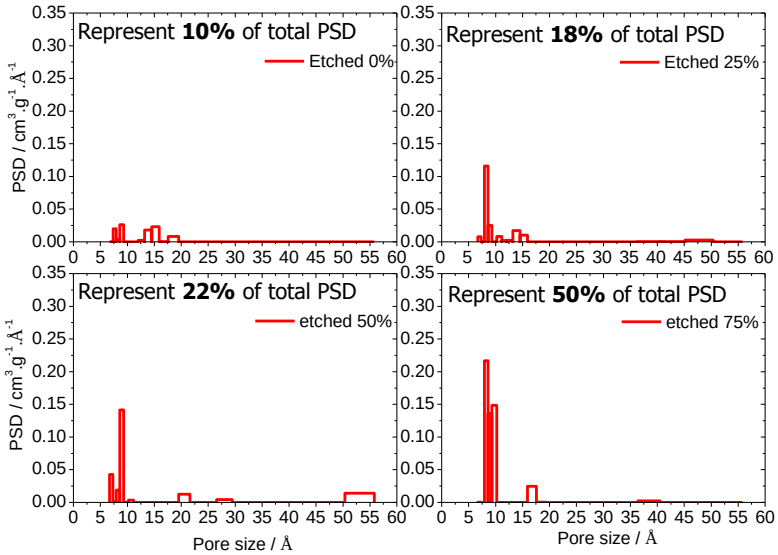


Figure 6. PSD individual (CO_2) for each etched kernel that sum give the total PSD (fig. 4).

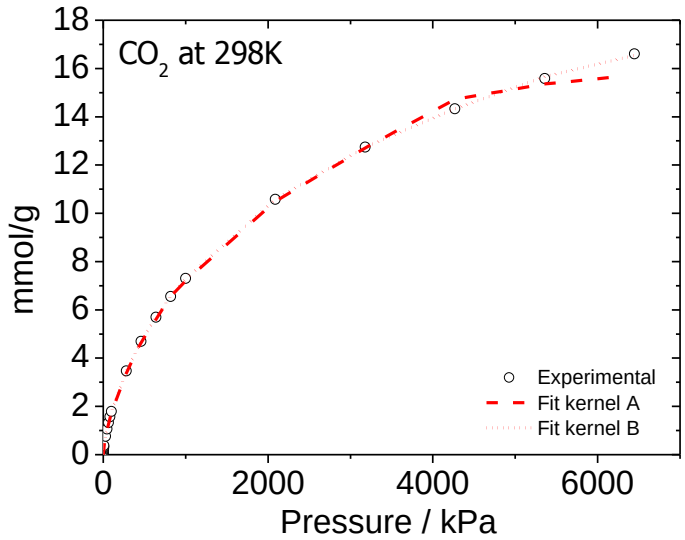


Figure 7. Fit of experimental isotherm of CO_2 to sample WV1050. Fit Kernel A (slit perfect pore-dash line) and fit kernel B (etched pore - short dot line).

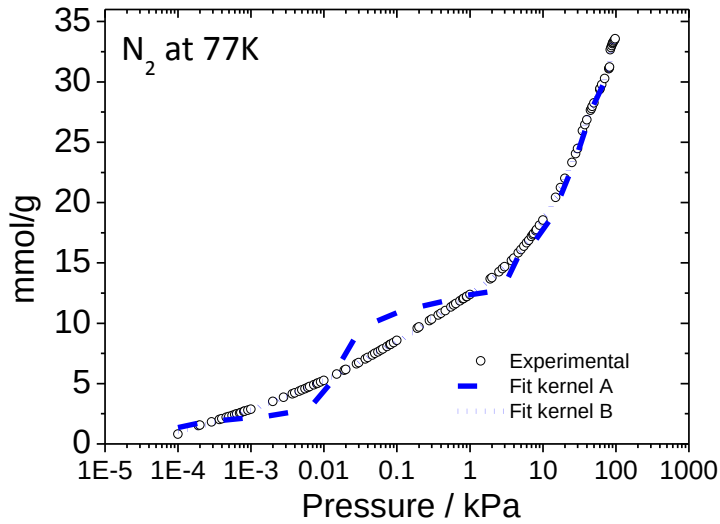


Figure 8. Fit of experimental isotherm of N_2 to sample WV1050. Fit Kernel A (slit perfect pore-dash line) and fit kernel B (etched pore - short dot line).

4. CONCLUSIONS

The analysis of the adsorption isotherms of the commercial activated carbon WV1050, suggests that to add heterogeneity in the graphene walls is a promising method to obtain realistic PSDs. An important result we obtain is that the PSDs between different probe gases, unlike the homogenous models, present the same information about the structure of activated carbon for a wide range of pore sizes. The improved agreement between the simulated and experimental isotherms is a positive step for further application of heterogeneous model in activated carbon investigations.

5. ACKNOWLEDGEMENTS

The authors acknowledge CAPES for financial support to this research.

6. REFERENCES

ALEXANDRE de OLIVEIRA, J.C. *et al. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* v. 437, p. 69–75 , nov. 2013.

ALLEN, M. P.; TILDESLEY, D. J. *Computer Simulation of Liquids*. New York: Claredon Press Oxford, 1987. .

DAVIES, G. M.; SEATON, N. A. *Langmuir* v. 15, p. 6263 , 1999.

FRENKEL, D; SMIT, B; *Understanding Molecular Simulation From Algorithms to Applications*, 1996. .ISBN 0-12-267351-4.

LUCENA, SEBASTIÃO M.P. *et al. Carbon* v. 48, n. 9, p. 2554–2565 , ago. 2010.

NICHOLSON, D.; PARSONAGE, N. G. *Computer simulation and the statistical mechanics of adsorption*. London: Academic Press, 1982. .

RAVIKOVITCH, Peter I. *et al. Langmuir* v. 16, n. 5, p. 2311–2320 , mar. 2000.

ROUQUEROL, F., ROUQUEROL, J., SING, K. *Adsorption by Powders and Porous Solids*. San Diego: Academic Press, 1999. .

STEELE, W A. *The Interaction of Gases with Solid Surfaces*. First ed. UK: Oxford, 1974. .

VISHNYAKOV, A.; RAVIKOVITCH, Peter I.; NEIMARK, A. V. *Langmuir* v. 15, p. 8736–8742 , dez. 1999.

SORÇÃO-DESSORÇÃO DE ÍONS PRATA EM MONTMORILONITA

L.V. Constantino[1]; J. N. Quirino[1]; A. M. Monteiro[1]; T. Abrão[2], M. J. Santos[1]

1- Departamento de Química – Universidade Estadual de Londrina
2- Departamento de Engenharia Elétrica – Universidade Estadual de Londrina
Rodovia Celso Garcia Cid, CEP: 86.057-970 – Londrina- Pr – Brasil
Telefone: (43) 3371-4880– Fax: (43) 33284440 – Email: mjyabe@uel.br

RESUMO: Íons prata têm recebido grande destaque nos últimos anos devido à sua toxicidade. Neste sentido, materiais alternativos como os argilominerais podem ser aplicados na retenção de íons metálicos no ambiente. A montmorilonita é um argilomineral amplamente usado em estudos de sorção de metais, devido à alta capacidade de troca de cátions e elevada área superficial. Neste estudo, foi usado o modelo duplo de Langmuir-Freundlich para determinar parâmetros de sorção e de dessorção de íons prata em duas montmorilonitas, BaVC-1 e SWy-2. O modelo escolhido mostrou bom ajuste dos dados, apresentando R^2 acima de 0,99 e indicou o predomínio de caráter covalente na interação sorvato-sorvente. A capacidade de sorção foi similar para os dois materiais, embora maior área superficial, tamanho de poros, espaço interlamelar e quantidade de ferro e alumínio pela montmorilonita BaVC-1 e melhor desempenho dessortivo, favorecem ao seu uso para recuperação e pré-concentração de íons prata em meios aquosos.

PALAVRAS-CHAVE: prata; argilomineral; modelagem matemática

ABSTRACT: Silver ions have received great prominence in recent years because of its toxicity. Accordingly, alternative materials such as clay can be applied in the retention of metal ions in the environment. The montmorillonite clay mineral is widely used in metal sorption studies due to the high capacity of cations and high surface area exchange. In this study, we used the double Langmuir-Freundlich model to determine parameters sorption and desorption of silver ions onto two montmorillonites, BaVC-1 and SWy-2. The chosen model showed good fit of the data, with R^2 above 0.99 and indicated the covalent character of dominance in sorvato-sorbent interaction. The sorption capacity was similar for the two materials, although higher surface area, pore size, interlayer space and amount of iron and aluminum by BaVC-1 montmorillonite and better desorptive performance, promote its use for recovery and pre-concentration of silver ions in aqueous media.

KEYWORDS: silver; clay mineral; mathematic modeling

1. INTRODUÇÃO

A prata é um elemento que ocorre naturalmente na forma de prata metálica (Ag^0), em minérios como a argentita (Ag_2S) ou associados a outros metais como o chumbo (HOWE, DOBSON, 2002).

A prata é comumente encontrada no estado de oxidação (1+), formando compostos relativamente insolúveis com haletos, sulfatos e sulfetos, bem como complexos multialetos solúveis na água do mar (JACOBSON *et al.*, 2005). Ligantes inorgânicos como cloretos e bicarbonatos, bem como orgânicos (substâncias húmicas), diminuem a concentração de prata livre em águas superficiais (CAMPBELL, 1995).

A acentuada utilização da prata implica em sua descarga para o ambiente, representando risco para organismos aquáticos e terrestres. Essa preocupação se justifica pelo seu reconhecido potencial tóxico (GORSUCH, KLAINE, 1998; PURCELL, PETERS, 1998). Concentração de prata acima de 30 ng L^{-1} em água do mar, é um indicativo de contaminação por atividades antrópicas (TURETTA, 2004).

Em ambientes aquáticos, a prata representa um sério problema e sua toxicidade está relacionada à forma química. Íons prata (Ag^{+}) são rapidamente complexados e sorvidos em materiais suspensos e dissolvidos presentes nos corpos hídricos. O nitrato de prata é extremamente tóxico em ambientes marinhos, apresentando menor toxicidade aos peixes, mas altamente letal aos invertebrados (WOOD *et al.*, 1995).

Há um grande interesse na recuperação de íons prata devido ao seu alto valor econômico e grande aplicabilidade em vários setores da indústria (BENDASSOLLI *et al.*, 2003; GHAFFAR, MOHAMED, ELWAKEEL, 2009).

A agência de proteção ambiental dos EUA (EPA) preconiza que a concentração de prata em água potável não pode ser maior que 0,05 mg L^{-1}, enquanto a legislação brasileira estabelece uma concentração máxima de 10 mg L^{-1} em água doce classe I, 50 mg L^{-1} em água doce de classe III e 5 mg L^{-1} em águas salinas (CONAMA, 2005; ATSDR, 2012).

O interesse em monitorar a concentração de prata e outros metais, considerados tóxicos, vem aumentando em consequência da alta toxicidade para os organismos aquáticos e terrestres (REINFELDER; CHANG, 1999).

Vários sorventes têm sido desenvolvidos e testados para a remoção e recuperação de Ag^{+}, como por exemplo, carvão ativado e membrana de nitrato de celulose e resinas quelantes (GHAFFAR, MOHAMED, ELWAKEEL, 2009).

Argilominerais têm sido amplamente utilizados como sorventes de cátions, destacando-se a montmorilonita (Figura 1) como o mais abundante e tecnologicamente relevante, devido à sua elevada área superficial (SPARKS, 2005; TEIXEIRA-NETO, TEIXEIRA-NETO, 2009; ZHU *et al.*, 2011). Além disso, a montmorilonita é um argilomineral expansível, de elevada capacidade de troca catiônica como resultado da compensação das cargas negativas permanentes da superfície do material, o que permite a troca de cátions na galeria interlamelar sem modificar sua estrutura (BHATTACHAEYYA e GUPTA, 2008; GUNGOR, 2000; MURRAY, 2000).

As propriedades e características já citadas da montmorilonita são favoráveis para o uso como sorvente de íons prata.

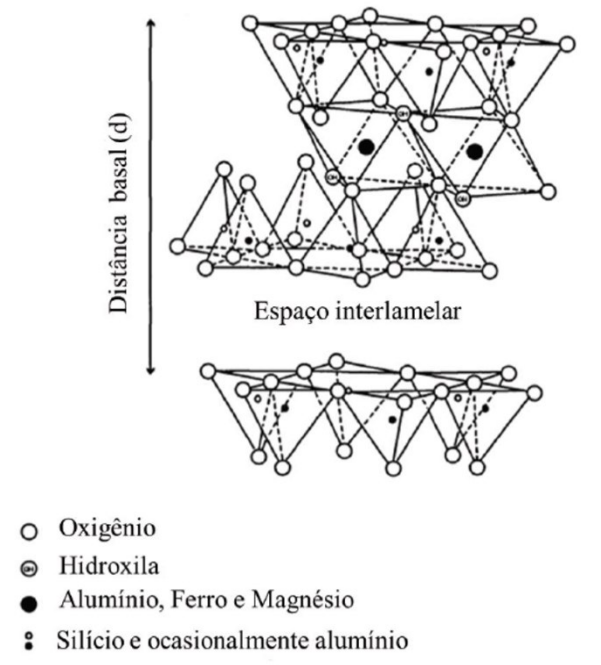


Figura 1. Representação esquemática da estrutura da montmorilonita. Fonte: Adaptado de Carlson (2004)

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Foram selecionados dois materiais para este estudo afim de comparação: BaVC-1, cedida pela empresa Aligra de Taubaté (SP) e SWy-2, adquirida da *Source Clays Minerals Repository* da *Clay Minerals Society* (EUA).

Os materiais foram peneirados para obter partículas menores que 63 µm, utilizando uma malha de 250 *mesh* e secos a 50°C.

As amostras foram caracterizadas quanto ao pH em água e pH no ponto de carga zero (pHpcz), seguindo as recomendações da EMBRAPA (2011). O material também foi analisado por difratometria de raios X (PANalytical X'PertPROMPD), espectrometria de fluorescência de Raios X (Shimadzu, EDX-720) e analisador de área superficial específica e tamanho de poros (Quantachrome, NOVA 1200e).

Os estudos de sorção foram conduzidos em batelada (*batch)*, agitando 0,2000 g de cada montmorilonita com 10 mL de solução padrão de $AgNO_3$ (Vetec, 99% de pureza) em $NaNO_3$ 10,0 meq L^{-1}, nas concentrações de 0,1 a 10,0 meq L^{-1}, a 120 rpm por 24 h. Os experimentos foram realizados em triplicata e à temperatura controlada de 20±2ºC. Após a agitação, o sobrenadante foi filtrado em membrana 0,22 µm e analisado por ICP-MS (Varian, 820 MS).

A concentração sorvida (C_{sorb}, meq L^{-1}) foi calculada pela diferença entre a concentração inicial (C_i, meq L^{-1}) e a remanescente na fase aquosa (C_{eq}, meq L^{-1}), considerando a massa *m* de sorvato (em kg) e o volume *V* da solução (em L), de acordo com a Equação (1).

$$C_{sorb} = \left(C_i - C_{eq}\right)\frac{V}{m} \qquad (1)$$

A dessorção consistiu em dez etapas consecutivas de agitação a 120 rpm por 24 hs, a partir dos tubos com a maior concentração de íons prata, dos quais foram retirados 5,0 mL de sobrenadante a cada etapa, seguido da substituição de mesma alíquota com solução contendo $NaNO_3$ 100 meq L^{-1}. Ao final de cada etapa, as suspensões foram centrifugadas e o sobrenadante foi filtrado e analisado por ICP-MS.

A concentração inicial na dessorção ($C_{i,N}$, com *N* variando de 1 a 10) corresponde à metade da concentração analisada na etapa anterior. A concentração dessorvida (C_{des}, meq kg^{-1}) é calculada pela diferença da concentração em equilíbrio após a dessorção ($C_{eq,D}$, meq L^{-1}) e a concentração inicial de cada etapa ($C_{i,N}$,meq L^{-1}), conforme a Equação (2).

$$C_{des} = \left(C_{eq,D} - C_{i,N}\right)\frac{V}{m} \qquad (2)$$

Conhecendo a concentração dessorvida, a concentração que permanece sorvida após cada etapa de dessorção ($C_{sorb,des}$, mg kg^{-1}) é calculada pela Equação (3).

$$C_{sorb,des} = \left(C_{sorb} - C_{des}\right) \qquad (3)$$

Os dados de sorção e dessorção foram ajustados com o modelo duplo de Langmuir-Freundlich, mostrado na Equação (4), pois permite descrever a capacidade de retenção e mobilização de um ou mais componentes sobre diferentes tipos de sítios sortivos do sólido (Galunin *et al*., 2014).

$$C_{sorb} = \frac{b_1(K_1C_{eq})^{n1}}{1+(K_1C_{eq})^{n1}} + \frac{b_2(K_2C_{eq})^{n2}}{1+(K_2C_{eq})^{n2}} \qquad (4)$$

Neste estudo, foi proposto um fator denominado índice de histerese (*IH*), que indica a reversibilidade do processo de dessorção, o qual varia de -1 a 1. No caso da curva de dessorção acompanhar a curva de sorção, o processo é considerado não-histerético (*IH*=0). O *IH* considera a área de sorção (A_s) e de dessorção (A_D), e é determinado de acordo com a Equação (6).

$$IH = \frac{A_D - A_s}{máx\,(A_s, A_D)} \qquad (6)$$

Foi proposto também um outro fator, denominado fator de mobilização (*FM*). Este parâmetro, determinado pela Equação (7), é útil para avaliar a extensão da mobilização do sorvato para o meio, o qual está associado ao *IH*, e considera uma área de dessorção ideal (A_{Di}) na determinação de um fator *B* de normalização dada pela Equação (8).

$$FM = \left(1 - IH\right)B \qquad (7)$$

$$B = abs\,(1 - \frac{A_D}{A_{Di}}) \qquad (8)$$

Para o ajuste dos modelos de sorção, dessorção e determinação de *IH* e *FM*, utilizou-se o *software MatLab 7.10.0*™ (The Mathworks, Inc., 2010).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 1 apresenta os valores dos parâmetros físico-químicos referentes às duas montmorilonitas. A BaVC-1 apresentou maior área superficial específica, enquanto a SWy-2 apresentou maior capacidade de troca catiônica.

Segundo Utracki (2011), a capacidade de troca de cátions das montmorilonitas está na faixa de 400 a 1200 meq kg^{-1} de argila seca, que é considerada relativamente alta.

Em geral, a montmorilonita apresenta área superficial na ordem de 150,0 a 800 m^2 g^{-1}, originada pela presença de áreas externas, internas e de extremidades (SMITH *et al.*, 1990; BERGAYA *et al.*, 2006). Os valores de área superficial específica (ASE) encontrados neste estudo mantiveram-se abaixo dos relatados na literatura, devido provavelmente ao tamanho médio de partículas ser maiores que 2 µm.

Pode-se constatar que ambos os materiais apresentaram carga residual negativa devido ao pH ser superior ao pH_{PCZ}. O tamanho de poros indicou que se trata de um material macroporoso, por apresentar tamanho de poros maiores que 50 nm, de acordo com a IUPAC (ROUQUEROL, ROUQUEROL, SING 1999).

Tabela 1. Caracterização físico-química das montmorilonitas BaVC-1 e SWy-2

Parâmetro	BaVC-1	SWy-2
pH	8,0	9,9
pH_{PCZ}	7,2	8,9
ASE (m^2 g^{-1})	109,4	86,8
Diâmetro de poros (nm)	189	188
CTC (meq kg^{-1})	78,2	90,4

ASE: área superficial específica; CTC: capacidade de troca catiônica

Os difratogramas dos dois materiais são mostrados na Figura 2. A montmorilonita SWy-2, apresenta a reflexão principal d_{001} em 5,95°, com um valor de espaçamento basal de 15 Å, além da presença de contaminante em 26,7°, que corresponde à reflexão principal do quartzo alfa (101). A segunda reflexão do quartzo também pode ser observada em 20,7° com d_{100} de 4,26 Å. O pico em torno de 35° também pertence ao quartzo. O pico em 60,2° caracteriza esmectita dioctaédrica (GUERRA, 2006).

Como a espessura da camada 2:1 de um argilomineral é conhecida (9,6 Å), foi possível a determinação do espaçamento interlamelar da SWy-2 e da BaVC-1, de 5,4 e de 11,9 Å, respectivamente. Este resultado indica um espaço maior em potencial, para a troca de cátions pelo material BaVC-1.

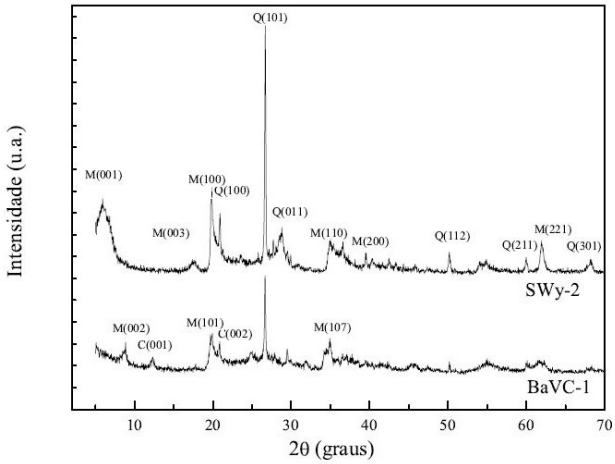


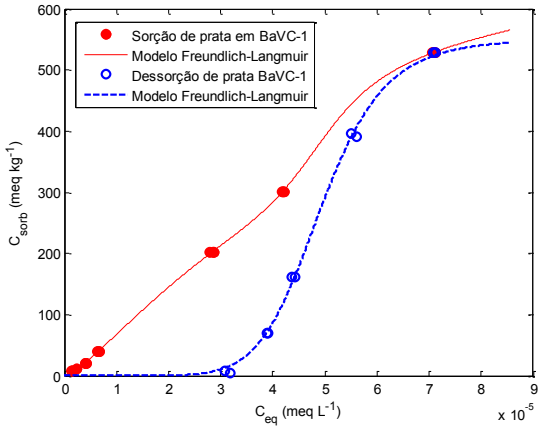
Figura 2. Difratogramas de SWy-2 e BaVC-1. Quartzo (Q), Caulinita (C) e Montmorilonita (M)

A Tabela 3 apresenta os resultados da composição química dos dois materiais. Como se trata de aluminossilicatos, já era esperado a maior proporção de alumínio e silício em ambas as amostras. A maior quantidade de alumínio e ferro no material BaVC-1 sugere um maior potencial de sorção de metais, devido à formação de polímeros ou nanoprecipitados na superfície da montmorilonita (ZHU, *et al.*, 2011).

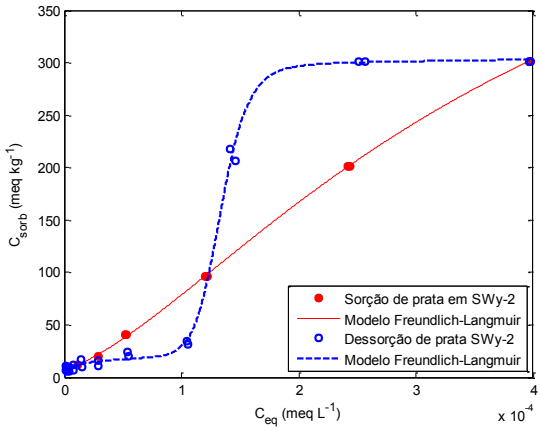
Tabela 3. Composição química de BaVC-1 e SWy-2 por espectrometria de fluorescência de raios X

Óxido	BaVC-1	SWy-2
	%	
SiO_2	45,49	61,16
Al_2O_3	27,54	19,60
Fe_2O_3	16,74	11,18
CaO	2,93	2,01
K_2O	5,43	1,66
MgO	1,31	2,05
TiO_2	1,55	0,09
Na_2O	-	1,53

A Figura 3 apresenta as isotermas da sorção e dessorção de íons prata sobre os dois materiais.



(a)



(b)

Figura 3. Isotermas de sorção e dessorção de íons prata em (a) BaVC-1 e (b) SWy-2, utilizando o modelo duplo de Freundlich-Langmuir

Os parâmetros do modelo duplo de Langmuir-Freundlich dos ensaios de sorção e de dessorção de íons prata nas duas montmorilonitas, índices de histerese e fatores de mobilização, são apresentados na Tabela 2 e 3.

Tabela 2. Parâmetros do modelo duplo de Langmuir-Freundlich para a sorção de íons prata, coeficiente de determinação do modelo ajustado (R^2) e incerteza do modelo (RMSE).

Parâmetro	BaVC-1	SWy-2
b_1 (meq kg^{-1})	158,4	286,3
b_2 (meq kg^{-1})	584,4	562,7
K_1 (L meq^{-1})	$2{,}02\times10^4$	$5{,}23\times10^{-5}$
K_2 (L meq^{-1})	$2{,}18\times10^4$	2581
n_1	9,51	0,163
n_2	1,34	1,49
R^2	0,9999	0,9999
RMSE	1,89	1,44

RMSE: raiz quadrada do erro médio do modelo

Tabela 3. Parâmetros do modelo duplo de Langmuir-Freundlich na dessorção de íons prata, coeficiente de determinação do modelo ajustado (R^2), incerteza do modelo (RMSE), índice de histerese (IH) e fator de mobilização (FM).

Parâmetro	BaVC-1	SWy-2
b_1 (meq kg^{-1})	550	100
b_2 (meq kg^{-1})	575	276
K_1 (L meq^{-1})	70,00	50,15
K_2 (L meq^{-1})	$2{,}03\times10^4$	7476
n_1	1,20	0,285
n_2	8,05	11,6
R^2	0,9985	0,9964
RMSE	11,9	7,15
IH	-0,3900	0,2115
FM	0,9619	0,2544

RMSE: raiz quadrada do erro médio do modelo

Valores de histerese negativos, como no caso do material BaVC-1, indicam favorecimento da dessorção de íons prata, enquanto valores positivos indicam maior grau de irreversibilidade. Para SWy-2, a dessorção de íons prata é facilitada após sucessivas diluições e com o aumento da força iônica do meio.

Para BaVC-1, a mobilização de íons prata do material para a solução foi de 96%, enquanto para SWy-2, a dessorção foi de 25%, o que sugere uma maior capacidade de dessorção de Ag^+ por BaVC-1.

De acordo com os valores de *K* e *b*, há um maior número de sítios de alta energia e um menor número de sítios de baixa energia ocupados na sorção sobre SWy-2. O tipo de sítio ocupado indica sorção de caráter mais covalente (esfera interna). Para BaVC-1, a grande maioria dos sítios ocupados apresenta a mesma uma elevada energia, sugerindo complexação de esfera interna, em detrimento da complexação de esfera externa.

A capacidade máxima de sorção, dada por b_1+b_2 está relacionada à CTC do material. Os valores de capacidade máxima de sorção de íons prata em ambos os materiais se mostraram bem similares e abaixo da CTC, indicando alta capacidade de sorção e viabilidade do uso destes materiais para pré-concentração em meios aquosos.

4. CONCLUSÃO

O modelo duplo de Langmuir-Freundlich mostrou-se adequado para o ajuste dos dados de sorção e de dessorção de íons prata em BaVC-1 e SWy-2, apresentando valores de R^2 superiores a 0,99.

A partir das análises físico-química e mineralógica, é possível verificar similaridade estrutural e constitucional entre os materiais, o que justifica em parte, o predomínio de complexação de esfera interna em ambas, com valores parecidos de capacidade máxima de sorção.

Os índices de histerese e fatores de mobilização foram úteis na compreensão do processo de dessorção de prata em ambos os materiais, os quais indicaram maior dessorção de Ag^+ em BaVC-1, em relação a SWy-2.

Os maiores valores de área superficial, tamanho de poros, espaço interlamelar e quantidade de alumínio e ferro observados para BaVC-1, quando comparados a SWy-2, justificam, em parte, o seu maior melhor desempenho sortivo e dessortivo. Estes fatores viabilizam o uso de BaVC-1 na recuperação e pré-concentração de íons prata em efluentes industriais ou para auxílio no monitoramento ambiental de águas superficiais.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ATSDR. Agency for Toxic Substance and Disease Registry. Toxicological Profile for cadmium. Atlanta: ATSDR, p. 347, 2012. Disponível em: <http://www.atsdr.cdc.gov/ToxProfiles/TP.a

sp?id=48&tid=15>. Acesso em 20 de novembro de 2015.

BENDASSOLLI, J. A.; TAVARES, G. A.; IGNOTO, R. F.; ROSSETI, A. L. R. M. *Quim. Nova*, v. 26, n. 4, p. 578-581, 2003.

BERGAYA, F., THENG, B. K. G. e LAGALY, G. Amsterdã: Elsevier, 2006.

BHATTACHARYYA, K. G.; GUPTA, S. S. Adv. Colloid. Interface Sci., 140, p.114-131, 2008.

CAMPBELL, P. Interactions between trace and aquatic organisms: A critique of the free ion activity model. *In: Tessier, A. Turner, D.R. (Eds) Metal Speciation and Bioavaibility in Aquatic Systems*. Chichester, West Sussex, UK: John Wiley, 1995.

CARLSON, L. *Bentonite Mineralogy Part 1: Methods of Investigation - a literature Review Part 2: Mineralogical Research of Selected Bentonites*. Finlândia: Posiva OY, 2004.

CONAMA, *Resolução nº 357, de 17 de março de 2005. Publicada no DOU Nº 053, de 18/03/2005*, 58-63p. 2005.

EMBRAPA. *Manual de métodos de análise de solo*. Rio de Janeiro, 2011.

GALUNIN, E.; FERRETI, J.; ZAPELINI, I.; VIEIRA, I.; TARLEY, C. R. T.; ABRÃO, T.; SANTOS, M. J. *Hazard Mat.*, v. 265, p. 280-287, 2014.

GHAFFAR, M. A. E., MOHAMED, M., ELWAKEEL, K. Z. *Chem. Eng. J.*, v. 151, p. 30-38, 2009.

GORSUCH, J. W.; KLAINE, S. J. *Environ. Toxicol. Chem.*, v. 17, n. 4, p. 537-538, 1998.

GUNGOR, N. J. Appl. Polym. Sci., 75, 107-110, 2000.

HOWE, P. D.; DOBSON, S. Silver compounds: Environmentaltal aspects. In: WORLD HEALTH ORGANIZATION. *Concise international chemical assement document 44*. Geneva, 2002.

JACOBSON, A. A. R.; MACBRIDE, M. B.; BAVEYE, P.; STEENHUIS, T. S. *Sci. Total Environ*, v. 345, p. 191-205, 2005.

MURRAY, H.H. Appl. Clay Sci., 17, 207-221, 2000

PURCELL, T. W., PETERS, J. J. *Environ. Toxicol. Chem*, v. 17, n. 4, p. 539-546, 1998.

REINFELDER, J.R., CHANG, S.I. *Environ. Sci. Technol.,* 33, 1860-1863, 1999.

ROUQUEROL, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. *Adsorption by Powders and Porous Solids.Principles, Methodology and Applications*. San Diego, USA: Academic Press, 1999.

SMITH, J. A.; JAFFÉ, P. R.; CHLOU, C. T. *Environ. Sci. Tech.*, v. 24, p. 1167-1172, 1990.
SPARKS, D. L. *Sorption/Metal*. New York: Elsevier, 2005.

TEIXEIRA-NETO, E. e TEIXEIRA-NETO, A. A. Quim. Nova, v.32, n.3, 809, 2009.

TURETTA, C., COZZI, G., BARBANTE, C., CAPODAGLIO, G. e CESCON, P. Anal. Bioanal. Chem., 380, 258– 268, 2004.

UTRACKI, L. A. Polym. Eng. Sci. v. 51, p. 559-572, 2011.

WOOD, C. M.; MORGAN, I.; GALVEZ, F.; HOGSTRAND, C. *The toxicity of silver in fresh and marine waters*. Abstracts of 3nd international conference. University of Wisconsin Sea Grant Institute, Madison, 1995.

SORÇÃO-DESSORÇÃO DE SELENITO E SELENATO EM HIDROTALCITA CALCINADA

L.V. Constantino[1]; E. C. Frachini[1]; A. M. Monteiro[1]; M. J. Santos[1]

1- Departamento de Química – Universidade Estadual de Londrina
Rodovia Celso Garcia Cid, CEP: 86.057-970 – Londrina- Pr – Brasil
Telefone: (43) 3371-4880– Fax: (43) 33284440 – Email: mjyabe@uel.br

RESUMO: Íons selenato e selenito têm se destacado como contaminantes emergentes, devido ao intenso uso de selênio, representando um risco para organismos vivos. A hidrotalcita é um material que vem sendo utilizado para a remoção de ânions em soluções aquosas. Para este estudo, a hidrotalcita foi calcinada (HTC) a 500ºC por 4 h e a sorção e dessorção de selenito e selenato sobre o material foram conduzidos em batelada. O modelo duplo de Langmuir-Freundlich apresentou bom ajuste dos dados, com R^2 acima de 0,99. A HTC apresentou elevada área superficial e macroporosidade. Íons sulfato comprometeu mais a sorção de selenato, e fosfato interferiu na sorção de selenito. A dessorção mostrou que a mobilização das espécies estudadas, é baixa, indicada pelos índices de histerese (*IH*) e fatores de mobilização (*FM*), apresentando condição favorável para sua utilização como sorvente na retenção das espécies aniônicas de selênio em sistemas aquáticos.

PALAVRAS-CHAVE: trocador aniônico; selênio; modelagem matemática.

ABSTRACT: Selenate and selenite ions have been considered to emerging contaminants due to heavy use of selenium, representing a risk to living organisms. The hydrotalcite is a material used for removing anions in aqueous solutions. For this study, it was calcined hydrotalcite (HTC) at 500 ° C for 4 h sorption and desorption tests were conducted in batch of selenite and selenate on the material. The dual model of Langmuir-Freundlich showed good fit of the data, with R^2 above 0.99. HTC showed high surface area and macroporosity. Sulfate ions more committed to sorption selenate, and phosphate interfered with selenite sorption. The desorption showed that the mobilization of the species studied is low, indicated by the hysteresis index (*IH*) and mobilization factors (*MF*), with favorable condition for its use as a sorbent retention of selenium anionic species in aquatic systems.

KEYWORDS: anion exchanger; selenium; mathematical modeling.

1. INTRODUÇÃO

O selênio (Se) é um elemento essencial para plantas e animais, mas em elevadas concentrações pode se tornar tóxico (LEMLY, 2004).

As fontes antrópicas de selênio são indústrias de metalurgia, pigmentos, borracha, fotografias, xampus, óleos lubrificantes, combustão de carvão e produção de metais como Cu, Pb e Ni. A atividade de usinas termoelétricas pode provocar o aumento de selênio em águas e sedimentos por utilizar carvão mineral e fundição de chumbo e zinco (AZEVEDO, CHASIN, 2003).

A toxicidade do selênio depende de suas espécies químicas. Espécies mais comuns e móveis no ambiente são selenito (SeO_3^{2-}) e selenato (SeO_4^{2-}). Apesar do selênio estar normalmente presente como selenito em águas superficiais, o selenato apresenta maior toxicidade (LI, *et al.* 2008).

Para a organização mundial da saúde (OMS), o limite máximo de selênio em água potável deve ser de 40 μg L^{-1}, enquanto para a União Européia, o

limite é de 10 μg L^{-1} (SANTOS *et al*., 2015). Considerando que a concentração das espécies de selenito e selenato em ambientes aquáticos é geralmente inferior a 1,0 μg L^{-1}, torna-se necessária a busca por materiais com capacidade de pré-concentração de ânions, e assim, auxiliar no monitoramento ambiental destas espécies em águas superficiais e subterrâneas.

Dentre os materiais que se destacam como trocadores aniônicos, a hidrotalcita mostra-se como o mais relevante e amplamente aplicado. A hidrotalcita é um hidróxido duplo lamelar, na qual as lamelas são compostas por octaedros que contém Mg^{2+} ou Al^{3+} no centros e hidroxilas nos vértices, mantidas coesas por forças de van der Walls e ligações de hidrogênio (CARLINO, 1997). Sua estrutura apresenta íons carbonatos e moléculas de água entre as lamelas de hidróxido duplo de magnésio e alumínio, conforme mostrado na Figura 1. No entanto, outros ânions podem ocupar o espaço interlamelar na estrutura (BELLOTO *et al.*, 1996; CONCEIÇÃO, PERGHER, 2007).

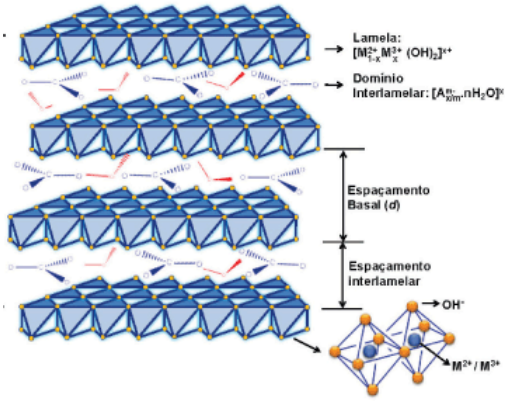


Figura 1. Representação esquemática da estrutura da hidrotalcita, a qual mostra íons carbonato e moléculas de água na região interlamelar. M^{2+} e M^{3+} são Mg^{2+} e Al^{3+}, respectivamente. Fonte: Cunha *et al*. (2010)

Na hidrotalcita é possível remover o carbonato da região interlamelar e substituir por outros ânions que estejam em solução aquosa, resultando em novos materiais. A alta capacidade de troca de ânions e a elevada área superficial específica permitem sua aplicação na remoção de selenito e selenato de meios aquosos.

Neste sentido, a modelagem matemática é uma ferramenta útil para a obtenção dos parâmetros ajustados a um modelo específico, permitindo avaliar as características de retenção e mobilidade dos contaminantes de interesse sobre um dado sorvente (CAMPBELl, 1995; DUNN *et al*., 2007).

2. MATERIAIS E MÉTODOS

A hidrotalcita ($Mg_6Al_2CO_3(OH)_{16}{\cdot}4H_2O$) foi adquirida da Sigma-Aldrich e calcinada seguindo as condições adotadas por Yang *et al*. (2005) e Li *et al*. (2006), mantendo em forno mufla a 500ºC por 4 horas.

A hidrotalcita calcinada foi caracterizada quanto ao pH em água, pH no ponto de carga zero (pH_{pcz}), seguindo as recomendações da EMBRAPA (2011), e determinada a área superficial específica e tamanho de poros (Quantachrome, NOVA 1200e).

Os experimentos para a obtenção das isotermas de sorção foram conduzidos em batelada (*batch)*, mantendo em contato 0,2000 g de hidrotalcita calcinada (HTC) com soluções de selenito e selenato, individualmente, em uma faixa de concentração de 0,1 a 10,0 meq L^{-1}. As suspensões foram agitadas a 120 rpm por 24 h. Soluções foram preparadas dissolvendo os sais Na_2SeO_3 e Na_2SeO_4 (SIGMA, pureza mínima de 99%) em $NaNO_3$, Na_2SO_4 e Na_3PO_4 10 meq L^{-1}, separadamente. Os experimentos de sorção foram realizados em triplicata, à temperatura controlada de 20±2ºC. Após a agitação, os sobrenadantes foram filtrados em membrana 0,22 µm (Millipore™) e analisados em ICP-MS (Varian, 820 MS).

A concentração sorvida do sorvato (C_{sorb}, meq L^{-1}) foi calculada pela diferença entre a concentração inicial (C_i, meq L^{-1}) e a concentração da espécie de interesse remanescente em solução (C_{eq}, meq L^{-1}) após o equilíbrio, considerando a massa m de sorvato (em kg) e o volume V da solução (em L), de acordo com a Equação (1).

$$C_{sorb} = \left(C_i - C_{eq}\right)\frac{V}{m} \qquad (1)$$

A dessorção foi realizada em dez etapas consecutivas de agitação por 24 hs a 120 rpm, a partir dos tubos com a concentração máxima da sorção (10,0 meq L^{-1}), dos quais foram retirados 5,0

mL de sobrenadante a cada etapa, seguido da substituição de mesma alíquota com soluções contendo nitrato, sulfato e fosfato 100 meq L^{-1}, separadamente. Ao final de cada etapa, as suspensões foram centrifugadas e os sobrenadantes foram filtrados e analisados por ICP-MS.

A concentração inicial na dessorção ($C_{i,N}$, com N variando de 1 a 10) corresponde à metade da concentração analisada na etapa anterior. A concentração dessorvida (C_{des}, meq kg^{-1}) é calculada pela diferença da concentração em equilíbrio após a dessorção ($C_{eq,D}$, meq L^{-1}) e a concentração inicial de cada etapa ($C_{i,N}$,meq L^{-1}), conforme a Equação (2).

$$C_{des} = \left(C_{eq,D} - C_{i,N}\right)\frac{V}{m} \qquad (2)$$

Conhecendo a concentração dessorvida, a concentração que permanece sorvida após cada etapa de dessorção ($C_{sorb,des}$, mg kg^{-1}) é calculada pela Equação (3).

$$C_{sorb,des} = \left(C_{sorb} - C_{des}\right) \qquad (3)$$

Os dados da sorção foram ajustados com o modelo duplo de Langmuir-Freundlich, na Equação (4), que permite descrever a capacidade de retenção e mobilização de um ou mais componentes sobre diferentes tipos de sítios sortivos do sólido, sendo b (meq kg^{-1}) a capacidade máxima de sorção, K (L meq^{-1}) a energia de interação sorvente-sorvato e n um parâmetro de heterogeneidade (GALUNIN *et al.*, 2014). Os dados da dessorção foram ajustados pelo modelo de Langmuir, apresentado na Equação (5).

$$C_{sorb} = \frac{b_1(K_1C_{eq})^{n1}}{1+(K_1C_{eq})^{n1}} + \frac{b_2(K_2C_{eq})^{n2}}{1+(K_2C_{eq})^{n2}} \qquad (4)$$

$$C_{sorb} = \frac{bKC_{eq}}{1+KC_{eq}} \qquad (5)$$

Neste estudo, foi proposto um fator denominado índice de histerese (*IH*), que indica a reversibilidade do processo de dessorção, o qual varia de -1 a 1. O *IH* considera a área de sorção (A_s) e de dessorção (A_D), e é determinado de acordo com a Equação (6).

$$IH = \frac{A_D - A_s}{máx\,(A_s, A_D)} \qquad (6)$$

No caso da curva de dessorção acompanhar a curva de sorção, o processo é considerado não-histerético (*IH*=0).

Foi proposto também um outro fator, denominado fator de mobilização (*FM*). Este parâmetro, determinado pela Equação (7), é útil para avaliar a extensão da mobilização do sorvato para o meio, o qual está associado ao *IH*, e considera uma área de dessorção ideal (A_{Di}) na determinação de um fator B de normalização dada pela Equação (8).

$$FM = \left(1 - IH\right)B \qquad (7)$$

$$B = abs\,(1 - \frac{A_D}{A_{Di}}) \qquad (8)$$

Para o ajuste dos modelos de sorção, dessorção e determinação de *IH* e *FM*, utilizou-se o *software MatLab 7.10.0*™ (The Mathworks, Inc., 2010).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 1 apresenta os valores referentes aos parâmetros físico-químicos da HTC, que são similares aos encontrados por outros autores.

A elevada área superficial permite que o material estudado tem potencial para aplicação como sorvente ou catalisador. Pode-se constatar que o material possui carga residual positiva devido o pH ser inferior ao pH_{PCZ} (LI *et al.*, 2006).

Não foi possível determinar a capacidade de troca aniônica do material e, portanto, foi considerado o valor obtido por Chatelet *et al.* (1996). O diâmetro médio de poros indicou que se trata de um material macroporoso, por apresentar tamanho de poros > 50 nm, de acordo com a IUPAC (ROUQUEROL, ROUQUEROL, SING, 1999).

Tabela 1. Caracterização físico-química da hidrotalcita calcinada

Parâmetro	Este estudo	Outros autores
pH	11,5	-
pH_{PCZ}	12,2	11,6 (LI *et al.*, 2006)
ASE (m^2 g^{-1})	301,3	306,5 (LI *et al.*, 2006) 258,0 (CHATELET *et al.*, 1996)
Diâmetro de poros (nm)	169,1	-
CTA (meq kg^{-1})	-	2100 (CHATELET *et al.*, 1996)

ASE: área superficial específica; CTA: capacidade de troca aniônica

As Figuras 2 e 3 apresentam as isotermas de sorção e dessorção de selenito e selenato em hidrotalcita calcinada, na presença de nitrato sulfato e fosfato.

A dessorção das espécies de selênio apresentou índice de histerese positivo (IH>0), sugerindo baixa reversibilidade do sorvato a partir do material.

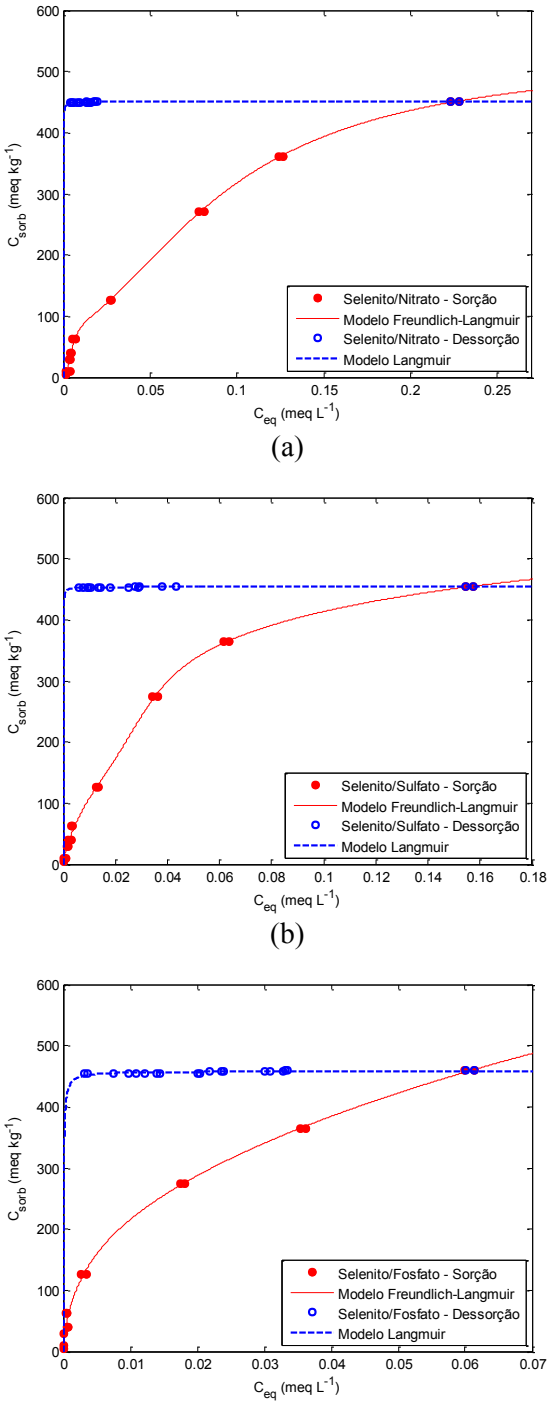
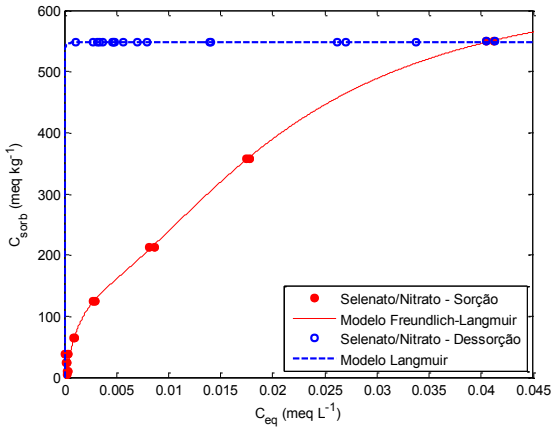
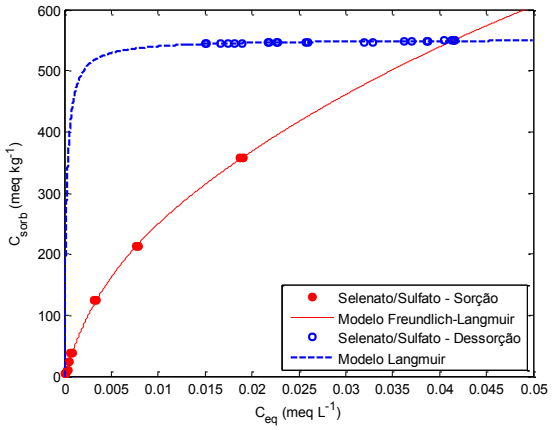


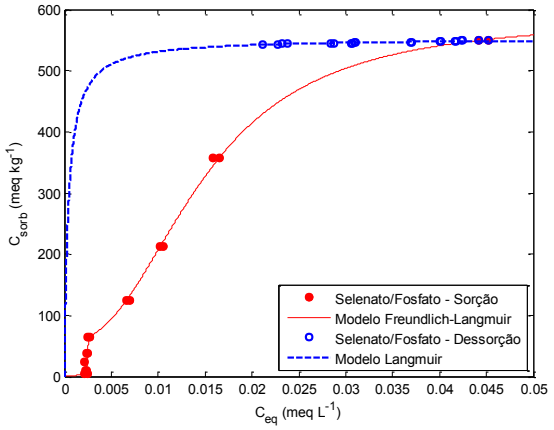
Figura 2. Isotermas de sorção e dessorção de selenito em hidrotalcita calcinada na presença de (a) nitrato, (b) sulfato e (c) fosfato



(a)



(b)



(c)

Figura 3. Isotermas de sorção e dessorção de selenato em hidrotalcita calcinada na presença de (a) nitrato, (b) sulfato e (c) fosfato

Os parâmetros do modelo duplo de Langmuir-Freundlich, índices de histerese e fatores de mobilização, são apresentados nas Tabelas 2, 3 e 4, respectivamente.

De forma geral, de acordo com os valores de *K* e de *b*, há um maior número de sítios de baixa energia e um menor número de sítios de alta energia ocupados na sorção das espécies de selênio. O tipo de sítio ocupado indica sorção preferencial de caráter eletrostático (complexação de esfera externa).

A capacidade máxima de sorção, dada por b_1+b_2 está relacionada à capacidade de troca de ânions (CTA) do material. Os valores de capacidade máxima de sorção de selenito e selenato sobre a HTC se mostraram abaixo da CTA, o que sugere que este material ainda possui disponibilidade de sítios a serem ocupados.

Tabela 2. Parâmetros do modelo duplo de Langmuir-Freundlich na sorção de selenito e selenato na presença de nitrato, coeficiente de determinação do modelo ajustado (R^2), incerteza do modelo (RMSE), índice de histerese (IH) e fator de mobilização (FM).

Parâmetro	Selenito	Selenato
b_1 (meq kg^{-1})	85,5	149
b_2 (meq kg^{-1})	439	510
K_1 (L meq^{-1})	199	845
K_2 (L meq^{-1})	10,6	47,7
n_1	2,64	1,4
n_2	1,83	1,96
R^2	0,9980	0,9964
RMSE	8,64	12,95
IH	0,3196	0,3352
FM	0,001	0,006

RMSE: raiz quadrada do erro quadrado médio do modelo

Tabela 3. Parâmetros do modelo duplo de Langmuir-Freundlich na sorção de selenito e

selenato na presença de sulfato, coeficiente de determinação do modelo ajustado (R^2), incerteza do modelo (RMSE), índice de histerese (IH) e fator de mobilização (FM).

Parâmetro	Selenito	Selenato
b_1 (meq kg^{-1})	102	314
b_2 (meq kg^{-1})	516	903
K_1 (L meq^{-1})	32,1	159
K_2 (L meq^{-1})	17,5	13,1
n_1	4,23	1,00
n_2	0,77	1,33
R^2	0,9986	0,9996
RMSE	7,34	4,69
IH	0,2422	0,3431
FM	0,0005	0,0121

Tabela 4. Parâmetros do modelo duplo de Langmuir-Freundlich na sorção de selenito e selenato na presença de fosfato, coeficiente de determinação do modelo ajustado (R^2), incerteza do modelo (RMSE), índice de histerese (IH) e fator de mobilização (FM).

Parâmetro	Selenito	Selenato
b_1 (meq kg^{-1})	250	55,8
b_2 (meq kg^{-1})	1000	529
K_1 (L meq^{-1})	224	402
K_2 (L meq^{-1})	4,92	68,0
n_1	0,73	58,3
n_2	0,95	2,39
R^2	0,9962	0,9964
RMSE	12,21	13,01
IH	0,2897	0,2955
FM	0,009	0,027

Estudos relatam que o fosfato interfere em maior extensão na sorção de ânions sobre a hidrotalcita em relação ao nitrato e sulfato, devido sua alta densidade de carga (CHATELET *et al.*, 1996; YANG *et al.*, 2005; TOLEDO *et al.*, 2011). Neste contexto, quanto maior a afinidade do ânion competidor pelo material, maior a interferência provocada na ocupação dos sítios de sorção pelos ânions de interesse.

Comparando o efeito de ânions como nitrato, sulfato e fosfato, o sulfato mostrou maior interferência na sorção de selenato, provavelmente devido à maior afinidade da HTC por ânions divalentes com menor raio iônico. Sítios previamente preenchidos por carbonato, passam a ser preferenciais na sorção de ânions de mesma carga. Outro fato que deve ser considerado, é a mesma geometria compartilhada por sulfato e selenato.

Na sorção de selenito, o fosfato foi o maior interferente, provavelmente, devido à sua maior densidade de carga, favorecendo a ocupação dos sítios. Ainda, selenito e fosfato tem praticamente o mesmo raio iônico, de 0,239 e 0,238 nm, respectivamente.

4. CONCLUSÃO

A hidrotalcita calcinada mostrou ser um sorvente macroporoso promissor para a sorção de selenito e selenato, devido à sua alta área superficial e elevada capacidade de troca aniônica.

O modelo duplo de Langmuir-Freundlich mostrou-se adequado para o ajuste dos dados de sorção, apresentando valores de R^2 superiores a 0,99.

Sulfato e fosfato foram os maiores interferentes na sorção de selenato e selenito, respectivamente.

Os índices de histerese e fatores de mobilização foram úteis na compreensão do processo de dessorção das espécies de selênio no material, os quais indicaram baixa mobilidade dos ânions da HTC para a fase líquida.

A partir da alta retenção e baixa mobilização de selenito e selenato em HTC, indica-se o uso de extratores específicos para a eluição dos ânions, e assim, viabilizar o uso deste material para a pré-concentrador de selenito e selenato.

Portanto, a hidrotalcita calcinada apresenta características desejáveis para seu uso na retenção de contaminantes como o selenito e selenato de ambientes aquáticos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AZEVEDO, F. A.; CHASIN, A. A. M. *Metais: Gerenciamento da toxicidade*. São Paulo: Editora Atheneu, 2003.

BELLOTTO, M.; REBOURS, B.; CLAUSE, O.; LYNCH, J. *J. Phys. Chem.*, v. 100, n. 20, p. 8527-8534, 1996.

CAMPBELL, P. Interactions between trace and aquatic organisms: A critique of the free ion activity model. *In: Tessier, A. Turner, D.R. (Eds) Metal Speciation and Bioavaibility in Aquatic Systems*. Chichester, West Sussex, UK: John Wiley, 1995.

CARLINO, S. *Education in Chemistry*, v.7, p. 135-140, 1997.

CHATELET, L.; BOTTERO, J. Y.; YVON, J.; BOUCHELAGHEM, A. *Colloids and Surfaces A*, v. 111, p. 167-175, 1996.

CONCEIÇÃO, L., PERGHER, S. B. C. *Quim Nova*, v. 30, n. 5, p. 1077-1081, 2007.

CUNHA, V. R. R.; FERREIRA, A. M. C.; CONSTANTINO, V. R. L.; TRONTO, J.; VALIM, J. B. *Quim Nova*, v. 33, p. 159-171, 2010.

DUNN, R. J. K.; TEASDALE, P. R.; WARNKEN J. JORDAN, M. A.; ARTHUR, J. M. *Enviromental Pollution*, v. 148, p. 213, 2007.

EMBRAPA. *Manual de métodos de análise de solo*. Rio de Janeiro, 2011.

GALUNIN, E.; FERRETI, J.; ZAPELINI, I.; VIEIRA, I.; TARLEY, C. R. T.; ABRÃO, T.; SANTOS, M. J. *Hazard Mat.*, v. 265, p. 280-287, 2014.

LEMLY, A. *Ecotoxicol. Environ. Saf.,* v. 59, p. 44-56, 2004.

LI, Y.; YANG, M.; ZHANG, X.; WU, T.; CAO, N.; WEI N. BI, Y.; WANG, J. *J. Environ. Sci.*, v. 18, n. 1, p. 23-28, 2006.

LI, Y.; HU, B.; HE, M. *Water Res.*, v. 42, p. 1195-1203, 2008.

SANTOS, S.; UNGUREANU, G.; BOAVENTURA, R.; BOTELHO, C. *Sci. Total Environ.*, v. 521-522, p. 246-260, 2015.

ROUQUEROL, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. *Adsorption by Powders and Porous Solids.Principles, Methodology and Applications*. San Diego, USA: Academic Press, 1999.

TOLEDO, T. V.; BELLATO, C. R.; ROS_aRIO, R. H.; NETO, J. O. M. *Quim Nova*, v. 34, n. 4, p. 561-567, 2011.

YANG, L.; SHAHRIVARI, Z.; LIU, P. K. T.; SAHIMI, M.; TSOTSIS, T. T. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 44, p. 6804-6815, 2005.

EFEITO DAS CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS NAS INCERTEZAS DAS ESTIMATIVAS DOS PARÂMETROS DAS ISOTERMAS DE LANGMUIR E FREUNDLICH.

N. Tolazzi[1]; E. Steffani[1]; M. Schwaab[1]; E. Barbosa-Coutinho[2]

1- Depto. Engenharia Química, Escola de Engenharia – Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
Rua Engenheiro Luiz Englert, s/n – CEP: 90040-040 – Porto Alegre - RS – Brasil.
Telefone: (51) 3308-3444 – Email: naty_tolazzi@hotmail.com;esteffan@enq.ufrgs.br;schwaab@ufrgs.br
2- Depto. Físico-Química, Escola de Engenharia – Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
Av. Bento Gonçalves, 9500 – CEP: 91501-970 – Porto Alegre - RS – Brasil.
Telefone: (51) 3308-6261 – Email: elisa.coutinho@ufrgs.br

RESUMO: A estimação de parâmetros tem grande relevância no estudo da adsorção, pois define o valor dos parâmetros das isotermas e possibilita a seleção da melhor isoterma que se ajusta aos dados experimentais. Além da estimação dos valores dos parâmetros, é de fundamental importância a avaliação da precisão destes valores e, como estes parâmetros geralmente apresentam uma correlação alta, a análise da precisão paramétrica tem que ser feita através de regiões de confiança. Neste trabalho, regiões de confiança dos parâmetros das isotermas de Langmuir e de Freundlich foram determinadas usando a aproximação elíptica e o método da razão de verossimilhança, utilizando dados experimentais coletados em diferentes faixas experimentais. Os resultados mostram de forma clara que a aproximação elíptica não é capaz de produzir regiões de confiança apropriadas e que a mudança da faixa experimental de medição dos dados utilizados tem uma grande influência na precisão dos parâmetros estimados.

PALAVRAS-CHAVE: isoterma de adsorção; estimação de parâmetros; regiões de confiança.

ABSTRACT: The parameter estimation has great relevance in the study of adsorption, since it defines the values of isotherm parameters and allows selection of the best isotherm that fits experimental data. Besides estimation of parameter values, it is of fundamental importance the precision evaluation of these values and, since these parameters generally have a high correlation, the analysis of parametric precision has to be done through confidence regions. In this work, confidence regions of parameters from Langmuir and Freundlich isotherms were determined by an elliptical approximation and by likelihood ratio method, using experimental data collected at different experimental zones. The results clearly show that elliptical approximation is not capable to produce suitable confidence regions and the change in the experimental zone of measured data has great influence in the precision of the estimated parameters.

KEYWORDS: adsorption isotherm; parameter estimation; confidence regions.

1. INTRODUÇÃO

O processo de adsorção envolve a transferência seletiva de soluto sobre a superfície de um material sólido (Kumar e Sivanesan, 2006). A definição de isotermas de adsorção, que relaciona o equilíbrio entre as quantidades adsorvidas no material e a sua concentração na fase fluida, e seus respectivos parâmetros é, portanto, o primeiro passo para o estudo do fenômeno. Muitas

isotermas já foram propostas na literatura e são baseadas na cinética de adsorção ou no equilíbrio termodinâmico, além daquelas baseadas em dados empíricos. As isotermas mais comumente empregadas são as isotermas de Langmuir e Freundlich.

Estas isotermas, entretanto, apresentam estrutura não linear e a estimação dos parâmetros deve ser feita através da regressão não-linear. Existe a possibilidade de usar transformações nas equações não lineares de forma a se obter uma relação linear entre as variáveis medidas ou ainda entre razões destas variáveis. Entretanto, a manipulação das equações para a obtenção de uma forma linear, pode alterar a estrutura da distribuição do erro experimental invalidando as hipóteses de erro constante e normalidade na regressão dos mínimos quadrados (Kinniburgh, 1986; Parimal *et al.*, 2010). Além disso, Osmari *et al.* (2013) mostraram que a regressão linear para a estimação dos parâmetros da isoterma de Langmuir leva a parâmetros e respectivas incertezas mal estimados. Por estas razões, a estimação de parâmetros utilizando o método não linear leva a resultados mais confiáveis.

Ainda assim, considerando somente métodos não lineares, diferentes métodos de estimação poderiam ser utilizados. O método que trata o problema de uma forma mais real é aquele que considera somente a concentração na fase fluida, C_e, como variável dependente ou a variável resposta do experimento. Já a concentração na fase sólida, q_e, não é uma variável medida experimentalmente. O método consiste no ajuste de C_e diretamente em função das variáveis independentes, que são o volume de solução líquida, V, a massa de adsorvente M e a concentração inicial na fase líquida, C_0 (Boulinguiez *et al.*, 2008; Cassol *et al.*, 2014).

Outro importante passo após a definição da isoterma e de seus parâmetros é a análise dos erros dos parâmetros estimados através de intervalos de confiança. Entretanto, como geralmente estes parâmetros são altamente correlacionados, não é possível avaliar cada parâmetro de forma independente e, portanto, a análise deve ser feita através de regiões de confiança ao invés de intervalos de confiança. A região de confiança é a região do espaço de parâmetros que engloba todos os conjuntos de valores dos parâmetros que, quando substituídos nos modelos, ainda mantém a qualidade do ajuste aos dados experimentais. A determinação destas regiões pode ser feita através de uma aproximação elíptica ou através da razão de verossimilhança. A região de confiança elíptica é determinada por uma equação matemática cujo centro é o ponto ótimo dos parâmetros estimados. Ela é apenas uma aproximação da região de confiança real e só é correta em modelos lineares. Já a região de razão de verossimilhança, apesar de apresentar custo computacional elevado, gera regiões muito mais corretas mesmo em modelos não-lineares, podendo apresentar uma curvatura significativa e não ser limitadas.

Assim, o objetivo do presente trabalho é analisar a incerteza dos parâmetros dos modelos de Langmuir e Freundlich utilizando a aproximação elíptica e o método da razão de verossimilhança. Serão utilizados dados de adsorção de azul de metileno em carvão ativado disponíveis no trabalho de Kumar e Sivanesan (2006). Serão considerados diferentes conjuntos de dados para avaliar o efeito que os dados experimentais provocam nos resultados obtidos.

2. METODOLOGIA

As isotermas utilizadas para a estimação dos parâmetros deste trabalho são as isotermas de Langmuir e de Freundlich.

A isoterma de Langmuir é baseada no equilíbrio cinético de adsorção e dessorção (Do, 1998). Sua equação é derivada da cinética simples de ação das massas, assumindo quimissorção, e prevê uma capacidade de adsorção em monocamada (Kumar e Sivanesan, 2006).

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \tag{1}$$

O parâmetro q_m corresponde à capacidade máxima de adsorção na monocamada. Já o parâmetro K_L é a constante de equilíbrio cinético entre adsorção e dessorção. Ambos os parâmetros devem ser estimados a partir de medidas experimentais de dados de adsorção em equilíbrio.

Por outro lado, a isoterma de Freundlich, Equação 2 é uma isoterma empírica para a

adsorção não ideal em superfícies heterogêneas (Kumar e Sivanesan, 2006).

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \tag{2}$$

Os parâmetros K_F e $1/n$ estão relacionados com a capacidade de adsorção e a intensidade de adsorção, respectivamente (Kumar e Sivanesan, 2006) e devem ser estimados a partir de dados experimentais, sendo que o valor de $1/n$ deve ficar no intervalo entre 0 e 1.

Para a estimação dos parâmetros acima relatados, utilizou-se o método não linear que considera o ajuste de C_e versus V, M e C_0, pois conforme o trabalho de Cassol *et al.* (2014), é o método mais adequado visto que as variáveis independentes são as que realmente são escolhidas para a realização do experimento e, ao final, são observados os valores de C_e, a variável dependente do experimento.

Para realizar este tipo de ajuste, a variável q_e nas equações das isotermas é substituída pela Equação 3, obtida pelo balanço de massa.

$$q_e = \frac{V}{M}\left(C_0 - C_e\right) \tag{3}$$

Após a substituição da Equação 3 nas Equações 1 e 2, são obtidas duas equações não-lineares. Para o caso da isoterma de Langmuir é possível encontrar uma solução analítica, conforme a Equação 4.

$$\begin{aligned} C_e &= \left(-b + \sqrt{b^2 - 4K_L V^2 C_0}\right) \Big/ \left(2K_L V\right) \\ b &= V + q_m K_L M - V C_0 K \end{aligned} \tag{4}$$

Já para a isoterma de Freundlich, C_e deve ser obtido através da solução da Equação 5, com o auxílio de um método numérico de solução de equação não-linear, como o método de Newton-Raphson.

$$\frac{V}{M}\left(C_0 - C_e\right) = K_F C_e^{1/n} \tag{5}$$

A estimação de parâmetros propriamente dita é realizada através da minimização da função objetivo de mínimos quadrados, conforme a Equação 6, onde $\boldsymbol{\theta}$ é o vetor de parâmetros.

$$S(\boldsymbol{\theta}) = \sum_{i=1}^{N}\left[C_{e,i}^{\exp} - C_{e,i}^{\mathrm{mod}}(\boldsymbol{\theta})\right]^2 \tag{6}$$

A minimização desta função objetivo foi realizada com o auxílio do método do Enxame de Partículas, um método de otimização global, em conjunto com o método de Gauss-Newton, um método de busca local (Schwaab *et al.*, 2008).

Uma vez encontrado o conjunto de parâmetros que minimizam a função objetivo, isto é, o valor das estimativas dos parâmetros das isotermas, devem ser construídas as regiões de confiança destas estimativas, possibilitando a avaliação da precisão destes valores.

A forma tradicional de determinação das regiões de confiança consiste na aproximação elíptica, a qual assume que os desvios dos parâmetros são simétricos e seguem a distribuição normal. Na equação da elipse, apresentada na Equação 7, $\boldsymbol{\theta}$ é o vetor com os valores dos parâmetros que satisfazem a Equação 7, $\hat{\boldsymbol{\theta}}$ é o vetor com os valores das estimativas dos parâmetros, $\mathbf{V}_{\boldsymbol{\theta}}$ é a matriz de covariância dos parâmetros e F é o valor da distribuição F de Fisher com um nível de confiança α (foi considerado α igual a 0,95) e com NP e N-NP graus de liberdade, sendo NP o número de parâmetros e N é o número de pontos experimentais (Schwaab e Pinto, 2007).

$$\left(\boldsymbol{\theta} - \hat{\boldsymbol{\theta}}\right)^T \mathbf{V}_{\boldsymbol{\theta}}^{-1}\left(\boldsymbol{\theta} - \hat{\boldsymbol{\theta}}\right) \le s^2\, NP\, F_{NP,N-NP}^{\alpha} \tag{7}$$

Na Equação 7, s^2 é uma medida da variância experimental. Quando este valor não pode ser obtido através de réplicas, uma alternativa é o uso da Equação 8, onde considera-se que o modelo é perfeito, de forma que o valor mínimo da função objetivo do modelo é usado para o cálculo da variância (Schwaab e Pinto, 2007).

$$s^2 = \frac{S\left(\hat{\boldsymbol{\theta}}\right)}{N - NP} \tag{8}$$

Deve ser observado que cada modelo terá um valor diferente de s^2 e que um modelo que consiga se ajustar aos dados de forma muito precisa (um modelo superparametrizado, por exemplo), terá um valor de variância que tende a zero, o que pode não ser uma boa aproximação para a variância experimental. Como consequência, os desvios dos parâmetros serão subestimados, já que um valor baixo de s^2 leva a regiões de confiança pequenas.

Outra opção para a determinação das regiões de confiança é o método da razão de verossimilhança, que consiste em determinar o conjunto de parâmetros $\boldsymbol{\theta}$ que satisfaz a Equação 8, isto é, o conjunto de vetores dos parâmetros que tem função objetivo menor ou igual ao valor determinado pelo lado direito da Equação 9.

$$S(\boldsymbol{\theta}) \leq S(\hat{\boldsymbol{\theta}})\left[1+\frac{N}{N-NP}F^{\alpha}_{NP,N-NP}\right] \qquad (9)$$

Apesar de não ser 100% exata, a região determinada pela Equação 8 não força a forma elíptica e, por isso, é capaz de fornecer regiões muito próximas das exatas. Apesar de não aparecer explicitamente na Equação 9, no seu desenvolvimento foi usada a Equação 8 como medida da variância experimental.

Os dados usados neste trabalho (Tabela 1) foram obtidos de Kumar e Sivanesan (2006), os quais consistem na adsorção de azul de metileno em carvão ativado.

Tabela 1. Dados experimentais (Fonte: Kumar e Sivanesan, 2006).

DS12		DS13		DS14		DS15	
C_0	C_e	C_0	C_e	C_0	C_e	C_0	C_e
10	1,4	10	1,4	70	27,9	170	105,5
60	24,4	20	5,4	85	34,3	180	115,2
110	51,4	30	8,5	90	38,4	190	125,0
200	134,2	40	11,1	100	45,2	200	134,2

* Todas concentrações em mg/L.

Em todos os experimentos foram usados 0,01 g de carvão ativado e um volume de líquido de 50 mL, sendo variada a concentração inicial de azul de metileno. Pode ser observado na Tabela 1 que todos os conjuntos de dados têm 4 pontos experimentais, mas são distribuídos ao longo da faixa experimental de forma diferente.

3. RESULTADOS

Nas Tabelas 2 e 3 são apresentados os resultados das estimações dos parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich para cada conjunto de dados.

Tabela 2. Estimativas dos parâmetros do modelo de Langmuir ajustado aos dados experimentais.

Dados	S	q_m (mg/g)	K_L (L/mg)
DS12	20,1	391,4 ± 154,1	0,045 ± 0,074
DS13	1,38	547,3 ± 2419,5	0,031 ± 0,178
DS14	2,21	507,1 ± 475,0	0,027 ± 0,051
DS15	0,29	341,5 ± 50,6	0,174 ± 0,560

Tabela 3. Estimativas dos parâmetros do modelo de Freundlich ajustado aos dados experimentais.

Dados	S	$K_F^{(*)}$	$1/n$
DS12	50,9	82,4 ± 167,7	0,290 ± 0,455
DS13	1,00	21,7 ± 31,6	0,773 ± 0,655
DS14	2,78	38,3 ± 72,9	0,522 ± 0,524
DS15	0,27	259,5 ± 169,7	0,047 ± 0,137

(*) Unidade de K_F: $[(\text{mg/g})/(\text{L/mg})^{1/n}]$

Com relação à qualidade dos ajustes, é interessante observar que os valores das funções objetivo, quando os dados experimentais estão concentrados em pequenas faixas de concentração (dados DS13, DS14 e DS15), são baixos, enquanto que quando os dados experimentais estão bem distribuídos ao longo de toda a faixa de

concentrações (dados DS12) os valores da função objetivo são maiores, conforme os dados das Tabelas 2 e 3. Isso ocorre porque é mais fácil para um modelo ajustar pontos em pequenas faixas de concentração. Entretanto, a qualidade da predição só é mantida nesta pequena faixa de concentrações onde se encontram os dados experimentais, conforme mostram as Figuras 1 e 2 para os ajustes dos modelos de Langmuir e Freundlich.

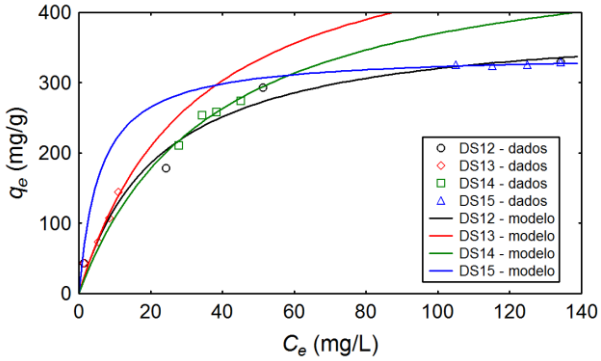


Figura 1. Ajuste do modelo de Langmuir para cada conjunto de dados.

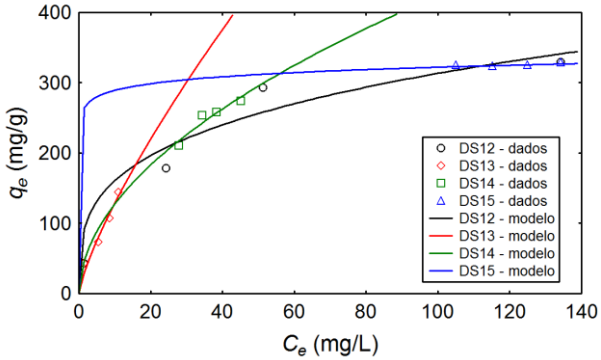


Figura 2. Ajuste do modelo de Freundlich para cada conjunto de dados.

Quando são usados pontos experimentais bem distribuídos, os modelos podem não ser mais capazes de prever os dados experimentais com grande precisão. Justamente por isso, é importante utilizar dados experimentais bem distribuídos em toda a faixa experimental para possibilitar um bom julgamento dos modelos. Pode ser observado que para os casos DS13, DS14 e DS15 os ajustes dos modelos aos dados experimentais é bom, conforme Figuras 1 e 2, e os valores das funções objetivo, conforme Tabelas 2 e 3, dos modelos de Langmuir e Freundlich, são baixos e muito próximos entre si. Já para o caso DS12, a função objetivo do modelo de Freundlich é 2,5 vezes maior que a função objetivo do modelo de Langmuir, permitindo uma avaliação comparativa da qualidade dos modelos.

Com relação à qualidade das estimativas dos parâmetros, é interessante observar que os intervalos de confiança foram muito grandes na maioria dos casos. Isso ocorre principalmente pelo baixo número de pontos experimentais, somente 4. Assim, apesar das diferenças entre os valores pontuais das estimativas dos parâmetros, quando os intervalos de confiança são considerados, não é possível assegurar que os valores estimados são significativamente diferentes.

Por outro lado, é interessante observar que o intervalo de confiança do parâmetro q_m da isoterma de Langmuir obtido com o conjunto de dados DS15 foi baixo. Isso ocorre pelo fato dos quatro pontos deste conjunto de dados se encontrarem em condições próximas da capacidade máxima de adsorção, fazendo com que a precisão deste parâmetro seja alta. Ou seja, para uma boa estimativa de q_m são necessários pontos experimentais em concentrações altas. Em contrapartida, o intervalo de confiança do parâmetro K_L para este mesmo conjunto de dados é aproximadamente 3 vezes maior que a própria estimativa do seu valor, indicando que estes dados não levam a uma boa estimativa deste parâmetro.

Pode ainda ser observado que, de acordo com as estimativas dos parâmetros e os intervalos de confiança apresentados nas Tabelas 2 e 3, diversos parâmetros poderiam ser considerados não significativos, por incluir o valor zero na faixa definida pelo intervalo de confiança. Entretanto, os intervalos apresentados nas Tabelas 2 e 3 são calculados a partir da matriz de covariância das estimativas dos parâmetros e considerando que a distribuição de probabilidade dos parâmetros é normal, já que é usada a distribuição t-Student no cálculo do intervalo de confiança. Porém, conforme discutido na seção 2, somente para modelos lineares nos parâmetros e com dados onde o erro experimental tem distribuição normal é que os parâmetros estimados também têm distribuição normal. Para modelos não lineares nos parâmetros não há garantias de que os parâmetros tenham

distribuição normal e, consequentemente, que a aproximação elíptica da região de confiança seja apropriada.

A alternativa é a utilização do método da razão de verossimilhança para a construção das regiões de confiança, pois estas são capazes de produzir regiões de confiança com qualidade muito maior.

Assim, nas Figuras 3 e 4 podem ser comparadas as regiões de confiança elíptica e de razão de verossimilhança para o conjunto de dados DS12, isto é, com as concentrações bem distribuídas em toda a faixa experimental, para os modelos de Langmuir e Freundlich.

Inicialmente o que se observa é que as regiões são bem distintas, o que indica que a aproximação elíptica não é adequada. Além disso, na região de razão de verossimilhança para o modelo de Langmuir, em nenhum ponto o contorno passa pelo valor zero de algum parâmetro, indicando que ambos os parâmetros são significativamente positivos.

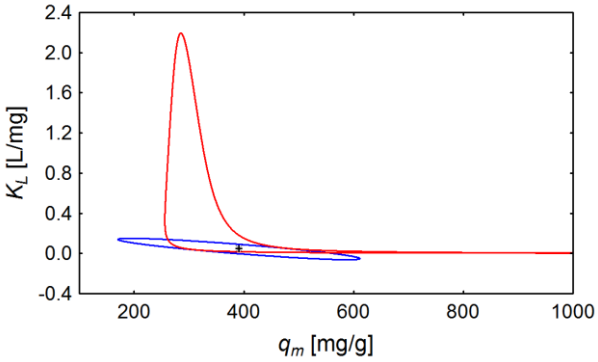


Figura 3. Regiões de confiança dos parâmetros da isoterma de Langmuir: região elíptica (azul) e região de razão de verossimilhança (vermelho) com o conjunto de dados DS12.

Já para a isoterma de Freundlich, Figura 4, o valor do parâmetro $1/n$ se aproxima de forma assintótica na direção do zero, até alcançar o valor limite de 0,001 (definido como menor valor possível para $1/n$). Como na medida em que $1/n$ se aproxima de zero, o valor de K_F aumenta consideravelmente, o ajuste continua bom do ponto de vista estatístico, já que a redução de $1/n$ é compensada pelo aumento de K_F, indicando uma alta correlação entre estes parâmetros.

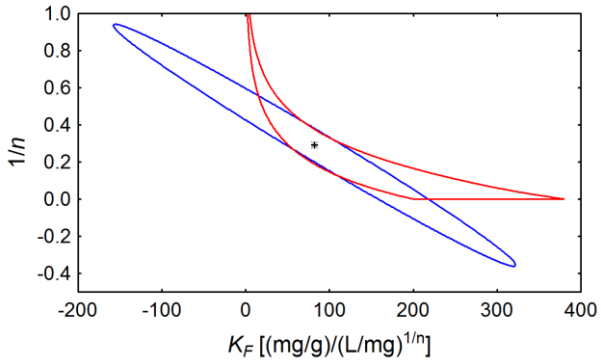


Figura 4. Regiões de confiança dos parâmetros da isoterma de Freundlich: região elíptica (azul) e região de razão de verossimilhança (vermelho) com o conjunto de dados DS12.

Deve-se observar que um valor negativo de $1/n$ não tem o menor sentido, pois neste caso a concentração adsorvida no sólido, q_e, iria diminuir com o aumento da concentração na fase líquida, C_e.

Um comportamento similar ocorre com a isoterma de Langmuir, Figura 3, onde conforme o valor de K_L vai se aproximando de zero, o valor de q_m vai tendendo a valores cada vez mais altos, até o limite máximo de 1000 mg/g.

Para possibilitar a avaliação das condições experimentais na qualidade das estimativas dos parâmetros, na Figura 5 são apresentadas as regiões de confiança para o modelo de Langmuir, para os diferentes conjuntos de dados.

Para a isoterma de Langmuir, Figura 5, e considerando o conjunto de dados DS15, pode ser observado que o valor de K_L não apresenta limite superior, isto é, tende ao infinito. Como neste conjunto de dados só são considerados os pontos em concentrações altas, onde q_e é aproximadamente constante e igual ao valor de q_m, o modelo de Langmuir com K_L tendendo ao infinito fica reduzido a uma reta constante e igual a q_m e que, neste caso, fornece um bom ajuste aos dados experimentais.

Por outro lado, para os quatro conjuntos de dados, na medida que K_L se aproxima de zero, o valor de q_m aumenta consideravelmente de forma a manter o ajuste razoavelmente bom, indicando uma forte correlação negativa entre estes parâmetros. Para facilitar a visualização desta alta correlação negativa, a Figura 5 foi refeita, mas

agora em escala logarítmica, conforme a Figura 6. Fica evidente uma região aberta em uma direção onde K_L diminui e q_m aumentam indefinidamente.

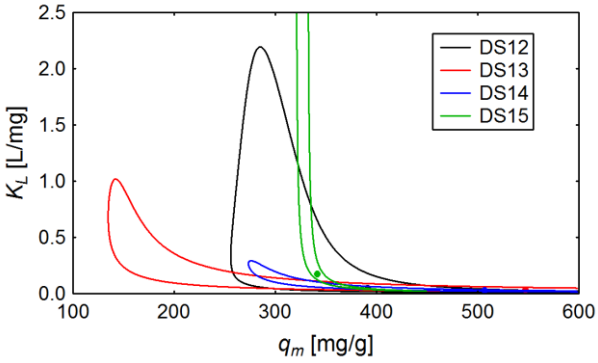


Figura 5. Regiões de confiança das estimativas dos parâmetros da isoterma de Langmuir.

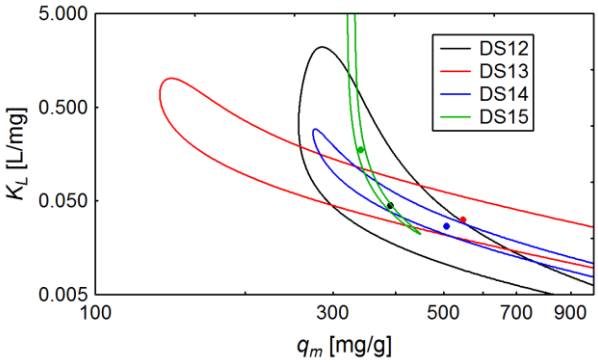


Figura 6. Regiões de confiança das estimativas dos parâmetros da isoterma de Langmuir (eixos em escala logarítmica).

Já com relação à isoterma de Freundlich, as regiões obtidas com os diferentes conjuntos de dados são apresentadas na Figura 7. Pode ser observado que a região com dados somente em concentrações baixas, DS13, tem valores mais baixos de K_F e valores de $1/n$ que tendem a 1, valor máximo admissível. Já para o conjunto DS15, com concentrações altas, a região tende a valores altos de K_F e com $1/n$ tendendo a zero. Com os dados DS14, com concentrações na faixa central, os valores ficaram entre os valores obtidos com os dados DS13 e DS15.

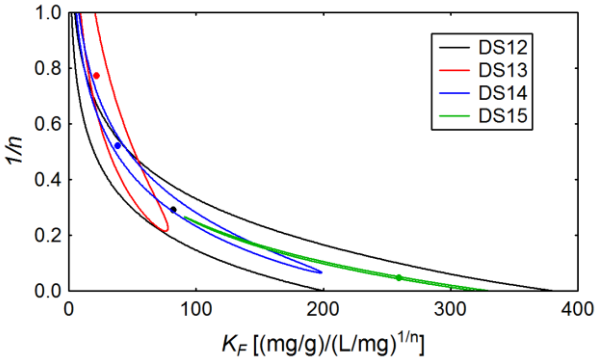


Figura 7. Regiões de confiança das estimativas dos parâmetros da isoterma de Freundlich.

Por outro lado, quando foram usados os dados com concentrações distribuídas ao longo de toda a faixa experimental, DS12, a região ficou limitada tanto na parte superior, quanto na parte inferior. Isso ocorre devido ao alto valor da função objetivo neste ajuste. Como o valor da função objetivo é usado para estimar uma variância experimental, um valor alto da função objetivo leva a um valor alto da variância experimental e, consequentemente, a uma alta incerteza das estimativas dos parâmetros.

Entretanto, deve ser observado que as regiões para os conjuntos de dados DS13, DS14 e DS15 é que podem estar subestimadas. Em particular, a região do conjunto DS15 é muito pequena. Como os dados destes conjuntos se encontram em uma pequena faixa, o modelo consegue ajustar os dados muito bem, conforme Figuras 1 e 2, e o valor da função objetivo fica muito baixo, conforme Tabela 2 e 3.

Assim, tanto na Figura 5, para o modelo de Langmuir, como na Figura 7, para o modelo de Freundlich, as regiões de confiança para os ajustes onde a função objetivo é muito baixa acabam sendo subestimadas. Este é um dos problemas em não se ter uma medida independente dos erros experimentais obtida a partir de réplicas.

Fica assim evidente a necessidade da obtenção da variância experimental a partir de réplicas, além da utilização de dados experimentais que estejam distribuídos em uma ampla faixa da região experimental.

4. CONCLUSÕES

Neste trabalho foram avaliadas as estimações de parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich. Foram utilizados dados experimentais reportados por Kumar e Sivanesan (2006), os quais apresentam diferentes características: concentrações distribuídas ao longo de toda faixa experimental; somente com concentração baixa; somente com concentração na faixa central; somente com concentrações altas; sendo todos com quatro pontos experimentais. Foi possível observar de forma clara que, quando os pontos experimentais estão concentrados todos em uma mesma faixa de concentrações, o ajuste dos modelos é sempre bom, impossibilitando a comparação entre os modelos. Já quando os dados estão melhor distribuídos ao longo de toda a faixa experimental, a comparação entre os modelos fica mais fácil já que a predição adequada dos dados experimentais em uma maior faixa é mais difícil e um modelo que não é capaz de fazer isso acaba ficando com uma função objetivo muito alta.

Em seguida foram avaliadas as regiões de confiança das estimativas dos parâmetros. Ficou claro que a região elíptica não é adequada para representar as incertezas das estimativas dos parâmetros, sendo mais adequado o uso da região de razão de verossimilhança.

Como foram considerados poucos pontos experimentais e conjuntos com dados concentrados em uma pequena faixa experimental, as regiões de confiança obtidas foram bem amplas e, em alguns casos, regiões abertas, isto é, cujo limite do parâmetro é o infinito. Também sempre foi observada uma alta correlação entre os parâmetros, o que também causa um aumento excessivo nas regiões de confiança.

Por fim, ficou evidente a necessidade da determinação da variância experimental a partir de réplicas ao invés da utilização da Equação 8, pois a determinação das regiões de confiança acaba sendo prejudicada, já que o tamanho das regiões fica dependente da qualidade do modelo.

5. REFERÊNCIAS

BOULINGUIEZ, B.; BLOIREC, P. L.; WOLBERT, D. *Langmuir*, v. 24, p. 6420-6424, 2008.

DO, D. *Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics*. London: Imperial College Press, 1998.

CASSOL, G. O.; GALLON, R.; SCHWAAB, M.; BARBOSA-COUTINHO, E.; SEVERO JR., J. B.; PINTO, J. C. *Adsorpt. Sci. Technol.*, v. 32, p. 257-273, 2014.

KINNIBURGH, D. G. *Environ. Sci. Technol.*, v. 20, p. 895-904, 1986.

KUMAR, K. V.; SIVANESAN, S. *J. Hazard. Mater.*, v. B134, p. 237-244, 2006.

OSMARI, T. A.; GALLON, R.; SCHWAAB, M.; BARBOSA-COUTINHO, E.; SEVERO JR., J. B.; PINTO, J. C. *Adsorpt. Sci. Technol.*, v. 31, p. 433-458, 2013.

PARIMAL, S.; PRASAD, M.; BHASKAR, U. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 49, p. 2882-2888, 2010.

SCHWAAB, M.; BISCAIA JR.; E. C., MONTEIRO, J. L.; PINTO, J. C. *Chem. Eng. Sci.*, v. 63, p. 1542-1552, 2008.

SCHWAAB, M.; PINTO, J. C. *Análise de Dados Experimentais. Vol 1: Fundamentos de Estatística e Estimação de Parâmetros.* Rio de Janeiro: e-papers, 2007.

LA DESCRIPCIÓN MATEMÁTICA DE LA MODIFICACIÓN DE SUPERFICIE POLIMÉRICA CONJUGADA POR SAFRANINA MEDIANTE LA RECOMBINACIÓN RADICAL

V. V. Tkach[1]*, M. Cherkaoui[2], G. Madhavi[3], R. Ojani[4], O. Aksimentyeva[5], O. Yelenich*[1], P.I. Yagodynets´[1]
[1]Universidad Nacional de Chernivtsi, Ucrania
[2]Universidad de Ibn-Tofail, Kènitra, Marruecos,
[3]Universidad de Sri Venkateswara, India
[4]Universidad de Mazandarán, República Islâmica de Irán
[5]Universidad Nacional de L´viv, Ucrania

RESUMEN

Mediante el desarrollo y análisis de modelo matemático, fue analizado el comportamiento del sistema electroquímico de la modificación de superficie polimérica por un compuesto conjugado, presente en la solución de electrólito de soporte (siéndole dado el ejemplo de safranina) por vía de recombinación radical. Fue demostrado que el comportamiento del sistema, aunque tenga semejanzas con él de sistemas clásicos de crecimiento de cadena polimérica, presenta diferencias significantes, relativas a fenómenos superficiales y electroquímicos, que acompañan la recombinación radical.

Palabras-clave: electrodos químicamente modificados, polímeros conductores, modificación electroquímica, oscilaciones electroquímicas, análisis de estabilidad

*Correo-e: nightwatcher2401@gmail.com

1. INTRODUCCIÓN

Los electrodos químicamente modificados presentan una herramienta “elegante”, flexible y útil en el análisis electroquímico [1 – 10], por su capacidad de responder a exigencias de detección de analitos concretos. Sus principales ventajas son:

- Disminución de sobrevoltaje de oxidación electroquímica de analitos, cuya electrooxidación sobre electrodos normales rinde peor;
- Facilidad de interpretación de la señal analítica;
- Rapidez y sensibilidad;
- Afinidad del material modificador con el analito, en que se basa el principio fundamental del desarrollo de electrodos selectivos (llave – cerradura).

Hay varios métodos de pre-tratamiento de electrodos, resultantes en su modificación específica, que incluyen:

- La modificación covalente, o sea, modificación química directa del material de electrodo (polímero conductor, grafeno u otro);
- La modificación por coordinación, o sea, formación de un complejo.
- Planteo de una capa de sustancia modificadora sobre el electrodo, mediante su adsorción;
- Dopaje.

El análisis electroquímico de compuestos bifenólicos y quinínicos es un sistema intensamente estudiado, por importancia biológica, sintética y *redox* de mencionados compuestos. [11 – 19]

Fueron desarrollados varios métodos electroanalíticos de compuestos quinónicos, envolviendo electrodos, modificados por varias sustancias y objetos, como polímeros conductores [11 – 14], compuestos específicos, como ésteres complejos de ácido molibdénico [15], líquidos iónicos [16] y hasta la cáscara de plátano [17]. Por otro lado, ciertos sistemas quinónicos también son usados como modificadores de ánodos en la detección electroquímica de hidracina [18] y sulfito [19].

Los principales problemas de la modificación química de electrodos pueden ser:

- Indecisión acerca del mecanismo más probable de la acción específica de sustancia modificadora con el analito;
- Incecisión acerca del mecanismo más probable de la propia modificación de electrodo;
- Posibilidad de inestabilidades electroquímicas, como comportamiento oscilatorio, posible para la electrooxidación de pequeñas moléculas orgánicas ([20 – 28], incluyendo la

electropolimerización de compuestos heterocíclicos, rendiendo polímeros conductores) e hidrógeno.

En el trabajo [29], para el análisis de dopamina, como modificador de electrodo fue utilizada la safranina (cloruro de 2,7-diamino – 1,8-dimetil-5-fenilpirazin-5-io), un compuesto de uso en análisis citológicos e histológicos, bien como indicador redox [30]. En los trabajos [31-32] también fue registrado el uso de polímeros conductores de colorantes alizarina y azul de China.

Según [29], la modificación del material conjugado se dio por una recombinación radical, lo que lo hace semejante a los procesos de electropolimerización [23 – 28], que también incluyen una recombinación radical y se acompañan por inestabilidades electroquímicas, lo que lleva a pensar que la modificación de la superficie por medio de la recombinación radical también se acompañara por ellas [33 – 42].

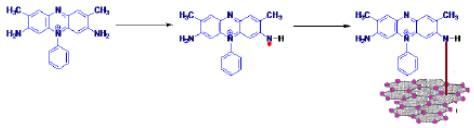
Anteriormente, tales fenómenos solo obtenían explicación fenomenológica, que carecía de un fundamento rígido teórico. Este fundamente solo se da por una investigación mecanística del proceso, que incluye el desarrollo y análisis de un modelo, capaz de describir, de manera adecuada, el proceso en destaque.

Esta investigación mecanística es el objetivo general de presente trabajo, que se realiza mediante el alcance de objetivos específicos, como el desarrollo de un modelo matemático del sistema, su análisis, derivación de condiciones de estado estacionario y de causas de aparición de inestabilidades electroquímicas (oscilatoria y monotónica) y comparación del comportamiento del sistema con él de los semejantes [33 – 42].

El propio desempeño electroanalítico del sensor [29] (y el papel de safranina en su función) también es un proceso químico de interés. Su análisis mecanístico se hará en uno de nuestros próximos trabajos.

2. EL SISTEMA Y SU MODELO

Antes de introducir las ecuaciones del modelo, es preciso hacer algunas consideraciones acerca del proceso de la modificación de superficie conjugada polimérica por la safranina. Los dados experimentales, descritos en [29], demuestran que, antes de oxidarse, la safranina aparece en la superficie por medio de su adsorción. Después, ocurre la oxidación y recombinación de radicales



Aún hay posibilidad de recombinación mutua de radicales de safranina, formando un hidrazocompuesto, o una poliamina aromática.

Así, se puede prever que el modelo matemático que describe el sistema será semejante al del apartado 2 del trabajo [33]. Pero, si en la electropolimerización (o, más exacto, en la propagación de Kim) el radical reacciona con su molécula, en este caso él reacciona con un sitio radical en la superficie, lo que provoca la interacción entre la capa y la superficie. Esta contribuirá para la estabilidad de estado estacionario en el sistema, bien como para la aparición de inestabilidades.

Como en [33], para describir la modificación de la superficie por medio de la recombinación radical, se introducen las tres variables:

c – la concentración de safranina en la capa pre-superficial;

θ – el grado de recubrimiento de la superficie por la safranina;

θ* – el grado de recubrimiento de la superficie por el radical libre de la safranina.

Para facilidad de modelaje, se supone que el reactor se esté agitando intensamente, lo que deja menospreciar el flujo de convección. Otrosí, se supone que el electrolito de soporte esté en exceso, lo que deja menospreciar el flujo de migración y dopaje adicional del polímero. También se supone que el perfil concentracional en la capa pre-superficial (la capa de difusión) sea lineal y el expesor de la capa, constante e igual a δ.

Se puede mostrar que, como en [33], el sistema se describe con el conjunto de ecuaciones diferenciales, presentado abajo:

$$\begin{cases} \frac{dc}{dt} = \frac{2}{\delta}\left(\frac{D}{\delta}(c_0 - c) + r_{-1} - r_1\right) \\ \frac{d\theta}{dt} = \frac{1}{G}(r_1 - r_{-1} - r_2) \\ \frac{d\theta*}{dt} = \frac{1}{H}(r_2 - r_3 - r_4) \end{cases}$$

(1),

En que r_1 y r_{-1} son las velocidades de procesos de adsorción y desorción de safranina, r_2 es la velocidad de la electrooxidación, que lleva a la formación del radical, r_3 y r_4 son las velocidades de recombinaciones de radicales entre si y con los sitios de la superficie, c_0 es la concentración de safranina en el interior de la solución.

Las velocidades de respectivas reacciones se pueden calcular como:

$$r_1 = k_1 \exp(a\theta)c(1-\theta-\theta^*),$$

(2)

$$r_{-1} = k_{-1} \exp(-a\theta)\theta,$$

(3)

$$r_2 = k_2\theta \exp\left(\frac{F}{RT}\varphi_0\right)$$

(4)

$$r_3 = k_3\theta^{*2} \exp(-a\theta^*)$$

(5)

$$r_4 = k_4\theta^* \exp(-b\theta^*)$$

(6),

en que los parámetros k describen las constantes de las reacciones correspondientes, las variables a y b, la interacción de partículas en la superficie entre si y con la propia superficie, φ_0 y φ_1 son saltos de potencial de la doble capa eléctrica (DCE), relativos al potencial de carga cero, F es el número de Faraday, R, la constante universal de gases, T, la temperatura absoluta.

En general, se trata de un sistema electroquímico con la formación de radicales que se recombinan. Se compararía, con certeza, con el crecimiento durante una electropolimerización [33]. Pero la formación de un producto soluble de bajo peso molecular, bien como la recombinación en la superficie dan su impacto, dan su impacto y contribuyen con las divergencias en el comportamiento, que se discutirán abajo.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Para investigar el comportamiento del sistema con la modificación de material conjugado polimérico por medio de la recombinación de radicales, analizamos el conjunto de ecuaciones diferenciales de balance (1), junto a las relaciones algébricas (2 – 6), mediante la teoría de estabilidad lineal. La matriz funcional de Jacobi, cuyos elementos se computan para estado estacionario, se obtiene como:

$$\begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{pmatrix}$$

(7),

en que:

$$a_{11} = \frac{2}{\delta}\left(-\frac{D}{\delta} - k_1 \exp(a\theta)(1-\theta-\theta^*)\right)$$

(8)

$$a_{12} = \frac{2}{\delta}\left(k_1 c \exp(a\theta) - a\left(k_1 c \exp(a\theta)(1-\theta-\theta^*)\right) + k_{-1} \exp(-a$$

(9)

$$a_{13} = \frac{2}{\delta}\left(k_1 c \exp(a\theta)\right)$$

(10)

$$a_{21} = \frac{1}{G}\left(k_1 \exp(a\theta)(1-\theta-\theta^*)\right)$$

(11)

$$a_{22} = \frac{1}{G}\left(-k_1 c\exp(a\theta) + \left(k_1 ac\exp(a\theta)(1-\theta-\theta^*)\right) - k_{-1}\exp(-a\theta) + a\theta k_{-1}\exp(-a\theta)\right) - k_2\exp\left(\frac{F}{RT}\varphi_0\right) - jk_2\theta\exp\left(\frac{F}{RT}\varphi_0\right)$$

(12)

$$a_{23} = \frac{1}{G}\left(-k_1 c\exp(a\theta) - lk_2\theta\exp\left(\frac{F}{RT}\varphi_0\right)\right)$$

(13)

$$a_{31} = 0$$

(14)

$$a_{32} = \frac{1}{J}\left(k_2\exp\left(\frac{F}{RT}\varphi_0\right) + jk_2\theta\exp\left(\frac{F}{RT}\varphi_0\right)\right)$$

(15)

$$a_{33} = \frac{1}{J}\left(lk_2\theta\exp\left(\frac{F}{RT}\varphi_0\right) - 2k_3\theta^*\exp(-a\theta^*) + ak_3\theta^{*2}\exp(-a\theta^*) - k_4\exp(-b\theta^*) + bk_4\theta^*\exp(-b\theta^*)\right)$$

(16)

Es posible observar que la *inestabilidad oscilatoria* es posible en este caso. Otrosí, ella es aún más probable que para una electropolimerización común [33 – 42], porque para el modelo que la describe existen menos elementos positivos, responsable pela positiva conexión del retorno, que para el presente sistema.

La positividad de $\left(k_1 ac\exp(a\theta)(1-\theta-\theta^*)\right)$ y $a\theta k_{-1}\exp(-a\theta)$ describe el comportamiento oscilatorio, causado por la atracción entre las moléculas de safranina. Ya la positividad de $ak_3\theta^{*2}\exp(-a\theta^*)$ describe la atracción entre los radicales que, recombinándose, forman un producto de bajo peso molecular, que sale de la superficie, y la de $bk_4\theta^*\exp(-b\theta^*)$, la atracción entre los radicales y la superficie durante la recombinación. Todas las cuatro posibilidades de atracción de partículas en la superficie pueden ser responsables por el comportamiento oscilatorio (contra solamente una en una electropolimerización común [23 – 28], [33]).

La positividad de los elementos $-jk_2\theta\exp\left(\frac{F}{RT}\varphi_0\right)$ y $lk_2\theta\exp\left(\frac{F}{RT}\varphi_0\right)$ describe la posibilidad del comportamiento oscilatorio, causado por los cambios estructurales en la DCE, provocados por la oxidación. Como safranina es, de hecho, una sal de un catión aromático conjugado (que lleva carga positiva), su oxidación tendrá influencias fuertes en la estructura de la DCE, lo que resultará en aparición del comportamiento oscilatorio, análogo al observado en [23 – 28].

Así, se puede concluir que, por naturaleza radical, la modificación de superficie de un material polimérico conjugado por safranina se acompaña más probablemente por el comportamiento oscilatorio que una electropolimerización común, lo que se debe a influencias de la interacción de los radicales entre sí y con los sitios en la superficie.

Para investigar la *estabilidad de estado estacionario*, utilizamos el criterio de Routh – Hurwitz. Es posible mostrar que, para un sistema de tres variables, la condición de estabilidad se simplifica hasta Det J<0. Para evitar la aparición de expresiones, difíciles de calcular, introducimos las nuevas variables y, así, el determinante de la matriz obtendrá la forma:

$$\frac{2}{\delta GJ}\begin{vmatrix} -\kappa-\xi & \Omega & -\Pi \\ \xi & -\Omega-\Lambda & \Pi-\Sigma \\ 0 & \Lambda & \Sigma-\Xi \end{vmatrix}$$

(16)

Abriendo los paréntesis, se obtendrá la condición de estabilidad en la forma de:

$$(-\kappa-\xi)(-\Omega\Sigma-\Lambda\Sigma+\Xi\Omega+\Lambda\Xi-\Lambda\Pi-\Lambda\Sigma)+\xi(\Omega\Sigma-\Omega\Xi+\Lambda\Pi)<0 \qquad (17)$$

Se puede ver que, para que la condición (17) se satisfaga, los parámetros de comportamiento superficial Ω, Λ, Ξ deben ter valores positivos y los parámetros Σ y Π, valores negativos. Esto es correspondiente a la interacción repelente de moléculas adsorbidas entre sí y con la superficie, bien como las influencias frágiles del proceso electroquímico a la doble capa eléctrica. Es una observación común, vigente también para los sistemas análogos [33 – 42]. Sin embargo, como se trata de la oxidación de un compuesto iónico, no se puede decir de la nulidad de influencias de su oxidación a la doble capa eléctrica.

En las condiciones mencionadas, la reacción se controlará por la difusión de safranina, como siendo el proceso más despacio en el sistema.

Cuando las influencias estabilizadoras se hacen iguales a las desestabilizadoras, se realiza la bifurcación de silla y nudo, lo que se corresponde a la inestabilidad monotónica, cuya condición de aparición se describe como:

$$(-\kappa-\xi)(-\Omega\Sigma-\Lambda\Sigma+\Xi\Omega+\Lambda\Xi-\Lambda\Pi-\Lambda\Sigma)+\xi(\Omega\Sigma-\Omega\Xi+\Lambda\Pi)=0 \qquad (17)$$

Este punto es correspondiente al trecho N-formado en el voltamperograma del sistema y significa que el estado estacionario (cuyo punto singular es el nudo estable) deja de serlo (es formada la silla inestable), se multiplica y se destruye, cuando las condiciones del sistema se alteran.

Electropolimerización de la sustancia modificadora en tales sistemas es probable. En este caso, al modelo se acrece una reacción, que describe la propagación de Kim [33]. También desaparece el elemento, responsable por la disolución del producto de recombinación radical. Así, el comportamiento oscilatorio en este caso será más probable que para una electropolimerización común, pero menos probable que en el sistema descrito. El crecimiento de la cadena polimérica, acompañado por la reacción de radicales con la superficie también es un asunto actual, interesante y específico, y será descrito en uno de nuestros próximos trabajos.

4. CONCLUSIONES

En el sistema con la modificación de una superficie polimérica conjugada mediante una recombinación radical, el comportamiento es más dinámico, que en el caso de una electropolimerización común. Otrosí, se deberá tomar en cuenta no solo la interacción de partículas entre sí, sino también con los sitios activos en la superficie;

El comportamiento oscilatorio en este caso es más probable, que en el caso de una electropolimerización común, porque los factores de la recombinación radical tienen mayor posibilidad de influenciar el proceso.

El estado estacionario estable se forma en condiciones de la interacción repelente de partículas entre sí y con la superficie y cuando las influencias del proceso electroquímico a la DCE se presentan frágiles. En estas condiciones, la reacción es regulada por la difusión de safranina.

5. REFERENCIAS

1. J.P.Tosar Rovira. Estudio de la inmovilización de oligonucleótidos a elétrodos modificados de oro:polipirrol, y detección electroquímica de secuencias complementarias, Tes. Lic. Bioquím., Universidad de la República, Montevideo, 2008.
2. R. Singh., *Int. J. Electrochem*, N 502707(2012)
3. R. Hosseinzadeh, R. Ojani, L. Shabani, *Curr. Chem. Lett.*, 2014,**3**, 37
4. J.B. Raoof, R. Ojani, H. Karimi-Maleh, *Anal. Methods*, 2011,**3**, 2637
5. de Andrade V.M., “Confecção de biossensores através da imobilização de biocomponentes por eletropolimerização de pirrol”, Tés. M. Eng. UFRGS., Porto Alegre, 2006
6. R. Ojani, J.B. Raoof, A. Ahmady, S.R. Hosseini, Casp. J. Chem, 2(2013), 45
7. R. Ojani, J.B. Raoof, S.R. Hosseini, Electrochimica Acta, 23(2008), 2402
8. R. Ojani, J.B. Raoof, P.S. Afagh, Journal of Electroanalytical Chemistry, 571(2004), 1
9. S. Sadki, P. Schottland, N. Brodie, G. Saboraud, Chem. Soc. Rev., 29(2000), 283
10. R. Singh., Int. J. Electrochem, N. 502707(2012)
11. L. Sasso, A. Heiskanen, F. Diazzi *et. al.*, Analyst, 138(2013), 3651

12. T. Qian, Ch. Yu, X. Zhou *et. al.*, Biosens. Bioelectron., 58(2014), 237
13. M. Lin, RSC Adv., 5(2015), 9848
14. Md. M. Rahman, X.-B. Li, N.S. Lopa *et al.*, Sensors, 15(2015), 3801
15. H. Beitollahi, H. Karimi-Maleh, I. Sheikhoae, Casp. J. Chem., 2012, 1, 17
16. L.H. de Oliveira, A.C. Dias Souza, L. Pizzuti, *et. al.*, Orbital. Elec. J. Chem., 2014, 6, 255
17. J.B. Raoof, A, Kiani, R. Ojani, R. Valliolahi, Anal. Bioanal. Electrochem., 2011, 3, 59
18. R. Ojani, V. Rahimi, J. Raoof, J. Chin. Chem. Soc., 62(2015), 90
19. T. Khajvand, R. Ojani, J.-B. Raoof, Anal. Bioanal. Electrochem., 2014, 6, 501
20. L. Hudson, M.R. Bassett, Rev. Chem. Eng, 7(1991), 108.
21. M. Pagitsas, S. Dimitra, Electrochimica Acta, 36(1991), 1301.
22. A.J. Pearlstein, J.A. Johnson, J. Electrochem. Soc, 136(1991), 1290.
23. I.Das, N.R.Agrawal, S.A.Ansari, S.K.Gupta,Ind. J. Chem, 47(2008), 1798.
24. S.U. Rahman, M.S. Ba-Shammakh, Synth. Met. 140(2004), 207.
25. A.S.Liu, M.A.S. Oliveira. J. Braz. Chem Soc., 18(**2007)**, 143.
26. Sazou D., *Synth. Met.* 130(*2002*), 45.
27. I.Das, N. Goel, N.R. Agrawal, S. K. Gupta, , *J. Phys. Chem*, 114(2010), 12888.
28. M. Bazzaoui, E.A. Bazzaoui, L. Martins, J.I. Martins, *Synth. Met.* 130(2002), 73.
29. M. Lavanya, Y. V. M. Reddy, S. Kiranmai *et. al.*, Anal. Bioanal. Electrochem., 7(2015), 555
30. R. Herrero, R. Guidelli, J. Electroanal. Chem., 425(1997), 87
31. K.R. Mantesha, B.E. Kumara Swamy, K. Vasantakumar Pai, Anal. Bioanal. Electrochem., 2014, 6, 234
32. C.C. Vishwanath, B. Kumara Swamy, Anal. Bioanal. Electrochem., 2014, 6, 573
33. V. Tkach, V. Nechyporuk, P. Yagodynets´, Cien. Tecn. Mat., 2012, 24, 54
34. V.Tkach, V. Nechyporuk, P. Yagodynets´, Proc. Quím., 2014, 8, 49
35. V. Tkach, V. Nechyporuk, P. Yagodynets´, M. Hryhoryak, Cien. Tecn. Mat., 2012, 24, 50
36. V. Tkach, V. Nechyporuk, P. Yagodynets´, Tecn. Met. Mat. Min., 2013, 10, 249
37. V. Tkach, V. Nechyporuk, P. Yagodynets´, Avan. Quím., 2013, 8, 9
38. V. Tkach, V. Nechyporuk, P. Yagodynets´, Avan. Quím., 2013, 8, 97
39. V. Tkach, V. Nechyporuk, P. Yagodynets´, Afinidad, 2013, 70, 73
40. V. Tkach, V. Nechyporuk, P. Yagodynets´, V.M. Kushnir, Afinidad, 2015, 72, 218
41. V.V. Tkach, V.V. Nechyporuk, P.I. Yagodynets', Quím. Bras, 7(2013), 59
42. V. Tkach, V. Nechyporuk, P. Yagodynets´, Med. J. Chem., 2015, 3, 1122

SIMULAÇÃO MOLECULAR APLICADA AO ESTUDO DE ADSORÇÃO DE CORANTES

S. M. P. Lucena[1]*, J.C. Alexandre de Oliveira[1], J. E. Aguiar[1], Ângelo Neto[1], Gustavo Soares[1], I. J. Silva Junior[1]

1- Departamento de Engenharia Química – Universidade Federal do Ceará - Avenida Mister Hall S/N – CEP: 00000-000 – Fortaleza- CE – Brasil - Telefone: (85) 3366-9611– Email: smlucena@uol.com.br

RESUMO: A adsorção em fase gasosa tem bases teóricas muito sólidas diferente da adsorção em fase líquida de soluções aquosas que depende de muitas variáveis como uma complexa química de espécies iônicas, partículas coloidais, baixas concentrações de adsorbato e fenômenos de agregação e precipitação. Os processos de adsorção de corantes são um exemplo típico desta classe de adsorção em fase líquida. Dois exemplos destes sistemas são apresentados com objetivo de ilustrar a forma como experimento e simulação molecular podem ser integrados para um melhor entendimento dos mecanismos subjacentes ao processo adsortivo. Os exemplos envolvem os adsorventes Hidróxido Duplo Lamelar (HDL) e Carbono Ativado (CA). O primeiro é um promissor material para adsorção dos corantes anionico e o segundo o adsorvente mais difundido industrialmente para esta aplicação. Os experimentos de adsorção de corantes em HDL foram dimensionados para uso do HDL hidrotalcita e corantes cationicos com crescente peso molecular. Para CA, foram empregados 3 especies de materiais com dimensões de poros variando desde a menor faixa de poros até a maior encontrada comercialmente. A simulação molecular permitiu a previsão semi-quantitativa da quantidade adsorvida na superfície do HDL assim como forneceu uma metodologia para pré-seleçao de carbonos ativados adequados a uma determinada molécula de corante.

PALAVRAS-CHAVE: Modelagem molecular, adsorção, corantes, HDL, carbono ativado.

ABSTRACT: The adsorption in gas phase has very strong theoretical basis while the adsorption in aqueous solutions depends on many variables such as a complex chemical of ionic species, colloidal particles, low concentrations of the adsorbate and aggregation and precipitation phenomena. The dye adsorption processes are a typical example of this class of adsorption in liquid phase. Two examples of such systems are presented in order to illustrate how molecular experiment and simulation can be integrated to a better understanding of the mechanisms underlying the adsorptive process. The examples involve the adsorbents Lamellar Double Hydroxide (LDH) and Activated Carbon (AC). The first is a promising material for adsorption of the anionic dye and the second is the most widespread industrial adsorbent for this application. The dye adsorption experiments in HDL were designed for use of hydrotalcite and cationic dyes with increasing molecular weight. We use 3 activated carbon species with pore sizes ranging from lowest to the highest pores range found commercially. The molecular simulation allowed for semi-quantitative estimate of the quantity adsorbed on the surface of HDL as well as providing a method for pre-screening activated carbon suitable for particular dye molecule.

KEYWORDS: Molecular modeling, adsorption, dyes, LDH, Activated carbon.

1. INTRODUÇÃO.

O acordo corante-adsorvente é normalmente obtido através de experimentos batelada empíricos com baixíssima capacidade preditiva. Isto é: apenas depois de obter o resultado experimental, confirma-se se o material é ou não adequado para reter uma determinada molécula de corante. Estas dificuldades estão relacionadas a grande complexidade dos sistemas de adsorção de base aquosa. A maioria dos métodos experimentais de obtenção de isoterma apenas acompanham a redução de concentração do corante na solução, inexistindo uma técnica experimental efetiva para elucidar como este corante adere e se organiza na superfície do material (Mckay, 1998; Walker and Weatherley, 1999; Chagovets *et al.*, 2012; Lv *et al.*, 2012; Xia *et al.*, 2015). A simulação molecular é uma técnica que se adequada a diferentes problemas que envolvem processos atômicos. Para sua aplicação em corantes deparamos com a limitação da inexistência de dados das pressões de vapor dos corantes. Esta limitação impede o uso do ensemble grande canônico para obtenção da isoterma. Técnicas de dinâmica molecular que não dependem de pressões de vapor tem aplicação limitada pela complexidade e tamanho da uma célula de simulação para reproduzir as condições experimentais usuais. Apresentaremos a seguir simulações obtidas no ensemble canônico (NVT) com o método de Monte Carlo adaptados para os sistemas estudados que permitem extrair dados relevantes para entendimento do fenômeno da adsorção. Limitações desta técnica serão também discutidas.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Para o estudo com o HDL foram utilizadas como moléculas modelo o corante catiônico Azul de Metileno-AM ($C_{16}H_{18}N_3SCl$) de massa molar 319,8 g/mol e λ = 650 nm e os corantes aniônicos Ácido Azul 25 – AA25 ($C_{20}H_{13}N_2NaO_5S$) de massa molar 416,4 g/mol e λ = 605 nm e o corante Reativo Azul 4 – RA4 ($C_{23}H_{14}C_{l2}N_6O_8S_2$) de massa molar 637,4 g/mol e λ = 600 nm (Sigma-Aldrich Chemical Co. (USA).

O hidróxido duplo lamelar Mg/Al HDL ($[Mg_6Al_2(OH)_{16}]CO_3$. 4H2O) na proporção 3:1 foi preparado pelo método de co-precipitação de sais de nitrato a pH variável.

Para o estudo em carbonos ativados foram utilizadas como moléculas modelo o Reativo Vermelho 120 (RV120), Procion Vermelho MX5R (PVMX-5B) e o Azul Ácido 25 (AA25) que são corantes reativos de diferentes massas molares, os quais foram adquiridos da Sigma-Aldrich Chemical Co. (EUA). O corante RV120 possui fórmula molecular $C_{44}Cl_2H_{24}N_{14}Na_6O_{20}S_6$, massa molar 1469,98 g/mol e λ = 583 nm. O PVMX-5B tem fórmula molecular $C_{19}H_{10}Cl_2N_6Na_2O_7S_2$, massa molar 615,33 g/mol e λ = 539 nm.

Os carbonos ativados utilizados foram NORIT R1, MAXSORB e WV1050 adquiridos das empresas Norit Inc. (Netherlands), Kansai Coque e Produtos Químicos (Japão) e MeadWestvaco (EUA), respectivamente.

As propriedades estruturais do HDL foram obtidas a partir de uma análise de DRX, realizada em um sistema de difração de raios X Philips X'Pert (EUA) com um tubo de cobre CuKα (λ = 0,1542 nm) conforme (Aguiar, J. *et al.*, 2013).

As propriedades texturais de ambos os materiais foram obtidas a partir de ensaios de adsorção-dessorção de nitrogênio a 77 K

(Autosorb 1 Quantachrome Instrument - EUA) conforme mostra a Tabela 1.

Tabela 1 – Principais Características texturais dos materiais.

Material	S_{BET} (m^2/g)	V_P (cm^3/g)
HDL	125	0.56
Norit	688	0,62
WV1050	1615	1,03
MaxSorb	3250	1,65

2.1. Estudo de Adsorção - Experimental

Os ensaios foram realizados em um agitador rotativo (Tecnal TE-165, Brasil) usando tubos cônicos com 20 mL de solução de corante em contato com 0,015 g de material. Ao final do processo, foram recolhidas alíquotas do sobrenadante e estas foram centrifugadas durante 10 min a 10.000 rpm em uma micro centrífuga refrigerada (Cientec CT - 15000R).

As absorbâncias iniciais e finais das soluções de corantes foram determinadas em um espectrofotômetro UV/Vis (Thermo Scientific Biomate 3 - EUA) a partir do comprimento de onda específico de cada molécula. Por meio da curva de calibração característica de cada corante, foi possível determinar as suas concentrações.

A quantidade adsorvida de corante foi determinada por meio de um balanço de massa, a partir do conhecimento da concentração inicial adicionada a cada frasco e da concentração final do sobrenadante, conforme expresso na Equação 1:

$$q = \frac{V(c_0 - c_{eq})}{m_{ads}} \qquad (1)$$

em que: q é a quantidade adsorvida (mg/g), c_{eq} a concentração no equilíbrio (mg/mL), c_o a concentração inicial (mg/mL), m_{ads} a massa de adsorvente (g) e V o volume da solução (mL) corante.

2.2. Simulação Molecular

2.2.1 HDL

O modelo de HDL usado na simulação foi o proposto por (Bellotto *et al.*, 1996). A estrutura primitiva do HDL foi obtida pelo refinamento de dados de difração de raios-X usando o método Rietveld. Cristais de HDL no grupo espacial R3m possuem parâmetros de rede a = 3,05 e c=22,81Å. Uma supercélula foi criada composta por 8 células unitárias nas direções a e b e 1 unidade de célula na direção c, as quais permitiram a substituição do Mg por Al tanto que a razão Mg:Al foi de 3:1. O espaço interlamelar foi ocupado por CO_3^{2-}e água na proporção de 1:4 até a neutralização parcial (Wang *et al.*, 2000).

Para simular a adsorção em HDL construiu-se um poro pela expansão da folha na direção C, até uma distância de 72 Å. A justificação para esta abordagem é que 72 Å correspondem a um tamanho de poro médio dos cristais de HDL que concentram a maior parte do seu volume no intervalo de 50 a 100 Å (Reichle *et al.*, 1986).

2.2.2 Carbono Ativado

O modelo assumido para a representação molecular do carbono ativado é definido como uma geometria de placas paralelas em camadas de grafeno, constituídas de átomos de carbono. A caixa de simulação é definida por uma célula de tamanho 40 x 40 Å e poros de fendas feitas em três camadas como pode ser observado na Figura 1 (Aguiar J.E. et al., 2015). Um estudo prévio de caracterização foi realizado nos três CAs comerciais: WV1050, Maxsorb e Norit R1. Basicamente as PSDs são calculadas a partir de um ajuste de mínimos quadrados entre um kernel (conjunto de isotermas simuladas) e uma isoterma experimental, determinado o peso de cada

isoterma simulada na construção da isoterma modelo que corresponde a isoterma experimental. Detalhes da metodologia pode ser vista em (Lucena et al., 2013).

As PSDs para cada carbono ativado são apresentadas na figura 2 das quais podemos calcular as propriedades apresentadas na tabela 1. Identificamos três principais regiões, as quais foram representados por três diâmetros de poros (8,9, 18,5, e 27,9 Å). Esta metodologia de aproximação foi testada e reproduzida com sucesso no estudo de (Lucena et al., 2013).

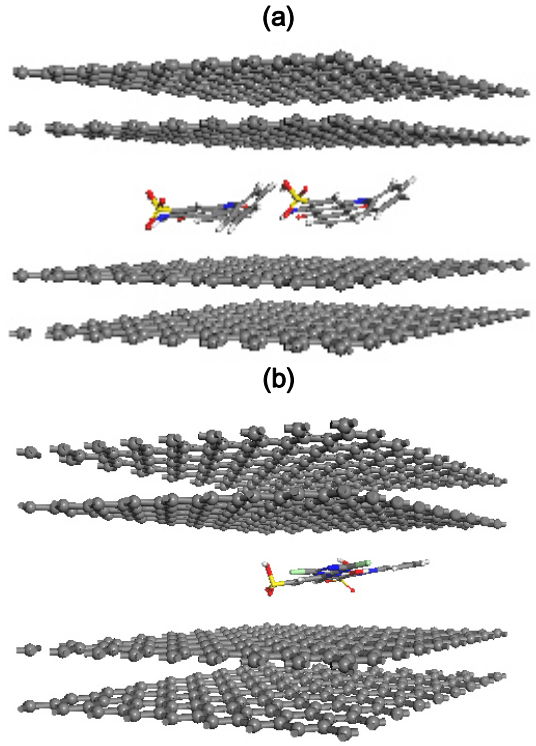


Figura 1 – Modelo de carbono ativado com resultado da simulação da adsorção de corantes em NVT para tamanho de poro de até 8.9Å: (a) AA25; (b) PRMX-5B.

2.2.3 Corantes

As moléculas de corante foram minimizadas utilizando o método DFT (LDA/PWC funcional) e o módulo DMol3 do software Materials Studio (Accelrys Inc.) para o sistema carbonos. As cargas parciais dos átomos da estrutura minimizada final foram mantidas para serem usados nas simulações NVT (Aguiar J.E. et al 2015). No caso do estudo do HDL os corantes foram minimizados usando o modulo forcite e o campo de força Compass. As cargas globais da molécula catiônica e aniônica foram mantidas respectivamente em +1 e -1.

2.2.4 Potencial de interação

As interações entre as moléculas do adsorbato e do adsorvente (sólido-fluido) e entre as moléculas de adsorbato (fluido-fluido) foram modeladas pelo potencial 12-6 de Lennard-Jones, Eq. (2), que leva em conta parâmetros geométricos (σij) e energéticos (εij).

$$U(r_{ij})=4\varepsilon_{ij}\left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}}\right)^{12}-\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}}\right)^{6}\right] \quad (2)$$

2.2.5 Detalhes da simulação

As simulações foram realizadas usando o algoritmo de Monte Carlo no ensemble canónico (NVT), ideal para estudos de conformação e *docking*. As moléculas de adsorbato são aleatoriamente inseridas na caixa de simulação e os movimentos de rotação e translação são realizados até que o sistema atinja o equilíbrio. Entre 4×10^6 e 6×10^6 passos de Monte Carlo foram realizados na fase de equilibração.

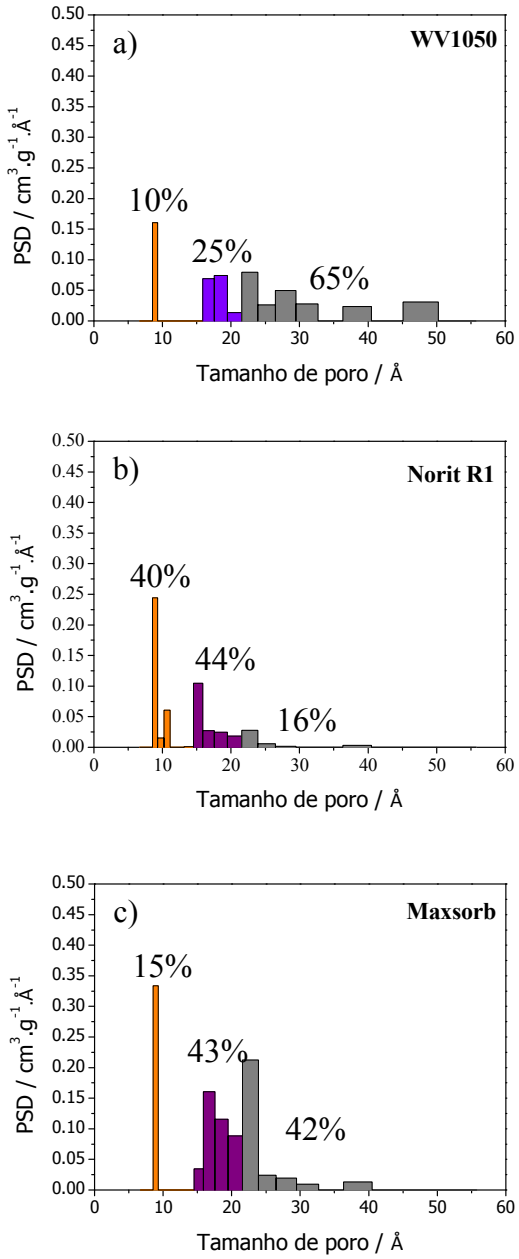


Figura 2 – PSD dos carbonos ativados (a) WV1050, (b) Norit R1 e (c) Maxsorb, calculados a partir do kernel das isotermas d adsorção N_2 a 77,4 K (Lucena et al 2013). As cores nas barras indicam três regiões de volumes e cada região será representada por um tamanho de poro (Laranja, 8.9Å; roxo, 18.5Å; cinzento, 27.9Å).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Estudo de Adsorção - HDL

As isotermas de adsorção obtidas para os corantes aniônicos RA4 e AA25 em Mg/Al HDL mostraram elevada capacidade (328 e 246 mg/g, respectivamente). Para o corante catiônico AM obteve-se um capacidade não desprezível (43 mg/g). Para previsão da adsorção, tradicionalmente supõe-se que a molécula de corante adsorva na superfície até que ela esteja saturada. Para avaliar a saturação, calcula-se a área ocupada pela projeção da molécula. Por esta abordagem o corante AA25 adsorveria mais, pois sendo menor, comportaria mais moléculas por área. O AM não seria adsorvido já que as cargas superficiais do HDL são positivas. O resultado experimental mostrou que RA4 e não AA25 adsorve mais e uma quantidade não desprezivel de AM tambem é adsorvida. A simulação no NVT mostrou que as moléculas posicionam-se perpendicularmente à superfície (Figura 3), neste posicionamento as duas moléculas tem areas projetadas semelhantes, como RA4 é mais pesada acaba sendo mais adsorvida. Quanto ao AM a simulação mostrou que apesar de não ser adsorvido, a molécula forma dímeros que posicionam-se no espaço central dos mesoporos.

3.2. Estudo de Adsorção – Carbono Ativado

Frequentemente se analisa os resultados de adsorção de corantes em CA em termos das propriedades texturais área superficial e tamanho médio de poro. Muitas vezes as discrepâncias encontradas são atribuídas a química de superfície. Frequentemente os estudos ignoram a distribuição de poros dos carbonos ativados. Neste caso planejamos uma série de experimentos em busca de evidências que na verdade a PSD é a propriedade mais

relevante na descrição do comportamento dos sistemas corante/CA. Três moléculas de corantes de pesos moleculares crescentes (416, 615 e 1469 g/mol) foram ensaiadas em 3 carbonos ativados com áreas abrangendo o intervalo encontrado comercialmente de 600 a 3000 g/m^2 (Tabela 1). Pela análise tradicional, já que o tamanho médio de poro não consegue distinguir entre os carbonos ativados, a previsão de adsorção seria feita com base na área. Assim por exemplo o carbono Norit R1 de 688 g/m^2 deveria adsorver aproximadamente 6 vezes menos que o carbono ativado Maxsorb de 3250 g/m^2.

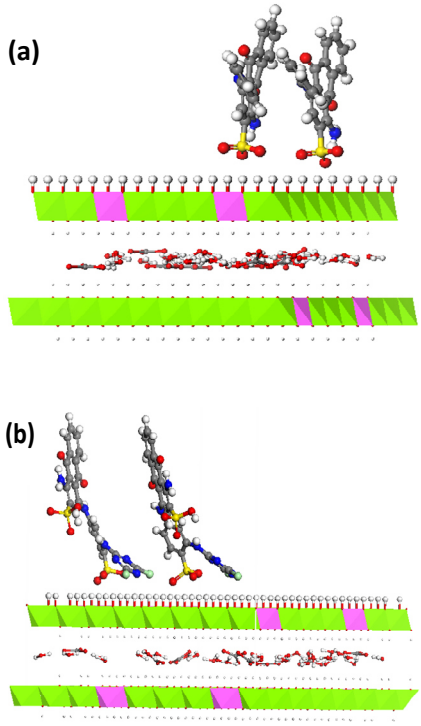


Figura 3 – Posição dos corantes aniônicos em superfície do HDL: (a) Ácido Azul 25; (b) Reativo Azul 4.

Os resultados experimentais mostraram que o corante AB25 adsorve apenas 3 vezes menos no Norit R1 que no Maxsorb. A simulação no NVT, apesar de valores absolutos mais altos, mostra que esta relação é também da ordem de 3 vezes. Um aspecto interessante prontamente correlacionado com a simulação é a diferença marcante da inclinação da isoterma no carbono Norit R1. A PSD simulada mostrou a predominância do volume de poros na faixa de poros de 8,9 Å para esta amostra de carbono. Uma deficiência do modelo é que ele não conseguiu prever que a maior molécula de corante (RR120) não seria adsorvida em nenhuma das amostras (Figura 4). Esta falha está possivelmente relacionada ao modelo ignorar a capacidade de agregação das moléculas do RR120.

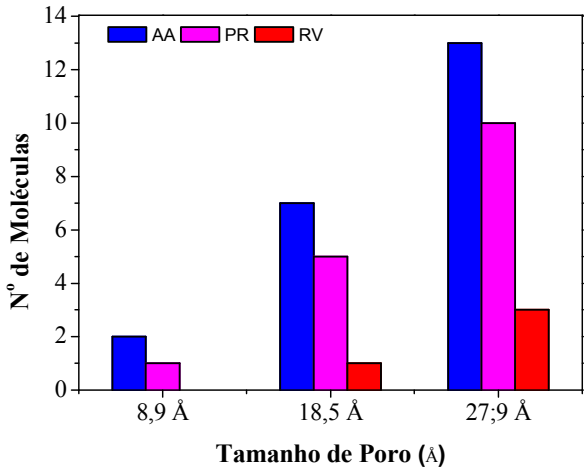


Figura 4 – Representação das quantidades de moléculas adsorvidas para cada diâmetro de poro representativo no carbono ativado WV1050.

4. CONCLUSÕES

Diante da complexidade dos sistemas de adsorção de corantes em fase aquosa, foram dimensionados experimentos associados a simulação molecular para descrição dos mecanismos de adsorção. Foram investigados HDL e carbono ativado. Para o HDL a aplicação do ensemble NVT possibilitou definir o posicionamento da molécula de corante, reconciliando discrepâncias na interpretação da quantidade adsorvida

experimental. Nos carbonos ativados foi possível descrever de forma mais precisa as suas distribuições de tamanhos de poros e estimar a capacidade de adsorção com base na simulação NVT das moléculas em cada poro significativo do material. Estes exemplos ilustram como a partir de modelos relativamente simples se pode extrair informações significativas dos processos adsortivos.

4. REFERÊNCIAS

AGUIAR, J. E. et al. *Separation Science and Technology*, v. 48, p. 2307-2316, 2013.

AGUIAR, J.E. et al. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, In Press, 2015.

BANKOVIĆ, P. et al. *Applied Clay Science*, v. 58, p. 73-78, 2012.

BELLOTTO, M. et al. *The Journal of Physical Chemistry*, v. 100, n. 20, p. 1996.

CABRERA-LAFAURIE, W. A.; ROMÁN, F. R.; HERNÁNDEZ-MALDONADO, A. J. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 386, n. 1, p. 381-391, 2012.

CARRIAZO, J. G. *Applied Clay Science*, v. 67–68, n. 0, p. 99-105, 2012.

CHAGOVETS, V. V. et al. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 116, n. 38, p. 20579-20590, 2012.

CHAN, O. S.; CHEUNG, W. H.; MCKAY, G. *Chemical Engineering Journal,* v. 191, p. 162-170, 2012.

DELGADO, L. F. et al. *Science of The Total Environment,* v. 435–436, p. 509-525, 2012.

KARAOĞLU, M. H.; DOĞAN, M.; ALKAN, M. *Desalination*, v. 256, n. 1–3, p. 154-165, 2010.

LUCENA, S. M. P. et al. *Carbon,* v. 61, p. 624-632, 2013.

LV, K. et al. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects,* v. 402, p. 108-116, 2012.

MACHADO, F. M. et al. *Journal of Hazardous Materials,* v. 192, n. 3, p. 1122-1131, 2012.

MCKAY, G. *Adsorption*, v. 4, n. 3-4, p. 361-372, 1998.

REICHLE, W. T.; KANG, S. Y.; EVERHARDT, D. S. *Journal of Catalysis,* v. 101, n. 2, p. 352-359, 1986.

WALKER, G. M.; WEATHERLEY, L. R. *Water Research,* v. 33, n. 8, p. 1895-1899.

WANG, J. et al. *Chemistry of Materials,* v. 13, n. 1, p. 145-150, 2000.

XIA, H.-Q. et al. *Dyes and Pigments,* v. 113, p. 87-95, 2015.

ESTUDO DA ADSORÇÃO DE ZINCO EM SOLUÇÕES AQUOSAS USANDO ARGILAS BOFE E BRASGEL

R. S. S. Cunha[1]; J. D. Mota[1]; W. S. Lima[1]; M. G. F. Rodrigues[1]

1 Unidade Acadêmica de Engenharia Quimica – Universidade Federal de Campina Grande – Av. Aprígio Veloso 882– Bodocongó – CEP: 58429-970 – Campina Grande – PB – Brasil. Telefone: (83) 2101-1488 – Fax: 2101-1488 – E-mail: rocheliachel@hotmail.com.br, meiry@deq.ufcg.edu.br

RESUMO: Este estudo investigou o potencial das argilas Bofe e Brasgel como adsorvente no processo de separação do íon metálico Zinco, utilizando-se sistema de banho finito seguindo um planejamento fatorial 2^2, tendo como variáveis de entrada: pH e concentrações e como variáveis de saída: percentual de remoção e capacidade de remoção. O objetivo deste trabalho foi caracterizar as argilas Bofe proveniente do município de Boa-Vista/PB e Brasgel fornecida pela Bentonit União Nordeste (BUN), por meio das técnicas de Difração de Raios X (DRX), capacidade de troca de cátions (CTC) e Espectrofotometria de Raios-X por Energia Dispersiva (EDX) e avaliar o potencial de adsorção da argila. As combinações das técnicas DRX, CTC e EDX evidenciaram características ao grupo das argilas esmectíticas. No processo de adsorção verifica-se uma remoção de 98,47% da concentração inicial de zinco e capacidade de remoção de 3,93 mg para cada grama de argila Bofe, enquanto a argila Brasgel a remoção foi de 99,78% e 5,51 mg. Desta forma, as argilas utilizadas mostraram-se promissoras no tratamento de águas residuais contendo zinco em efluentes sintéticos.

PALAVRAS-CHAVE: argilas; Bofe; Brasgel; adsorção; zinco.

ABSTRACT: This study investigates the potential of Bofe and Brasgel clays as adsorbent in the separation process of metal ion Zinc, using finite bath system following a factorial design 2^2, with the input variables: pH and concentrations and as output variables: percentage removal and removal capability. The objective of this study was to characterize the Bofe clays from the city of Boa-Vista/PB and Brasgel provided by Bentonit Northeast Union (BUN), using the techniques of X-ray Diffraction (XRD), capacity cation exchange (CEC) and Spectrophotometry X-ray energy dispersive (EDX) and evaluating the potential of clay adsorption. The combinations of the XRD, CTC and EDX show features the group of smectite clays. In the adsorption process there is a removal of 98.47% of the initial zinc concentration and removal capacity of 3.93 mg for every gram of Bofe clay while the clay Brasgel removal was 99.78% and 5, 51 mg. Thus, the clays used have shown promise in the treatment of wastewater containing zinc in synthetic wastewater.

KEYWORDS: clays; Bofe; Brasgel; adsorption; zinc.

1. INTRODUÇÃO

As multiplicidades de processos utilizados e de produtos obtidos na indústria de petróleo dão uma visão da complexidade de problemas dos efluentes por ela gerados como relata Braile et al, (1993). Entre os diversos efluentes gerados na indústria de petróleo, encontram-se as águas de produção, que são misturas complexas de materiais orgânicos e inorgânicos, suspensos e dissolvidos. Entre estes componentes, destacam-se os metais pesados, onde a sua concentração pode exceder limites permissíveis pela legislação em vigor, constituindo-se em um grave problema ambiental,

pois a exposição e acúmulo desses contaminantes nos ecossistemas causam grandes riscos à saúde dos seres vivos segundo Silva et al., (2001). Jimenez, Bosco e Carvalho (2004) relatam que a quantidade de resíduos perigosos produzidos pelas indústrias no Brasil é da ordem de três milhões de toneladas/ano e apenas 850 mil toneladas recebem tratamento adequado, os 72% restantes são depositados indevidamente em lixões ou descartados em cursos d'água sem qualquer tipo de tratamento.

Dentre os resíduos industriais perigosos podem-se encontrar elementos altamente poluentes como o metal pesado cádmio e zinco. Estes se destacam pela elevada toxicidade, a grande capacidade de acumulação nos tecidos, onde pode ser considerado causador de vários males a saúde humana de acordo Liu et al., (2016).

A crescente busca por alternativas que visem melhorar e minimizar os grandes impactos provocados pela emissão de metais tóxicos por diversas indústrias vem causado questionamentos acerca de toda essa problemática ambiental, pelo fato destes poluentes serem grandes agentes contaminantes principalmente das águas superficiais e do subsolo.

A toxicidade apresentada pelos metais pesados afeta de maneira direta o ser humano. De acordo com o IARC (1993), Agência Internacional para Pesquisa do Câncer, estes elementos são classificados como cancerígenos para o ser humano (grupo I). O zinco quando em contato em níveis superiores a 100mg/dia essa substância torna-se tóxica à saúde, além disso, poder causar muitos outros danos à saúde como microcitose dos glóbulos vermelhos, neutropenia e redução de imunidade, como informa Araújo et al., (2009).

No entanto, mesmo com essa alta toxicidade, o zinco é bastante utilizado na indústria, presente nos setores de fabricação de baterias, recobrimentos, pigmentos e estabilizadores.

Assim, visando à preservação do meio ambiente, buscando principalmente à diminuição e/ou eliminação de metais pesados dos resíduos industriais, utilizou-se da teoria da adsorção para desenvolver um método simples, eficiente e barato para a remoção deste elemento de efluentes líquidos. Desta forma, o estudo de novas tecnologias e processos para remoção de metais pesados tem sido proposto. Dentre os processos voltados à recuperação de metais, a adsorção tem sido muito utilizada principalmente por sua eficiência, especificidade e ainda, pela possibilidade de se trabalhar em baixas concentrações. De acordo com Ruthven (1984) a adsorção é uma operação de transferência de massa onde, um sólido (adsorvente) tem a propriedade de assimilar em sua estrutura, determinadas moléculas (adsorbato) presente em um fluido.

Diante de toda essa problemática as legislações estão cada vez mais severas e assim, na tentativa de amenizar os impactos causados por estes metais, as argilas surgem de maneira eficiente para serem utilizadas como adsorvente.

Conforme Alther (2008) dentre o grupo das argilas, as esmectitas são largamente utilizadas em diversas aplicações devido a sua capacidade de troca de cátions, capacidade de expansão, alta área específica e por possuírem fortes capacidades de adsorção/absorção.

Este estudo, assim como outros trabalhos vem sendo desenvolvidos no laboratório de desenvolvimento de novos materiais (labnov) na remoção de metais pesados como relatam lima (2011), mota et al., (2011), rodrigues (2003) e patrício (2012), onde investigaram as melhores formas de tratamentos de efluentes contaminados por metais pesados utilizando argilas nacionais e internacionais, naturais e tratadas, como materiais alternativos como adsorventes. Com isto, este trabalho visa caracterizar e avaliar a argila Bofe e Brasgel natural no processo de remoção de zinco, em sistema de banho finito com um planejamento fatorial 2^2 com três pontos centrais.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Adsorventes

Foram utilizadas amostras de argilas denominada Brasgel fornecida pela Bentonit União Nordeste (BUN) e argila Bofe fornecida pela empresa BENTONISA. As argilas foram desagregadas, moídas e passadas em peneira ABNT Nº 200 (abertura de 0,075 mm).

2.1.1 Caracterização

Difração de raios X (DRX): As amostras foram analisadas por meio do método do pó empregando-se um difratômetro Shimadzu XRD-6000 com tubos de raios X de alvo de Cobre (λ = 1,5418Å) nas seguintes condições: tensão de 40 KV, corrente de 30 mA, tamanho do passo de 0,02 em 2θ, tempo de exposição por passo de 1 s e numa faixa de ângulo 2θ de 2º a 45º.

Capacidade de troca de cátions (CTC): Inicialmente, foram pesados 5,0 g da amostra de argila e colocado em um erlenmeyer que continha 200 mL de acetato de amônio 3 M. Em seguida agitado em agitador magnético por 12h. Posteriormente a amostra foi centrifugada, lavada com álcool etílico e novamente centrifugada, posteriormente levado à 60ºC ± 5ºC por 24 h.

Pesou-se 1,5 g do material, que foi desagregado manualmente em almofariz e transferido para um frasco de Kjeldahl adicionando-se 50 mL de água destilada e 3 gotas de fenolftaleína e acoplou-se o frasco no aparelho. Adicionou-se hidróxido de sódio a 50% até que a solução contida no frasco de Kjedahl tornar-se rósea. Logo em seguida, injetou-se vapor ao tubo, ocorrendo à liberação da amônia. O NH_3 desprendido é passado por um destilador e é então recebido em um erlenmeyer contendo 50mL de ácido bórico a 4% com indicador misto (vermelho de metila a 0,50% e verde de bromocresol a 0,75% em álcool etílico). O tempo de destilação foi de aproximadamente 10 minutos, tempo necessário para receber ¾ do volume inicial do fraco receptor. O ácido bórico com indicador que, no início apresentava coloração vermelha adquire cor verde à medida que vai recebendo NH_3.

Encerrada a destilação, retirou-se o erlenmeyer do sistema e procedeu-se a titulação da solução com ácido clorídrico 0,1 N até viragem da coloração, obteve-se novamente a coloração vermelha. Anotou-se então o volume (mL) gasto na titulação. Para determinar o valor da CTC utiliza-se a Equação (1):

$$CTC = \frac{N\ x\ f\ x\ V_{HCL}\ x\ 100}{M} \qquad (1)$$

Em que:

CTC é a capacidade de troca catiônica ($meq.g^{-1}$); N é a normalidade do HCl = 1 N;
F é o fator de correção do ácido (f = 1);
V_{HCl} é o volume de HCl gasto na titulação (mL);
M é a massa da amostra (g).

Espectrofotometria de Raios-X por Energia Dispersiva (EDX): A análise química a partir do EDX permite identificar e quantificar a composição química global de um sólido. As amostras foram homogeneizadas, peneiradas a malha 200 mesh (abertura de 0,075 mm). A análise foi realizada com o equipamento da marca Shimadzu (modelo 720), no Laboratório de caracterização da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais (UAEMa/UFCG).

2.3 Preparação da solução

Para a obtenção da concentração de zinco a 10, 30 e 50 $mg.L^{-1}$ foi utilizado o sal de nitrato de zinco hexahidratado ($Zn(NO_3)_2.6H_2O$), e após a realização de cálculos obtive-se as concentrações iniciais de zinco em solução.

Para o ajuste do pH das soluções contendo metal em contato com o adsorvente foram preparadas soluções de ácido clorídrico (HCl) e hidróxido de sódio (NaOH) diluídas a 3%, com a finalidade de ajustar o pH para 3, 4 e 5, sendo o pH uma das variáveis do planejamento fatorial 2^2 com 3 experimentos no ponto central.

2.4 Planejamento experimental

Foi adotado o planejamento experimental fatorial, pois possibilita analisar os efeitos de dois tipos de fatores no experimento. O objetivo foi verificar se existe efeito significativo entre a concentração inicial e o pH, além de possibilitar realizar uma análise das interações entre estes fatores, por meio da análise de variância – ANOVA utilizando o Software Minitab 15.0

Foi adotado o planejamento fatorial 2^2 com triplicata no ponto central. E os efeitos adotados foram concentração (10, 30 e 50 $mg.L^{-1}$) e pH (3, 4 e 5). A matriz de entrada de dados e os sinais para os efeitos fatoriais estão apresentados na Tabela 1, totalizando 7 experimentos. A partir do

planejamento, foi possível identificar as melhores respostas dos fatores. A adição dos três pontos centrais permite obter uma estimativa independente do erro a ser obtido, ou seja, não repercutem nas estimativas usuais dos efeitos em um planejamento fatorial 2^2 de acordo com Montgomery, (1996).

Tabela1. Matriz de ensaios do planejamento fatorial 2^2.

Ensaio	Fator C_i ($mg.L^{-1}$)	Fator (pH)	Nível do Fator C_i ($mg.L^{-1}$)	Nível do Fator C_i (mg.L-1)
1	10	3	-	-
2	50	3	+	-
3	50	5	+	+
4	10	5	-	+
5	30	4	0	0
6	30	4	0	0
7	30	4	0	0

2.5 Realização de ensaios de banho finito

Os ensaios foram realizados simultaneamente, seguiu-se a matriz de planejamento de ensaios. Onde foram pesados 0,5 g de argila e colocados em contato com 50 mL da solução contendo zinco em concentrações de 10, 30 e 50 $mg.L^{-1}$. Quando colocados em contato, solução e argila, rapidamente ajustou-se o pH para 3,0; 4,0 ou 5,0; de acordo com a matriz de ensaios e colocou-se sob agitação mecânica constante de 200 rpm durante 5h de forma a garantir o equilíbrio do sistema, onde a cada 60 min. observava-se a variação de pH, ajustando-o (quando necessário).

2.5.1 Determinação da quantidade de cádmio e zinco: Na determinação de íons metálicos foi utilizado o método de espectrofotometria de absorção atômica para a determinação do teor de metal presente na fase líquida das soluções preparadas e submetidas aos respectivos experimentos. Este método foi escolhido por ser relativamente preciso rápido e ainda pelo fato de se utilizar pequenas quantidades de amostra. A percentagem de remoção (%Rem) e a Capacidade de Remoção em equilíbrio (q_{eq}) foram obtidas por meio das Equações (2) e (3), respectivamente:

$$\%\,\mathrm{Re}\,m = \left(\frac{C_0 - C}{C_0}\right) * 100 \qquad (2)$$

em que: %Rem é a percentagem de zinco removido; C_i é a concentração inicial ($mg.L^{-1}$); C é a concentração final ($mg.L^{-1}$).

$$q_{eq}(mg.g^{-1}) = \frac{V}{m}(C_0 - C\ ) \qquad (3)$$

em que: q_{eq} é a capacidade de remoção no equilíbrio (mg de metal/g de adsorvente); V é o volume do adsorbato (mL); m é a massa de adsorvente (g).

3. RESULTADOS

Nas Figuras 1 e 2 estão ilustrados os difratogramas de raios X das argilas Bofe e Brasgel natural.

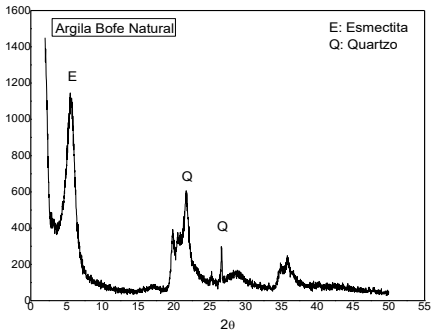


Figura 1. Difratograma de raios X da argila Bofe natural.

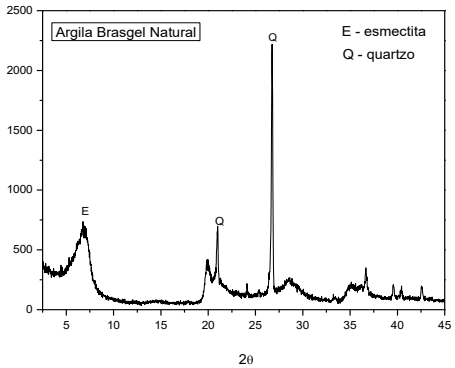


Figura 2. Difratograma de raios X da argila Brasgel natural.

Nos difratogramas de raios X das argilas Bofe (Figura 1) e Brasgel (Figura 2) observam-se o pico característico em d_{001} correspondente ao argilomineral possivelmente da esmectita (d= 17,9 Å) e (d=13,00 Å), respectivamente. Valores que estão de acordo com Wang et al., (2004) e Pinto (2005). A espessura da camada basal varia com o cátion presente de 12 a 40 Å e os valores típicos podem ser encontrados em Souza Santos (1992). Observam-se também a presença de picos característicos a uma distância interplanar na região de d=4,24 Å e d=3,34 Å, que corresponde à presença de quartzo como impureza, característica comum as duas argilas como relatam Souza Santos (1992) e Pinto (2005). A identificação por difração de raios X mostrou que as argilas possuem como argilomineral predominante a esmectíta.

Por meio do método do acetato de amônio realizado em equipamento de Kjeldahl, obteve-se o resultado apresentado na Tabela 2.

Tabela 2: Capacidade de troca catiônica das argilas Bofe e Brasgel.

Amostra	***CTC(meq/100 g de argila)***
Argila Bofe Natural	71
Argila Brasgel Natural	92

O valor da capacidade de troca catiônica está de acordo com a faixa esperada para argilas esmectíticas encontrados na literatura, 3 a 150 meq/100 g de argila por Grim (1968) e Gomes (1988).

A argila Bofe natural apresentou uma troca catiônica no valor de 0,71 meq/g de argila natural, e a argila Brasgel apresentou 0,92 meq/g, valores esses que, encontram-se dentro da faixa esperada para argilas do tipo esmectita. Valores altos indicam que o argilomineral apresenta uma baixa quantidade de impurezas ou um alto nível de substituições isomórficas, conforme Pereira (2008).

Na Tabela 3 estão ilustrados os resultados de percentagem de remoção (%Rem) e capacidade de remoção (q_{eq}), através do planejamento fatorial 2^2 com triplicata no ponto central para o sistema de remoção de zinco pelas argilas Bofe e Brasgel.

Tabela 3: Composição química das argilas Brasgel e Bofe.

Composição Química	**Argila Brasgel Natural (%)**	**Argila Bofe Natural (%)**
SiO_2	66,59	72,82
Al_2O_3	16,53	14,77
Fe_2O_3	10,12	7,20
K_2O	0,40	0,2
MgO	2,13	2,14
CaO	1,56	0,97
Outros	2,67	1,9
Total	**100**	**100**

Analisando os resultados da Tabela 3, observa-se que as amostras apresentaram uma maior quantidade de óxido de silício (SiO_2) e de óxido de alumínio (Al_2O_3) se comparado com os outros componentes. As amostras também apresentaram um teor apreciável de óxido de ferro na forma de óxido de ferro III (Fe_2O_3). Os óxidos com teores menores de 1%, no geral, não influenciam significativamente as propriedades das argilas. O magnésio, o cálcio e o potássio, estão presentes na amostra como óxidos de cátions trocáveis de acordo com Rodrigues *et al.*, (2004) e Menezes *et al.*, (2009).

Tabela 4. Resultados obtidos a partir do Planejamento Fatorial 2^2 com três pontos centrais para remoção de zinco das argilas Bofe e Brasgel.

Ensaio	**C_i** ($mg.L^{-1}$)	**pH**	**Bofe**		**Brasgel**	
			%Rem	**q_{eq} ($mg.g^{-1}$)**	**%Rem**	**q_{eq} ($mg.g^{-1}$)**
1	10	3	94,00	0,80	73,17	0,60
2	50	3	78,26	3,60	75,00	3,39
3	50	5	85,43	**3,93**	**99,78**	**4,51**
4	10	5	**98,47**	0,84	96,46	0,79
5	30	4	94,04	2,49	86,52	2,16
6	30	4	93,70	2,48	84,00	2,10
7	30	4	94,19	2,50	87,12	2,18

Verifica-se que, tanto para argila Bofe quanto para a argila Brasgel, os melhores resultados de percentagem de remoção foram atingidos no nível mais alto de pH (pH 5). Em relação à resposta capacidade de remoção, o melhor resultado para a argila Bofe foi atingido no nível mais baixo de concentração (C_i = 10 $mg.L^{-1}$), enquanto que a argila

Brasgel o melhor resultado foi no nível mais alto (C_i = 50 $mg.L^{-1}$),

Em relação aos resultados de remoção de zinco, utilizando a argila Bofe como adsorvente, o melhor resultado foi atingido no ensaio 4 (98,47%). A argila Bofe atingiu a maior capacidade de remoção no ensaio 3 (3,93 mg de metal/g de argila). Para a argila Brasgel, o melhor resultado de remoção foi no ensaio 3 (99,78%). O ensaio 3 apresentou o melhor resultado de capacidade de remoção atingindo 4,51 mg/g (Tabela 4). A partir destes resultados, verifica-se uma maior afinidade da argila Brasgel com o metal zinco em relação à argila Bofe.

Nessa faixa de pH (3-5), os efeitos da precipitação do metal (Zn^{2+}) em forma de hidróxidos são reduzidos, ou seja, a remoção se dá potencialmente por adsorção conforme Kaya; Ören, (2005). Para valores de pH > 6 há uma diminuição da solubilidade dos metais, favorecendo a precipitação como descreve Gupta e Bhattacharyya (2005).

Comparando os dois adsorventes, verifica-se um maior potencial de remoção da argila Brasgel, no sistema contendo o metal zinco. Por se tratar de uma argila que possui em sua constituição o argilomineral montmorilonita, essa argila possui melhores resultados na atenuação de metais pesados quando comparado a caulinita e por possuir uma maior capacidade de troca catiônica Gupta e Bhattacharyya (2005).

4. CONCLUSÕES

Neste estudo, a remoção de íon metálico (zinco) foi investigada usando as argilas Bofe e Brasgel todas na sua forma natural.

A partir dos resultados obtidos de caracterização pôde-se perceber na análise de difração de raios X, que as argilas são formadas basicamente pelo argilomineral esmectita. Os valores da capacidade de troca de cátions foram valores esperados para argilas esmectíticas.

Para os resultados relacionados à remoção e a capacidade de remoção de zinco nas argilas naturais em sistema de banho finito com o planejamento fatorial 2^2, as condições que apresentaram melhores resultados foram pH igual a 5 e concentração inicial de 10 e 50 $mg.L^{-1}$ para remoção e capacidade de remoção no equilíbrio, respectivamente. Onde se obteve 98,47% de remoção de zinco e para capacidade de remoção 3,93 miligramas de zinco foram removidos em 1 grama de argila Bofe. Para remoção usando a argila Brasgel as condições que apresentaram melhores resultados foram em pH igual a 5 e concentração inicial de 10 e 50 $mg.L^{-1}$ para remoção e capacidade de remoção no equilíbrio, respectivamente. Onde se obteve 98,78% de remoção e para capacidade de remoção 4,51 miligramas de zinco foram removidos em 1 grama de argila Brasgel.

Assim, pode-se sugerir que as argilas Bofe e Brasgel naturais apresentaram-se promissoras como adsorventes para utilização de tratamento de efluentes sintéticos na remoção de zinco.

5. REFERÊNCIAS

ALTHER, G. R. *Filtration Separation,* v.45, p.22-24, 2008.

ARAUJO, A. L. P.; SILVA. M. C. C.; GIMENES. M. L.; M. BARROS. A. S. D. *Sci. Plena*., v. 5, p. 1 – 6, 2009.

BRAILE, P.M; CAVALCANTI, J.E.W.A – Manual de tratamento de águas residuais industriais. CETESB, São Paulo, 1993.

GOMES, C. F. Argilas: o que são e para que servem, 1ª Ed., Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa 1988.

GRIM, R. E.; Clay Mineralogy, 2nd Ed, McGraw-Hill Book, New York, EUA, 1968.

GUPTA, S. S.; BHATTACHARYYA, K. G. *App. Clay Sc*., v.30, p.199-208, 2005.

IARC. INTERNACIONAL AGENCY FOR RESEARCH ON CANCER. *Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans*, v. 58 p. 444, 1993.

JIMENEZ, R. S.; BOSCO, S. M. D.; CARVALHO, W. A. *Q. Nova*, v. 27, n.1, 2004.

KAYA, A.; ÖREN, A. H.; *J. Haz.*, v.125, p.183-189, 2005.

LIMA, W. S. Estudo da aplicação de argilas para atenuação de metais pesados destinadas à aplicação em aterro de resíduo industrial. Dissertação de Mestrado (Engenharia Química) Universidade Federal de Campina Grande – UFCG, 2011.

LIUA XIANFENG; PATRICK HICHERB; BOGDAN MURESANC; NADIA AIYOURID; PIERRE-YVES HICHER. *Applied Clay Sci*. v. 119, p. 365–374, 2016.

MENEZES, R. R.; SOUTO, P. M.; SANTANA, L. N. L.; NEVES, G. A.; KIMINAMI, R. H. G. A.; FERREIRA, H. C. *Cer*. v. 55, p.163-169, 2009.

MINITAB Inc. Statistical Software Data Analysis Software. Version 15, 2006.

MONTGOMERY, D. C.; Desing and Analysis of Experiments, Jonh Wiley & Sons, New York, EUA, 1996.

MOTA, M. F.; Silva, J. A.; QUEIROZ, M. B.; LABORDE, H. M. y RODRIGUES, M. G. F. *Braz. J. Petr. G*., p 097-107, 2011.

PATRÍCIO, A. C. L. Remoção de metais pesados (Zn, Pb, Zn/Pb) utilizando como adsorvente a argila brasgel organofilizada. Dissertação de Mestrado (Engenharia Química) Universidade Federal de Campina Grande – UFCG, 2012.

PEREIRA, K. R. O. Estudo, em escala de laboratório, do uso de argilas do tipo Bofe na obtenção de argilas organofílicas e ativadas. Tese (Doutorado de Engenharia Metalúrgia e de Materias) Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2008.

PINTO, C. A. Estudo da Estabilização por Solidificação de Resíduos Contendo Metais.

RODRIGUES, M. G. F. *Cer*., v.49, p.146-150, 2003.

RODRIGUES, M. G. F.; SILVA, M. L. P.; SILVA. M. G. C. *Cer*, v. 50 p. 190 – 196, 2004.

RUTHVEN, D. M., Principals of Adsorption and Adsorption Processes, John Wiley & Sons, p. 436, 1984.

ESTUDO DA BIOSSORÇÃO DO CROMO VI UTILIZANDO A MACRÓFITA AQUÁTICA *SALVINIA AURICULATA*

A. P. de Oliveira[2]; A. N. Módenes[1]; F. R. Espinoza-Quiñones[1], C. Silveira[2]; P. F. Coldebella[2]; D.E.G. Trigueros[1]; R. Bergamasco[2]

1- Programa de Pós-graduação em Engenharia química, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Rua da Faculdade 645, Jd. Santa Maria, 85903-000, Toledo, PR, Brasil.
2 Programa de Pós-graduação em Engenharia química, Universidade Estadual de Maringá, Av. Colombo 5790, 87020-900, Maringá, PR, Brasil.
Telefone: (45) 3379-7092– Fax: (45) 3379-7002 – Email: anaoliveiraeq@gmail.com.

RESUMO: Neste trabalho, avaliou-se o processo de sorção dos íons Cr (VI) pela *S. auriculata*. Os testes cinético e de equilíbrio foram realizados em sistema de batelada com temperatura, agitação e pH controlados. Os dados cinéticos demonstram que para baixas concentrações de Cr (VI) a sorção ocorre apenas na superfície externa da biomassa, enquanto que para concentrações mais elevadas a sorção ocorre nos poros da biomassa. No estudo do equilíbrio, os dados foram melhor representados pela combinação dos modelos de Langmuir e Dubinin-Radushkevich, indicando que a adsorção ocorre em monocamadas na superfície externa para baixas concentrações, enquanto que, em concentrações mais elevadas a adsorção passa a ocorrer nos microporos. O aumento na área superficial, redução do tamanho médio dos poros e consequente aumento no volume de microporos, confirmam a hipótese de modificação na estrutura do biossorvente durante o processo de sorção, onde ocorre a redução do Cr (VI) a Cr (III).

PALAVRAS-CHAVE: macrófitas; cromo (VI); difusão intrapartícula; combinação de isotermas.

ABSTRACT: In this paper, the sorption process of Cr (VI) by *S. auriculata* was evaluated. The kinetic and equilibrium tests were carried out in a batch system with controlled temperature, agitation and pH. The kinetic data showed that at low concentrations of Cr (VI), sorption occurs only on the outer surface of the biomass, whereas at higher concentrations the sorption occurs in the biomass pores. In the equilibrium study, data were best represented by a combination of the Langmuir and Dubinin-Radushkevich models, indicating that the adsorption occurs in monolayers on the outer surface at low concentrations, whereas at higher concentrations the adsorption begins to occur in the micropores. The increase in the surface area, the reduction in the average pore size and the consequent increase in the volume of micropores confirm the hypothesis of changing the biosorbent structure during the sorption process, where the reduction of Cr (VI) to Cr (III) occurs.

KEYWORDS: macrophytes; chromium (VI); intraparticle diffusion; combination of isotherms.

1. INTRODUÇÃO

O aumento da industrialização tem elevado continuamente os níveis de poluentes no meio ambiente, visto que muitas vezes ocorre a disponibilização inadequada de resíduos contendo substâncias tóxicas, como metais pesados, que recebem grande destaque por serem uma ameaça à saúde humana pelo acúmulo nos seres vivos (HE e CHEN, 2014; POONKUZHALI *et al.*, 2014).

Dentre os metais, o cromo vem sendo extensivamente avaliado devido à grande produção de efluentes industriais contendo esse elemento e por apresentar comportamento iônico intrínseco. O cromo geralmente é encontrado em meio aquoso sob os estados de oxidação trivalente (Cr (III)) e hexavalente (Cr (VI)). Porém, o Cr (VI) requer maior preocupação que o Cr (III) por possuir uma mobilidade maior e ser potencialmente mais tóxico (SULTANA *et al*., 2014; NATALE *et al.*, 2015).

Os resíduos contendo cromo podem ser gerados em processos industriais como galvanoplastia, metalurgia, curtimento de couro, tingimento têxtil, refino de petróleo, entre outros. Assim, devido a ampla aplicabilidade do cromo e descarte de resíduos sem o devido tratamento, torna-se cada vez mais importante o desenvolvimento e aprimoramento de métodos de tratamento desse tipo de resíduo (ZHONG *et al*., 2013).

Atualmente, várias técnicas que têm sido aplicadas para eliminar metais de águas contaminadas, incluindo a coagulação, precipitação, troca iônica, osmose reversa, processos eletroquímicos, separação por membranas e adsorção (ZAWIERUCHA *et al*., 2013). Dentre estes processos, a biossorção apresenta-se como uma técnica promissora, sendo reportado na literatura diferentes biomassas empregadas como efetivas removedoras de íons cromo (MÓDENES *et al*., 2010; ESPINOZA-QUIÑONES *et al*., 2010; PILLAI *et al*., 2013; SULTANA *et al*., 2014; SINGH e BISHNOI, 2015).

Neste âmbito, o objetivo deste trabalho foi avaliar o processo de biossorção de íons Cr (VI) pela macrófita aquática *S. auriculata*. Para tanto, realizou-se o estudo do efeito de parâmetros operacionais como granulometria, temperatura e pH no processo, bem como a obtenção de dados cinéticos e de equilíbrio, e avaliação destes por modelos descritos na literatura, buscando descrever adequadamente o processo. A biomassa foi ainda caracterizada por análise BET.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Preparo do Biossorvente

A macrófita *Salvinia auriculata* foi coletada em lagoas na região Oeste do Paraná-Brasil. A planta foi lavada com água corrente, posteriormente, com água destilada, e seca à 40°C. Em seguida, a biomassa foi triturada e separadas frações de granulometria entre 0,1-1,4 mm.

2.2. Preparo da Solução de Cr (VI)

A solução sintética de Cr (VI) foi preparada na concentração de aproximadamente 70 mg L^{-1} pela dissolução óxido de cromo VI (CrO_3) em água destilada. O pH da solução foi ajustado utilizando HCl 1 mol L^{-1} e NaOH 1 mol L^{-1}.

2.3. Análise TXRF

A determinação da concentração foi realizada pela técnica de fluorescência de Raios-X por reflexão total (TXRF). As análises foram realizadas em um espectrofotômetro TXRF de bancada (S2 PICOFOX, Bruker), operando com um tubo de raios-X de Molibdênio de 50 W e energia de 20 keV, usando um Detector de Silício (SSD). Os raios X foram irradiados sob a condição de reflexão total, sobre discos de quartzo portadores da amostra. Para quantificação elementar por TXRF, as amostras da fase líquida foram preparadas com a adição de 100 µL de solução de Ga 1 g L^{-1} em 900 µL de amostra. Uma alíquota de 5 µL da amostra dopada com Ga foi então depositada no centro do suporte de quartzo siliconizado (5 µL de silicone em isopropanol), sendo este seco em capela de fluxo laminar por 24 h, formando-se um filme fino. Os espectros foram obtidos considerando um tempo vivo de 600 s de irradiação e os raio-X característicos processados pelo *software* S2PICOFOX, de acordo com um método de análise baseado em um padrão interno, que inclui os parâmetros instrumentais e de preparo das amostras. As medidas foram feitas em triplicada com um desvio padrão relativo inferior a 5%. Foram também incluídas amostras de controle e branco.

2.4. Testes Preliminares

2.4.1Efeito da temperatura e granulometria: A avaliação da influência da temperatura e do tamanho de partícula no processo de sorção de íons Cr (VI), foi realizada em sistema batelada. Os ensaios consistiram na mistura de 0,3 g de biomassa e 50 mL de solução de metal, em pH 2,0 e concentração de 70 mg L^{-1}, durante 24 horas, com temperatura e agitação (90 rpm) controladas. Em seguida, as amostras foram filtradas (membrana de 0,45 µm), e analisadas por TXRF. Os ensaios da

avaliação da influência da temperatura foram realizados em temperaturas na faixa de 25 a 35 ºC. Para a investigação do efeito do tamanho de partícula foram utilizadas frações granulométricas de 0,1-0,18 mm, 0,18-1,4 mm, >1,4 mm e mistura granulométrica.

***2.4.2 Efeito do pH*:** Para determinar o efeito do pH sobre o processo de adsorção, foram realizados ensaios com 50 mL de solução de íons cromo e 0,3 g de biossorvente, sendo a concentração inicial de metal na fase líquida de 70 mg L^{-1}. O tempo de contato foi de 24 horas, temperatura de 30ºC e velocidade de agitação de 90 rpm. Após os ensaios, foram separadas as fases líquida e sólida por filtração, e determinada a concentração residual de metal por TXRF. O pH inicial da solução foi avaliado na faixa de 1,0 a 5,0. O programa MEDUSA acoplado ao HYDRA foi utilizado para previsão das espécies de Cr (VI) formadas em solução, com base na variação de pH. A concentração média dos íons que compõem a solução de Cr (VI), considerada na construção do diagrama, foi de $[Cr_2O_4^{2-}]$ = 4 mmol L^{-1}.

2.5. Estudo Cinético

O comportamento cinético do processo de biossorção dos íons Cr (VI), foi avaliado em sistema batelada com a mistura de 0,3 g de biossorvente e 50 mL de solução de Cr (VI), durante intervalos de tempo predefinidos (entre 2 minutos e 24 horas). Amostras da fase líquida foram coletas após cada tempo de contato, e a concentração final de soluto determinada pela técnica TXRF O pH inicial da solução foi ajustado em 2,0 e a velocidade de agitação e temperatura controladas em 90 rpm e 30ºC, respectivamente. Foram coletados dados cinéticos nas concentrações iniciais de 50,70, 140 e 250 mg de Cr (VI) L^{-1}.

2.6. Estudo do Equilíbrio

Os experimentos de equilíbrio foram realizados adicionando-se 0,3 g de biossorvente à 50 mL de solução de Cr (VI), com concentração inicial variando de 5 a 500 mg L^{-1} e pH inicial 2,0. Os erlenmeyers contendo a solução com o biosorvente foram dispostos em mesa agitadora orbital (90 rpm), por 24 horas. Foram ainda avaliados os dados de equilíbrio para diferentes temperaturas (25, 30 e 35 ºC).

2.7. Caracterização da *S. auriculata* por BET

A determinação da área específica da *S. auriculata* foi realizada pelo método da fisissorção com N_2, sendo obtidas isotermas de adsorção física de N_2 (77 K) utilizando-se um adsortômetro Quantachrome (modelo NOVA-1200). A faixa de pressão relativa empregada para obtenção das isotermas foi de 10^{-6} a 1. A morfologia do biossorvente foi avaliada em termos de área específica (A_{sup}) pelo método Brunauer-Emmet-Teller (BET) (BRUNAUER *et al*., 1938), volume total de poros (V_p) e diâmetro médio de poros (D_p) pelo método de Barrett-Joyner-Halenda (BJH) (BARRETT *et al*., 1951).

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1. Testes Preliminares

***3.1.1 Efeito da temperatura e granulometria*:** Com o objetivo de obter as melhores condições para a realização do estudo cinético e de equilíbrio de sorção dos íons Cr (VI), foram avaliadas a influência da temperatura de adsorção e do tamanho das partículas no processo de adsorção. Os resultados obtidos nos ensaios da avaliação da influência temperatura da solução indicaram que não ocorreram variações significativas na capacidade de remoção dos íons Cr (VI) dentro da faixa de temperatura avaliada (variação inferior à 15%). No entanto, houve um leve favorecimento para a condição de temperatura de 30 ºC, com capacidade de sorção de 4,62 ± 0,07 mg g^{-1}, sendo esta a condição empregada nos demais ensaios. Na avaliação do efeito do tamanho de partícula, para todas as faixas granulométricas testadas, verificou-se que as diferenças entre as taxas de remoção dos íons Cr (VI) foram menores que 5%, podendo ser desprezada por estarem dentro da margem do erro experimental (5,2 ± 0,3 mg g^{-1}). Dessa forma, optou-se pelo emprego da mistura granulométrica (0,1-1,4 mm).

***3.1.2 Diagrama de especiação do cromo*:** O diagrama de especiação foi construído utilizando o *software* Hydra-Medusa, para a determinação da distribuição das espécies de cromo em solução mediante variações de pH, bem como a definição da faixa de pH de trabalho do estudo sem que houvesse influência da precipitação do metal (Figura 1). Com base no diagrama de especiação do Cr (VI),

observou-se que este pode ser encontrado em solução na forma iônica, para toda a faixa de pH avaliada. As principais espécies químicas que podem estar presentes em solução são $HCrO_4^-$ e $Cr_2O_7^{2-}$ até pH 6,0, sendo que após este pH predomina-se a forma de CrO_4^{2-}.

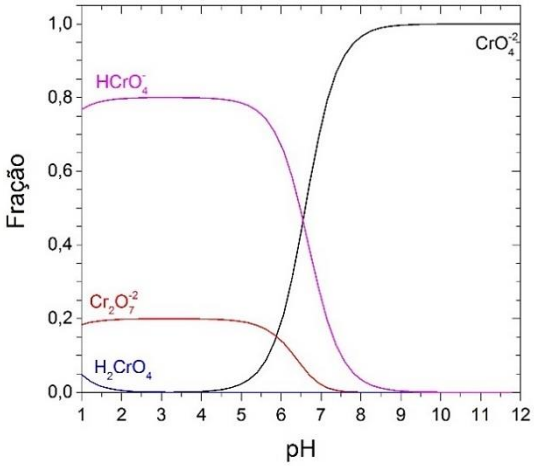


Figura 1. Distribuição das espécies de Cr (VI), em função do pH da solução.

3.1.3 Efeito do pH: Na avaliação da influência do pH na capacidade de sorção dos íons Cr (VI), foi verificado significativo aumento na remoção do metal de 1,3 para 5,7 mg g^{-1} com o aumento do valor de pH inicial de 1 para 2, respectivamente. Além disso, foi observada uma redução gradual na capacidade de remoção do Cr (VI) de 3,2, 2,6 e 2,2 mg g^{-1} para valores de pH 3, 4 e 5, respectivamente. Apesar de os íons Cr (VI), serem mantidos na forma iônica em toda faixa de pH, pode-se sugerir que a redução drástica na capacidade de remoção do metal para valores de pH diferentes de 2 em decorrência da mudança da espécie disponível em solução, e por sua vez está não possuir a mesma afinidade com a estrutura do biossorvente. Dessa forma, os demais ensaios foram realizados em pH 2, em que foi alcançada a melhor remoção do metal, estando o Cr (VI) disponível na solução principalmente na forma de $HCrO_4^-$.

3.2. Estudo Cinético

Na Figura 2 apresentam-se os dados cinéticos de biossorção dos íons Cr (VI) pela *S. auriculata*, obtidos nas melhores condições operacionais apontadas pelos testes preliminares. Os modelos cinéticos de pseudoprimeira ordem, pseudossegunda ordem e Elovich foram ajustados aos dados experimentais, avaliando-se a representatividade do processo por estes modelos.

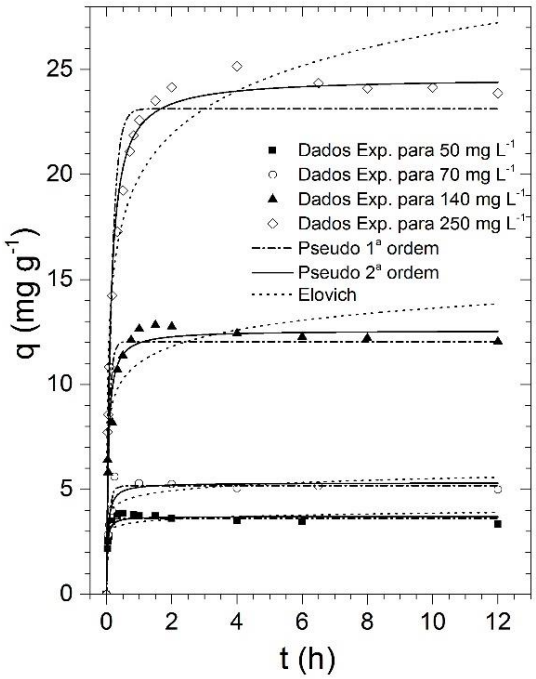


Figura 2. Dados cinéticos da biossorção de íons Cr (VI) pela *S. auriculata* e ajuste dos modelos.

Como pode ser verificado na Figura 2, o equilíbrio se estabelece após cerca de 6 horas de contato, para todas as concentrações avaliadas. Foi verificado aumento na capacidade de remoção proporcional a concentração, com capacidade máxima de sorção de 23,4 mg g^{-1} para concentração inicial de 250 mg L^{-1}. Na Tabela 1, são apresentados os valores dos parâmetros ajustados para os modelos cinéticos avaliados.

Conforme verificado na Tabela 1, o modelo de pseudoprimeira ordem foi o que melhor se ajustou aos dados dos ensaios com concentrações iniciais de 50 e 70 mg de Cr (VI) L^{-1} com r^2 de 0,9680 e 0,9659, respectivamente. Para as concentrações de 140 e 250 mg L^{-1}, o modelo de pseudossegunda ordem foi o que melhor descreveu o processo (r^2 de 0,9677 e 0,9889, respectivamente).

Na avaliação dos dados cinéticos pelo modelo de difusão intrapartícula (Figura 3), a capacidade de remoção do metal foi avaliada em função da raiz quadrada do tempo, evidenciando-se as regiões de transferência de massa no processo.

Tabela 1. Parâmetros dos modelos cinéticos avaliados

Modelos cinéticos	Parâmetros	Concentração inicial (mg L^{-1}) 50	70	140	250
Pseudoprimeira ordem $q(t) = q_{eq}(1-e^{-k_1 t})$	q_e (mg g^{-1})	3,62 ± 0,10	5,19 ± 0,15	12,04± 0,35	23,26 ± 0,57
	k_1 (h^{-1})	23,27 ± 1,26	12,96 ± 0,75	12,55± 0,69	6,12 ± 0,30
	r^2	0,9680	0,9659	0,9261	0,9397
	OF	0,4338	0,9268	14,5783	54,1200
Pseudossegunda ordem $q(t) = \frac{q_{eq}^2 k_2 t}{1+q_{eq}k_2 t}$	q_e (mg g^{-1})	3,71 ± 0,08	5,33 ± 0,19	12,59± 0,26	24,77± 0,62
	k_2 (g mg^{-1} h^{-1})	12,35 ± 0,69	4,53 ± 0,26	1,57± 0,09	0,371± 0,02
	r^2	0,9651	0,9496	0,9677	0,9889
	OF	0,5563	1,3629	6,0000	10,9813
Elovich $q(t) = b\ln(ab) + b\ln(t)$	a (mg g^{-1} h^{-1})	42950 ± 1800	31500 ± 1300	18515 ± 700	2244 ± 130
	b (g mg^{-1})	3,44± 0,15	2,39± 0,10	0,88± 0,05	0,33 ± 0,01
	r^2	0,8151	0,8640	0,8967	0,9294
	OF	2,5721	3,6926	18,9633	64,3398

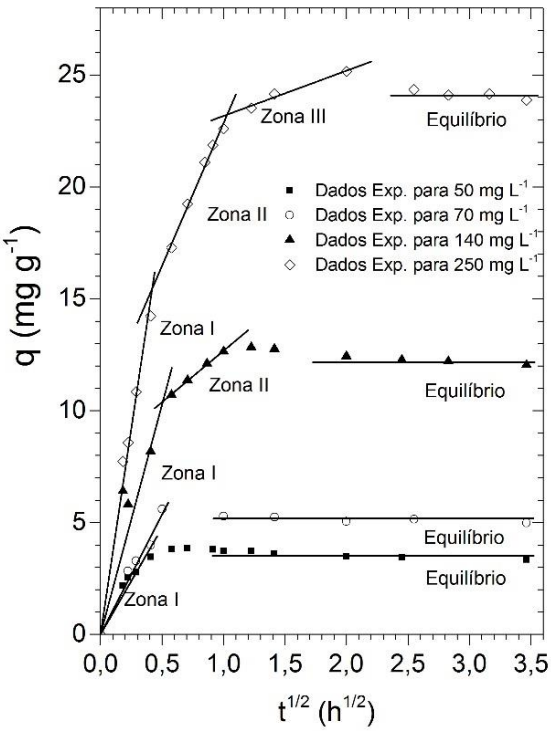


Figura 3. Avaliação das zonas de difusão pelo modelo de difusão intrapartícula para a biossorção de íons Cr (VI) pela *S. auriculata*

Tendo em vista o elevado caráter oxidante das espécies em solução ($HCrO_4^-$), a superfície da biomassa sofre oxidação durante o processo de sorção pelo contato com a solução do metal. Ao oxidar a superfície, ocorre a redução dos íons Cr (VI) para Cr (III), conforme apresentado por Módenes *et al*. (2010), ocorrendo em seguida da sorção dos íons Cr (III) na estrutura da planta.

O processo de transferência de massa dos íons cromo no biossorvente, bem como o efeito do ataque químico dos íons Cr (VI) na superfície foram avaliados para diferentes concentrações de metal em solução, sendo identificadas as diferentes zonas de difusão do metal. O comportamento cinético para baixas concentrações (50 e 70 mg L^{-1}) evidenciou somente da primeira zona de transferência de massa (Zona I), o que sugere que a adsorção do metal ocorre na superfície externa da biomassa. Entretanto, com o aumento da concentração de Cr (VI), foram observadas novas regiões. Para concentração de 140 mg L^{-1}, verificou-se a saturação da camada externa, com aparecimento da região ligada a difusão do metal nos macroporos ou difusão interna (Zona II). Para a concentração de 250 mg L^{-1}, evidenciou-se o acréscimo da Zona III. Para maiores concentrações a oxidação da superfície torna-se mais acentuada, podendo ser alteradas características da superfície com aumento da área superficial e volume de microporos. Estas modificações podem ser responsáveis pelo aparecimento da Zona III, caracterizada pela difusão intrapartícula nos microporos.

A concentração do metal, afeta ainda a velocidade de difusão intrapartícula, associada a inclinação das regiões lineares ao longo da faixa de $t^{1/2}$, sendo observado aumento gradativo da constante de taxa de difusão, com acréscimo da força motriz de transferência de massa (Tabela 2).

Tabela 2. Parâmetros do modelo de difusão intrapartícula para a adsorção do Cr (VI).

Etapa	Parâmetros	Concentração inicial de Cr VI (mg L^{-1})			
		50	70	140	250
Zona I	$k_{d,1}$ (mg g^{-1} $h^{-1/2}$)	9,53 ± 0,63	10,70 ± 0,65	20,54 ± 2,06	36,79 ± 1,17
	C_1 (mg g^{-1})	0 ± 0	0 ± 0	0 ± 0	0 ± 0
	r^2	0,9785	0,9854	0,9518	0,9950
Zona II	$k_{d,2}$ (mg g^{-1} $h^{-1/2}$)			4,60 ± 0,16	12,76 ± 0,71
	C_2 (mg g^{-1})			8,08 ± 0,13	10,09 ± 0,58
	r^2			0,9962	0,9877
Zona III	$k_{d,3}$ (mg g^{-1} $h^{-1/2}$)				2,02 ± 0,31
	C_3 (mg g^{-1})				21,15 ± 0,49
	r^2				0,9535
Equilíbrio	q_e (mg g^{-1})	3,33	5,08	12,26	23,30

3.3. Estudo do Equilíbrio

Os dados de equilíbrio para a biossorção dos íons Cr (VI) pela *S. auriculata*, foram obtidos por ensaios em pH inicial 2,0, velocidade de agitação de 90 rpm, para as temperaturas de 25, 30 e 35ºC. Na Figura 4, são apresentados os dados de equilíbrio para a Cr (VI), em diferentes temperaturas de sorção. Os dados de equilíbrio foram ainda avaliados por diferentes modelos de isotermas. Além do emprego individual dos modelos, as isotermas de Langmuir e Dubinin-Radushkevich foram combinadas, obtendo-se neste caso a melhor representatividade do processo, com o ajuste apresentado na Figura 4. Os parâmetros ajustados para os modelos de isotermas avaliados são apresentados na Tabela 3.

Como observado na Figura 4, a capacidade de sorção no equilíbrio para a temperatura de 30ºC foi ligeiramente superior aos dados para as demais temperaturas. O pequeno favorecimento da captura do cromo para esta temperatura pode ter ocorrido pelo alcance da energia máxima de sorção do metal.

Na Tabela 3, pode ser observado que o modelo que melhor representou o processo para as três temperaturas foram os modelos de Langmuir e Dubinin-Radushkevich combinados. A combinação entre estes modelos de isotermas, considera primeiramente adsorção em monocamada na superfície externa para baixas concentrações e subsequente adsorção nos poros da superfície interna do biossorvente para altas concentrações, considerando a sorção nas camadas microporosas.

Dentre os parâmetros ajustados para a isoterma de Dubinin-Radushkevich, o valor de E traz informações referentes ao mecanismo da adsorção visto que se este situa-se entre 8 e 16 kJ mol^{-1}, classifica-se a adsorção como sendo química, enquanto valores de E abaixo de 8 kJ mol^{-1} indicam que a adsorção é física. Dessa forma, sugere-se que para altas concentrações, há indícios de interações de ordem física com a estrutura de microporos gerados pela oxidação que os íons Cr (VI) promovem na superfície ao serem reduzidos à Cr (III), uma vez que para ambas as temperaturas avaliadas o valor de E foi inferior a 8 kJ mol^{-1}.

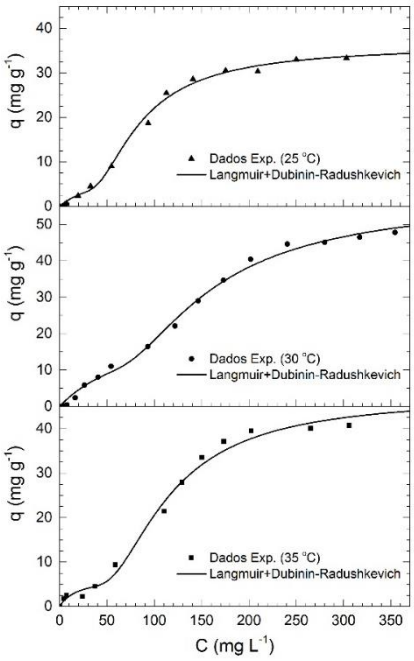


Figura 4. Dados de equilíbrio para o Cromo (VI) para diferentes temperaturas (a) T = 25ºC, (b) T = 30ºC e (c) T = 35ºC.

Tabela 3. Ajuste dos parâmetros das isotermas avaliadas para a biossorção dos íons Cr (VI).

Modelo de isoterma	Parâmetros	Temperatura de biossorção		
		20 ºC	30 ºC	40 ºC
Langmuir $q_{eq} = \frac{q_{max} b C_{eq}}{1 + b C_{eq}}$	q_{max} (mg g^{-1})	62,177	72	68,23
	b (L mg^{-1})	0,0047	0,0049	0,0051
	r^2	0,9606	0,9789	0,9504
	OF	86,8790	194,7960	186,5084
Freundlich $q_{eq} = k C_{eq}^{\frac{1}{n}}$	k (mg g^{-1})	1,4866	1,3076	1,3172
	n	0,8367	0,5992	0,6277
	r^2	0,9206	0,9673	0,9113
	OF	158,3147	145,3995	216,5067
Temkin $q_{eq} = B \ln(k_T C_{eq})$	B	0,281	0,205	0,244
	k_T (L mg^{-1})	0,121	0,091	0,111
	r^2	0,8886	0,9004	0,8404
	OF	209,0840	499,1687	439,2608
Dubinin–Radushkevich $q_{max\,RD} \exp\left(-\beta\left(RT \ln\left(1 + \frac{1}{C_{eq}}\right)\right)^2\right)$	q_{maxRD} (mg g^{-1})	34,353	51,428	44,534
	β (mol^2 kJ^{-2})	689	1688	1058
	E (kJ mol^{-1})	- 0,0269	0,0172	0,0217
	r^2	0,9891	0,9737	0,9840
	OF	30,2063	217,4628	62,9694
Langmuir + Dubinin–Radushkevich $q_{eq} = \frac{q_{max} b C_{eq}}{1 + b C_{eq}} + q_{max\,RD} \exp\left(-\beta\left(RT \ln\left(1 + \frac{1}{C_{eq}}\right)\right)^2\right)$	q_{maxL} (mg g^{-1})	8,538	24,847	6,914
	b (L mg^{-1})	0,0216	0,0112	0,0494
	q_{maxRD} (mg g^{-1})	27,8946	33,9797	40,2469
	β (mol^2 kJ^{-2})	889	3019	1540
	E (kJ mol^{-1})	0,0237	0,0129	0,0180
	r^2	0,9947	0,9951	0,9896
	OF	9,9234	21,1312	23,7606

3.4.Caracterização da *S. auriculata* por BET

A caracterização superficial do biossorvente, realizada por meio dos dados de adsorção física de N_2, determinando-se a área superficial específica pelo método BET, volume de poros pelo método BJH e diâmetro médio de poros, sendo os resultados apresentados na Tabela 4. O mesmo conjunto de parâmetros foi determinado para as amostras de biossorvente após a sorção dos íons Cr (VI), sendo a biomassa colocada em contato com soluções em pH 2, contendo baixa e alta concentração do metal.

Tabela 4. Características estruturais da biomassa em diferentes testes de sorção de Cr (VI).

Biossorvente	Parâmetros estruturais		
	Área específica (m^2g^{-1})	Volume de poros (cm^3g^{-1})	Diâmetro médio de poros (Å)
In natura	2,1	0,003	71
Após sorção de 70 mg Cr (VI) L^{-1}	8,6	0,012	56
Após sorção de 250 mg Cr (VI) L^{-1}	15,3	0,022	56

Conforme dados da Tabela 4, verificou-se aumento gradativo da porosidade do biossorvente com o aumento da concentração de Cr (VI), alcançando área superficial específica de 15,3 m^2g^{-1} e volume de poros de 0,02 cm^3 g^{-1}, quando empregada a concentração de 250 mg L^{-1}. Foi verificada considerável redução no diâmetro médio de poros de 71 para 56 Å, para o biossorvente mantido em contato com solução de Cr (VI). Dessa forma, pode-se atribuir o aumento na área superficial e volume de poros, juntamente com a redução no diâmetro de poros, a retirada de moléculas orgânicas da superfície, devido à forte ação oxidante do Cr (VI) sobre a superfície, atuando a nível de microporos

4. CONCLUSÕES

A avaliação dos dados cinéticos mostrou que a sorção do Cr (VI) ocorre em um tempo de equilíbrio de 6 horas, sendo melhor representado pelo modelo de pseudossegunda ordem. Pela análise do modelo de difusão intrapartícula, observou-se

alterações nas etapas de difusão do metal na estrutura da biomassa em função do aumento da concentração de metal, visto que a oxidação da superfície pelos íons Cr (VI) torna-se mais acentuada para altas concentrações. As modificações das características estruturais da superfície com o aumento da concentração refletiram no aparecimento de novas zonas de difusão para concentrações elevadas, correspondentes a difusão intrapartícula.

A avaliação dos dados de equilíbrio sugere que o processo foi melhor representado pela combinação das isotermas de Langumir e Dubinin-Radushkevich. Assim, para baixas concentrações de metal o processo fica caracterizado pela sorção em monocamada na superfície externa, enquanto para concentrações mais elevadas considera-se ainda adsorção nos microporos da biomassa. Foi confirmada a hipótese de modificação na estrutura do biossorvente durante o processo de sorção, onde ocorre a redução do Cr (VI) a Cr (III), pelo aumento na área superficial, redução do tamanho médio dos poros e consequente aumento no volume de microporos.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BARRETT, E.P., JOYNER, L.G., HALENDA, P.P. The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms, *Journal of the American Chemical Society*; v.73; n.1; p.373–380; 1951.

BRUNAUER, S., EMMETT, P.H., TELLER, E., Adsorption of gases in multimolecular layers, *Journal of the American Chemical Society*; v.60; p.309–316; 1938.

ESPINOZA-QUIÑONES, F.R.; MÓDENES, A. N.; CÂMERA, A.; STUTZ, G.; TIRAO, G.; PALÁCIO, S.M.; KROUMOV, A.D.; OLIVEIRA, A.P.; ALFLEN, V. L. Application of high resolution X-ray emission spectroscopy on the study of Cr ion adsorption by activated carbon. *Applied Radiation and Isotopes*, p.2208-2213, 2010.

HE, J.; CHEN, J. P.; A comprehensive review on biosorption of heavy metals by algal biomass: Materials, performances, chemistry, and modeling simulation tools; *Bioresource Technology*; v. 160; p. 67–78; 2014.

MÓDENES, A.N.; ESPINOZA-QUIÑONES, F.R.; PALÁCIO, S.M.; KROUMOV, A.D.; STUTZ, G.; TIRAO, G.; CAMERA, A.S.; Cr (VI) reduction by activated carbon and non-living macrophytes roots as assessed by Kβ spectroscopy; *Chemical Engineering Journal*; v.162; p.266-272; 2010.

NATALE, F. D.; ERTO, A.; LANCIA, A.; MUSMARRA, D.; Equilibrium and dynamic study on hexavalent chromium adsorption onto activated carbon; *Journal of Hazardous Materials*; v. 281; p. 47–55; 2015.

PILLAI, S. S.; MULLASSERY, M. D.; FERNANDEZ, N. B.; GIRIJA, N.; GEETHA, P.; KOSHY, M.; Biosorption of Cr (VI) from aqueous solution by chemically modified potato starch: Equilibrium and kinetic studies; *Ecotoxicology and Environmental Safety*; v. 92; p. 199–205; 2013.

POONKUZHALI, K.; RAJESWARI, V.; SARAVANAKUMAR,T.;VISWANATHAMURTHI, P.; PARK, S. M.; GOVARTHANAN, M.; SATHISHKUMAR, P.; PALVANNAN, T.; Reduction of hexavalent chromium using Aerva lanata L.: Elucidation of reduction mechanism and identification of active principles; *Journal of Hazardous Materials*; v. 272; p. 89–95; 2014.

SINGH, R.; BISHNOI, N. R.; Biotransformation dynamics of chromium (VI) detoxification using Aspergillus flavus system; *Ecological Engineering*; v. 75; p. 103–109; 2015.

SULTANA, M. Y.; AKRATOS, C. S.; PAVLOU, S.; VAYENAS, D.V.; Chromium removal in constructed wetlands: A review; *International Biodeterioration & Biodegradation*; v. 96; p. 181-190; 2014.

ZAWIERUCHA, I.; KOZLOWSKI, C.; MALINA, G.; Removal of toxic metal ions from landfill leachate by complementary sorption and transport across polymer inclusion membranes; *Waste Management*; v. 33; p. 2129–2136; 2013.

ZHONG, Q.Q.; YUE, Q.Y.; GAO, B.Y.; LI, Q.; XU, X.; A novel amphoteric adsorbent derived from biomass materials:Synthesis and adsorption for Cu(II)/Cr(VI)in single and binary systems; *Chemical Eng. Journal.*; v.229; p.90-98; 2013.

ESTUDO DA ADSORÇÃO DE FURFURAL PELO ADSORVENTE CARVÃO ATIVADO

A. C. R. de Barros[1]; R. Q. Nóbrega[1]; L. L. de Medeiros[1]; F. L. H da Silva[1] ; J. M. Ferreira [2];

1-Departamento de Engenharia Química – Universidade Federal da Paraíba
Via Expressa Padre Zé - Conj. Pres. Castelo Branco III- CEP:58033-455 – João Pessoa- PB – Brasil
Email: anaclaudiahb21@gmail.com
2- Departamento de Tecnologia Sucroalcooleira – Universidade Federal da Paraíba
Rua Avenida dos Escoteiros, s/nº, Mangabeira VII –CEP: 58055-000 – João Pessoa- PB – Brasil
Telefone: (83) 3216 7986 – Email: joelmamf@yahoo.com.br

RESUMO: Cada vez mais, têm-se buscado produzir fontes de energias mais limpas a fim de reduzir a poluição do planeta e o nível de gases emitidos na atmosfera que são prejudiciais à humanidade. Neste sentido volta-se a atenção para produção de bioetanol e a adoção de novas tecnologias, utilizando matérias-primas de baixo custo. Este trabalho teve o objetivo de avaliar a adsorção do inibidor furfural através do carvão ativado, a fim de viabilizar a produção de bioetanol a partir de biomassa lignocelulósica. Os ensaios ocorreram em batelada e para simular o processo foram usadas soluções sintéticas do furfural. Os resultados indicaram que a adsorção de furfural pelo carvão ativado é viável proporcionando um percentual de capacidade de adsorção de aproximadamente 87%. Conforme o estudo cinético, um tempo de 20 minutos é suficiente para o processo alcançar o equilíbrio e o modelo cinético que melhor se ajustou foi o de pseudo segunda ordem.

PALAVRAS-CHAVE: bioetanol; fermentação, Inibidor, cinética de adsorção

ABSTRACT: Increasingly, seeks to produce cleaner energy sources in order to reduce pollution of the planet and the level of gases emitted into the atmosphere that are harmful to humanity. In this sence, turns attention to bioethanol production and the adoption of new technologies, using low cost raw materials. This work aimed to evaluate the adsorption of furfural inhibitor through activated carbon, in order to facilitate the production of bioethanol from lignocellulosic biomass. The tests occurred in batch and to simulate the process of furfural were used synthetic solutions. The results indicated that the adsorption of activated carbon by furfural is feasible by providing a percentage adsorption capacity of approximately 87%. As the kinetic study, a time of 20 minutes is sufficient for the process to reach equilibrium and kinetic model that best fit was the pseudo second order.

KEYWORDS: bioethanol; fermentation; inhibitor; adsorption kinetics

1. INTRODUÇÃO

A demanda de energia aumenta cada vez mais, acompanhando o crescimento acelerado de países em desenvolvimento, entrando em contradição com diminuição de reservas petrolíferas e com a crescente preservação do meio ambiente, que sofre graves consequências com o aumento do nível de poluição pela emissão de gases produzidos pelos combustíveis fósseis. Em virtude disso, volta-se o interesse pela produção e uso de biocombustíveis, adotando novas tecnologias para a expansão global de bioetanol.

A instalação de biorrefinarias e o uso de vários tipos de biomassas são fundamentais para o alcance de metas de produção/consumo de bioetanol, levando em consideração as limitações das fontes atualmente empregadas.

A biomassa lignocelulósica, que compreende vários polissacarídeos, é uma das matérias-primas mais promissoras, considerando sua grande disponibilidade e seu baixo custo (LEÃO et al., 2016 ; LIMA et al., 2015a). Resíduos lignocelulósicos, tais como bagaço de cana-de-açúcar, bagaço de frutas (resíduos agroindústrias de produção de sucos), palha de arroz, casca de aveia e resíduos florestais representam fontes abundantes e não dispendiosas de carboidratos (celulose e hemicelulose), com potencial de aplicação em processos de conversão química ou microbiana em produtos de interesse comercial.

No intuito de ampliar a matriz energética do Brasil sem causar maiores danos à natureza, busca-se cada vez mais avançar a produção de bioetanol utilizando matérias-primas de baixo custo e ricas em carboidratos celulósicos. O bioetanol obtido pela fermentação dos carboidratos celulósicos utilizando agentes biológicos (leveduras) é composto por uma estrutura vegetal que possui: 40-50% de celulose, 20-40% de hemicelulose e 10-25% de lignina (LIMA et al., 2014a).

Para que ocorra a fermentação, é necessário tratar previamente as biomassas. Um pré-tratamento é utilizado para alterar a estrutura da biomassa e facilitar o procedimento.

Durante este pré-tratamento, ácidos diluídos, tais como, sulfúrico, nítrico, acético e clorídrico, são empregados como catalisadores, e tem sido citado como o melhor tipo de pré-tratamento para resíduos agroindustriais (LIMA et al., 2014b). Neste processo, são gerados vários subprodutos inibidores da fermentação. Dentre eles, os principais inibidores são: ácido acético, 2-furaldeído (furfural) e 5-hidroximetil-2-furaldeído (hidroximetilfurfural, HMF).

A maioria das leveduras, incluindo linhagens industriais, é suscetível a furfurais derivados do pré-tratamento, e especialmente suscetíveis a combinação destes inibidores. Embora o furfural seja mais tóxico do que o 5-HMF, ambos compostos atuam sinergicamente para suprimir o crescimento da levedura. Neste sentido, para atenuar os efeitos dos inibidores, tratamentos adicionais são requeridos, incluindo destoxificação por adsorção com carvão ativado (LIU *et al*., 2009). Logo, torna-se necessário o estudo desses inibidores com o intuito de otimizar a pré-hidrólise das biomassas e obter licores, que serão fermentados, com baixos índices de inibidores e que tragam maior rendimento para a produção de etanol. Foram observados por Lima et al. (2014a) que a presença de concentrações acima 3 g/L de ácido acético, 1,5 g/L de HMF e 1 g/L de furfural, tem efeito tóxicos, sendo o suficientes para inibir á ação dos microrganismo no processo de fermentação e sendo o furfural o mais significativo na inibição da levedura na fermentação de licores gerados na hidrólise ácida de materiais lignocelulósicos.

Sendo assim, o objetivo deste trabalho foi estudar a adsorção do inibidor furfural, primeiramente, utilizando o adsorvente carvão ativado.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Matéria-prima

Para os estudos dos ensaios de adsorção, a matéria-prima utilizada foi solução sintética de furfural (com 1% de concentração e pH = 4) para simular uma condição do licor pré-hidrolisado do bagaço do pedúnculo de caju (*Anacardium occidentale* L.), para produção de etanol e da produção de xilitol (LIMA et al., 2015a; LIMA et al. 2015b).

No preparo da solução a 1% de concentração, utilizou-se 20 mL do inibidor (furfural- SIGMA-ALDRICH) em 2 L de solução (diluído em água destilada).

2.2 Caracterização do pré-hidrolisado

Para a determinação dos teores de açúcares no licor hidrolisado (xilose, glicose e arabinose) e dos inibidores da fermentação (ácido acético, 5-Hidroximetilfurfural e furfural), foi utilizado Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (VARIAN, Waters, Califórnia USA), equipado com sistema isocrático de solvente, válvula "Rheodyne" com alça de 20 µl; acoplado com uma coluna AgilentHi-Plex H (7,7 x 300 mm, 8 µ), a

uma temperatura de 65 °C, detector de índice de refração (VARIAN), e Software de processamento GALAXIE Chromatography Data System. A fase móvel utilizada foi H_2SO_4 0,009 mol L^{-1}, a um fluxo de 0,6 mL/min. O tempo de duração da corrida foi de 1 h.

2.3 Determinações da concentração de furfural

As concentrações de furfural foram determinadas por análise cromatográfica (HPLC), sob as seguintes condições: coluna Nucleosil C-18 mantida a 25 ºC; detector ultravioleta/visível SPD-M20A a 276 nm, tendo acetonitrila/água (2:8) com 1% de ácido acético como eluente em fluxo de 1,1 mL min^{-1}. O volume de amostra injetada foi de 20 µL. As amostras eram previamente filtradas em membrana de acetato de celulose ME25 com 0,45 µL e D13 mm.

2.4 Ensaios de Adsorção

Nesta etapa iniciou-se os estudos do processo de adsorção do inibidor furfural para facilitar a etapa seguinte de fermentação na produção de etanol. Como adsorvente foi utilizado o carvão ativado comercial (NUCLEAR). Os ensaios foram realizados em batelada em agitador tipo shake a uma velocidade de agitação de 150 rpm com temperatura controlada a 30 °C, conduzidos em frascos Erlenmeyers de 200 mL contendo 100 mL da solução mãe preparada a 1% de concentração e pH 4.

2.4.1. Efeito da Variação da Massa de Adsorvente

Com o objetivo de se analisar a capacidade do adsorvente em função de diferentes massas para uma concentração fixa do inibidor, foram realizados ensaios em que se fez variar a massa inicial de carvão ativado em: 0,25 g, 0,5 g, 1,0 g, 2,0 g, 3,0 g, 4,0 g e 5,0 g. As amostras foram colocadas em erlenmeyers no shaker sob agitação constante de 150 rpm durante 1 hora. Após esse período, foram retiradas alíquotas de 2 mL de cada amostra para frascos eppendorf, que posteriormente foram centrifugados durante 15 minutos à 1000 rpm, para que o sólido adsorvente fosse separado da parte líquida. O sobrenadante obtido da centrifugação era levado para ser analisado no HPLC, a fim de se detectar a concentração final de furfural. Todos os ensaios foram realizados em duplicatas. A quantidade adsorvida de furfural pela massa do carvão ativado foi calculada de acordo com a Equação 1:

$$q = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m} \qquad (1)$$

Onde q corresponde à capacidade de adsorção, ou seja, é a quantidade do inibidor furfural por uma determinada massa de adsorvente (mg. g^{-1}); V é o volume da solução em contato com o adsorvente (carvão) (L) ; C_0 é a concentração inicial do furfural na solução (mg L^{-1}) ; C_e é a concentração final do furfural na solução (mg L^{-1}) e m é a quantidade de adsorvente (carvão) (g).

A percentagem remoção/adsorção de furfural foi calculada de acordo com a Equação 2:

$$\eta = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \qquad (2)$$

onde η corresponde à eficiência de remoção do furfural (%); C_0 e C_e têm o mesmo significado e unidades que foram indicados para a Equação 1.

2.4.2. Efeito da Variação do Tempo de Contato – Estudo cinético

Para o estudo da cinética de adsorção, fez-se variar o tempo de contato entre a solução de furfural e o carvão ativado, mantendo fixa a quantidade de massa do adsorvente (melhor condição obtida na etapa anterior), a concentração inicial da solução do furfural, velocidade de agitação (150 rpm), temperatura (30ºC) e pH (4).

Variou-se o tempo num intervalo de 0 a 20 minutos. Assim, sob as mesmas condições da primeira etapa, as amostras foram agitadas e os ensaios realizados em duplicatas. Alíquotas de 2 mL foram retiradas nos intervalos: 0, 1, 5, 10, 20 minutos e centrifugadas durante 15 minutos à 1000 rpm, e em seguida analisadas no HPLC para determinação final da concentração do furfural. Em seguida calculou-se a quantidade adsorvida pelo carvão ativado através da Equação 1.

2.4.3. Modelos Cinéticos

É de grande importância estudar o equilíbrio de adsorção para determinar a sua eficácia. Porém, tambem se faz necessário o estudo do tipo de

mecanismo para o processo de adsorção que será estudado, para que se investigue o mecanismo e as etapas controladoras do processo, que incluem transferência de massa e possíveis reações químicas.

Os parâmetros cinéticos permitem avaliar a natureza das etapas determinantes da velocidade. Calcular e entender os parâmetros cinéticos são importantes em processos de adsorção, pois permite calcular a velocidade de adsorção, além de descrever o tempo necessário para remover os contaminantes, além da quantidade adsorvida do adsorbato e do tempo de residência do mesmo na superfície do sólido.

A partir dos resultados do tópico anterior (2.4.2), a cinética de adsorção foi avaliada através de modelos cinéticos teóricos, para verificar em qual modelo melhor se aplica o processo de adsorção. Foram testados os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem (Equação 3) e pseudo-segunda ordem (Equação 4).

$$q = Log10\ (Q_e) - (\frac{K_1 \times t}{2{,}303}) \qquad (3)$$

$$q = \frac{t}{Q_e} + (\frac{1}{K \times {Q_e}^2}) \qquad (4)$$

Onde Qe é a capacidade de adsorção no equilíbrio (mg.g-1); q a quantidade de furfural adsorvida no tempo t (min); K_1 (min^{-1})) e K_2 ($g.mg^{-1}.\ min^{-1}$) as constantes de velocidade referentes a primeira e segunda ordem respectivamente. A equação cinética de pseudo-primeira ordem é uma equação de taxa estabelecida para adsorção em superfícies solidas, utilizada em processos de adsorção do soluto de uma solução liquida, baseando-se na capacidade de adsorção do sólido. Em alguns casos, o modelo de pseudo-primeira ordem não se ajusta à toda faixa de tempo de contato (geralmente aplicado em tempos acima de 20 a 30 minutos iniciais do processo de adsorção). Considerando também que, muitas vezes o Qe é desconhecido (processo lento), torna-se necessário obter a real capacidade de adsorção do equilíbrio, Qe. O modelo cinético de pseudo-segunda ordem também é baseado na capacidade de adsorção da fase sólida de uma solução, descrevendo o comportamento do processo em toda a faixa de tempo de contato.

Os valores dos parâmetros Qe, K_1 e K_2 foram ajustados através da modelagem das cinéticas de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem realizada com o auxílio do software Statistic versão 5.0.

3- RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 -Efeito da variação da massa de adsorvente

A Figura 1 apresenta os resultados obtidos da primeira etapa da pesquisa, onde se variou a quantidade de massa do adsorvente (carvão ativado) no processo de adsorção do furfural.

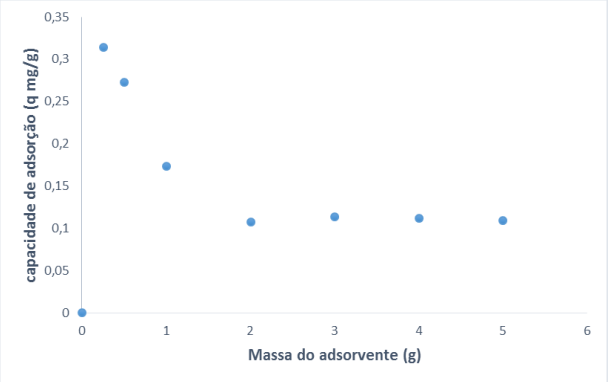


Figura 1 – Variação da capacidade de adsorção do furfural pelo carvão ativado em função de diferentes massas do adsorvente

Observa-se pela Figura 1 que os valores da capacidade de adsorção (q) do furfural pelo carvão ativado variaram, não sendo significativamente mais elevados para maiores massas do adsorvente utilizado acima de 1 g, ou seja, maior capacidade de adsorção de furfural por unidade de massa de carvão ativado foi verificado com a menor massa utilizada. O valor de q pode ter interpretação confusa, ou seja, como o denominador é o valor da massa de adsorvente, pode dar uma falsa discussão de ser o q maior com menor valor de massa de adsorvente. Assim, se calculou o percentual de furfural adsorvido pelo carvão para verificar se a quantidade de adsorvente em estudo era pouca ou demasiada.

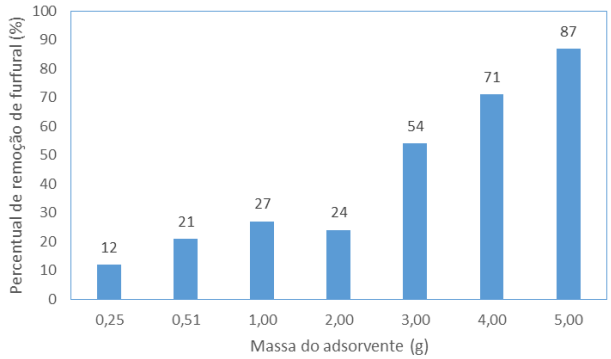


Figura 2- Percentual de remoção de furfural pelo carvão ativado versus variação de massa do adsorvente

O percentual de furfural que foi adsorvido por cada massa de carvão ativado está ilustrado na Figura 2.

Através da Figura 2 verifica-se que de um modo geral, a percentagem de remoção aumentou com o incremento da massa do advorvente obtendo-se a percentagem máxima de remoção 87 % ao utilizar 5 g de carvão ativado.

Verifica-se que mesmo sendo q para massa de 0,25 g o valor maior, provavelmente, todo o sítio ativo do carvão, nesta quantidade, foi utilizado pelo adsorvato. Para a quantidade de massa de adsorvente de 5 g, observa-se que o percentual de adsorção foi de 87%, maior valor.

A partir deste estudo, fez-se a avaliação preliminar para a cinética de adsorção.

O estudo cinético, iniciou-se com a quantidade de massa de adsorvente de 0,25 g e na continuação do referido estudo, serão utilizadas as massas de 2 e 5 g.

3.2 -Estudo Preliminar da cinética de Adsorção

Os dados experimentais da cinética de adsorção do furfural pelo carvão ativado são apresentados na Figura 3, para massa de adsorvente de 0,25 g. De uma forma geral verificou-se que ocorreu um aumento da quantidade de inibidor adsorvido com o aumento do tempo de contato. Os resultados mostraram que o tempo de equilíbrio foi de aproximadamente 10 min.

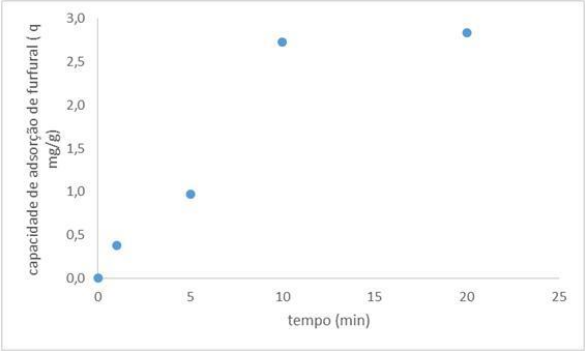


Figura 3 – Cinética de adsorção do furfural pelo carvão ativado para massa de 0,25 g.

Para descrever a cinética de adsorção do inibidor furfural foram utilizados os modelos pseudo-primeira e segunda ordem. Os parâmetros cinéticos do processo de adsorção foram obtidos pelas regressões lineares dos dados experimentais da cinética de adsorção, utilizando-se de cada modelo (Tabela 1).

Tabela 1 – Parâmetros cinéticos obtidos para adsorção do inibidor Furfural pelo Carvão Ativado

Modelos Cinéticos	Parâmetros
Pseudo-primeira ordem	$R^2 = 0,62$ $Q_e = 3,33$ $K = 0,18$
Pseudo-segunda ordem	$R^2 = 0,82$ $Q_e = 2,34$ $K = 0,12$

A avaliação quantitativa dos modelos foi realizada apenas pela comparação dos coeficientes de correlação (R^2), onde observa-se que o processo de adsorção do furfural pelo carvão ativado se ajustou melhor ao mecanismo de pseudo segunda ordem.

4. CONCLUSÃO

Os resultados apresentados neste trabalho permitiram concluir que o uso do carvão ativado é

tecnicamente viável para adsorção do inibidor furfural nas condições investigadas e apresenta potencial para ser aplicado como alternativa para, no processo de destoxificação do licor hidrolisado (hidrólise ácida), na produção de etanol por fermentação de licores a partir de biomassas.

Observou-se que com a variação das quantidades de massa do adsorvente utilizada, conseguiu-se uma taxa de remoção do furfural pelo carvão ativado de aproximadamente 87%.

Os dados cinéticos mostraram que um tempo de 10 minutos é suficiente para o processo de adsorção do furfural pelo carvão ativado, alcançar o equilíbrio.

Os estudos cinéticos revelaram que a equação de pseudo-segunda ordem forneceu os melhores ajustes dos dados experimentais. O mecanismo indicou que a velocidade de adsorção do furfural pelo adsorvente foi dependente da concentração inibidor no adsorvente e a concentração destes adsorvidos no equilíbrio.

5. CITAÇÕES BIBLIOGRÁFICAS

LEÃO, D. A. S.; CONCEIÇÃO, M. M.; CONRADO, L. S.; MORAIS, C. R. S.; SOUZA, A. G.; LIMA, C. S. S.; SILVA NETO, J. M.; SILVA, F. L. H. Production of Energy The Second Generation Ethanol and Prospects. Advanced Structured Materials. 1ed.: Springer International Publishing, 2016, v. 63, p. 165-179.

LIMA, F. C. S.; SILVA, F. L H.; GOMES, J. P.; MUNIZ, M. B . Estudo da remoção de inbidores no licor pré-hidrolisado do bagaço do pedúnculo do caju para produção biotecnológica. In: 10 Encontro Brasileiro sobre Adsorção (EBA 10), 2014, Guarujá. Anais do 10 EBA. Diadema: UNIFESP, 2014a. v. CD. p. 1-6**.**

LIMA, F. C. S.; SILVA, F. L. H.; GOMES, J.P.; MUNIZ, M. B.; SANTIAGO, Â. M. ; SILVA, C. G. . Biotechnological Production of Xylitol: Evaluation of Detoxification Process with Residual Lignin Using Response Surface Methodology. Chemical Engineering Transactions, v. 38, p. 415-420, 2014b.

LIMA, F. C. S. ; SILVA F. L. H.; GOMES, J. P ; SANTOS, S. F. M ; MEDEIROS, L. L . Obtenção biotecnológica de xilitol por *Candida guilliermondii* cct-3544 utilizando hidrolisado do bagaço do pedúnculo de caju. In: SINAFERM e SHEB 2015, 2015, Fortaleza. Anais do XX SINEFERM e XI SHEB. Fortaleza: UFC, 2015a. v. 2. p. 1-6.

LIMA, E. E.; SILVA, F. L. H. ; OLIVEIRA, L. S. C.; SILVA, A. S ; SILVA NETO, J. M. Produção de etanol de segunda geração proveniente do bagaço de pedúnculo do caju. Revista Caatinga (Online), v. 28, p. 26-35, 2015b.

LIU, Z. L.; MA, M.; SONG, M. Evolutionarily engineered ethanologenic yeast detoxifies lignocellulosic biomass conversion inhibitors by reprogrammed pathways. Mol Genet Genomics [S.I.], v. 282, n. 3, p. 233-44, Sep 2009.

ADSORÇÃO E DESSORÇÃO DE MIOGLOBINA EM ESFERAS DE QUITOSANA

A. P. P. Pires[1]; R. F. Rodrigues[1]; K. C. S. Figueiredo[2]

1-Departamento de Química – Universidade Federal de Viçosa
Avenida Peter Henry Rolfs, s/n, – CEP: 36570-900 – Viçosa- MG – Brasil
Telefone: (31) 3899-2370 – Fax: (31) 3899-3065 – Email: deq@ufv.br
2- Departamento de Engenharia Química – Universidade Federal de Minas Gerais
Avenida Presidente Antônio Carlos, 6627, Pampulha – CEP: 31270-901 – Belo Horizonte- MG – Brasil
Telefone: (31) 3409-1781 – Fax: (31) 3409-1789 – Email: katia@deq.ufmg.br

RESUMO: O objetivo deste trabalho foi a investigação do uso de esferas de quitosana como adsorventes para a mioglobina. A estratégia experimental utilizada consistiu no preparo das esferas de quitosana e no estudo da adsorção e dessorção da proteína nos dispositivos. As esferas foram preparadas por meio do gotejamento de uma solução de quitosana em solução de hidróxido de sódio, com o auxílio de uma bomba peristáltica. Para os testes de adsorção, a solução de mioglobina foi alimentada continuamente a um leito contendo esferas de quitosana e, em seguida, a dessorção foi investigada. O teor de mioglobina foi quantificado por espectroscopia no visível. Os resultados indicaram que cerca de 16% de mioglobina foram adsorvidos nos testes contínuos, em 2,5 h, numa média de 2,0 mg de mioglobina adsorvida por grama de adsorvente (base seca). No processo de dessorção, cerca de 76% de mioglobina permaneceram adsorvidos após 3 horas de ensaio.

PALAVRAS-CHAVE: mioglobina; quitosana; adsorção; dessorção; proteína.

ABSTRACT: The goal of this work is to investigate the use of chitosan beads as adsorbents for the myoglobin. The experimental strategy comprised the preparation of chitosan beads and the study of the adsorption/desorption of protein to/from the devices. The beads were prepared by dropping a solution of chitosan in aqueous sodium hydroxide using a peristaltic pump. For adsorption tests, myoglobin solution was continuously fed to a fixed bed containing chitosan beads. Desorption behavior was investigated by using phosphate buffer saline solution, PBS. The results were quantified by spectroscopy at 412 nm. 16% of myoglobin were adsorbed onto the chitosan beads in 2.5 h, which corresponds to 2.0 mg/g of adsorbent (dry basis). At the end of desorption tests, it was shown that around 76% of myoglobin remained adsorbed in chitosan beads after 3 h.

KEYWORDS: myoglobin; chitosan; adsorption; dessorption; protein.

1. INTRODUÇÃO

O conhecimento dos fatores que envolvem a adsorção de proteínas nos biomateriais é de fundamental importância, pois esta é, por exemplo, a primeira etapa que ocorre quando biomateriais são implantados no corpo humano, entrando em contato com o sangue (Nogueira, 1999). Ela também pode ser usada para separar e/ou purificar proteínas (Araújo, 1996), para o desenvolvimento de membranas de transporte facilitado de oxigênio (Figueiredo, 2008) ou para o fornecimento de oxigênio para células transplantadas (Tilakaratne *et al.*, 2002).

Polissacarídeos como celulose, quitina e lignina são polímeros naturais amplamente utilizados na separação de macromoléculas. Entretanto, à exceção da quitina e, consequentemente, seu derivado quitosana, que são básicas, a maior parte dos polissacarídeos disponíveis comercialmente é neutra ou ácida. Esse caráter básico permite que os grupos amino e hidroxila de sua cadeia possibilitem a interação com a espécie de interesse. Esses grupos funcionais permitem a derivação e fixação de espécies biologicamente ativas (Feng *et al*., 2009).

A quitosana é obtida pela desacetilação, em meio básico, da quitina, a qual pode ser extraída de exoesqueleto de crustáceos, insetos e de alguns fungos (Cardoso, 2008) e é composta pelas unidades monoméricas de β-(1→4)- 2-amino-2-desoxi-D-glicose e β-(1→4)-2-acetamida-2-desoxi-D-glicose. A massa molar da quitosana é influenciada por fatores como fontes de matéria-prima e métodos de preparação. Em média, a massa molar da quitosana comercial encontra-se na faixa de 1,0 x 105 a 1,2 x 106 Daltons (Laranjeira e Fávere, 2009).

A solubilidade da quitosana em um determinado meio depende do pH, pois pode ocorrer protonação de seus grupos amino. Uma alternativa para aumentar sua estabilidade química e resistência mecânica é a adição de agentes reticulantes como, por exemplo, o glutaraldeído e o hidróxido de sódio (Laranjeira e Fávere, 2009). Devido ao grande número de grupos hidroxila e amino presentes na cadeia polimérica, a quitosana é muito hidrofílica, podendo ser utilizada como matriz para liberação de substâncias, bandagens, géis injetáveis e membranas periodontais. As aplicações da quitosana tornam-se mais abrangentes, uma vez que ela pode ser moldada em pó, flocos, microesferas, nanopartículas, membranas, esponjas, colmeias, fibras e fibras ocas (Laranjeira e Fávere, 2009).

A quitosana tem sido estudada como veículo para a liberação de substâncias em aplicações como liberação de insulina controladamente em ratos diabéticos do fator básico de crescimento de fibroblastos em coelhos que tiveram enfarte crônico do miocárdio. No primeiro caso, houve redução consistente nos níveis de glicose no sangue e no segundo, houve regeneração do vaso, o que possibilitou a circulação (Lee e Yuk, 2007).

A mioglobina é uma proteína citoplasmática que pode facilitar o transporte do oxigênio por se ligar reversivelmente a essa molécula ou ser uma reserva de oxigênio em condições de anoxia ou hipoxia. Juntamente com a hemoglobina, é o principal transportador de oxigênio na corrente sanguínea dos vertebrados (Figueiredo *et al*., 2005). Ela é considerada uma proteína modelo para estudos de função, estrutura, estabilidade, ligação de heme e enovelamento de proteínas (Ribeiro Júnior, 2004), tendo sido escolhida para a avaliação do comportamento da adsorção em esferas de quitosana.

A maior parte dos estudos publicados recentemente com a mioglobina busca estabelecer os efeitos do meio no comportamento dessa proteína. Por exemplo, a estrutura química da mioglobina e os métodos de avaliação da inativação desta proteína, sua estabilidade mediante alteração do pH e a sua termoestabilidade (Figueiredo *et al*., 2005) foram estudados a fim de torná-la mais estável em relação a autoxidação aumentando sua vida útil e fazendo com que sua utilização como transportador de oxigênio seja promissora.

O mecanismo de adsorção de mioglobina em materiais hidrofílicos e hidrofóbicos não é plenamente esclarecido embora haja muitos estudos sobre esse assunto (Figueiredo *et al*., 2005). Neste sentido, o objetivo desse trabalho é estudar, quantitativa e qualitativamente, a adsorção e a dessorção da mioglobina em esferas de quitosana em sistema contínuo e comparar os resultados com os estudos realizados em sistema em batelada com o mesmo sistema, em um trabalho anterior do grupo de pesquisa (Palmeira e Figueiredo, 2012).

2. MATERIAIS E METODOLOGIA

2.1. Materiais

Foram utilizadas quitosana de massa molar média (10^5 – 10^6 g/mol e grau de desacetilação de 75-85%) e metamioglobina de coração de cavalo (pureza mínima de 90%), ambas da marca Sigma Aldrich.

2.2. Preparo de Soluções

A solução de quitosana foi preparada dissolvendo o polímero em uma solução aquosa de ácido acético 5% m/v, pH 2,4, a fim de obter uma solução 2% em massa.

A solução de mioglobina foi preparada dissolvendo 0,200 g da proteína em 100 mL de solução tampão fosfato salino, PBS, 1 M, pH 7,0.

2.3. Preparo e Caracterização das Esferas de Quitosana

As esferas foram preparadas por meio do gotejamento da solução polimérica de quitosana em solução aquosa de hidróxido de sódio 2% em massa, sob agitação magnética. A transferência da solução de quitosana foi realizada com auxílio de uma bomba peristáltica e um gotejador. A solução polimérica foi alimentada no recipiente contendo solução de NaOH. As esferas foram filtradas e lavadas com água destilada até neutralização do pH da água de lavagem.

As esferas de quitosana foram caracterizadas quanto ao tamanho através de uma análise granulométrica com peneiras da série Tyler, em triplicata, com as seguintes aberturas de malha: 4,00 mm (Tyler 5); 2,83 mm (Tyler 7); 2,00 mm (Tyler 9) e 1,41 mm (Tyler 10).

O potencial zeta das amostras foi determinado preparando-se uma suspensão destas em 3 mL de água deionizada. O teste foi realizado no Malvern Zetasizer Nano ZS (Malvern Instrument, UK), em triplicata.

A determinação do teor de umidade das amostras foi realizada medindo-se a diferença entre as massas das esferas antes e após a secagem em estufa a 60°C, por 24 horas, em triplicata.

2.4. Adsorção e Dessorção de Mioglobina nas Esferas de Quitosana

A adsorção da mioglobina nas esferas de quitosana foi estudada por meio de dois métodos: um contínuo e outro descontínuo.

O método descontínuo (batelada) consistiu no preparo de soluções de mioglobina de diferentes concentrações, que foram transferidas para frascos contendo cerca de 2 g de esferas de quitosana úmidas em repouso por, aproximadamente, 30 dias, a 25°C. As concentrações de mioglobina antes e depois dos testes foram determinadas e os dados foram ajustados aos modelos de Langmuir e Freundlich.

Para o teste contínuo, cerca de 200 mL de solução de mioglobina foram transferidos continuamente para um leito contendo as esferas de quitosana, com auxílio de uma bomba peristáltica, na vazão de 1 mL/min. Esse teste foi realizado em triplicata, a 25°C. A massa média de esferas de quitosana no leito foi de 26 g, em base úmida. Após passagem pelo leito, alíquotas de 2 mL da solução de mioglobina foram retiradas para quantificação do teor de mioglobina, em tempos pré-estabelecidos, em um total de 2,5 h.

O ensaio de dessorção foi realizado em modo contínuo, por meio da transferência de 150 mL de uma solução de PBS 1 M pelo leito de esferas de quitosana contendo mioglobina adsorvida. Os testes foram realizados em triplicata, a 25°C. Foram retiradas alíquotas de 2 mL para determinação da concentração de mioglobina na solução em tempos pré-estabelecidos, durante 3 horas.

A determinação da concentração de mioglobina na solução tampão tanto para os testes de adsorção quanto de dessorção foi feita utilizando espectroscopia no visível, a 412 nm. Os resultados de absorção foram convertidos em concentração por meio do coeficiente de extinção da proteína, igual a 160 mM^{-1}.

Os teores de mioglobina adsorvida e dessorvida foram quantificados por meio dos balanços de massa expressos pelas Equações 1 e 2, respectivamente.

$$q_e = \frac{V_{mio} \times (C_0 - C_P)}{m_{ads}} \quad (1)$$

$$q = \frac{V_{PBS} \times C_P}{m_{ads}} \quad (2)$$

Onde q_e representa a quantidade adsorvida, em gramas de adsorvato por grama de adsorvente, q refere-se à quantidade dessorvida, em gramas de adsorvato por grama de adsorvente, C_0 é a concentração inicial da solução de mioglobina, em gramas por litro, V_{mio} e V_{PBS} são os volumes de solução de mioglobina e de solução tampão, respectivamente, em litros, C_P é a concentração de mioglobina em equilíbrio (g/L) e m_{ads} é a massa de adsorvente utilizada, em gramas.

Os resultados obtidos para o teste descontínuo de adsorção foram ajustados aos modelos de Langmuir e Freundlich, apresentados nas Equações 3 e 4, respectivamente. O ajuste dos dados foi realizado pelo *software* Excel, a fim de determinar o mecanismo envolvido na adsorção.

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_s \times K} \times \frac{1}{C_P} + \frac{1}{q_s} \qquad (3)$$

$$\log(q_e) = \log(K') + \frac{1}{N'}\log(C_P) \qquad (4)$$

Na Equação 3, K representa a constante de equilíbrio relacionada à energia livre de adsorção e q_S é a constante que representa a distribuição do adsorvato em uma monocamada quando a adsorção é máxima. Na Equação 4, K' e N' são constantes do modelo de Freundlich, sendo que o primeiro está relacionado à capacidade adsorptiva e o segundo, à intensidade das forças de adsorção.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

As esferas de quitosana apresentaram tamanho médio de 2,42 mm. Apresenta-se, na Figura 1, uma imagem das esferas obtidas, em que é possível verificar a homogeneidade da amostra.

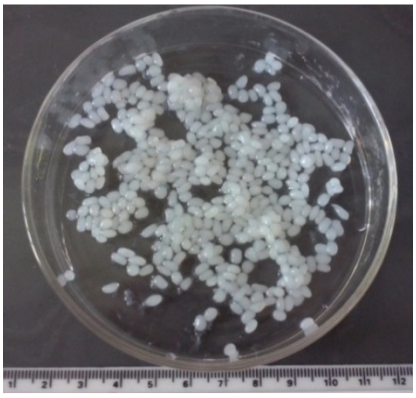


Figura 1. Esferas de quitosana.

O teor de umidade das esferas foi alto, igual a 98±1 % em massa. Vale destacar que a reticulação da quitosana foi investigada também por meio da reação com glutaraldeído, solução 2,5% m/v. Entretanto, as esferas obtidas não apresentaram aspecto adequado para utilização em leito, já que a densidade de reticulação foi baixa.

O potencial zeta medido foi próximo da neutralidade (-5±3) mV. Esse resultado foi bem próximo à zero, o que indica que o somatório de cargas negativas é ligeiramente superior ao de cargas positivas na superfície das esferas. Desta forma, possivelmente, a interação adsorvente/adsorvato não deve ser do tipo eletrostática. Como os testes de adsorção foram realizados em tampão pH 7 e, considerando que o ponto isoelétrico da mioglobina varia de 7 a 7,4, o potencial de superfície da proteína também está próximo de zero, reforçando a hipótese de que o principal tipo de interação não é eletrostática.

Testes de adsorção em batelada foram realizados com o objetivo de avaliar o tipo de adsorção presente entre o par quitosana/mioglobina. O ajuste dos dados experimentais indicou que o mecanismo de adsorção que melhor representa o ensaio é o de Freundlich, indicado na Equação 4. Este resultado confirmou os dados obtidos em um trabalho anterior do grupo (Palmeira e Figueiredo, 2012), muito embora os coeficientes de correlação linear tenham sido maiores para aquele trabalho. Desta forma, observa-se que o processo de adsorção ocorreu em multicamadas, provavelmente com mecanismo típico de fisissorção, confirmando a previsão realizada pela análise das cargas de superfície da quitosana e da mioglobina.

Os testes de adsorção em modo contínuo foram realizados em triplicata devido à elevada flutuação experimental observada neste tipo de operação. O valor máximo de q_e obtido foi de 11 mg/g, mas este valor decresceu em seguida, indicando alguma heterogeneidade do leito de partículas.

Era esperado que o teste em batelada apresentasse uma maior quantidade adsorvida para a mesma concentração de equilíbrio, uma vez que o fluxo contínuo interfere na adsorção diminuindo a massa adsorvida. Esta expectativa se confirmou, já que para uma concentração de equilíbrio de 81 mg/L, o valor de q_e foi de 13 mg/g.

Fixando o tempo de 150 minutos, a massa total média de mioglobina adsorvida no leito foi de (2,0 ± 0,4) mg, que corresponde a um q_e médio de (3,9 ± 0,6) mg/g (base seca) e a um percentual igual a (16 ± 5)% da massa de mioglobina na solução de alimentação.

Os perfis de concentração de mioglobina em solução são apresentados na Figura 2. Observou-se que as concentrações iniciais de proteína na solução foram variáveis.

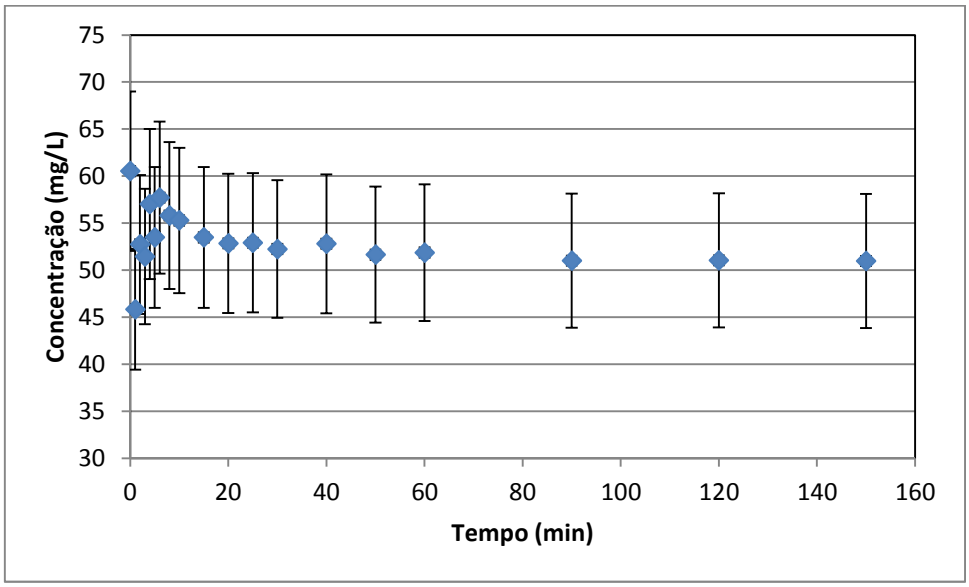


Figura 2. Concentração mioglobina na solução em função do tempo nos testes de adsorção contínua.

De um modo geral, foi possível observar que, no primeiro minuto, a concentração decresceu bruscamente aumentando em seguida, o que não era esperado para uma curva de adsorção. Uma possível explicação é o fato de o regime ser transiente até 8 minutos, de modo que a concentração medida não representa a concentração média total do sistema devido às flutuações do sistema A partir de 8 min., torna-se possível verificar o fenômeno de adsorção, que ocorreu quando a concentração diminuiu com o tempo até ficar aproximadamente estável. Essa estabilização começou a ocorrer a partir de 50 minutos de teste, para os três testes.

A dessorção contínua foi realizada e os resultados são apresentados na Figura 3. Observou-se uma flutuação maior dos dados comparados aos testes de adsorção, provavelmente devido à aglutinação das esferas no leito com o passar do tempo. Isso dificultou a passagem da solução tampão entre as esferas e até mesmo o recolhimento das amostras, o que pode ter interferido nos resultados.

Apesar dessa diferença entre os testes, os três apresentaram comportamento semelhante que condiz com o modelo de Freundlich de multicamadas. Antes dos cinco primeiros minutos, ocorreu dessorção de uma massa grande de mioglobina, provavelmente indício de saída de adsorvato fisissorvido nas camadas mais externas. Em seguida, de 5 até 15 minutos, essa liberação foi diminuindo até haver um novo aumento de liberação, a partir de 15 minutos, porém menor que o primeiro, até um valor, aproximadamente constante que provavelmente se deve à liberação das moléculas mais próximas da superfície do adsorvente que estavam fisissorvidas mais fortemente e, por isso, foram mais difíceis de serem retiradas.

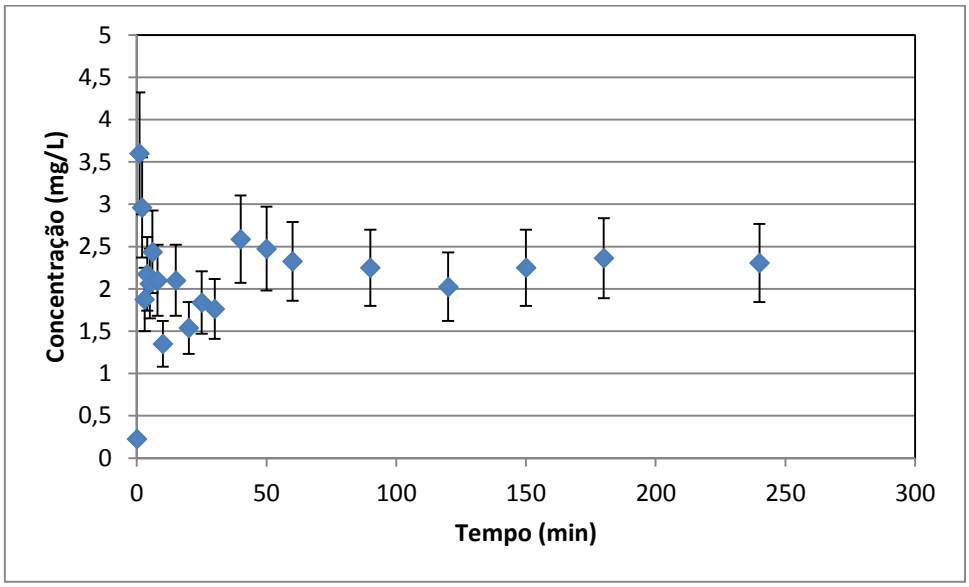


Figura 3. Concentração de mioglobina na solução em função do tempo nos testes de dessorção contínua.

A partir dos ensaios de adsorção e de dessorção, foram calculados a média e o desvio padrão da quantidade de mioglobina remanescente nas esferas, ou seja, o teor de mioglobina não dessorvido no final das 3 horas de teste. Essa porcentagem foi igual a (76 ± 8)%, ou seja, cerca de 76% da mioglobina manteve-se adsorvida nas esferas de quitosana ao final dos 180 minutos de dessorção.

A quantidade de mioglobina que se manteve adsorvida nos testes contínuos foi significativamente elevada, mas menor do que os 97% obtidos para os testes em batelada obtidos em trabalho anterior (Palmeira e Figueiredo, 2012).

4. CONCLUSÃO

Os resultados obtidos neste trabalho indicaram a viabilidade de utilização de quitosana como adsorvente para a imobilização de mioglobina. O mecanismo de adsorção indicou a presença de multicamadas adsorvidas, o que aumenta a capacidade adsorptiva das esferas. Isso tende a contribuir para a manutenção da estrutura das biomoléculas e indica que o sistema é promissor para a utilização em membranas de transporte facilitado de oxigênio ou para o fornecimento de O_2 em tecidos transplantados.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ARAÚJO, M. O. D. *Adsorção de albumina de soro bovino em resinas trocadoras de íons*. Campinas: Universidade Estadual de Campinas, 1996.

CARDOSO, M. B. *Contribuição ao estudo da reação de desacetilação de quitina: Estudos da desacetilação assistida por ultra-som de alta potência.* São Carlos: Universidade de São Paulo, 2008.

FENG, Z., SHAO, Z., YAO, J., HUANG, Y., CHEN, X. *Polymer,* v. 10, p. 1257-1263, 2009.

FIGUEIREDO, K. C. S. SALIM, V. M. M., ALVES, T. L. M., PINTO, J. C. *Adsorption,* v. 11, p. 131-138, 2005.

FIGUEIREDO, K. C. S. *Desenvolvimento de membrana de mioglobina para a permeação seletiva de oxigênio*. Rio de Janeiro: Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2008.

LARANJEIRA, M. C. M.; FÁVERE, V. T. *Química Nova,* v. 32, p. 672-678, 2009.

LEE, K. Y.; YUK, S. H. *Progress in Polymer Science,* v. 32, p. 669-697, 2007.

NOGUEIRA, D. A. R. *Adsorção de proteínas na superfície de biomateriais poliméricos.* Campinas: Universidade Estadual de Campinas, 1999.

PALMEIRA, A. R.; FIGUEIREDO, K. C. S. Síntese de esferas de quitosana para utilização como adsorventes em sistemas de liberação de proteínas. In: *CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA*, 12., 2012, Búzios. *Anais do Congresso Brasileiro de Engenharia Química,* Búzios: Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2012, p.1-10.

RIBEIRO JÚNIOR, E. A. *Estudo do envolvimento das helices N- e C-terminais na estabilidade e na via de enovelamento de mioglobina* Campinas: Universidade Estadual de Campinas, 2004.

TILAKARATNE, H. K., HUNTER, S. K., RODGERS, V. G. J. *Mathematical Biosciences,* v. 176, p. 253-267, 2002.

6. AGRADECIMENTOS

As autoras agradecem à Fapemig, Capes e CNPq pelo suporte financeiro. Também agradecem à UFMG e à UFV pela infraestrutura fornecida para o desenvolvimento deste trabalho.

AVALIAÇÃO DO pH NA REMOÇÃO DO CORANTE AZUL 5G UTILIZANDO A ARGILA CHOCOBOFE ATIVADA ACIDAMENTE

A. K. F. Sousa[1]; G. E. L. Junior[1]; W. K. G. Severo[1]; J.V.N. Silva[1]; A. S. Barbosa[1]; M. G. F. Rodrigues[1]

1-Unidade Acadêmica de Engenharia Química – Universidade Federal de Campina Grande – UFCG, Rua Aprigio Veloso, 882 – CEP: 58.429-000 – Campina Grande - PB – Brasil
Telefone: (83) 2101-1488 – Email: kah_freire@hotmail.com

RESUMO: A poluição da água causada pelas descargas de efluentes industriais tornou-se um fenômeno preocupante devido ao seu impacto na saúde e segurança ambiental. As indústrias têxteis contribuem imensamente para a deterioração das águas de superfície, e são um dos setores industriais mais poluentes. Dessa forma, esse trabalho tem como principal objetivo avaliar o pH na remoção do corante Azul 5G, utilizando a argila Chocobofe tratada acidamente como adsorvente. Através da analise dos dados foi constatado uma forte influencia do pH na remoção dos corantes, evidenciando principalmente que quanto menor o pH maior a remoção de corantes.

PALAVRAS-CHAVE: argila, corante, pH, adsorvente

ABSTRACT:
Water pollution caused by industrial waste discharges has became a worrying phenomenon due its negative health impact and environmental safety. Textile industries contribute immensely to surface water quality deterioration, and are one of the most polluting industrial sectors. Thus, this work aims to evaluate the removal of blue 5G dye using Chocobofe clay treated acidly as adsorbent with different pH values. According data's analyses was observed a strong influence of pH in the removal of dyes, mainly showing that lower pH values imply in bigger dye removal.

KEYWORDS: clay, dye, pH, adsorbent

1. INTRODUÇÃO

O impacto ambiental causado devido a quantidade de efluentes lançados no ambiente sem tratamento prévio é cada vez maior.

Houve nas últimas décadas um aumento na conscientização da sociedade quanto a aspectos ambientais no que se refere à poluição do meio ambiente. Verifica-se uma preocupação também por parte das indústrias em se adequar a processos mais limpos e que gerem resíduos que agridam menos a natureza (OLIVEIRA, 2014).

Anualmente, um milhão de toneladas de corantes é produzidos em todo o mundo (HARRELKAS et al., 2009), e 10-15% deles são descarregados pela indústria têxtil (NCIBI et al., 2007).

Desta forma, as indústrias de tingimento destacam-se dentre os vários segmentos produtivos que podem comprometer a qualidade ambiental, pois é geradora de grandes volumes de efluentes com alta carga iônica, forte coloração advinda da presença de corantes provenientes dos processos de tingimento e que são tratamento biológico. Essa coloração pode ser altamente interferente nos processos fotossintéticos naturais podendo ocasionar alterações na biota aquática com potencial acumulação e/ou ainda transportados

para as estações de tratamento de águas municipais (principalmente os corantes com alta solubilidade em água), contribuindo para a contaminação dos mananciais e da água distribuída à população (VERMA et al., 2012).

Corantes são compostos químicos, total ou parcialmente solúveis, que em contato com um material lhe conferem cor.

Os corantes reativos são corantes que contêm um grupo reativo, que apresentam elevada solubilidade em água e quando ligado a fibra, por ligação covalente, a cor do tecido apresenta maior estabilidade (CARVALHO, 2010).

Existem corantes reativos que contém um grupo hidrofílico (reativo) capazes de formar ligação covalente com grupos hidroxila das fibras celulósicas, com grupos amino, hidroxila e tióis das fibras proteicas e também com grupo amino das poliamidas. Existem numerosos tipos de corantes reativos, porém os principais contêm a função azo e antraquinona como grupos cromóforos e os grupos clorotriazinila e sulfatoetilsulfona como grupos reativos. Neste tipo de corante a reação química se processa diretamente através da substituição do grupo hidroxila da celulose (GUARATINI E ZANONI, 2000).

A resistência de corantes para degradação torna a sua remoção dos efluentes têxteis complicada, porque é difícil de degradar as misturas (corantes e químicos adicionais) por processos convencionais de tratamento biológico (CHEN et al, 2003; RAJAMOHAN E RAJASIMMAN, 2013). Além disso, preocupa o fato de corantes reativos apresentarem alta toxicidade e serem bastante alérgicos (MOREAU E GOSSENS, 2005) carcinógenos e mutagênicos (TOOR et al., 2006).

As tecnologias tradicionais para o tratamento de águas residuais têxteis incluem várias combinações de métodos biológicos, físicos e químicos, porém estes métodos requerem elevado capital e custos operacionais (RAMESH BABU et al., 2007). Os métodos mais eficientes são tecnologias baseadas na adsorção de água em carvão ativado, que parecem ser o melhor método de eliminação de corante. No entanto, este processo é caro e difícil de regenerar após o uso. Portanto, adsorventes alternativos de baixo custo e eficazes são necessários, e muitos estudos têm se dedicado a esta pesquisa (NOROOZI E SORIAL, 2013).

As argilas, por ser um material natural e considerado barato, estão sendo muito estudadas nos últimos anos como adsorventes alternativos ao carvão ativado na remoção de corantes em efluentes. Estes minerais são filossilicatos hidratados que, devido ao fenômeno de substituição isomórfica na sua estrutura cristalina lamelar, por exemplo, de Si+4 por Al+3, apresentam cátions trocáveis entre as lâminas e por isto possuem alta capacidade de troca catiônica (CTC) (NEUMANN et al., 2000).

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Os experimentos foram desenvolvidos no Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais (LABNOV), localizado na Unidade Acadêmica de Engenharia Química, no Centro de Ciências e Tecnologia da Universidade Federal de Campina Grande (UAEQ/CCT/UFCG).

Para a realização dos experimentos foi utilizado como adsorvente a argila Chocobofe oriunda de Boa Vista – PB fornecida pela mineradora Bentonisa, o corante azul reativo bifuncional 5G fornecido pela Texpal e ainda uma solução 3M de ácido clorídrico que foi utilizada no tratamento ácido da argila Chocobofe.

Inicialmente foi feito o tratamento ácido da argila Chocobofe, para isso preparou-se uma solução aquosa 3M com o ácido clorídrico, no qual foi adicionada a argila chocobofe seca e moída numa razão de 10 pra 1, em um bécker. Em seguida, a mistura foi agitada por 5 minutos utilizando um agitador magnético, tampou-se o recipiente com tampa de vidro e o mesmo foi levado a estufa durante 3 horas a uma temperatura de 80ºC ± 5 ºC. Após o tempo de reação, a mistura obtida foi filtrada e lavada com água destilada até que o pH do filtrado ficasse em torno de 7. O material obtido (argila chocobofe ácida) foi seco em estufa a 60 ºC por 24 horas, posteriormente efetuou-se a desagregação e o peneiramento do mesmo.

Posteriormente para a análise do pH na remoção, foi preparada uma solução a 1000mg/L^{-1} do corante azul 5G, em seguida, diluiu-se a solução-mãe para uma concentração de 50 mgL^{-1} e realizou-se ensaios em banho finito.

Nos ensaios foram utilizados frascos de erlenmeyers, previamente identificados com pH variando de 1 a 7, contendo 0,5 g de argila Chocobofe ativada acidamente e 50 ml da solução de corante com concentração de 50 mgL^{-1}. Para cada frasco de erlenmeyer corrigiu-se o pH de 1 a 7, em concordância com sua identificação. As amostras foram mantidas sob agitação, à temperatura de 25 °C, em um shaker TE-420 da tecnal, a 200 rpm durante 3 horas.

Após isso as amostras foram filtradas objetivando a retirada da matéria sólida e o filtrado levado à análise espectrofotométrica visível para avaliar a quantidade de corante removido por grama de argila.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Figura 1, é possível observar o difratograma de raio x da argila Chocobofe natural.

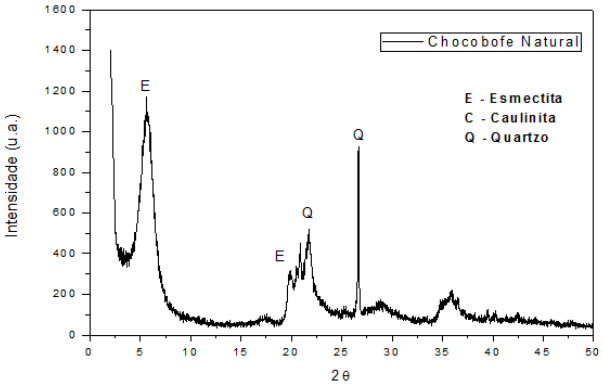


Figura 1: Difratograma de raios X da Argila Chocobofe natural.

Analisando o difratograma apresentado na Figura 9a, observa-se a presença de picos característicos da esmectita (E) e do quartzo (Q), principais componentes do argilomineral esmectítico, caracterizado pela distância interplanar d_{001} = 15,61Å e 3,35Å, característicos das argilas esmectitas (SOUZA SANTOS, 1992).

Por meio do difratograma é possível verificar que a argila apresenta reflexão do grupo da esmectita (E) com espaçamento basal (d_{001}) de 15,61 Å equivalente a 0,1561 nm, característica de uma montmorilonita. Observam-se também outros picos que são referentes ao mineral não esmectítico como o quartzo e caulinita que se apresentam como componentes de algumas substâncias presentes na argila (SOUZA SANTOS, 1992).

Na Figura 2, é possível observar o difratograma de raio x da argila Chocobofe ativada acidamente.

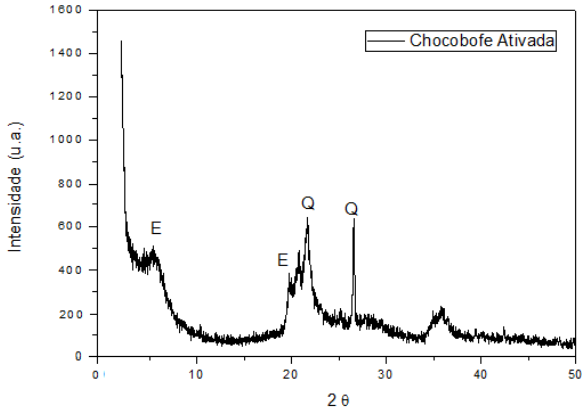


Figura 2: Difratograma de raios X da Argila Chocobofe ativada.

A partir do difratograma de raio x é possível verificar que a argila apresenta reflexão do grupo da esmectita (E) com espaçamento basal (d_{001}) de 8,19 Å equivalente a 0,819 nm, característica de uma montmorilonita.

Deve modo foi evidenciado que a argila ativada acidamente preservou a estrutura cristalina, não se tornando um material amorfo após a ativação.

Na tabela 1, estão representados os resultados da composição química da argila Chocobofe.

Tabela 1: Composição química da argila Chocobofe.

ARGILA	COMPONENTES (%)				
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO
Chocobofe	71,79	14,25	8,23	1,05	2,18

A análise de composição química da argila Chocobofe indica a presença de óxidos de silício (SiO_2) e alumínio (Al_2O_3) como principais constituintes dos minerais das argilas, totalizando percentagem acima de 84%, além da presença dos óxidos de ferro (Fe_2O_3), potássio (K_2O), cálcio (CaO) e magnésio (MgO), característicos dos argilominerais nas suas formas naturais. A presença do Al_2O_3 em quantidade significativa na amostra (14,25%) resulta, na sua maior parte, do Al que está combinado na estrutura como cátion trocável, derivado dos minerais argilosos presentes nas amostras (SOUZA SANTOS, 1992). O teor de Fe_2O_3 também se encontra em quantidade significativa na argila Chocobofe, provando que é rica em ferro. De acordo com a análise da composição química a argila pode ser classificada como uma bentonita policatiônica, devido à presença dos cátions Ca^{2+} e Mg^{2+} que são relevantes para o processo de adsorção. Esse tipo de argila é frequentemente a mais encontrada no Brasil (VIEIRA *et al.*, 2010).

Na Figura 3, estão presentes os resultados do teste de remoção do corante Azul 5G utilizando a argila Chocobofe ativada acidamente.

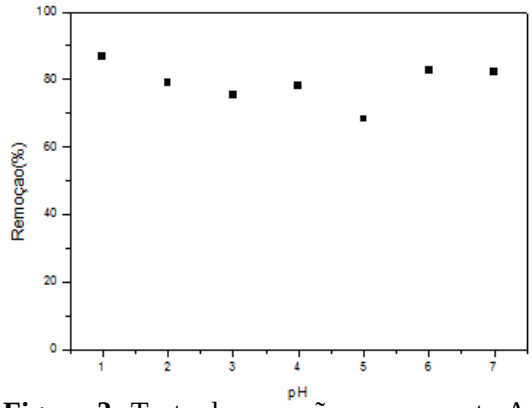


Figura 3: Teste de remoção com corante Azul 5G utilizando a argila Chocobofe ativada acidamente.

A partir da analise dos dados referentes aos testes de remoção constata-se a forte influência do parâmetro pH no processo de remoção do corante Azul, evidenciando que no menor valor de pH é encontrado o melhor resultado de remoção para o corante (Barbosa, 2015). A condição de pH no processo de remoção de corantes (adsorção) evidencia ser a mais adequada, por necessitar menores quantidades de ácido para correção do pH. Segundo Lima et al. (2014) isto pode ser correlacionado a propriedade do ácido de protonar alguns grupos funcionais do adsorvente (corantes) propiciando interação entre eles, ocasionando assim uma maior adsorção em pH ácido.

4.CONCLUSÕES

Após os estudos realizados foi possível concluir com relação a argila estudada, que a mesma pertence ao grupo das esmectitas com fases características do grupo, mesmo após a modificação química, evidenciando que sua estrutura não foi alterada. No estudo da remoção com o corante Azul 5G, dentro da escala de pH de 1 a 7, observou-se que a argila possui a capacidade de remover corantes em efluentes e essa remoção ocorre com maior eficiência em pH igual a 1.

5. REFERÊNCIAS

BARBOSA, A. S.; ROCHA, L. N.; BARBOSA, A.; RODRIGUES, M. *Argila vermelha utilizada como adsorvente na remoção de corantes reativos*. 59° Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2015.

CARVALHO, T. E. M.. *Adsorção de corantes aniônicos de solução aquosa em cinza leve de carvão e zeólita de cinza leve de carvão*. 119f. Tese – Instituto de pesquisas energéticas e nucleares- Autarquia associada à Universidade de São Paulo, 2010.

CHEN, K., WU, J., LIU, D., HWANG, S.J. *Decolorization of the textile dyes by newly isolated bacterial strains. J. Biotechnol*. 101, 57 e 68, 2003.

GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. B. *Corantes têxteis*. Química Nova, São Paulo, v. 23, p. 71-78, 2000.

HARRELKAS, F.; AZIZI, A.; YAACOUBI, A.; BENHAMMOU, A.; PONS, M. N. *Treatment of textile dye effluents using coagulation-flocculation coupled with membrane processes or adsorption on powdered activated carbon*. Desalination v.235, p. 330-339, 2009.

MOREAU, L.; GOSSENS, A.; *Contact Dermatitis*.pp. 53-150, 2005.

NCIBI, M. C.; MAHJOUB, B.; SEIFEN, M. *Kinetic and equilibrium studies of methylene blue biosorption by Posidonia oceanica (L) fibres*, J. Hazard. Mater. 280 – 285, 2007.

NEUMANN, M.G., GESSNER, F.; CIONE, A.P.P.; SARTORI, R.A.; SCHMITT C.C. *Interações entre corantes e argilas em suspensão aquosa*. Instituto de Química de São Carlos - Universidade de São Paulo - 13560-970 - São Carlos - SP, 2000.

NOROOZI, B., SORIAL, G.A. *Applicable models for multi-component adsorption of dyes: a review*. J. Environ. Sci. 25, 419 e 429, 2013.

OLIVEIRA T. F.; BEZERRA N. S. S.; LEITÃO N. M. C. S.; SILVA M. L. P.; GOMES K. K. P. *Remoção do corante vermelho reativo por argila esmectita em sistema de banho finito: influência do pH e da quantidade de adsorvente.* Eba 9, 2014.

RAJAMOHAN, N., RAJASIMMAN, M., 2013. *Kinetic modeling of dye effluent biodegradation by Pseudomonas stutzeri*. Eng. Technol. Appl. Sci. Res. 3, 387e390.

RAMESH BABU, B., PARANDE, A.K., RAGHU, S., PREM KUMAR, T. *Textile technology. Cotton textile processing: waste generation and effluent treatment.* J. Cotton Sci. 11, 141e153, 2007.

SOUZA SANTOS, P. *Ciência e Tecnologia de Argilas*. 2a Ed; São Paulo: Edgard Blücher. v. 2, 1992.

TOOR, A. P.; VERMA, A.; JOTSHI, C. K.; BAJPAI, P. K.; SINGH, V. *Dyes Pigments*. 53-68, 2006.

VIEIRA, M. G. A.; ALMEIDA NETO, A. F.; GIMENES, M. L.; DA SILVA, M. G. C. *Removal of Nickel on Bofe Bentonite Calcined Clay in Porous Bed.* Journal of Hazardous Materials, v.176, p.109 – 118, 2010.

ESTUDO CINÉTICO DA BIOADSORÇÃO DE NÍQUEL EM RESÍDUO DA EXTRAÇÃO DE ALGINATO DE ALGA MARINHA

B. P. Moino[1], E. Thesolim[1], M. G. C. Da Silva[1], M. G. A. Vieira[1*]

1- Departamento de Desenvolvimento de Processos e Produtos – Universidade Estadual de Campinas
Avenida Albert Einstein, 500 – CEP: 13083-852 – Campinas - SP – Brasil
Telefone: (19) 3521-3900 – Fax: (19) 3521-3910 – *Email: melissagav@feq.unicamp.br

RESUMO: Processos de tratamento têm sido empregados para a remoção de metais tóxicos de efluentes industriais, dentre os quais se destaca o processo de bioadsorção. Neste trabalho foi realizado o estudo cinético para a remoção de níquel utilizando como bioadsorvente o resíduo da extração do alginato da alga marinha *Sargassum filipendula*. Este resíduo tem sido até o momento muito pouco explorado e possui um grande potencial na remoção de íons metálicos tóxicos constituintes de efluentes industriais. Os experimentos envolveram a cinética de adsorção de Ni(II) nesta biomassa, presente em solução metálica sob agitação, nas concentrações de 1, 1,5 e 2 mmol.L^{-1} e pH 3,5, definido a partir da especiação metálica. Para descrever a cinética de bioadsorção foram aplicados os modelos de pseudoprimeira ordem, pseudossegunda ordem, difusão intrapartícula e Boyd.

PALAVRAS-CHAVE: Bioadsorção, Metais Tóxicos, *Sargassum filipendula*, Alginato, Resíduo, Estudo cinético.

ABSTRACT: Treatment processes have been used to remove toxic metals from industrial effluents, among which stands out the biosorption process. In this work, the kinetic study of nickel removal was carried out. The waste from the extraction of alginate from seaweed *Sargassum filipendula* was used as bioadsorbent. This residue has been minimally explored so far and has a great potential in the removal of toxic metal ions from industrial wastewater constituents. The experiments involved the adsorption kinetics of Ni (II) on this biomass present in metallic stirred solution at concentrations of 1, 1.5 and 2 mmol.L^{-1} and pH 3.5, as defined in the metal speciation. In order to describe the biosorption, the pseudo first order, pseudo second order, intraparticle diffusion and Boyd kinetic models were applied to the data.

KEYWORDS: Bioadsorption, Toxic Metals, *Sargassum filipendula*, Alginate, Waste, Kinetic study.

1. INTRODUÇÃO

A presença de metais tóxicos em recursos hídricos se tornou uma preocupação mundial, pois apresentam alta toxicidade, não são biodegradáveis, se acumulam na cadeia alimentar e são perigosos mesmo em baixas concentrações.

Dentre as principais fontes de efluentes industriais contendo níquel encontram-se as indústrias de galvanoplastia, baterias, produtos de petróleo e pigmentos. O níquel pode causar dermatites, asma, náuseas e câncer (Garlipp, 2006).

Existem diversas técnicas de remoção de íons metálicos em efluentes industriais, dos quais se destacam a precipitação química, a

troca iônica, a osmose reversa e a ultrafiltração (Davis *et al*., 2003; Volesky e Holan, 1995; Guibal *et al*., 1992). No entanto, tais métodos se mostram pouco eficientes e de alto custo, quando o efluente a ser tratado apresenta poluentes em concentrações muito baixas.

Assim, a bioadsorção tem se apresentado como alternativa viável a essa condição, destacando-se pelo baixo custo, eficiência e minimização de resíduos gerados no tratamento (Kleinubing, 2009; Volesky e Holan, 1995; Guibal *et al*., 1992). Um desafio no processo de bioadsorção é a escolha adequada do tipo de biomassa, que deve ser prontamente disponível e de baixo custo, apresentar elevada capacidade de ligação e seletividade com os metais tóxicos.

Dentre os diversos bioadsorventes, o que têm sido mais estudado são as algas marinhas, principalmente as marrons (Kleinubing *et al*., 2010; Bertagnolli *et al*., 2014c), pois estas apresentam em sua parede celular o biopolímero alginato que é responsável pela resistência mecânica e pela elevada capacidade de adsorção da alga marrom se comparado a outras algas (Davis *et al*., 2003). Esse biopolímero apresenta uma grande aplicação industrial, sendo utilizado na indústria de cosméticos, têxtil e farmacêutica devido a suas propriedades geleificantes, de estabilização e viscosidade.

O resíduo proveniente da extração do alginato é descartado ou utilizado como ração animal, porém, apresenta muitos componentes da alga que ficam presentes mesmo após a extração, o que lhe garante potencial de adsorção (Bertagnolli *et al*., 2014b).

Assim, o uso deste resíduo como bioadsorvente é interessante economicamente, por agregar valor ao rejeito do processo dessa extração. Assim, este trabalho tem como objetivo avaliar a cinética de remoção de níquel em resíduo da extração de alginato de alga marinha.

1.1. Modelos Cinéticos de Bioadsorção

Num processo de adsorção é importante ter o conhecimento de suas propriedades de equilíbrio e de sua cinética, para isto se faz necessário o estudo da cinética para melhor entendimento das características do processo, analisando deste modo à velocidade em que o soluto é adsorvido pelo adsorvente. O sentido próprio da palavra cinética compreende mudanças nas propriedades químicas ou físicas do processo de acordo com o tempo.

A cinética de bioadsorção pode ser controlada por várias etapas, incluindo processos de difusão e interação. Estas etapas podem ser enumeradas e aplicadas para a remoção de íons metálicos (Lee *et al.*, 2001). Para a maioria dos sistemas adsorvente-adsorvato as cinéticas de adsorção são usualmente descritas pelos modelos seguintes.

1.1.1. Modelo de pseudoprimeira ordem: Este modelo, proposto por Lagergren (1898), avalia se a cinética de adsorção dos íons metálicos é prioritariamente controlada por difusão externa e é dado devidamente resolvido na condição inicial (t = 0, qt = 0) pela Equação 1:

$$q(t) = q_e\left(1 - e^{k_1 . t}\right) \qquad (01)$$

Sendo:
q_e: quantidade adsorvida na fase sólida em equilíbrio ($mmol.g^{-1}$);
q(t): quantidade de metal adsorvido no tempo t ($mmol.g^{-1}$);
t: tempo (min);
k_1: constante da taxa de adsorção de pseudoprimeira ordem (min^{-1}).

***1.1.2. Modelo de pseudossegunda ordem*:** O modelo linear de Ho e Mckay (1999) avalia se a cinética de adsorção dos íons metálicos é prioritariamente controlada por difusão externa, baseado na capacidade de adsorção no equilíbrio e pode ser representado pela Equação 2 adequadamente integrada e aplicada a condição inicial (t = 0, qt = 0):

$$q(t) = q_e \frac{q_e.k_2.t}{(q_e.k_2.t)+1} \quad (02)$$

Sendo:
k_2: constante da taxa de adsorção de pseudossegunda ordem (g/mmol.min).

***1.1.3. Modelo de difusão intrapartícula*:** Este modelo considera que a agitação é suficientemente alta de modo que a difusão é controlada apenas pela transferência de massa intrapartícula. De acordo com Weber e Morris (1962), se a difusão intrapartícula é o fator determinante da velocidade, a remoção do adsorvato varia com a raiz quadrada do tempo. Assim, a concentração do íon pode ser dada pela Equação 3:

$$q = k_i.t^{0,5} + C \quad (03)$$

Onde:
k_i: parâmetro característico da taxa do processo (mmol/(g.min$^{1/2}$)).
t: tempo (min)
C: uma aproximação da camada limite em mmol.g^{-1} e deste modo, quanto maior este valor, maior sua importância no processo.

***1.1.4. Modelo de Boyd*:** A expressão cinética dada por Boyd *et al*. (1947) prediz a atual etapa limitante envolvida no processo de adsorção para diferentes sistemas adsorvato/adsorvente, dada pela Equação 4, e a fração de soluto adsorvida em um tempo *t* (*F*) é obtida pela Equação 5 (Vadivelan e Kumar, 2005).

$$F = 1 - (6\pi^2)\exp^{-B_t} \quad (04)$$

$$F = \frac{q_t}{q_e} \quad (05)$$

Sendo:
q_e: quantidade de níquel adsorvido em um tempo infinito (mmol.g^{-1});
qt: quantidade de níquel adsorvido em um tempo t (mmol.g^{-1});
B_t: é uma função matemática de F.

Substituindo a Equação 5 na Equação 4 e simplificando a Equação 4, resulta na Equação 6:

$$B_t = -0,4977 - \ln(1 - F) \quad (06)$$

Os valores de B_t para diferentes tempos de contato são calculados usando a Equação 6 e podem ser plotados em função do tempo. Se os dados apresentarem linearidade e passarem através da origem, o processo é controlado pela difusão intrapartícula, caso apresentem comportamento linear e o ajuste dos pontos não passar pela origem, confirma que o transporte externo governa o processo adsortivo (Sarkar *et al*., 2003). Além disso, o termo *B*, definido como a constante de tempo, é usada para calcular o coeficiente de difusão D_i (cm^2.s^{-1}), através da Equação 7:

$$B = \pi^2 D_i / r^2 \quad (07)$$

Sendo que, r representa o raio da partícula calculado pela análise granulométrica e assumindo partículas esféricas.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

A alga marinha *Sargassum filipendula* foi coletada na Praia das Cigarras, litoral norte de São Paulo. Após a coleta, a alga foi lavada com água destilada, seca em estufa por 24 h na temperatura de 60 °C, triturada e separada em diâmetros menores que 1 mm.

2.1. Extração do Alginato

A extração do alginato foi realizada de acordo com o método de McHugh (1987). Inicialmente foram colocadas 15 g da alga *Sargassum filipendula* em contato com 500 mL de solução de formaldeído (0,4% v/v) sob

agitação por 30 minutos. O material foi lavado com água deionizada e então colocado em contato com 500 mL de solução de ácido clorídrico (0,1 mol.L^{-1}), sob agitação por 2 horas. De acordo com Bertagnolli *et al.* (2014b), essas duas etapas de lavagem têm o objetivo de retirar os compostos fenólicos e clarificar o material. Na etapa seguinte, a extração foi realizada com solução de carbonato de sódio (2% m/V), com temperatura controlada em 60 °C, sob agitação por 5 horas. A mistura altamente viscosa foi filtrada a vácuo para a separação do resíduo do processo. O alginato presente no filtrado foi precipitado com solução de etanol na proporção 1 para 1 em volume e seco à 60 ºC por 24 horas. Para aplicação como bioadsorvente, o resíduo foi lavado com água deionizada, seco à 60ºC por 24 horas, triturado e novamente separado em diâmetros menores que 1 mm.

2.2. Cinética de Bioadsorção

O estudo cinético da bioadsorção do níquel foi realizado em sistema estático utilizando 1 g de resíduo da extração como bioadsorvente adicionados a 500 mL da solução metálica sob agitação constante (150 rpm), nas concentrações de 1, 1,5 e 2 mmol.L^{-1} e pH definido a partir da especiação metálica, sendo retiradas amostras para análise nos tempos de 0, 0,5, 1, 2, 5, 10, 15, 30, 45, 60, 90, 120, 240, 360, 480, 600 e 720 minutos. Os experimentos foram realizados controlando o pH e os modelos de pseudoprimeira ordem, pseudossegunda ordem, difusão intrapartícula e Boyd foram ajustados aos dados experimentais. O ajuste foi realizado por regressão não linear utilizando o software Origin 8.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Foram obtidas curvas cinéticas para três diferentes concentrações iniciais de níquel: 1, 1,5 e 2 mmol.L^{-1}, que estão representadas na Figura 1.

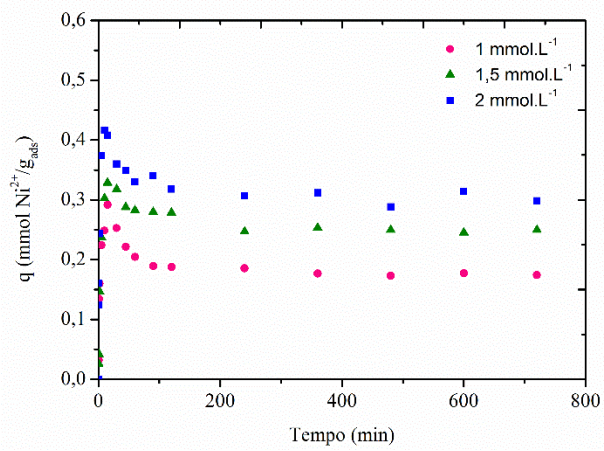
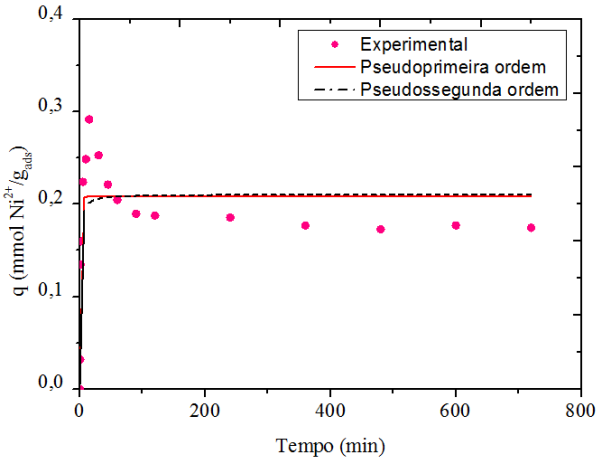


Figura 1. Curvas cinéticas obtidas para três concentrações iniciais de níquel.

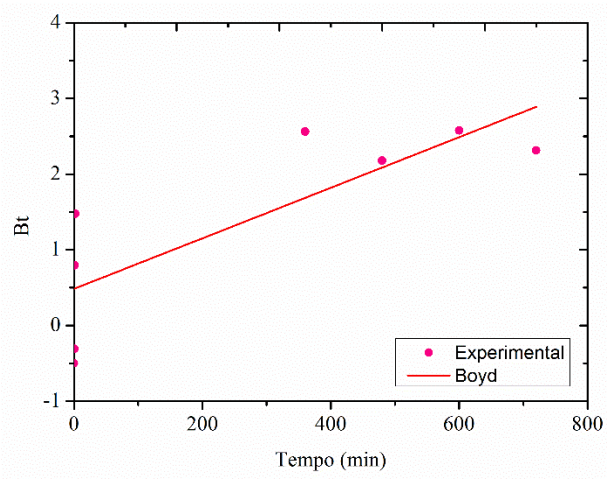
Observando a Figura 1, nota-se que as três curvas apresentam comportamento semelhante, sendo que inicialmente a quantidade de metal adsorvida aumenta rapidamente atingindo o pico em aproximadamente 15 minutos, mas depois de certo tempo, ocorre a dessorção de níquel provavelmente por uma competição pelos sítios ativos e troca iônica com cátions presentes no bioadsorvente. Em todas as concentrações investigadas foi observada uma rápida taxa de remoção e o equilíbrio é atingido em aproximadamente 200 minutos. Valentini *et al.* (2000) apresentou comportamento semelhante utilizando como adsorvente cápsulas de quitosana-PVA. Verifica-se também que quanto maior a concentração de níquel inicial, maior o valor da quantidade adsorvida no equilíbrio (q_e).

Os modelos de pseudoprimeira ordem, pseudossegunda ordem, difusão intrapartícula e modelo de Boyd foram ajustados aos dados experimentais da cinética de bioadsorção. O ajuste do modelo de difusão intrapartícula não apresentou resultados satisfatórios, pois provavelmente a transferência de massa no interior da partícula não é o fator limitante do processo e, portanto, as curvas não são apresentadas. Os modelos de pseudoprimeira ordem, pseudossegunda ordem e de Boyd estão

mostrados para cada concentração nas Figuras 2, 3 e 4.

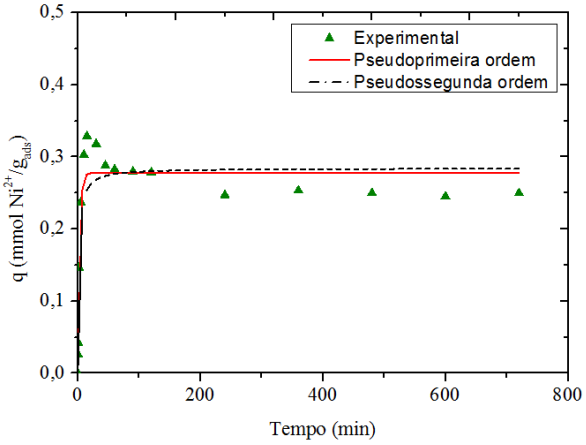


(a)

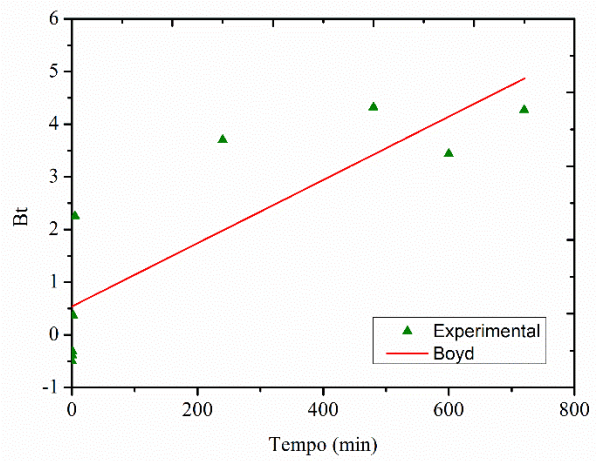


(b)

Figura 2. Ajustes das curvas cinéticas para concentração inicial de níquel de 1mmol nos seguintes modelos cinéticos: a) Pseudoprimeira ordem e pseudossegunda ordem; b) Modelo de Boyd.

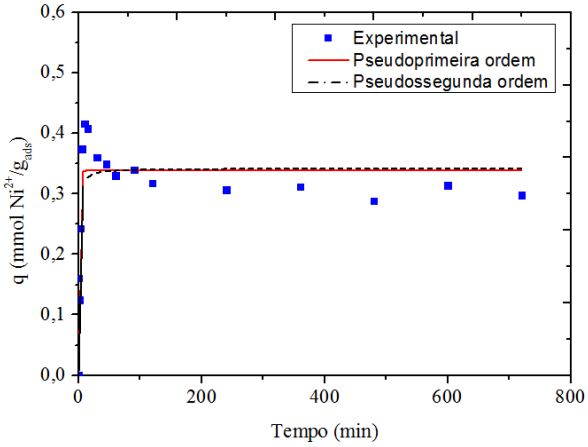


(a)

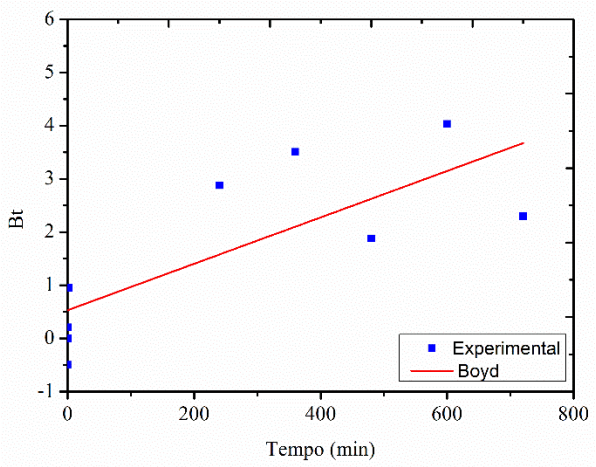


(b)

Figura 3. Ajustes das curvas cinéticas para concentração inicial de níquel de 1,5mmol nos seguintes modelos cinéticos: a) Pseudoprimeira ordem e pseudossegunda ordem; b) Modelo de Boyd.



(a)



(b)

Figura 4. Ajustes das curvas cinéticas para concentração inicial de níquel de 2mmol nos seguintes modelos cinéticos: a) Pseudoprimeira ordem e pseudossegunda ordem; b) Modelo de Boyd.

As Figuras 2a, 3a e 4a apresentam as curvas q *vs* tempo ajustadas para os modelos de pseudoprimeira e pseudossegunda ordem. Já as Figuras 2b, 3b e 4b, apresentam o gráfico da função Bt por tempo, para que fossem determinadas as etapas limitantes da cinética do processo. Apesar das intersecções das retas estarem próximas da origem, estas não cruzam o eixo zero, indicando que o processo é controlado, principalmente, pelo transporte externo.

É apresentado na Tabela 1 os parâmetros e constantes obtidas para cada uma das concentrações de níquel estudada, e também os valores do coeficiente de determinação R^2, que indica a adequação do modelo aos dados experimentais. A primeira linha desta Tabela apresenta os valores experimentais das quantidades de níquel adsorvida no equilíbrio (q_e) para as três concentrações avaliadas.

Pelos valores de R^2 listados na Tabela 1, os modelos não se ajustaram bem aos dados, principalmente o modelo de Boyd. De forma geral, ao se analisar os valores de R^2, verifica-se que o modelo de pseudoprimeira ordem apresentou ajuste um pouco melhor para os dados experimentais.

Para os modelos de pseudoprimeira e pseudossegunda ordem, observa-se que os valores obtidos para q_e (concentração do soluto adsorvida em equilíbrio) crescem de acordo com o aumento da concentração inicial de níquel. Porém, tanto a constante de primeira ordem (k_1) quanto de segunda ordem (k_2) são maiores para a curva de concentração 1mmol.L^{-1}, indicando uma maior velocidade de adsorção nesta condição em comparação com as outras concentrações. Comparando a quantidade de níquel adsorvida no equilíbrio (q_e) obtida pelos dois modelos, observa-se que ambos apresentaram valores próximos para este parâmetro. Mas, ao compará-los com o q_e determinado experimentalmente, verifica-se que esses valores se distanciam. Observa-se ainda, pelo valor de R^2 que o modelo de pseudoprimeira ordem ajusta melhor os dados experimentais em comparação com o modelo de pseudossegunda ordem, sendo o melhor resultado de ajuste dos dados para a concentração de 1,5 mmol.L^{-1} que obteve um R^2 de 0,9311.

Tabela 1. Parâmetros obtidos com os ajustes das curvas cinéticas para as três concentrações iniciais de níquel avaliadas.

Modelo	Parâmetro	Concentração		
		1 mmol.L^{-1}	**1,5 mmol.L^{-1}**	**2 mmol.L^{-1}**
	q_e experimental (mmol.g^{-1})	0,1855	0,2532	0,3179
Pseudoprimeira ordem	q_e (mmol.g^{-1})	0,2084	0,2776	0,3394
	k_1 (min^{-1})	0,7645	0,3409	0,6991
	R^2	0,7780	0,9311	0,8547
Pseudossegunda ordem	q_e (mmol.g^{-1})	0,2107	0,2842	0,3425
	k_2 (g.mmol^{-1}.min^{-1})	7,0080	2,0206	4,2489
	R^2	0,7079	0,8622	0,7990
Modelo Boyd	D_i (cm^2.min^{-1})	1,84.10^{-6}	3,31.10^{-6}	2,41.10^{-6}
	R^2	0,6588	0,7128	0,5945

Munaro *et al*. (2015) e Santana (2012) também verificaram melhores ajustes para o modelo de pseudoprimeira ordem do que para o modelo de pseudossegunda ordem em estudo de cinética de adsorção de Ni(II) em macrófitas. Este fato pode ser explicado pelo fato de que este modelo não descreve adequadamente o número de sítios ativos disponíveis nestas biomassas. Como o modelo de pseudoprimeira ordem se ajusta melhor aos dados, pode ser indicativo que a difusão externa é fator relevante neste processo, o que também é comprovado pelos resultados obtidos no ajuste do modelo de Boyd.

Para o modelo de Boyd, verifica-se que o coeficiente de difusão eficaz (Di) é maior para a concentração de 1,5 mmol.L^{-1}, seguido pela concentração de 2 mmol.L^{-1} e, por último, de 1 mmol.L^{-1}. Confirmando, assim, melhores resultados para a concentração de 1,5mmol.L^{-1}.

4. CONCLUSÃO

Analisando os resultados da cinética de bioadsorção de níquel obtidas para três concentrações iniciais 1, 1,5 e 2 mmol.L^{-1}, pode-se concluir que quanto maior a concentração de níquel inicial, maior o valor da quantidade adsorvida no equilíbrio (q_e). O modelo de pseudoprimeira ordem foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais com um R^2 de 0,9311 na concentração de 1,5 mmol.L^{-1}. Em todos os casos o modelo de difusão intrapartícula não se ajustou adequadamente aos dados experimentais, indicando que a difusão intrapartícula não é o mecanismo determinante, o que foi comprovado a partir do ajuste do modelo de Boyd.

A aplicação do material como bioadsorvente é interessante do ponto de vista econômico, já que além de possuir baixo custo e ser prontamente disponível também agrega valor ao rejeito de produção do alginato, exibe uma rápida cinética de bioadsorção do níquel e atinge o equilíbrio em aproximadamente 200 minutos.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BERTAGNOLLI, C.; SILVA, M. G. C.; GUIBAL, E. *Chem. Eng. J.*, v.237, p.362–371, 2014b.

BERTAGNOLLI, C.; UHART, A.; DUPIN, J. C.; SILVA, M. G. C.; GUIBAL, E.; DESBRIERES, J. *Bioresour. Technol.*, v.164, p.264–269, 2014c.

BOYD, G. E., ADAMSON, A. E., MEYERS, L. S. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 69, p. 2836-2848, 1947.

DAVIS, T. A.; VOLESKY, B.; MUCCI, A. *Water Res.*, v. 37, p. 4311-4330, 2003.

GARLIPP, A. B. *Variação espacial e sazonal de elementos maiores e traços no estuário do Rio Curimataú (RN), através de dados geoquímicos e de sensoriamento remoto*. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2006. Tese (Doutorado).

GUIBAL, E.; ROULPH, C.; CLOIREC, P. L. *Water Res.*, v.26, p.1139-1145, 1992.

HO, Y. S.; MCKAY, G. *Process Biochem.*, v. 34, p. 451-465, 1999.

KLEINUBING, S. J. *Bioadsorção Competitiva dos Íons Níquel e Cobre em Alginato e Alga Marinha Sargassum filipedula*. Campinas: Universidade Estadual de Campinas, 2009. Tese (Doutorado).

KLEINUBING, S. J.; VIEIRA, R. S.; BEPPU, M. M.; GUIBAL, E.; SILVA, M. G. C. da *Mater. Res.*, v.13, n.4, p.541-550, 2010.

LAGERGREN, S. *Handlingar*, v.24, p. 1 -39, 1898.

LEE, S.T.; MI, F.L.; SHEN, Y.L.; SHYU, S.S. *Polymer*, n.42, p.1879-1892, 2001 - b.

MCHUGH, D. J. *FAO Fish. Tech. Pap.*, p. 58-115, 1987.

MUNARO, M. T.; BERTAGANOLLI, C.; KLEINÜBING, S. J.; SILVA, M. G. C. SILVA, E. A. *ENEMP*, 2015.

SANTANA, H. S. *Bioadsorção de íons de Cd2+, Cu2+, Pb2+, Ni2+ e Zn2+ pela macrófita aquática Limnobium spongia*. Campinas: Universidade Estadual de Campinas, 2012. Dissertação (Mestrado).

SARKAR, M.; ACHARYA, P. K.; BHATTACHARYA, B.; *J. Colloid Interface Sci.*, v.266, p.28-32, 2003.

VADIVELAN, V.; KUMAR, K. V; J. *J. Colloid Interface Sci.*, v.286, p.90-100,2005.

VALENTINI, A.; LARANJEIRA, M. C. M.; FIORI, G.; FÁVERE, V. T.; KLUG, M. *Quím. Nova*, v.23, n.1, p.12-15, 2000.

VOLESKY, B.; HOLAN, Z. R. *Biotechnol*, v.11, n.3, p.235-250, 1995.

WEBER JR., W.J.; MORRIS, J.C. *Advances in Water Pollution Research*, New York: Pergamon Press, 1962.

6. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a CAPES e FAPESP (2014/05050-5) pelo apoio financeiro no desenvolvimento da pesquisa.

CINÉTICA DE BIOADSORÇÃO DE ÍONS CROMO III NO RESÍDUO DA EXTRAÇÃO DE ALGINATO DA *SARGASSUM FILIPENDULA*.

C. S. D. Costa[1]; M. G. C. da Silva[1]; M. G. A. Vieira[1*]

1-Departamento de Desenvolvimento de Processos e Produtos – Faculdade de Engenharia Química – Universidade Estadual de Campinas
Avenida Albert Einstein, 500 – CEP: 13083-852 – Campinas- SP – Brasil
Telefone: (019) 3521-0358 – E-mail: melissagav@feq.unicamp.br

RESUMO: O resíduo da extração do alginato da alga marinha *Sargassum filipendula* apresenta grande potencial para ser aplicado como bioadsorvente na remoção de metais tóxicos de águas contaminadas, uma vez que apresenta em sua estrutura constituintes responsáveis por conferir à alga suas características como adsorvente, mas ainda não tem sido efetivamente avaliado para tal. O objetivo deste estudo foi investigar o uso deste resíduo como bioadsorvente para remoção de Cr^{3+} de soluções sintéticas, por meio de estudo cinético de bioadsorção. Os modelos de pseudoprimeira ordem, pseudossegunda ordem, difusão intrapartícula e modelo de Boyd foram ajustados aos dados experimentais, os quais indicaram que o processo é controlado tanto por difusão externa, quanto intrapartícula. Os resultados também mostraram quanto maior a concentração inicial, maior é a capacidade de bioadsorção do material, que se mostrou eficiente para aplicação como bioadsorvente, uma vez apresentou cinéticas de bioadsorção rápidas, atingindo o equilíbrio em apenas 6 horas.

PALAVRAS-CHAVE: cinética; bioadsorção; resíduo; cromo trivalente.

ABSTRACT: The residue of alginate extraction of the seaweed *Sargassum filipendula* shows high potential to be used as biosorbent for the removal of toxic metals of contaminated water, whereas shows features of bioadsorbent like algae, but it has not yet been effectively evaluated for this. This study aims to investigate the use of this residue as biosorbent for remotion of Cr^{3+} from synthetic solutions, by biosorption kinetic study. The kinetic models pseudo-first order, pseudo-second order, intra-particle diffusion and Boyd were adjusted to the kinetic experimental data, indicating that the process is controlled by external and intra-particle diffusions. The results showed that biosorption capacity of the material increases with the initial concentration, indicating that the residue is efficient to be applied as biosorbent, whereas exhibited fast biosorption kinetics, reaching the equilibrium in 6 hours.

KEYWORDS: kinetic; biosorption; residue; trivalent chromium.

1. INTRODUÇÃO

Visto que o descarte inadequado de metais tóxicos no ambiente pode causar danos imensuráveis ao ecossistema, inúmeras pesquisas têm sido desenvolvidas em busca de métodos capazes de solucionar e/ou amenizar tal problemática. Neste contexto, processos de adsorção envolvendo os mais diversos materiais adsorventes têm sido bastante estudados, pois oferecem a possibilidade de um tratamento seletivo e eficiente mesmo em efluentes bastante diluídos, além do baixo custo quando utilizados materiais alternativos, tornando o processo mais economicamente atrativo.

Dentre os metais tóxicos, o cromo destaca-se como um dos mais nocivos à saúde e ao meio ambiente, sendo utilizado em uma grande variedade de seguimentos industriais, como galvanoplastia, curtumes, bijuterias, produção de pigmentos, entre outros (MOHAN e PITTMAN, 2006).

Algas marrons se destacam como bioadsorvente alternativo, uma vez que apresentam alta capacidade de remoção de íons metálicos, estando tal característica diretamente relacionada à composição de sua parede celular, da qual pode ser extraído o biopolímero alginato que detém cerca de 70 % dos sítios ativos presentes na alga (DAVIS, VOLESKY e MUCCI, 2003; FOUREST e VOLESKY, 1996). Além disso, o resíduo da extração do alginato que é comumente empregado na produção de ração animal, apresenta alto potencial para utilização como bioadsorvente alternativo, mas sua aplicação como bioadsorvente ainda tem sido pouco explorada (BERTAGNOLLI, 2013; NOURI et al., 2015).

Tendo em vista que no Brasil os chamados bancos de *Sargassum* são abundantes e pouco explorados, assim como o resíduo da extração de alginato da macroalga *Sargassum filipendula* que ainda não foi efetivamente avaliado como bioadsorvente, o trabalho tem como objetivo investigar o uso do mesmo como adsorvente na remoção de íons cromo na forma trivalente (Cr^{3+}) de águas contaminadas por meio de estudo cinético de bioadsorção em diferentes concentrações. Os modelos de pseudoprimeira e pseudossegunda ordem, assim como difusão intrapartícula e modelo de Boyd foram utilizados para avaliar os mecanismos de adsorção.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Preparo do bioadsorvente

A macroalga *Sargassum filipendula* foi coletada na Praia das Cigarras, São Sebastião, no litoral de São Paulo, em abril de 2015. O material foi abundantemente lavado, seco em estufa à 60 ºC por 24 horas e segregado em diâmetros inferiores a 1 mm.

Para a extração do alginato foi utilizada uma metodologia previamente empregada com sucesso por Bertagnolli (2013), sendo essa baseada na conversão do alginato insolúvel presente na parede celular algal para uma forma solúvel, normalmente alginato de sódio (LARSEN et al., 2003). Basicamente, 15 g de alga foram colocados em contato com formaldeído 0,4 % (v/v) e ácido clorídrico 0,1 M durante 30 minutos e 2 horas, respectivamente, a fim de se clarificar e retirar compostos fenólicos. Num segundo momento, a extração foi realizada utilizado carbonato de sódio 2 % (m/v) à 60 ºC durante 5 horas, sob agitação constante. Posteriormente, a solução contendo alginato diluído foi separada e o alginato precipitado com etanol 1:1 v/v e seco à 60 ºC por 24 horas. O resíduo do processo foi abundantemente lavado, seco em estufa à 60 ºC por 24 horas, triturado e segregado novamente em diâmetros inferiores a 1 mm para aplicação como bioadsorvente, devido a uma pequena aglutinação do material.

2.2 Cinéticas de bioadsorção

As cinéticas de bioadsorção foram realizadas à temperatura ambiente (25 ± 2 ºC), com adição de 1 grama de bioadsorvente em 500 mL de soluções de cromo de concentrações iniciais de 1,0; 1,5 e 2,0 mmol/L, sendo estes valores superiores ao imposto pelo Conama (Resolução nº 430 de maio de 2011) para cromo trivalente que é 1,0 mg/L. As soluções sintéticas de Cr^{3+} foram preparadas a partir da dissolução de nitrato de cromo [$Cr(NO_3)_3.9H_2O$] (Neon, Brasil) em água ultrapura, obtida pelo sistema Milli-Q Academic (Millipore). A concentração de cromo (III) nas soluções foi determinada por espectroscopia de absorção atômica (AA-7000, Shimadzu). O sistema foi mantido sob agitação constante, sendo retiradas alíquotas de 2 mL em intervalos de tempo predeterminados. Os experimentos foram realizados com controle de pH, sendo este definido em 3,5 a partir da especiação metálica previamente feita pelo programa Visual MINTEQ 3.0. O controle de pH foi feito pela adição de ácido nítrico 0,1 mol/L.

A capacidade de adsorção é expressa como a quantidade de metal adsorvido por unidade de massa de partícula empregando-se a Equação 01.

$$q = \frac{(C_0 - C)V}{m} \qquad (01)$$

No qual q representa a capacidade de adsorção (mmol/g); C_0 é a concentração inicial em solução (mmol/L); C representa a concentração do íon em solução no tempo t (mmol/L); V é o volume de solução metálica (L); e m representa a massa de bioadsorvente (g). A variação no volume de solução pode ser considerada desprezível, visto que o total de alíquotas retiradas não excede 8 % do volume inicial.

Os modelos de pseudoprimeira ordem, pseudossegunda ordem, difusão intrapartícula e Boyd foram ajustados aos resultados experimentais. O ajuste foi realizado utilizando o programa *Origin* 6.

2.2 Difusão externa

Dentre os mecanismos de transferência de massa de espécies metálicas, a difusão externa ocorre quando a resistência à transferência de massa encontra-se na camada externa do bioadsorvente, ou seja, ocorre em direção ao sólido. Os modelos de Lagergren (1898) e Ho McKay (1999) descrevem este tipo de cinética e estão representados pelas Equações 02 e 03, respectivamente.

$$\frac{dq}{dt} = k_1\left(q_{eq} - q(t)\right) \qquad (02)$$

$$\frac{dq}{dt} = k_2(q_{eq} - q(t))^2 \qquad (03)$$

Em que q_{eq} representa a quantidade de metal adsorvido por unidade de massa de adsorvente, no equilíbrio (mmol/g); k_1 e k_2 são as constantes da taxa de adsorção de pseudoprimeira ordem (min^{-1}) pseudossegunda ordem (g/mmol.min), respectivamente; e $q(t)$ representa a quantidade de metal adsorvido no tempo t.

2.3 Difusão intrapartícula

Quando a difusão ocorre no sólido, seja por transporte no poro ou na superfície, considera-se que a cinética de adsorção é controlada por difusão intrapartícula. O modelo de Weber e Morris (1962) assume que a agitação é suficiente alta de modo que a difusão é controlada somente pela transferência de massa intrapartícula, de acordo com a Equação 04.

$$q = k_i t^{0,5} \qquad (04)$$

Em que k_i representa o parâmetro característico da taxa do processo ($mmol/g.min^{0,5}$) e pode ser obtido através do

gráfico de q *versus* $t^{0,5}$ que fornece uma reta de inclinação k_i. No caso de multilinearidade, onde há a presença de mais de uma etapa limitante do processo, ou seja, observa-se difusão externa e uma segunda etapa de adsorção gradual, com difusão intrapartícula, o processo pode ser representado pela Equação 05.

$$q = k_i t^{0,5} + c \qquad (05)$$

Em que o valor de c fornece uma aproximação da espessura da camada limite.

2.4 Modelo de Boyd

Pelo modelo de Boyd (1947) é possível inferir se o processo de adsorção apresenta difusão externa ou intrapartícula como etapa limitante. O modelo pode ser representado pela Equação 06, onde B_t é um parâmetro da função F e pode ser calculado para cada valor de F (LOGANATHAN et al., 2014).

$$F = 1 - \left(\frac{6}{\pi^2}\right)\exp(-B_t) \qquad (06)$$

Em que a fração de soluto adsorvida (F) em um tempo t pode ser determinada pela Equação 07.

$$F = \frac{q}{q_{eq}} \qquad (07)$$

Onde q é a quantidade de soluto adsorvida no tempo t (mmol/g) e q_{eq} é a quantidade adsorvida no equilíbrio (mmol/g).

Os valores calculados de B_t podem ser plotados *versus* t, tornando possível identificar o mecanismo responsável por controlar o processo de adsorção através da linearidade do gráfico: se a reta passar pela origem, a difusão intrapartícula controla o processo; caso contrário, a difusão externa atua como etapa limitante (AHMAD et al., 2012). Além disso, o coeficiente angular da reta possibilita determinar a difusividade efetiva, D_i (cm²/s) pela Equação 08.

$$\alpha = \frac{\pi^2 D_i}{r^2} \qquad (08)$$

Em que α representa o coeficiente angular da reta e r é o raio médio das partículas do bioadsorvente, considerando formato esférico.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os modelos de pseudoprimeira ordem, pseudossegunda ordem, difusão intrapartícula e Boyd foram ajustados aos dados experimentais a fim de se compreender o mecanismo de remoção de cromo trivalente pelo resíduo da extração de alginato da macroalga marrom *Sargassum filipendula*. As curvas obtidas para os modelos de pseudoprimeira e pseudossegunda ordem estão dispostos na Figura 1. Observa-se que todas as curvas apresentam comportamento semelhante, atingindo o equilíbrio em apenas 6 horas de experimento. Bertagnolli (2014) encontrou tempo equilíbrio semelhante (5 a 6 horas) na remoção de Cr^{3+} pela *Sargassum filipendula*. Verifica-se também que quanto maior a concentração inicial, maior é a capacidade de bioadsorção do material. Assim, a quantidade adsorvida aumenta até que o material atinja a saturação para tal condição de temperatura e pH.

Os parâmetros dos ajustes de pseudoprimeira e pseudossegunda ordem obtidos para o bioadsorvente em diferentes concentrações estão apresentados na Tabela 1.

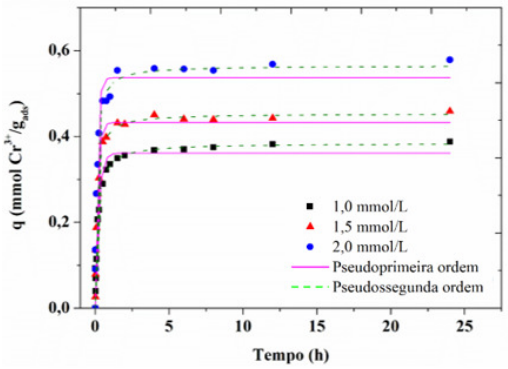


Figura 1. Cinéticas de bioadsorção e ajuste dos modelos de pseudoprimeira e pseudossegunda ordem.

Tabela 1. Parâmetros dos modelos cinéticos de pseudoprimeira e pseudossegunda ordem.

Pseudoprimeira ordem			
Concentração (mmol/L)	1,0	1,5	2,0
q_{exp} (mmol/g)	0,388	0,459	0,578
q_{pred} (mmol/g)	0,362	0,433	0,537
k_1 (min^{-1})	0,072	0,100	0,116
R^2	0,964	0,977	0,962
Pseudossegunda ordem			
Concentração (mmol/L)	1,0	1,5	2,0
q_{pred} (mmol/g)	0,384	0,453	0,565
k_2 (g/mmol.min)	0,282	0,350	0,378
R^2	0,982	0,994	0,991

A bioadsorção no resíduo da extração de alginato apresentou um melhor ajuste de pseudossegunda ordem, onde foram observados os maiores valores de R². Observa-se que as constantes de taxa de adsorção aumentam em ambos os modelos, indicando que quanto maior a concentração inicial do íon em solução, mais rápida é a difusão do soluto em direção ao sólido adsorvente. Além disso, quando comparados os valores de capacidade de adsorção preditas pelos modelos (q_{pred}) com os obtidos experimentalmente, observa-se que o modelo de pseudossegunda ordem permanece se ajustando melhor aos dados, visto que apresenta desvios menores (1,03 %, 1,31 % e 2,25 % para as concentrações de 1,0; 1,5 e 2,0 mmol/L, respectivamente). Por outro lado, os valores de capacidade de adsorção preditos pelo modelo de pseudoprimeira ordem apresentam desvios maiores em relação ao experimental (6,70 %, 5,66 % e 7,09 %, para as concentrações de 1,0; 1,5 e 2,0 mmol/L, respectivamente). O modelo também se ajustou melhor aos dados experimentais obtidos na remoção de Cr^{3+} pelas macrófitas *Lemma Minor* (LIMA, 2011) e *Pistia Stratiotes* (LIMA et al., 2013).

Os resultados obtidos para o modelo de difusão intrapartícula estão dispostos na Figura 2.

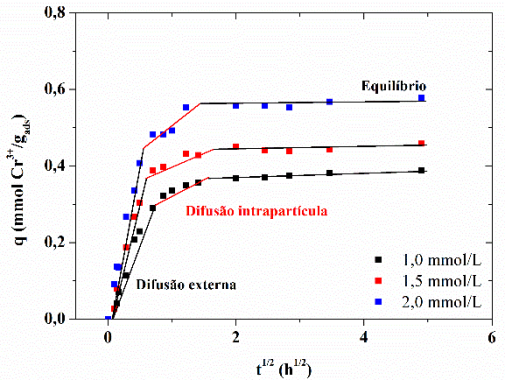


Figura 2. Ajuste do modelo de difusão intrapartícula.

As curvas apresentam um comportamento multilinear, sendo observadas três etapas de bioadsorção: a primeira passando pela origem, representando a difusão externa; a segunda refere-se à difusão intrapartícula, na qual há a remoção gradual do cátion no interior da partícula; e um terceiro estágio que corresponde ao estado de equilíbrio, no qual há a diminuição da difusão no interior da partícula adsorvente devido às baixas concentrações do adsorbato em solução. Diante da multilinearidade, o modelo apresenta o termo c

que oferece uma aproximação da camada limite, onde um maior valor deste representa maior resistência à transferência de massa externa.

Os valores de k_i e c foram determinados na região de adsorção de 30 a 90 minutos, intervalo correspondente à etapa de difusão intrapartícula, estando os resultados dispostos na Tabela 2. Observa-se que o valor da constante c aumenta conforme o aumento da concentração inicial de cromo trivalente na solução, indicando o aumento da camada limite e, consequentemente, o aumento da resistência à transferência de massa externa, de maneira que a difusão intrapartícula não atua como única etapa limitante do processo. Resultados semelhantes foram encontrados por Bertagnolli (2013) e Lima (2011). O desvio médio relativo (DMR) entre as capacidades de adsorção experimental e a calculada para a região ajustada foi calculado, sendo encontrados 2,596 %, 0,411 % e 2,560 % para as concentrações de 1,0; 1,5 e 2,0 mmol/L, respectivamente.

Tabela 2. Parâmetros do modelo de difusão intrapartícula.

Concentração (mmol/L)	1,0	1,5	2,0
k_i (mmol/g.min$^{1/2}$)	0,061	0,065	0,139
c (mmol/g)	0,272	0,343	0,371
R^2	0,965	0,913	0,794

Os ajustes obtidos para o modelo de Boyd estão apresentados na Figura 3, através dos quais se pode determinar se o processo de bioadsorção é controlado por difusão externa ou intrapartícula. Observa-se que em todas as concentrações a difusão externa é responsável por controlar o processo de bioadsorção de Cr^{3+} pelo resíduo da extração de alginato da *S. filipendula*, uma vez que o teste de linearidade mostra que a reta traçada não passa pela origem (SARKAR et al., 2003). Quanto à difusividade efetiva, não foram observadas variações significativas nos valores obtidos (1,8002E-04, 1,5512E-04 e 1,6889E-04 cm²/s para as concentrações de 1,0; 1,5 e 2,0 mmol/L, respectivamente), indicando que não há grande variação na mobilidade do soluto em solução.

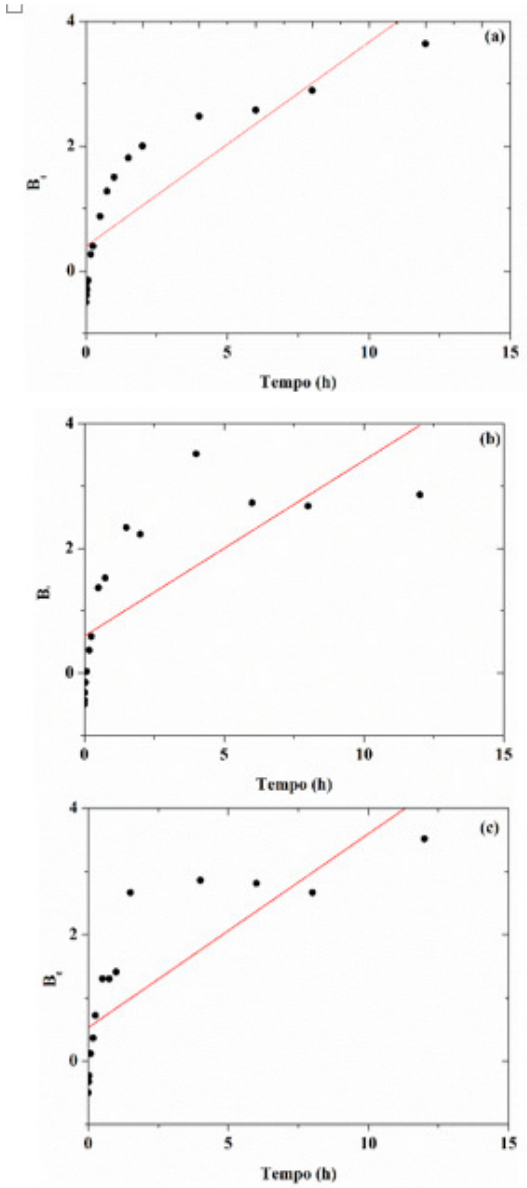


Figura 3. Ajustes do modelo de Boyd para diferentes concentrações: (a) 1,0 mmol/L; (b) 1,5 mmol/L; (c) 2,0 mmol/L.

4. CONCLUSÕES

Os resultados dos ensaios cinéticos de bioadsorção de cromo na forma trivalente em diferentes concentrações iniciais (1,0; 1,5 e 2,0 mmol/L) indicaram que a adsorção é dependente de tal parâmetro, uma vez que quanto maior a concentração inicial em solução, maior é a capacidade de bioadsorção do material no equilíbrio. O modelo de pseudossegunda ordem apresentou os melhores ajustes aos dados experimentais, devido aos maiores valores obtidos para R^2 e aos menores desvios entre as capacidades de bioadsorção predita e calculada experimentalmente (1,03 %, 1,31 % e 2,25 % para as concentrações de 1,0; 1,5 e 2,0 mmol/L, respectivamente). O modelo de difusão intrapartícula mostrou a presença de multilinearidade, indicando que a resistência à transferência de massa no interior da partícula adsorvente não é a única etapa limitante, ou seja, a resistência à transferência de massa externa também controla o processo, resultando também apresentado pelo ajuste do modelo de Boyd. Finalmente, o material se mostrou eficiente e apresenta potencial para ser aplicado como bioadsorvente na remoção de íons cromo em soluções aquosas, visto que apresentou cinéticas de bioadsorção bastante rápidas, onde o equilíbrio de adsorção foi alcançado em 6 horas.

5. REFERÊNCIAS

AHMAD, F.; DAUD, W. M. A. W.; AHMAD, M. A.; RADZI, R. *Chem. Eng. Res. Des.*, v. 90, p. 1480-1490, 2012.

BERTAGNOLLI, C. *Bioadsorção de cromo na alga Sargassum filipendula em seus derivados*. Campinas: Universidade Estadual de Campinas, 2013. 128 p. Tese (Doutorado).

BERTAGNOLLI, C. *Chem. Eng. J.*, v. 234, p. 362-371, 2014.

DAVIS, T. A.; VOLESKY, B.; MUCCI, A. *Water Res.*, v. 37, p. 4311-4330, 2003.

FOUREST, E.; VOLESKY, B. *Environ. Sci. Technol.*, v. 30, p. 277-282, 1996.

HO, Y. S.; MCKAY, G. *Process Biochem.*, v. 34, p. 451-465, 1999.

LAGERGREN, S. *Handlingar*, v.24, p. 1 -39, 1898.

LARSEN, B.; SALEM, D. M. S. A.; SALLAM, M. A. E.; MISHRIKEY, M. M.; BELTAGY, A. I. *Carbohyd. Res.*, v. 338, p. 2325-2336, 2003.

LIMA, L. K. S. Estudo da sorção de íons de Cr (III) utilizando a macrófita aquática *Lemma Minor*. Campinas: Universidade Estadual de Campinas, 2011. 91 p. Dissertação (Mestrado).

LIMA, L. K. S. *Chem. Eng. Trans.*, v. 32, p. 1045-1050, 2013.

LOGANATHAN, S.; TIKMANI, M.; EDUBILLI, S.; MISHRA, A.; GHOSHAL, A. K. *Chem. Eng. J.*, v. 256, p. 1-8, 2014.

MOHAN, D.; PITTMAN JR, C. U. *J. Hazard. Mater. B*, v. 137, p. 762-811, 2006.

NOURI, L.; BENDJAMA, Z.; HAMITOUCHE, A.; BOUMAZA, S.; KAOUAH, F.; TRARI, M.; RIAD, L. *Int. J. Biol. Macromol.*, v. 80, p. 588-595, 2015.

SARKAR, M.; ACHARYA, P. K.; BHATTACHARYA, B. *J. Colloid Interf. Sci.*, v. 266, p. 28-32, 2003.

WEBER, W. J.; MORRIS, J. C. *J. Sanit. Eng. Div.*, v. 89, p. 31-60, 1963.

6. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPQ e à FAPESP (Proc. 2014/04050-5) pelo apoio financeiro.

ESTUDO DA CINÉTICA DE ADSORÇÃO DE PARACETAMOL EM CARVÃO ATIVADO.

J. M. F. Silva, M. O. A. Mendez, A. R. Coutinho, C. F. S. Rombaldo

Laboratório de Materiais Carbonosos (LMC) – Universidade Metodista de Piracicaba
Rodovia Luis Ometto km 24(SP 306) – CEP: 13451-900 – Santa Bárbara d'Oeste – SP – Brasil
Telefone: (19) 3124-1765 – Fax: (19) 3124-1796 – Email: cfrombaldo@unimep.br

RESUMO: A crescente preocupação com a introdução, cada vez mais acentuada, de compostos nocivos ao meio ambiente, como os fármacos, tem gerado grande mobilização frente às pesquisas. O presente trabalho estudou a cinética de adsorção de paracetamol, em solução aquosa, para diferentes carvões ativados (Carbomafra®, Norit® e de macadâmia). A quantidade máxima adsorvida (Q_{ad}) e o tempo de equilíbrio (t_{eq}) foram determinados através de testes cinéticos utilizando um espectrofotômetro. A Q_{ad} para o carvão ativado (CA) da Norit® foi da ordem de 62 mg/g de CA com um t_{eq} de 300 min. Durante os 50 minutos iniciais do processo de adsorção, um modelo cinético de pseudo-primeira ordem foi ajustado aos dados experimentais e o tempo restante foi ajustado um modelo de pseudo-segunda ordem. As constantes cinéticas (K_1 e K_2) do Norit® foram superiores as constantes dos demais CAs, evidenciando que o CA da Norit® é mias eficiente na remoção de paracetamol.

PALAVRAS-CHAVE: paracetamol, cinética, carvão ativado

ABSTRACT: The growing concern with the introduction increasingly sharp, harmful compounds to the environment, such as drugs, has generated a such mobilization in the academic research. This paper studied the kinetics adsorption of paracetamol in aqueous solution, for different activated carbons (Carbomafra®, Norit® and macadamia). The maximum amount adsorbed (Q_{ad}) and the equilibrium time (t_{eq}) were determined by kinetic tests using a spectrophotometer. The Q_{ad} for activated carbon (AC) of Norit® was around 62 mg/g of AC with a t_{eq} 300 min. During the 50 initial minutes of the adsorption process, the experimental data were fit to the kinetic model pseudo-first order, and the remaining time set to the model of the pseudo-second order. Kinetic constants (K_1 and K_2) of Norit® were higher than those contained in other ACs, showing that AC of Norit® is more efficient in the removal of paracetamol.

KEYWORDS: paracetamol; kinetics; activated carbon

1. INTRODUÇÃO.

É incontestável a importância dos fármacos tanto para a economia quanto para a sociedade de uma maneira geral, entretanto, alguns destes compostos depois de utilizados são parcialmente metabolizados e eliminados nas estações de tratamentos de esgoto (ETEs). Entretanto, estudos comprovam que alguns desses fármacos não são completamente removidos pelas ETEs, podendo ser encontrados em efluentes destas estações e também em águas superficiais e subterrâneas, podendo eventualmente alcançar fontes de água potável e gerar impactos indesejáveis no ambiente e na saúde pública (Gebhardt e Schröder, 2007; Ternes, 1998; Sacher *et al*., 2001; Ternes e Hirsch, 2000).

Como exemplo e objeto de estudo do presente trabalho, o paracetamol, um dos fármacos mais utilizados pela população nos dias atuais, é

continuamente introduzido no meio ambiente devido à falta de tratamento adequado para tal componente.

Várias são as tecnologias estudadas para melhorar a efetividade de remoção destes compostos, como por exemplo, a tecnologia de processos oxidativos avançados, tratamento com ozônio, filtração por membrana e adsorção em carvão ativado.

Apesar de ser um processo de baixo custo em relação ao de filtração por membrana; não gerador de intermediários tóxicos, como o processo de tratamento com ozônio, e de fácil operabilidade; o processo adsortivo depende das características e das propriedades físico-químicas do(s) composto(s) a ser(em) removido(s), assim como também da porosidade e da área de superfície do adsorvente utilizado (Grassi *et al*., 2013; Crini, 2006).

O adsorvente mais utilizado em sistemas de tratamento de águas residuais é o carvão ativado (Grupta *et al*., 2009). Diante do exposto, o presente trabalho teve como objetivo estudar a cinética de adsorção do paracetamol para diferentes adsorventes.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Para a realização deste trabalho foi utilizado o Paracetamol da marca EMS® com concentração de 200 mg/mL; os carvões ativados dos seguintes fornecedores: carvão ativado granular (CAG) comercial produzido pela Carbomafra® (Santa Catarina – Brasil), carvão ativado pó (CAP) comercial produzido pela Norit® (Texas – EUA); CAG produzido a partir de macadâmia no Laboratório de Materiais Cabonosos (LMC) da Universidade Metodista de Piracicaba (UNIMEP).

Os CAG foram moídos visando obter todos CAs com mesma granulometria (diâmetro de partícula de 0,074 mm – similar ao CAP da Norit®).

Visando caracterizar a estrutura porosa dos CAs testados, os mesmo foram submetidos aos ensaios de adsorção de nitrogênio a 77K, utilizando o equipamento da QUANTACHROME® modelo AUTOSORB – 1. A área superficial específica total foi calculada pelo modelo de Brunauer, Emmet e Teller (BET) – ASE_{BET}. A área superficial específica referentes aos microporos foi obtida por meio do método comparativo *t-plot*, que consiste em relacionar a espessura de camada adsorvida, estimada por modelos estatísticos em função da pressão relativa (P/Po), com o volume adsorvido obtido nas medidas de adsorção de nitrogênio à 77 K.

2.1. Preparo da solução de paracetamol

Para o preparo da solução de paracetamol foram diluídos 57 µL de solução de paracetamol em 500 mL de água destilada. Essa solução apresentou concentração de 22,8 µg de paracetamol/mL.

Utilizando um espectrofotômetro (modelo 800XI da marca Femto®), em modo varredura, o maior pico de absorbância encontrado para a solução aquosa de paracetamol foi em 240 nm.

A curva de calibração foi posteriormente determinada plotando-se os valores de absorbância em função das diferentes diluições da solução de paracetamol. Uma reta foi ajustada aos dados experimentais.

2.2. Ensaios de adsorção

Os ensaios de adsorção da solução de paracetamol em CAP foram realizados através de um sistema de fluxo contínuo. Nesse sistema, uma bomba peristáltica foi responsável por promover a sucção da solução de paracetamol e levá-la até a célula de fluxo, dentro do espectrofotômetro.

Após passar pelo espectrofotômetro, a solução era colocada em contato com o CAP, o qual estava condicionado sobre um papel filtro comercial colocado sobre um funil.

Para quantificar a quantidade mássica de paracetamol adsorvido em relação à massa de adsorvente utilizado realizou-se o balanço mássico, demonstrado pela Equação 1.

$$Q_{ad} = \frac{(C_o - C_t) \times V}{m} \qquad (01)$$

em que: Q_{ad} é a quantidade adsorvida de paracetamol por unidade de massa de CA (µg/g de CAP); C_o é a concentração inicial de paracetamol (µg/mL); C_t é a concentração de paracetamol no equilíbrio (µg/mL); V é o volume de solução de

paracetamol utilizado no experimento (mL) e m é a massa de CAP utilizada no experimento (g).

Avaliou-se a cinética de adsorção através das formas lineares das equações cinéticas de pseudo-primeira ordem (Equação 2) e pseudo-segunda ordem (Equação 3).

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{K_1}{2{,}303}t \qquad (02)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \qquad (03)$$

em que: q_e e q_t são as quantidades de paracetamol adsorvidas no equilíbrio e no instante t, respectivamente (mg/g de CA); K_1 é a constante da cinética de adsorção de pseudo-primeira ordem (min^{-1}) e K_2 é a constante cinética da adsorção de pseudo-segunda ordem (g/µg.min).

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Tabela 1 apresenta os valores de ASE_{BET}, o volume total de poros e a porcentagem de microporos, calculado pelo método *t-plot.*

Tabela 1: Dados da estrutura porosa dos carvões ativados comercias

CA	ASE_{BET} (m^2/g)	Vol total (cm^3/g)	Vol micro (cm^3/g)
Norit	959	0,54	92,8
Carbomafra	765	0,38	97,4
Macadâmica	646	0,28	83,5

Tendo-se em vista que quanto maior o volume de N_2 adsorvido melhor é a capacidade de adsorção de N_2 do carvão, verifica-se que o CA da Norit® foi quem apresentou a maior capacidade de adsorção de N_2 a 77K e consequentemente maior ASE_{BET}, seguido do CA da Carbomafra® e de macadâmia.

Para os ensaios de adsorção foram utilizadas 200 ml de solução aquosa de paracetamol e 0,0678 g, 0,0707 g e 0,0763 g, de CA da Norit®, CA da Carbomafra® e CA de macadâmia, respectivamente.

A Figura 1 ilustra a variação da concentração de paracetamol em solução aquosa C_t/C_o em função do tempo de contato com os adsorventes. C_t e C_o correspondem à concentração de paracetamol no tempo t e a concentração inicial, respectivamente.

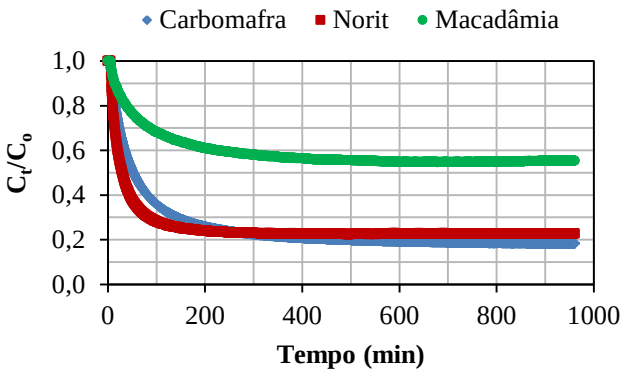


Figura 1: Variação da concentração de paracetamol para os CAs testados.

Analisando os dados apresentados na Figura 1 nota-se que houve uma expressiva redução da concentração de paracetamol nos primeiros 100 minutos. Nesse período, observa-se que utilizando o CA da Norit®, a concentração de paracetamol reduziu em cerca de 72% em relação à concentração inicial; o Carbomafra® contribui para a redução de pouco mais de 60%; a utilização do CA de macadâmia reduziu em aproximadamente 30%. Para uma melhor quantificação da capacidade de adsorção dos CAs testados realizou-se o balanço mássico (Equação 1) e os dados estão apresentados na Figura 2.

O carvão ativado da Norit® atingiu o equilíbrio em aproximadamente 300 minutos (5 h), a partir do início do experimento, apresentando máxima capacidade de adsorção de aproximadamente 61.660 µg de paracetamol por cada grama de CA.

Por outro lado, o carvão da Carbomafra® levou o dobro do tempo em relação ao Norit® para atingir a saturação, cerca de 600 minutos (10 h) a partir do início do experimento, apresentando máxima capacidade adsorção de aproximadamente

57.636 µg de paracetamol por cada grama de adsorvente.

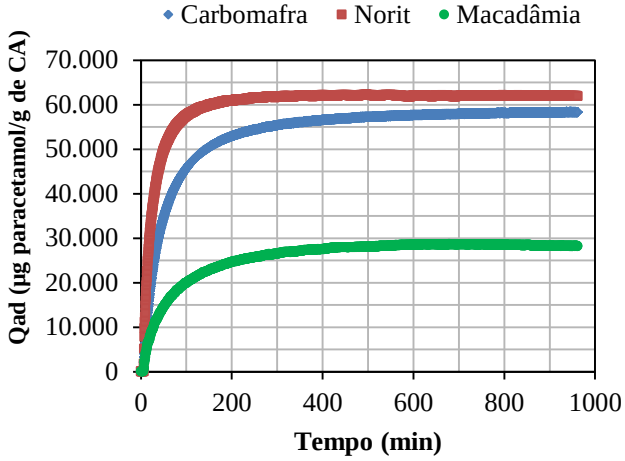


Figura 2: Quantidade mássica adsorvida para os CAs testados.

Já o carvão ativado produzido a partir da macadâmia atingiu sua capacidade de adsorção máxima em torno de 8 horas e 45 minutos (525 minutos), a partir do início do experimento, apresentando capacidade total de adsorção de aproximadamente 28.230 µg de paracetamol por cada grama de CA.

3.1. Ajuste cinético

Os dados experimentais dos adsorventes que atingiram a saturação foram submetidos a tratamento matemático de diferentes modelos cinéticos de adsorção, sendo eles os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem (Equação 2) e de pseudo-segunda ordem (Equação 3).

A Tabela 2 apresenta os resultados das capacidades de adsorção experimental (Q_{ad}) e teórica (Q_{model}), das constantes de velocidade, e os coeficientes de correlação para o modelo de pseudo-primeira ordem. A Tabela 3 apresenta as mesmas informações, porém para o modelo de pseudo-segunda ordem.

Analisando os dados da Tabela 2 e da Tabela 3 pode-se verificar que a pesar de alguns CAs apresentarem um bom coeficiente de correlação linear dos dados, há uma discrepância muito grande entre a capacidade de adsorção teórica e a capacidade de adsorção experimental. Esse fato pode ser explicado pelo mecanismo de adsorção, o qual se altera conforme os sítios ativos dos adsorventes vão sendo ocupados pelo adsorbato.

Tabela 2: Capacidade de adsorção experimental (Q_{ad}) e teórica (Q_{model}), constante cinética e coeficiente de correlação para o ajuste de pseudo-primeira ordem.

CA	Q_{ad} (µg/g)	Q_{model} (µg/g)	K_1 (min^{-1})	R^2
Norit	61.660	37.566	0,0205	0,9837
Carbomafra	57.636	34.594	0,0092	0,9766
Macadâmica	28.230	31.067	0,0092	0,8268

Tabela 3: Capacidade de adsorção experimental (Q_{ad}) e teórica (Q_{model}), constante cinética e coeficiente de correlação para o ajuste de pseudo-segunda ordem.

CA	Q_{ad} (µg/g)	Q_{model} (µg/g)	K_2 (g/µg.min)	R^2
Norit	61.660	50.000	4,00E-6	0,9994
Carbomafra	57.636	20.000	5,00E-6	0,9998
Macadâmica	28.230	33.333	6,43E-7	0,9991

Visando uma melhoria nos resultados obtidos, os experimentos foram divididos em 2 dois intervalos de tempo. O primeiro intervalo entre 10 e 50 minutos iniciais dos experimentos, e o segundo intervalo a partir dos 50 minutos iniciais. Os 10 minutos iniciais foram desconsiderados, pois corresponde ao tempo de estabilização, evitando a condição de transiência do processo.

As Figuras 3, 4 e 5 e a Tabela 4 apresentam o ajuste ao modelo de pseudo-primeira ordem para os novos intervalos propostos.

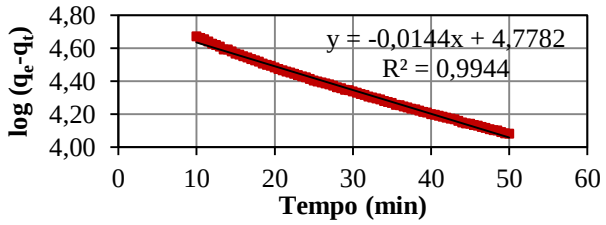


Figura 3: Modelo cinético de pseudo-primeira ordem para o CA da Norit® no intervalo de 10 minutos a 50 minutos.

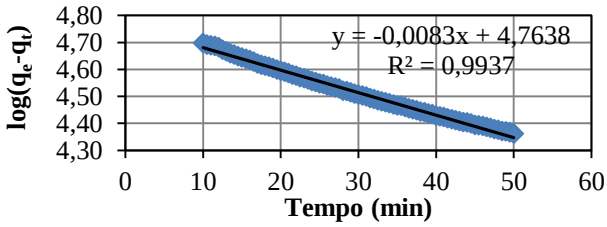


Figura 4: Modelo cinético de pseudo-primeira ordem para o CA da Carbomafra® no intervalo de 10 minutos a 50 minutos.

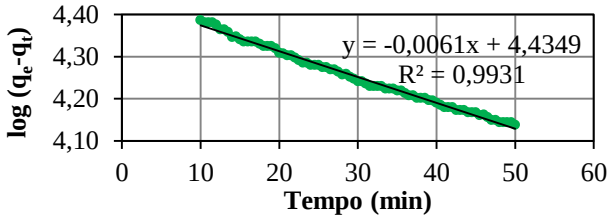


Figura 5: Modelo cinético de pseudo-primeira ordem para o CA de macadâmia no intervalo de 10 minutos a 50 minutos.

Como se observa pela Tabela 3 houve uma melhora significativa nos dados obtidos no que se refere a capacidade adsorvida experimental e teórica. É possível verificar também que os CAs apresentaram diferentes valores para as constantes de velocidade, e quanto maior for essa constante, maior será a velocidade de adsorção. Comprovando que no início do processo o Norit® apresentou cinética de adsorção de aproximadamente 2 vezes maior que os outro CAs.

Os dados analisados para o modelo cinético de pseudo-segunda ordem, a partir de 50 minutos estão ilustrados nas Figuras 6, 7 e 8 e na Tabela 5.

Tabela 4: Capacidade de adsorção, constante cinética e coeficiente de correlação para o ajuste de pseudo-primeira ordem no intervalo de 10 minutos a 50 minutos

CA	Q_{ad} (µg/g)	Q_{model} (µg/g)	K_1 (min^{-1})	R^2
Norit	61.660	60.007	0,0332	0,9944
Carbomafra	57.636	58.049	0,0191	0,9937
Macadâmica	28.230	27.221	0,0140	0,9931

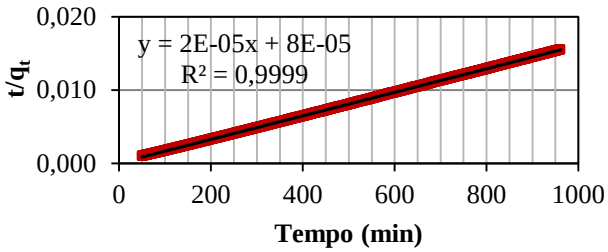


Figura 6: Modelo cinético de segunda ordem para o CA da Norit® a partir de 50 minutos.

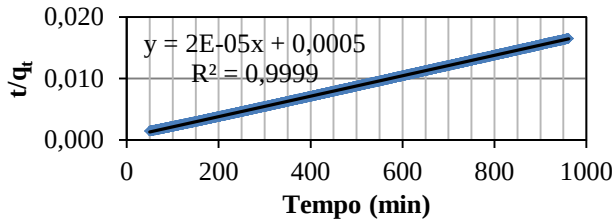


Figura 7: Modelo cinético de segunda ordem para o CA da Carbomafra® a partir de 50 minutos.

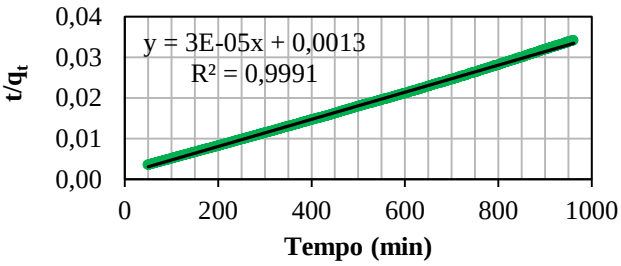


Figura 8: Modelo cinético de segunda ordem para o CA de macadâmia a partir de 50 minutos.

Tabela 5: Capacidade de adsorção, constante cinética e coeficiente de correlação para o ajuste de pseudo-segunda ordem a partir de 50 minutos.

CA	Q_{ad} (µg/g)	Q_{model} (µg/g)	K_2 (g/µg.min)	R^2
Norit	61.660	50.000	$5{,}0x10^{-6}$	0,9999
Carbomafra	57.636	50.000	$0{,}8x10^{-6}$	0,9999
Macadâmica	28.230	33.333	$0{,}7x10^{-6}$	0,9991

Pela análise da Tabela 5 é possível afirmar que os dados experimentais compreendidos entre 50 minutos e 960 minutos apresentam bom ajuste ao modelo cinético de segunda ordem, pois os valores dos coeficientes de correlação dos carvões ativados em questão se aproximam da unidade.

Além disso, nota-se também que a constante cinética de segunda ordem do Norit® é maior em relação aos outros CAs, aproximadamente 7,2 vezes maior em relação ao carvão atividade de macadâmia e 6,25 vezes maior em relação ao CA da Carbomafra®.

4. CONCLUSÕES

O presente trabalho demonstra que os CA testados apresentaram resultados satisfatórios para a adsorção de paracetamol em solução aquosa.

Por meio de tratamentos matemáticos dos testes cinéticos foi possível determinar a máxima capacidade de adsorção de cada adsorvente, o tempo de equilíbrio termodinâmico, assim como ajustar os modelos cinéticos de peusdo-primeira e pseudo-segunda ordem, com a finalidade de determinar as constantes de velocidade de cada modelo.

Os resultados obtidos evidenciaram que a máxima capacidade de adsorção seguiu a seguinte ordem: Norit® > Carbomafra® > macadâmia. Já o tempo de equilíbrio apresentou ordem inversa (Norit® < Carbomafra® < macadâmia) evidenciando que o adsorvente da Norit® apresentou maior capacidade de adsorção em um tempo relativamente menor. Este comportamento pode ser explicado pela porosidade dos CAs testados (Tabela 1).

Além disso, tais resultados demonstraram, com boa correlação, que o mecanismo que rege o processo de adsorção nos CAs da Norit®, Carbomafra® e macadâmia foram ajustados às cinéticas de pseudo-primeira ordem nos 50 minutos iniciais e de pseudo-segunda ordem no tempo restante, o que permite concluir que essa mudança no decorrer do processo é influenciada pela transferência de massa entre a fase fluida e superfície e da superfície para o interior dos poros.

Conclui-se também, de acordo com as análises das constantes de velocidade de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem, obtidas dos modelos cinéticos, que o carvão da Norit® possui cinética de adsorção mais rápida em relação aos outros.

Portanto, de modo geral o CAP da Norit® apresentou melhor desempenho em relação aos outros CA estudados no presente trabalho, se apresentando como uma possível alternativa para o tratamento de efluentes, especificamente para a retenção de paracetamol.

5. REFERÊNCIAS

CRINI, G. *BioresourTechnol*, v. 97, p.1061-1085, 2006.

GEBHARDT, W.; SCHRÖDER, H.F. *J. Chromatogr. A*, v. 1160, p. 34-43, 2007.

GRASSI, M.; RIZZO, L.; FARINA. *EnvironSciPollut Res*, v. 20, p.3616-3628. 2013.

GRUPTA, V.K.; CARROTT, P.J.M.; RIBEIRO CARROTT, M.M.L. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol*, v. 39, p. 783-842, 2009.

SACHER, F.; LANGE, T.F.; BRAUCH, H.J.; BLANKENHORN I. *Germany.J.Chromatogr. A*, v. 938, p. 199-210, 2001.

TERNES, T.A. *Water Research*, v. 32, n. 2, p. 3245-3260, 1998.

TERNES, T.A.; HIRSCH, R. *Environmental Science & Technology*, v. 34, n. 13, p. 2741-2748, 2000.

Estudo Cinético da Remoção de Corante Vermelho 4B em Soluções de Diferentes Concentrações Utilizando Dolomita Termicamente Modificada

A.E. Carvalho[1]; M.R.M. Silva[1]; H.F. Pimenta[1]; R.L. C. Bandeira[1]; M. L. P. Silva[1].

1-Departamento de Agrotecnologia e Ciências Sociais - Universidade Federal Rural do Semi-Árido
Br 110, Km 47, S/N – CEP: 59625-900 – Mossoró- RN – Brasil
Telefone: (84) 3317-8556 – Email: martaligia@ufersa.edu.br

RESUMO: As consequências ambientais ocasionadas pelo descarte incorreto de efluentes gerados pela produção e tingimento de tecidos têm ocasionado graves problemas para a sociedade atual e comprometido fatores fundamentais para a manutenção das futuras gerações. Este trabalho consiste em um estudo cinético da remoção de corante vermelho 4B por adsorção com 1 g de dolomita termicamente modificada por 100 mL de solução para as concentrações de 200 mg/L e 300 mg/L de corante. O estudo cinético avaliou a capacidade de remoção e as constantes cinéticas em relação às concentrações utilizadas, bem como identificou que o modelo de adequação cinética para as análises se deu por pseudo-segunda ordem quando avaliadas dentre os modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula, resultando em valores para a constante de velocidade k equivalentes a 0,21554 e 0,3288 para as concentrações de 200 mg/L e 300mg/L de corante, respectivamente.

PALAVRAS-CHAVE: Adsorção. Dolomita. Corantes. Cinética. Modelos Cinéticos.

ABSTRACT: The environmental consequences caused by improper disposal of waste generated by the production and dyeing fabrics have caused serious problems for our society and committed fundamental factors for the maintenance of future generations. This work consists in a study based on the adsorption process of 4B red dye solution with 1g of thermally modified dolomite to 100mL of 200 mg/L and 300 mg/L dye solutions. The kinetic study evaluated the removal capacity and the kinetic constants in relation to the concentrations used, and concluding that the best model of kinetic fitness for this process is the pseudo-second order in relation to the models of pseudo-first order, pseudo-second order and intraparticle diffusion, resulting in values for the rate constant k equal to 0.21554 and 0.3288 for concentrations of 200 mg/L and 300mg/L of dye, respectively.

KEYWORDS: Adsorption. Dolomite. Dyes. Kinetics. Kinetic Models.

1. INTRODUÇÃO

Atualmente diversos problemas ambientais têm surgido em resposta às atividades desenvolvidas pela sociedade. Estes problemas comprometem grande parte dos recursos naturais essenciais para a vida, como por exemplo, os recursos hídricos. Como parcelas responsáveis pelas agressões ao meio ambiente, destacam-se os altos níveis de produção industrial e os diversos resíduos por ela gerados. Dentro destas produções, inclui-se o setor têxtil e a coloração de tecidos.

Para garantir o grande sucesso das indústrias deste setor e atender às crescentes demandas comerciais, o processo de tingimento e a utilização abundante de corantes são cada vez mais importantes. Devido aos grandes volumes de produtos produzidos, a liberação de contaminantes por parte das empresas têxteis no meio ambiente tem sido cada vez maior. Estes são descartados na

natureza na forma de efluentes, os quais nem sempre possuem um tratamento ou destino adequado, afetando diretamente as condições do meio ambiente receptor do descarte. Segundo Zollinger (1987), uma das principais características dos efluentes provenientes da indústria têxtil é a presença de cor, resultado principalmente dos corantes que são aplicados nas operações de tingimento.

Diante do exposto, existe a necessidade de buscar formas alternativas e viáveis que possam colaborar positivamente para o tratamento de efluentes e para a diminuição das consequências ambientais. Dentre as alternativas existentes, a adsorção é uma das técnicas empregadas com maior sucesso para remoção efetiva da cor presente em efluentes têxteis. Além disso, uma grande vantagem dos processos adsortivos é a possibilidade de recuperação do corante na forma concentrada e a reutilização do adsorvente no processo (KIMURA *et al*., 1999).

Assim, utilizando como adsorvente a dolomita por esta ser um material acessível e possuir estrutura porosa, este trabalho busca analisar o método da adsorção para remoção de corante vermelho 4B, avaliar a influência de diferentes concentrações dos adsorvatos nos estudos cinéticos relativos a este procedimento e determinar qual o melhor modelo cinético aplicável dentre os modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Para o estudo cinético do processo de adsorção em questão, a dolomita utilizada foi fornecida pela Armil Mineradora do Nordeste em formato de pó, tendo sido, anteriormente a este estudo, submetida a um tratamento térmico de calcinação a 800 °C por um período de oito horas. Antes do início deste experimento, a dolomita foi seca por duas horas para eliminação de sua umidade.

Os adsorvatos utilizados foram soluções modelo. As soluções utilizadas foram preparadas pela dissolução de Corante Vermelho 4B em água destilada de modo a obter concentrações de 200mg/L e 300mg/L de corante por litro de solução. A obtenção do comprimento de onda para as soluções de trabalho foi realizada por espectroscopia. Após a obtenção do comprimento de onda de 542 nm, foram feitas diluições sucessivas para obter concentrações de 10, 20, 30, 40 e 50 mg/L a fim de possibilitar a determinação da curva de calibração, tendo esta obtido um coeficiente de determinação R^2 no valor de 0,999720. As soluções iniciais também foram analisadas para se conhecerem suas concentrações iniciais. O espectrofotômetro utilizado para todos os procedimentos de determinação de concentração no espectro ultravioleta/visível neste experimento foi o Espectrofotômetro GEHAKA Modelo UV/Vis-340G.

Para a execução do ensaio cinético foram utilizadas as proporções de 1g de dolomita modificada/100 ml de solução de corante para soluções com concentrações de 200 mg/L e 300 mg/L. Imediatamente após o início do ensaio, todas as amostras foram colocadas em um shaker modelo TE-420 da Tecnal, a uma temperatura de 28 ºC, sob agitação de 180 rpm. Foram retiradas alíquotas das soluções que foram filtradas nos intervalos de tempo de 1; 3; 5; 10; 15; 20; 30 e 60 minutos. As soluções foram analisadas no espectrofotômetro com o objetivo de determinar suas concentrações finais e assim obter a quantidade de corante adsorvido pela dolomita em função do tempo de contato entre adsorvente e adsorvato.

Para aplicação dos modelos cinéticos nos ensaios realizados, inicialmente determinou-se a capacidade de remoção de corante no equilíbrio Qeq aplicando um balanço de massa em que a quantidade de adsorvato no adsorvente é igual a sua quantidade removida da solução, sendo expressa pela Equação 1:

$$Qeq = \left(C_o - C_{eq}\right) V/m \qquad (01)$$

Onde Qeq representa a capacidade de adsorção; C_0 a concentração inicial do adsorvato; C_{eq} a concentração do adsorvato no equilíbrio; V representa o volume da solução e m massa do adsorvente.

Finalmente, com os dados compilados, procedeu-se à aplicação dos modelos cinéticos de

pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda-ordem e difusão intrapartícula para analisar os valores graficamente e identificar qual o modelo que melhor se adequa aos processos de adsorção para as soluções de 200mg/L e 300mg/L. Para o modelo de pseudo-primeira ordem, utilizou-se a Equação de Lagergren (1898) em sua forma linearizada (Ho e McKay, 1998), como demonstra a Equação 2:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1(t) \qquad (02)$$

Onde q_e representa a quantidade de corante adsorvido no equilíbrio, em mg g^{-1}; q_t é a quantidade de corante adsorvido no tempo t, em mg/g; e k_1 é a taxa de adsorção da pseudo-primeira ordem, em minutos.

Para a aplicação do modelo de pseudo-segunda ordem, utilizou-se a Equação 3 (Ho e Mckay, 1998):

$$t/q_t = \frac{1}{k \cdot q_e^{\,2}} + \frac{1}{q_e} \cdot (t) \qquad (03)$$

Onde q_e representa a quantidade de corante adsorvido no equilíbrio, em mg.g^{-1}; q_t é a quantidade de corante adsorvido no tempo t, em mg/g; e k é a taxa de adsorção da pseudo-segunda ordem, em minutos.

Por fim, a aplicação do modelo de difusão intrapartícula se deu com a utilização da Equação 4 (Ho e Mckay, 1998):

$$q_t = k_i \cdot t^{0,5} \qquad (04)$$

No qual k_i representa a constante da difusão intrapartícula em mg.g^{-1}.$min^{-0.5}$ e é calculado a partir do ponto de intersecção da reta de seu respectivo gráfico.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1. Adsorção de Corante Vermelho 4B Utilizando 1g de Dolomita para 100ml de Solução de Corante de Concentração de 200mg/L

Todos os resultados e discussões para a adsorção do corante por 1g de dolomita para cada 100 ml de solução a 200mg/L foram desenvolvidos e demonstrados em estudo anterior por Bandeira *et al* (2015) e serão mostrados a seguir. O efeito do tempo de contato da solução com o adsorvente é descrito pela Figura 1.

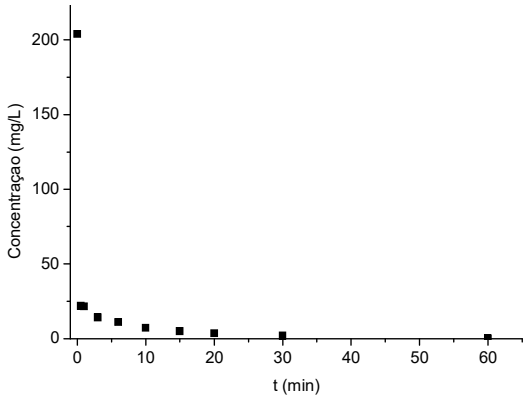


Figura 1. Efeito do Tempo de Contato na Remoção do Corante Vermelho 4B (200mg/L)

Na figura 1, observa-se que a adsorção ocorre rapidamente no início do contato com o adsorvente. A partir dos 20 primeiros minutos de processo, verifica-se uma pequena variação na adsorção, o que indica a condição de equilíbrio, sendo o mesmo atingido com a total remoção do corante com 1 hora de contato entre as fases.

Na Figura 2 pode-se observar a capacidade de remoção de corante pela dolomita modificada termicamente.

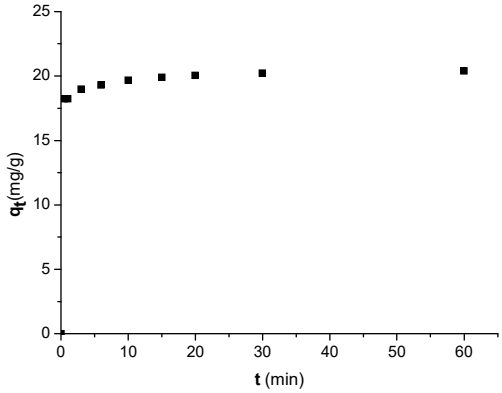


Figura 2. Capacidade de Adsorção do Corante Vermelho 4B (200mg/L)

Analisando a Figura 2, vemos que logo nos primeiros 30 segundos de contato o processo já exibe uma elevada capacidade de remoção, não sendo possível avaliar pelo gráfico a máxima capacidade de remoção exibida pelo adsorvente em estudo devido ao fato de o equilíbrio ter sido atingido em função da total remoção do corante da solução e não pela exaustação do adsorvente.

A Figura 3 apresenta a forma linearizada do modelo de pseudo-primeira-ordem.

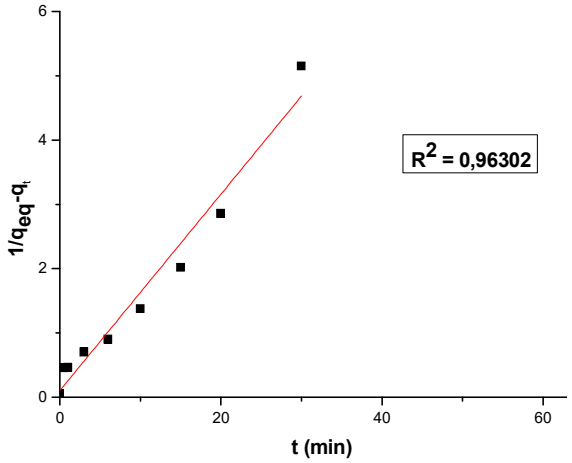


Figura 3. Aplicação do Modelo Pseudo-Primeira Ordem para Adsorção de Corante Vermelho 4B (200mg/L)

Como pode ser visto na Figura 3, o coeficiente de correlação foi de R^2 = 0,96302 apontando um ajuste razoável para a adsorção do corante vermelho pela dolomita, porém não explica bem a cinética do processo.

A Figura 4 a seguir apresenta os dados da cinética da adsorção ajustados pelo modelo linearizado de pseudo-segunda-ordem.

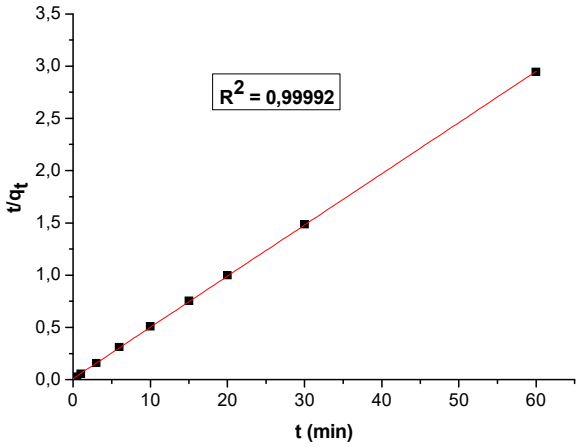


Figura 4. Aplicação do Modelo Cinético de Pseudo-Segunda Ordem para Adsorção de Corante Vermelho 4B (200mg/L)

Analisando a Figura 4, tem-se que o coeficiente de correlação foi de R^2 = 0,99992, sugerindo que o processo de remoção do corante vermelho 4B pela dolomita termicamente modificada segue o modelo de pseudo-segunda-ordem, uma vez que apresenta uma excelente correlação para o ajuste dos dados pelo modelo, explicando praticamente todos os dados.

A figura 5 mostra o ajuste dos dados pelo modelo da difusão intrapartícula.

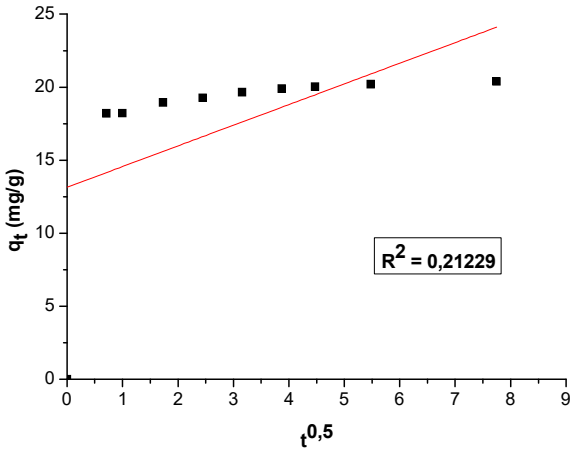


Figura 5. Aplicação do Modelo de Difusão Intrapartícula para Adsorção de Corante Vermelho 4B (200mg/L)

Observa-se que os dados não se ajustam ao modelo proposto, e que, portanto o processo de remoção não é controlado pela difusão. Isto pode ser confirmado através do coeficiente de correlação obtido que foi de $R^2 = 0{,}21229$.

Desta forma, após a análise gráfica relativa aos três modelos cinéticos, percebe-se que o modelo cinético de pseudo-segunda ordem proporcionou os valores mais adequados e, portanto, determinou-se assim seus parâmetros cinéticos, onde K indica o quanto de corante é removido por quantidade de massa de adsorvente por tempo, conforme expõe a Tabela 1:

Tabela 1. Parâmetros Cinéticos: Modelo Pseudo-Segunda Ordem (200mg/L)

K ($mg.g^{-1}.min^{-1}$)	R^2
0,21554	0,99992

3.4. Adsorção de Corante Vermelho 4B Utilizando 1g de Dolomita para 100ml de Solução de Corante de Concentração de 300mg/L

Quanto aos resultados obtidos para a adsorção do corante por 1g de dolomita para cada 100 ml de solução de concentração equivalente 300mg/L, os gráficos foram gerados com o auxílio do software OriginPro-8 e serão apresentados a seguir. Os valores aplicados referentes à concentração e a quantidade adsorvida para a situação de equilíbrio correspondem aos valores de concentração e quantidade adsorvida para o tempo de 5min, sendo, portanto, C_{eq} = 33,798 mg/L e Q_{eq} = 26,5692mg/g.

O efeito do tempo de contato da solução com o adsorvente é descrito pela Figura 6 a seguir.

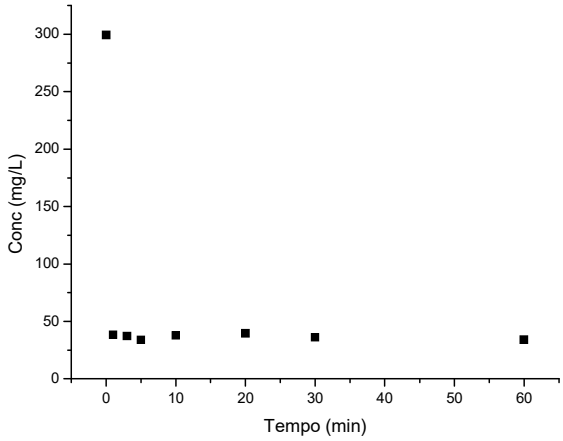


Figura 1. Efeito do Tempo de Contato na Remoção do Corante Vermelho 4B (300mg/L)

Nota-se que o processo de adsorção ocorre rapidamente e posteriormente é alcançada uma situação de saturação e equilíbrio. A Capacidade de Remoção do Corante Vermelho 4B em decorrência da variação do tempo é demonstrada pela Figura 7.

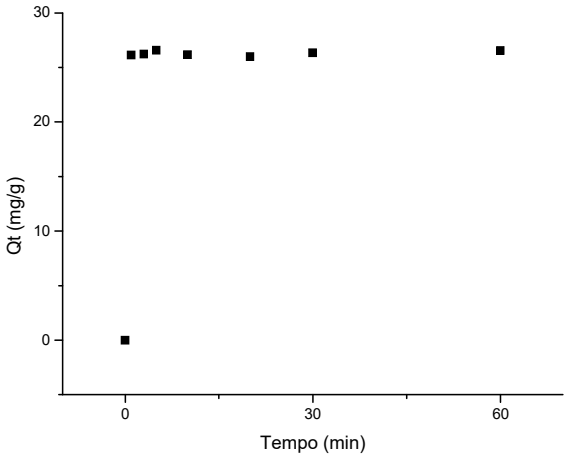


Figura 2. Capacidade de Adsorção do Corante Vermelho 4B (300mg/L)

Nesta figura, percebe-se que rapidamente a dolomita alcançou sua capacidade de adsorção máxima, mantendo sua remoção praticamente constante com o decorrer do tempo.

Na Figura 8, apresentam-se os valores para o modelo linearizado de pseudo-primeira ordem a seguir.

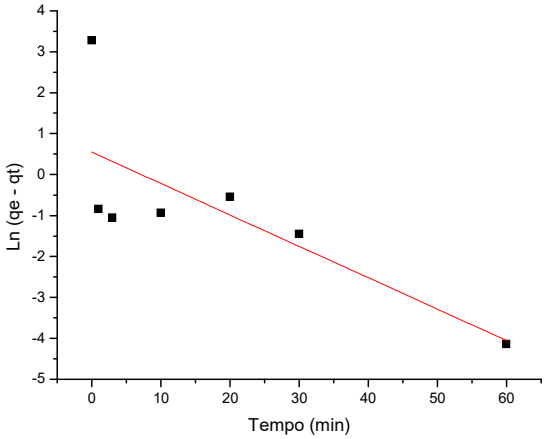


Figura 3. Aplicação do Modelo Pseudo-Primeira Ordem para Adsorção de Corante Vermelho 4B (300mg/L)

Para o modelo de pseudo-primeira ordem, foi obtido como valor de coeficiente de correlação um valor de 0,49889, demonstrando, assim, a inadequação deste modelo a esta análise de adsorção.

Na Figura 9, estão plotados os valores para o modelo de pseudo-segunda ordem linearizado.

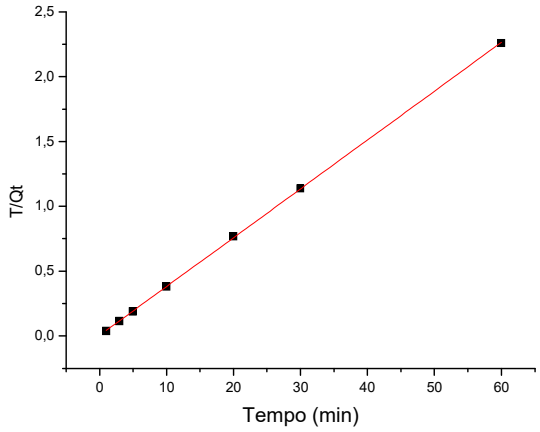


Figura 4. Aplicação do Modelo Cinético de Pseudo-Segunda Ordem para Adsorção de Corante Vermelho 4B (300mg/L)

Neste modelo de pseudo-segunda ordem o coeficiente de correlação obtido teve valor de R^2 = 0,99993, demonstrando assim que este modelo cinético de pseudo-segunda ordem é altamente compatível a este processo de adsorção.

Por fim, a Figura 10 demonstra o modelo de difusão intrapartícula linearizado aplicado a este trabalho.

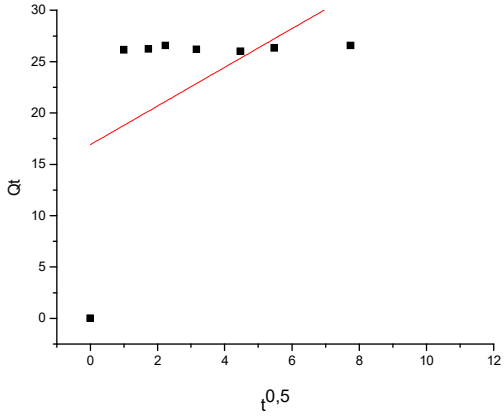


Figura 5. Aplicação do Modelo de Difusão Intrapartícula para Adsorção de Corante Vermelho 4B (300mg/L)

A Figura 10 gerou como coeficiente de correlação R^2 = 0,14578, de forma que não há adequação do modelo ao processo de adsorção de corante vermelho 4B por 1g de Dolomita termicamente modificada por 100ml de solução de corante.

Desta forma, o modelo cinético de pseudo-segunda ordem mostrou-se adequado novamente para a adsorção de corante vermelho 4B por 1g de Dolomita para cada 100ml de solução a 300mg/L, e, portanto, os parâmetros cinéticos referentes a esse modelo para essa adsorção estão listados conforme demonstra Tabela 2:

Tabela 2. Parâmetros Cinéticos: Modelo Pseudo-Segunda Ordem (300mg/L)

K ($mg.g^{-1}.min^{-1}$)	R^2
0,3288	0,99993

4. CONCLUSÃO

Na busca por novas técnicas que contribuam para o processo de tratamento de

efluentes têxteis, este trabalhou buscou analisar o processo da adsorção de corantes utilizando como adsorvente a dolomita por ser um mineral de baixo custo e fácil acesso. Considerando os resultados obtidos, percebeu-se que, em pouco tempo de contato com as soluções, a quantidade de 1g de dolomita termicamente modificada conseguiu adsorver na totalidade o corante presente na solução de 200mg/L e quantidades significativamente altas na solução de 300mg/L. Diante da eficiência apresentada, a dolomita demonstra-se um adsorvente promissor para os processos de adsorção de corante vermelho 4B.

Nota-se também que o ponto de saturação para a solução de 300mg/L foi atingido rapidamente, mas, para a solução de 200mg/L, este ponto não pôde ser identificado, pois ocorreu a adsorção total do corante presente nesta solução.

Para os processos de adsorção das soluções de 200mg/L e 300mg/L, percebeu-se que o modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e intrapartícula geraram coeficientes de correlação não ajustáveis aos processos, de forma a concluir que o modelo mais adequado é o de pseudo-segunda ordem por apresentar, para ambos os casos, o melhor coeficiente de correlação, com valores muito próximos a 1, equivalentes a 0,99992 e 0,99993, respectivamente, para as soluções de 200mg/L e 300mg/L.

Observou-se ainda que para o processo de adsorção realizado em 100ml de solução a 300mg/L, o tempo gasto para alcançar o equilíbrio foi menor que o tempo para a remoção total do corante quando comparado ao processo de adsorção realizado em 100ml de solução a 200mg/L.

Em relação à influência na cinética de adsorção para as diferentes concentrações de soluções de corante, a constante para o processo de adsorção realizado em 100ml de solução a 300mg/L é cerca de 1,5 vezes maior que para o processo de adsorção realizado em 100ml de solução a 200mg/L.

6. REFERÊNCIAS

BANDEIRA, R. L. C.; SILVA, A. A. DA; OLIVEIRA, T. F.; GOMES, K. K. P.; SILVA, M. L. P. DA. Estudo Cinético da Remoção do Corante Vermelho 4B por Dolomita Termicamente Modificada. *Anais do XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química - COBEQ 2014. Blucher Chemical Engineering Proceedings.* v.1, p. 6666-6673 . 2015.

HO, Y.; MCKAY, G. Kinetic Models for the Sorption of Dye from Aqueous Solution by Wood. *Trans IChemE,* v 76. Maio, p. 183-191, 1998.

KIMURA, I.Y.; GONÇALVES JUNIOR, A.C.; STOLBERG, J.; LARANJEIRA, M.C.M.; FÁVERE, V.T. Efeito do Ph e do Tempo de Contato na Adsorção de Corantes Reativos por Microesferas de Quitosana. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 3:51-57, 1999.

LAGERGREN, S. Zur Theorie der Sogenannten Adsorption Gelöster Stoffe, *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. Handlingar*. 24(4). p. 1-39, 1898.

ZOLLINGER, H. Color Chemistry - Syntheses, Properties and Applications of Organic Dyes Pigments. *Color Research & Application. VCH.* 83-148 p. 1987.

ADSORÇÃO DO AZUL DE METILENO EM RESÍDUOS DA AGROINDÚSTRIA DE FRUTAS

C. M. S. Matos[1]; A. K. S. Abud[1]

1-Departamento de Tecnologia de Alimentos – Universidade Federal de Sergipe
Avenida Marechal Rondon, S/n – CEP: 49100-000 – São Cristóvão- SE – Brasil
Telefone: (75) 9983-1005 – Email: c.moraismatos@gmail.com

RESUMO: Diante de toda problemática causada pela poluição da água, há a necessidade de novas tecnologias limpas que usem resíduos como biossorventes visando à diminuição dos impactos negativos causados nesse bem natural, uma vez que tratamentos convencionais possuem custos elevados. A biossorção, então, surge como uma técnica viável no tratamento de efluentes. O presente trabalho realizou a coleta de resíduos do processamento de frutas, como casca de tangerina, de laranja e de maracujá, efetuando o tratamento, secagem e moagem para a obtenção e caracterização da farinha. Os estudos de adsorção empregaram os resíduos moídos como biossorventes na remoção do corante azul de metileno, avaliando-se o percentual de remoção e a capacidade de adsorção. Estes estudos foram realizados no resíduo moído sem e após hidrotratamento e secagem. Remoções da ordem de 97% foram obtidas nas cascas de laranja e na de maracujá após tratamento hidrotérmico. A capacidade adsortiva no maracujá após hidrotratamento (9,5 mg/g) mostrou importância deste etapa para o maior acesso às fibras.

PALAVRAS-CHAVE: biossorvente; resíduo; aproveitamento.

ABSTRACT: Before all problems caused by water pollution, there is a need of new clean technologies that use waste as biosorbents aiming to reduce the negative impacts caused in this natural environment, since conventional treatments have high costs. The biosorption, then, emerges as a viable technique in wastewater treatment. The present work collect fruits processing waste such as tangerine, orange and passion fruit peels, making the treatment, drying and grinding for obtaining and characterization of flour. Adsorption studies employed the ground waste as biosorbents in removing the methylene blue dye, evaluating the removal percentage and the adsorption capacity. These studies were performed in the ground residue without and after hydrotreatment. Removal in the order of 97% were obtained in orange peel and in passion fruit after hydrothermal treatment. The adsorptive capacity in passion fruit peel after hydrotreating (9.5 mg/g) showed the importance of this step for greater access to the fibers.

KEYWORDS: biosorbent; residue; use.

1. INTRODUÇÃO

Ao longo dos últimos anos, o interesse do uso eficiente de diversos resíduos agroindustriais vem aumentando, causado pelo contínuo aumento da população mundial, preocupação com os impactos negativos no meio ambiente e elevado índice de perdas e desperdícios gerados pela indústria alimentícia (Abud e Narain, 2009).

Devido a esses fatores, há a necessidade do desenvolvimento de bioprocessos que utilizem os resíduos da agroindústria como matéria-prima para substrato na produção de diversos produtos com alto valor agregado. Assim, além de serem viáveis economicamente, podem ajudar a resolver questões

ambientais decorrentes de seu acúmulo na natureza (Abud *et al*., 2015).

Os processos de adsorção, que envolvem a transferência de massa de uma fase fluida para a superfície de um sólido, vêm sendo amplamente estudados por apresentar elevada eficiência e por serem economicamente viáveis no tratamento de efluentes têxteis. A utilização de materiais de baixo custo em substituição ao carvão ativado é uma alternativa para a utilização de rejeitos industriais alimentícios, que normalmente são descartados e acabam perdendo seu valor (Juchen *et al.*, 2013).

O carvão ativado é um material carbonáceo, caracterizado por possuir área superficial e porosidade altamente desenvolvidas, o que lhe confere a capacidade de adsorver moléculas tanto em fase liquida como gasosa (Bansal *et al.*, 1988). É um adsorvente de interesse industrial e suas aplicações incluem o tratamento de água, refino do açúcar, recuperação de metais preciosos, desodorização do ar, entre outros (Mattson, 1971).

Do ponto de vista ambiental, a remoção da cor dos efluentes é um dos grandes problemas enfrentados pelo setor têxtil. A elevada estabilidade biológica dos corantes dificulta sua degradação pelos sistemas de tratamento convencionais (normalmente lodo ativado) empregados pelas indústrias têxteis (Dallago *et al*., 2005). Os corantes contribuem significativamente para a poluição de recursos hídricos, pois dificultam a penetração dos raios solares, prejudicando o metabolismo fotossintético de algumas espécies, além de se apresentarem como recalcitrantes e potencialmente cancerígenos (Freire e Freitas, 2010).

O tratamento hidrotérmico é uma etapa de processo que vem sendo estudada no processo de produção de etanol lignocelulósico, visando a conversão das frações celulósicas e hemicelulósicas da biomassa em açúcares fermentáveis, quebrando o complexo entre a lignina-celulose e garantindo maior acesso da celulose ao tratamento enzimático (Silva *et al*., 2015).

Devido à falta de utilidade dos resíduos do processamento de frutas, onde grandes quantidades são desperdiçadas ou servem apenas como complemento na alimentação animal, este trabalho avalia a capacidade adsortiva das cascas de laranja, maracujá e tangerina, sem e após hidrotratamento, para a biossorção de corantes, no caso o azul de metileno, ajudando a diminuir o desperdício desse resíduo e conseqüente impacto ambiental.

2. METODOLOGIA

2.1 Soluções de azul de metileno

O corante catiônico azul de metileno foi utilizado para preparar uma solução de 100 mg/L.

2.2. Obtenção e tratamento dos resíduos

As cascas de laranja, de tangerina e de maracujá foram cortadas em pedaços menores, lavadas com água e sanitizadas em hipoclorito de sódio 100 ppm por 15 min.

Após sanitização, os resíduos foram dispostos em bandejas do desidratador Pardal à 50 ºC, fazendo-se o acompanhamento da pesagem de uma amostra até se obter o peso constante. Após a secagem, os resíduos foram triturados, peneirados e armazenados em potes plásticos herméticos à temperatura ambiente.

2.3. Tratamento hidrotérmico dos resíduos

Os resíduos moídos de laranja, tangerina e maracujá sofreram o processo de hidrotratamento, com o solvente (água), na proporção 9 g: 100 mL, em autoclave à 121ºC por 15 min, com posterior filtração e secagem do resíduo a 50 ºC até peso constante.

2.4. Adsorção

Utilizou-se a solução corante 100 ppm e 1% de biomassa ($m_{adsorvente}/V_{efluente}$) nos experimentos, conduzidos em frascos de vidro de 100 mL, em agitador orbital a 150 rpm e temperatura ambiente. As coletas foram realizadas a cada 5 min, sendo as amostras filtradas e submetidas à medida de absorbância.

As concentrações de corante foram obtidas a partir de leitura em espectrofotômetro Biospectro a partir de curva padrão obtida a 665nm.

As Equações 1, 2 e 3 servem para encontrar, respectivamente, a concentração do corante (Q), o % Remoção e a capacidade adsortiva (q) (Rocha *et al.*, 2012).

$$Q = Abs.Fc.D \quad (1)$$

$$\%\mathrm{Re}m = \frac{(Qi - Qf).100}{Qi} \quad (2)$$

$$q = \frac{(Qi - Qf).V}{m} \quad (3)$$

onde:

Abs = absorbância lida a 665nm
Fc = fator da curva
D = diluição
Qi = concentração inicial do corante (mg/L)
Qf = concentração final do corante (mg/L)
q = capacidade de adsorção (mg/g)
V = volume de solução de corante (L)
m = massa de albedo utilizada (g)

Os modelos para ajustar os dados da cinética de adsorção foram: pseudo primeira ordem e pseudo segunda ordem (Lagergren, 1898; Ho e Mckay, 1998), mostrados nas equações 4 e 5, respectivamente.

$$q_t = q_{e1}[1 - \exp(-k_1 t)] \quad (4)$$

$$q_t = \frac{k_2 q_{e2}^2 t}{1 + q_{e2} k_2 t} \quad (5)$$

Sabendo que k_1 (min-1) e k_2 (g mg -1 min-1) são constantes de pseudo primeira ordem e pseudo segunda ordem, respectivamente, q_t (mg g-1) é quantidade adsorvida no tempo t e q_e (mg g-1), a quantidade adsorvida no equilíbrio.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os perfis de concentração, remoção de azul de metileno e capacidade adsortiva dos resíduos são apresentados nas Figuras 1, 2 e 3, respectivamente.

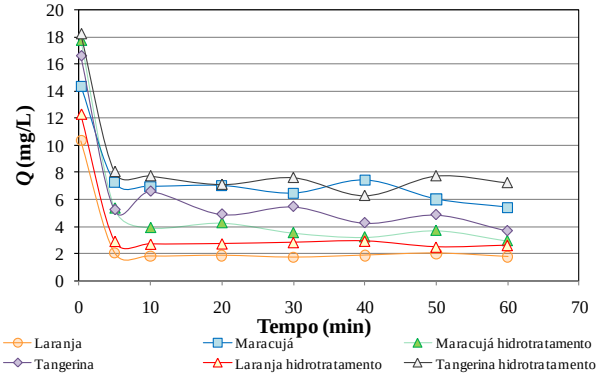


Figura 1. Concentração do corante ao longo do processo de adsorção.

Nos resíduos de tangerina e de maracujá pode-se observar maior concentração do corante no início do processo, fato não verificado para o resíduo da laranja, onde houve redução em torno de 90% em relação à concentração da solução corante já no contato com os resíduos de laranja, chegando a estabilidade após 10 min de estudo.

É possível perceber a eficiência do resíduo de laranja, que em apenas 5 min de contato com o azul de metileno consegue obter uma remoção de 97%. O resíduo de tangerina, por se tratar de uma fruta cítrica com características semelhantes à laranja, alcançou um percentual de remoção 2% inferior, mas sua amostra após hidrotratamento diferenciou 5%. A casca de maracujá após hidrotratamento também alcançou 97% de remoção do corante em relação à concentração inicial. Sem o hidrotratamento, a casca de maracujá atingiu apenas 94% de remoção do azul de metileno.

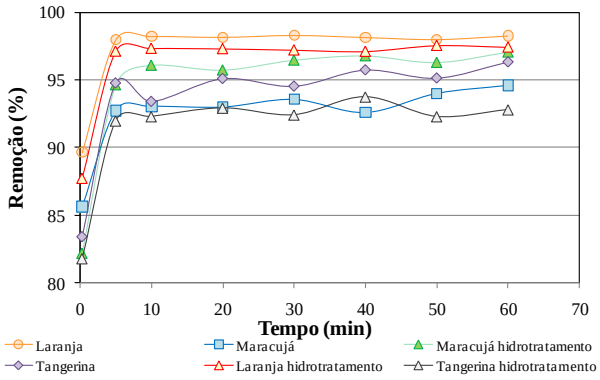


Figura 2. Percentual de azul de metileno removido ao longo do tempo.

O hidrotratamento teve o intuito de promover a solubilização da lignina, que é um polímero orgânico complexo que une as fibras celulósicas presentes em frutas e aumentam a rigidez da parede celular vegetal, possibilitando, assim, a abertura da estrutura da celulose, deixando o resíduo mais propício para o processo de adsorção (Silva *et al.*, 2015).

A diferença do processo de adsorção dos resíduos de maracujá se deve à pectina, onde após o hidrotratamento o caldo extraído apresentou viscosidade, diferente do processo com os demais resíduos. A extração da pectina permitiu, no resíduo

hidrotratado, um maior acesso à adsorção do corante.

Em relação à capacidade adsortiva, destacaram-se os resíduos do maracujá após hidrotratamento e os resíduos de laranja.

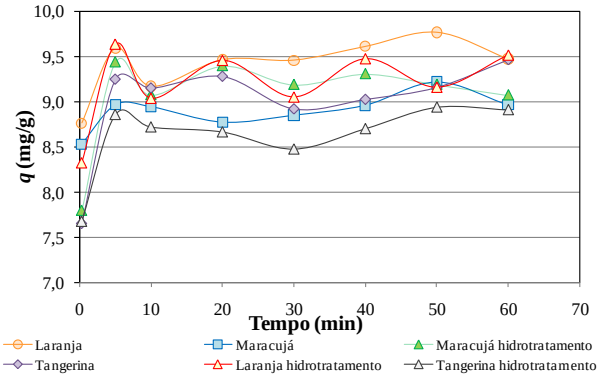


Figura 3. Capacidade adsortiva ao longo do tempo.

Os resíduos de maracujá laranja obtiveram o melhor resultado na capacidade adsortiva, alcançando uma adsorção de 9,5 mg/g, ou seja a cada grama desse resíduos, 9,5 mg de corante foram removidos. O resíduo de maracujá após hidrotratamento teve um perfil superior a sua amostra sem tratamento nos 40 min de contato com o corante, chegado à estabilidade em 50 min, quando alcançaram 9,2 mg/g na capacidade de adsorção. Para a tangerina, o tratamento apresentou melhor comportamento do resíduo o processo de adsorção do corante, resultando em uma capacidade adsortiva 6% superior.

Os resultados de adsorção do azul de metileno foram ajustados aos modelos de pseudo primeira ordem e pseudo segunda ordem, os valores encontrados então expostos na Tabela 1.

Tabela 1. Ajustes dos modelos cinéticos de adsorção: pseudo primeira ordem, pseudo segunda ordem.

Pseudo 1ª ordem			
Parâmetros	q_e (mg/L)	K_1 (min^{-1})	R^2
Laranja	0,6278	0,1680	0,7297
Laranja hidrotratamento	1,4111	0,1981	0,8935
Maracujá	1,2433	0,8981	0,4579
Maracujá hidrotratamento	1,3964	0,4320	0,4372
Tangerina	2,4363	0,4682	0,9987
Tangerina hidrotratamento	1,3785	0,5110	0,6242
Pseudo 2ªordem			
Parâmetros	q_e (mg/L)	K_1 (min^{-1})	R^2
Laranja	1,0650	-0,6439	0,9857
Laranja hidrotratamento	1,0609	-0,6543	0,9867
Maracujá	0,1131	-6,0699	0,9863
Maracujá hidrotratamento	1,0331	-0,6561	0,9846
Tangerina	1,0508	-0,6689	0,9874
Tangerina hidrotratamento	1,0152	-0,6957	0,9883

Fonte: Autor (2016)

Com os resultados obtidos nesse estudo de cinética, é possível a observação de um bom ajuste para a maioria dos resíduos utilizados, apresentando coeficientes de determinação (R^2) satisfatórios, onde os melhores valores se encontra no estudo de pseudo segunda ordem, com todos os valores acima de 0,9800.

4. CONCLUSÕES

Diante dos resultados obtidos foi possível verificar a capacidade de emprego dos resíduos de frutas, geralmente descartados pela indústria, como biossorventes, demonstrando a viabilidade de uso de um material de baixo custo para tratamento de efluentes que contêm corantes.

Os resíduos da casca de laranja e o resíduo hidrotratado da casca de maracujá alcançaram uma remoção do corante na ordem 97% e capacidades adsortivas de 9,5 mg/g.

O estudo da cinética de adsorção usando as equações de pseudo primeira ordem e pseudo segunda ordem foi satisfatório, principalmente para os resultados de pseudo segunda ordem, apresentando um melhor ajuste.

5. REFERÊNCIAS

ABUD, A. K. S.; ARAÚJO, M. L.; ALMEIDA, R. M. R. G. *Sci. Plena*,v. 11, n. 10, 2015.

ABUD, A. K. S.; NARAIN, N. Braz. J. Food Technol., v. 12, n. 4, p. 257-265, out./dez. 2009.

BANSAL, D. C.; DONETT, J. B.; STOEKLI, H. F *Active carbon*. Marcel Dekker: New York, 1988.

DALLAGO, R. M.; SMANIOTTO, A.; OLIVEITA, L. C. A. *Quim. Nova*, v.28, n.3, 433-437, 2005.

FREIRE, F. B.; FREITAS, S. I. *Eng. Ambiental*, v. 7, n. 3, p. 241-249, jul/set 2010.

JUCHEN, P.T.; GOBI, F. P.; HONORIO, G. C.; GONÇALVES, G. C.; VEIT, M. T. *EBA 10*, 2014.

MATTSON, J. S.; MARK, H. B. JR. *Activated carbon: surface chemistry and adsorption from solution*, Marcel Dekker: New York, 1971.

ROCHA, O. O. S.; NASCIMENTO, G. E.; CAMPOS, N. F.; SILVA, V. L.; DUARTE, M. M. M. B. *Quim. Nova*, v. 35, n. 7, p. 1369-1374, 2012.

SILVA, C. E. F.; GOIS, G. N. S. B.; SILVA, L. M. O.; ALMEIDA, R. M. R. G. ABUD, A. K. S. *Acta Sci. Technol.*, Maringá, v. 37, n. 4, p. 387-395, Oct.-Dec., 2015

AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DE VERMICULITA ATIVADA POR LIXIVIAÇÃO ÁCIDA PARA REMOÇÃO DE BTX EM ÁGUA

D.K. S. Guimarães[1]; N. K. C. Araújo[1]; A. P. M. Alves[1]; A. S. Araújo[1]; A. D. Gondim[1]; D. R. Silva[1].

1- Instituto de Química – UniversidadeFederal do Rio Grande do Norte
Campus Universitário Lagoa Nova, 000 – CEP: 59078-970 – Natal- RN – Brasil
Telefone: (84) 3215-3883 – E-mail: debora_ksg@hotmail.com

RESUMO: A técnica de adsorção utilizando argilas para remoção de orgânicos constitui um dos principais métodos de tratamento de efluentes, pois envolve materiais considerados eficientes, de grande área superficial, baixo custo, alta disponibilidade no mercado, além de serem, em geral, regeneráveis. O objetivo principal deste trabalho é avaliar a eficiência de remoção de BTX por processo de adsorção utilizando a vermiculita modificada por lixiviação ácida (VA). Os ensaios de adsorção foram realizados à temperatura média de 20 °C, com pH 6,0 e variando-se a concentração da argila em 5, 10 e 20 $g.L^{-1}$, num tempo de reação de 120 minutos. Os resultados mostraram que para todos os ensaios, VA apresentou boa capacidade de remoção dos BTX. Considerando-se, a concentração de 5 $g.L^{-1}$, como sendo a condição mais efetiva nesse estudo de adsorção, com remoção próxima a 90% para o tolueno e xilenos, e em torno de 80% para o benzeno.

PALAVRAS-CHAVE: vermiculita; adsorção; BTX.

ABSTRACT: The adsorption technique using clays to remove organic is one of the main methods of treatment of effluents, as it involves materials considered efficient, high surface area, low cost, high availability in the market, besides being generally regenerable. The main objective of this study is to evaluate the BTX removal efficiency by adsorption using vermiculite modified by acid leaching (VA). The adsorption trials were conducted at an average temperature of 20 °C, pH 6.0 and varying the clay concentration of 5, 10 and 20 gL-1, a 120-minute reaction time. The results showed that for all tests, VA showed good ability to remove the BTX. Considering the concentration of 5 gL-1, as being the most effective condition in this adsorption study, with close to 90% for removing toluene and xylene, and about 80% for benzene.

KEYWORDS: vermiculite; adsorption; BTX.

1. INTRODUÇÃO

O crescente aumento populacional e a busca pelo suprimento da demanda mundial vêm causando o aumento das atividades industriais, contribuindo para o agravamento dos problemas ambientais, principalmente com relação à preservação das águas superficiais e subterrâneas. Nos últimos anos, têm sido cada vez mais freqüentes relatos de grandes quantidades de rejeitos gasosos, líquidos e sólidos considerados extremamente nocivos ao meio ambiente (Freire *et al.*, 2000).

Uma importante parcela do processo de contaminação de águas subterrâneas por compostos orgânicos que podem causar sérios problemas à saúde pública pode ser atribuída às

atividades das refinarias de petróleo e seus derivados (Tiburtius *et al.*, 2004).

Esse tipo de contaminação também provém de atividades de agricultura (agrotóxicos e fertilizantes), fossas sépticas, aterros sanitários, acúmulo de produtos químicos e vazamentos de combustíveis (Kulkamp *et al.*, 2002).

A contaminação decorrente dos vazamentos em tanques de estocagens de postos de combustíveis tem sido preocupação mundial e vem sendo bastante discutida por pesquisadores por estarem diretamente ligados a prestação de serviços, onde se tem o manuseio de compostos, como os BTXs (benzeno, tolueno e xilenos). Estes compostos apresentam grande mobilidade, solubilidade em água e propriedades tóxicas que contaminam os poços com agressividade (USEPA, 1996).

A presença desses constituintes torna difícil seu tratamento e descarte. Por isso, vários estudos estão sendo realizados a fim de se obter alternativas capazes de minimizar e extrair o máximo possível de contaminantes de águas naturais.

Dentre as técnicas convencionais utilizadas em tratamento de águas subterrâneas para a remoção de contaminantes orgânicos destacam-se os processos de adsorção, bioventilação, fitorremediação, biorremediação, tratamento *pump and treat*, injeção de ar, oxidação catalítica, entre outros (Júnior, 2013).

Em comparação a outros processos de separação, a adsorção possui algumas vantagens, dentre elas pode-se destacar a alta seletividade molecular, simplicidade, eficiência e o baixo custo do processo. Uma das etapas fundamentais desse processo é a escolha adequada do adsorvente, sua estrutura deve ser altamente porosa, com microporos responsáveis pelo alcance de uma alta área superficial, seletividade elevada, resistência mecânica, estabilidade térmica, perda de carga, inércia química, entre outros (Ruthven, 1984).

Nos últimos anos, a aplicação de argilas como adsorventes para tratamento de águas contaminadas por compostos orgânicos tem se tornado um tema recorrente de muitos estudos acadêmicos, gerando uma literatura técnico-científica abundante. Srinivasan (2011) estudou, a partir de revisões de literatura, o desenvolvimento de argilas naturais e modificadas como agentes de adsorção para remoção de contaminantes orgânicos, inorgânicos e patogênicos em água potável. Em grande parte eles podem ser melhor ou comparáveis aos adsorventes comerciais e aos métodos convencionais utilizados no tratamento de água.

Adsorventes considerados eficientes em um processo de remediação de contaminantes de água, de baixo custo e que possuam alta disponibilidade no mercado, são as argilas naturais. O adsorvente que terá sua eficiência testada nesse trabalho para remoção de BTX é a vermiculita. Baseando-se em seu espaço interlamelar, esse argilomineral apresenta um elevado poder adsorvente, devido uma significativa área superficial específica reativa, poder descorante e facilidade de troca iônica (França; Luz, 2002).

Devido ao arranjo estrutural da vermiculita, é ocasionado um desequilíbrio de cargas em sua estrutura, que é compensado pela presença dos cátions trocáveis.

Devido a característica hidrofílica da vermiculita natural, em alguns casos, faz-se necessário a busca por alternativas que aumentem a capacidade de adsorção da argila por compostos orgânicos (Fernández *et al.*, 2013). Um dos processos de modificação que tem se mostrado eficaz no que diz respeito à melhoria das propriedades da vermiculita é a ativação da argila por lixiviação ácida. O tratamento ácido consiste em aplicar soluções ácidas inorgânicas nas argilas, em geral, HCl ou H_2SO_4, com o objetivo de alterar suas estruturas e assim aumentar o poder adsorvente do material (Foletto *et al*, 2001). Antes de iniciar o tratamento ácido, em geral, realiza-se um processo de obtenção de argila monoiônica, por troca iônica, de forma que o sólido obtido apresentasse uma quantidade elevada de apenas um tipo de íons no espaço interlamelar. Durante a ativação ácida, os cátions trocáveis das lamelas são substituídos por prótons H_3O^+ provenientes do ácido, e os íons das camadas octaédricas e tetraédricas da argila são removidos da estrutura, por lixiviação, causando alterações na composição e geometria da superfície, com destruição parcial ou total da estrutura do argilomineral, à medida que mais solução ácida é adicionada ao meio reacional (Pentrák *et al.*, 2012).

Após a ativação, a vermiculita passa a apresentar microporos, estabilidade térmica e hidrotérmica, e sua área superficial específica se torna maior que a do mineral em seu estado natural (Boudriche *et al.*, 2011).

Este trabalho teve como objetivo principal avaliar a eficiência de remoção dos BTX presentes em uma solução preparada a partir de uma amostra de gasolina do tipo C pertencente a um posto de combustível de Natal/RN, a fim de simular uma amostra real de água contaminada por vazamentos de tanques de estocagem, utilizando a vermiculita após tratamento por lixiviação ácida.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Adsorvente e adsorvato

Os adsorvatos utilizados nos ensaios de remoção foram os compostos orgânicos benzeno, tolueno e xilenos presentes em amostras de uma solução aquosa de gasolina comercial do tipo C, pertencente a um posto de combustível de Natal/RN, em água.

Nesse estudo, o adsorvente utilizado foi a vermiculita. Amostras da argila natural, de granulometria média, foram adquiridas através de doação feita pela empresa UBM – União Brasileira de Mineração S.A, responsável pela mineração da jazida situada no município de Santa Luzia (PB).

2.2 Purificação da argila

Realizou-se um pré-tratamento na argila com intuito de remover os materiais orgânicos e impurezas. Lavou-se, exaustivamente, 400 g de vermiculita com água destilada, deixando-a secar, em seguida, à temperatura ambiente (em torno de 27 ºC) por 96 h. Adicionou-se 250 mL de uma solução tampão de ácido acético e acetato de sódio de pH 5, mantendo o sistema sob agitação mecânica e aquecido à 40 °C. As condições foram mantidas ao serem adicionados 240 mL de H_2O_2 a 30%, durante um período de 72 h. No final do processo a mistura foi filtrada, lavada três vezes com água destilada e seca a 90 °C durante 72 h (Alves, 2009).

2.3 Obtenção da argila monoiônica (VNa^+)

Reagiu-se 200g do material proveniente da etapa anterior com 500 mL de uma solução de NaCl 1,0 $mol.L^{-1}$, por um período de 12 h, mantendo agitação constante e temperatura de 40 °C. Repetiu-se o procedimento por mais duas vezes. A argila foi lavada com água destilada e seca à vácuo à temperatura ambiente (Alves, 2009).

2.4 Ativação ácida da vermiculita

Essa etapa foi baseada num estudo realizado por Temuujin, Okada e MacKenzie (2003). Lixiviou-se 200 g do material monoiônico com 10 mL de uma solução de ácido clorídrico (HCl) 2 $mol.L^{-1}$, por grama de argila limpa. O sistema foi mantido sob agitação, à 80 °C, durante 2 h.Após a ativação, pôs-se a mistura para decantar, lavando o sólido obtido exaustivamente com água destilada. Em seguida, foi seco à 110 °C durante 16 h.

Nesse trabalho, a argila ácida recebeu a denominação de vermiculita ácida (VA).

2.5 Ensaios de adsorção

O estudo de adsorção dos compostos orgânicos por VA, para verificar a influência do tempo de contato na remoção dos monoaromáticos, se deu através da realização de diferentes ensaios, variando-se a concentração da argila em 5 $g.L^{-1}$, 10 $g.L^{-1}$ e 20 $g.L^{-1}$, colocadas em contato com 0,6 L de solução de gasolina. As reações ocorreram à temperatura em torno de 22 °C, mantido sob agitação mecânica a 100 rpm, com tempo de duração de 120 min para cada ensaio. Alíquotas de 10 mL foram retiradas, em tempos de 0, 10, 30, 60, 90 e 120 min e levados para análise no cromatógrafo a gás.

A fim de verificar a perda dos contaminantes (BTX) para atmosfera, elaborou-se uma curva de volatilização preparada a partir da homogeneização por agitação magnética da solução de gasolina em um béquer, sem a presença do adsorvente, durante 50 min. A cada 10 min eram retiradas alíquotas e levadas para analisar no cromatógrafo (CG-FID).

A identificação e quantificação dos BTXs foram obtidas através da análise realizada em um cromatógrafo a gás (SHIMADZU, GC-2010) com detector FID e coluna OV-624 (30 m x 0,53 mm, 3 µm de filme). O gás de arraste utilizado foi o nitrogênio, e os gases de chama do detector foram hidrogênio e ar sintético.

A determinação quantitativa foi realizada por padronização externa utilizando uma curva de calibração com sete soluções padrões de concentrações de BTX entre 5 e 200 ppb, a partir de uma solução comum contendo a mistura dos contaminantes em metanol.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Identificação dos picos cromatográficos e curva de calibração

A sequência de eluição foi dada de acordo com os tempos de retenção de cada composto (Tabela 1), determinada pela ordem crescente de volatilidade.

Tabela 1. Tempos de retenção dos BTX

Composto	Tempos de retenção (min)
Benzeno	5.220
Tolueno	7.953
*m,p*Xileno	11.143
o Xileno	11.441

A Tabela 2 fornece informações a respeito das equações das retas das curvas de calibração e seus respectivos fatores de correlação (R^2) da regressão linear. As correlações obtidas apresentam valores acima de 0,99 conferindo confiabilidade aos ajustes aplicados na faixa de concentração de 5 a 200 ppb.

3.2 Influência do tempo de reação e concentração da vermiculita

As Figuras 1, 2 e 3 ilustram a evolução da quantidade removida de BTX relativa de Cf/Ci em função do tempo de reação, avaliada durante 120 min, para os ensaios de adsorção utilizando VA nas diferentes concentrações.

De acordo com os gráficos, é possível observar que a argila lixiviada apresentou boa capacidade de adsorção para todos os compostos. Esse efeito era o esperado, devido à lixiviação dos cátions presentes nas camadas tetraédricas, octaédricas e interlamelares, que provocou um aumento na porosidade e na área superficial específica, causando, consequentemente, um aumento na capacidade de adsorção do material. Verifica-se que ao longo do tempo ocorre uma diminuição significativa da quantidade dos adsorvatos presentes na solução de gasolina, após o contato com as três concentrações de VA. Os valores experimentais mostraram que o sistema contendo 5 $g.L^{-1}$ de VA foi o que apresentou melhor resultado de remoção para todos os compostos, com eficiências superiores a 80%, e uma diferença mínima, em média, de mais 10% dentre as demais concentrações do adsorvente.

Tabela 2. Equações da inclinação das curvas e os respectivos coeficientes de correlação (R^2)

Composto	Equação	R^2
Benzeno	*y = 1,381138e-004x + 5,803294*	0,99816
Tolueno	*y = 1,420427e-004x + 6,892945*	0,99478
m,p Xileno	*y = 1,386427e-004x + 0,9943163*	0,99432
o Xileno	*y = 6,657445e-005x + 7,965572*	0,99459

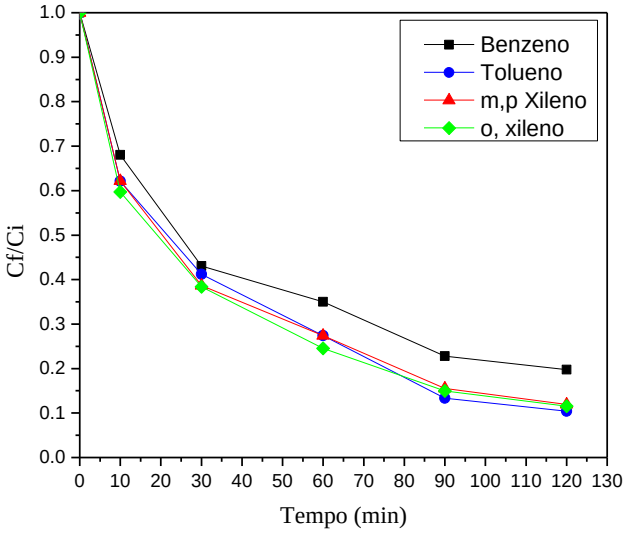


Figura 1. Estudo de adsorção dos BTX por VA: 5 $g.L^{-1}$

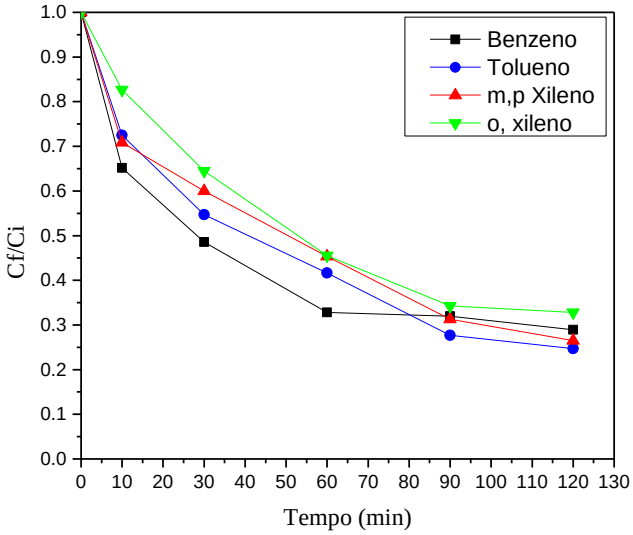


Figura 3. Estudo de adsorção dos BTX por VA: 20 $g.L^{-1}$

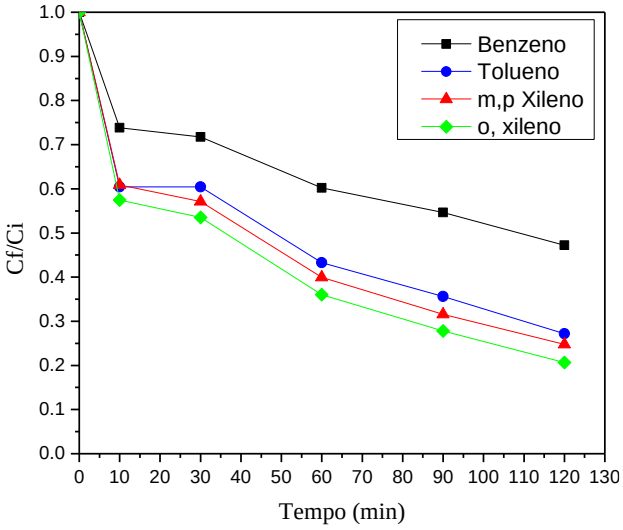


Figura 2. Estudo de adsorção dos BTX por VA: 10 $g.L^{-1}$

Ao atingir 90 min de reação, os ensaios realizados utilizando 5 e 20 $g.L^{-1}$ da argila, apresentam uma condição de equilíbrio de adsorção para praticamente todos os compostos, não havendo, portanto, variação significativa na quantidade adsorvida até o final da reação, com exceção do benzeno, que para a concentração de 20 $g.L^{-1}$ atinge essa situação de equilíbrio com apenas 60 min. Por outro lado, ao utilizar 10 $g.L^{-1}$ de VA, as quantidades adsorvidas de benzeno, tolueno e xilenos apresentaram aumento considerável até os 120 min. Nos últimos 30 min de reação ainda se consegue remover em torno de 5-8 % dos contaminantes, e diferentemente dos

demais, o equilíbrio nesse instante ainda não foi atingido, sendo necessário um período ainda maior para a ocorrência desse equilíbrio.

Com as informações obtidas nessa etapa, podemos considerar que os tempos de equilíbrios de adsorção dos BTX ocorrem rapidamente, quando comparado a outros materiais utilizados na adsorção desses monoaromáticos, como, por exemplo, o carvão ativado, estudado por Souza *et al.*, (2012), que apresentou estado de equilíbrio em aproximadamente 800 min de reação. Esse fato pode ser explicado, devido à rápida adsorção que ocorre predominantemente na superfície externa do material, tornando-se mais lenta à medida que se difunde ao longo dos poros do adsorvente, geralmente, em materiais com menores graus de microporosidade.

Considerou-se a vermiculita ácida, na concentração de 5 $g.L^{-1}$, como sendo a condição mais efetiva nesse estudo de adsorção dos BTXs, apresentando remoção próxima a 90% para o tolueno e xilenos, e 80% para o benzeno, composto considerado de maior risco à saúde humana. O emprego de concentrações superiores não promoveu eficiências adicionais relevantes. O tempo de reação de 120 min foi escolhido como sendo ótimo, a fim de se garantir a adsorção máxima de todos os compostos, já que o tempo mínimo para que se estabelecesse o equilíbrio foi de 90 min.

4. CONCLUSÃO

O ensaio que obteve melhor eficiência no resultado foi o de concentração 5 $g.L^{-1}$ de VA, com uma porcentagem máxima de remoção de 80,3%, 89,6%, 88,1% e 88,5% para o benzeno, tolueno, *m,p* xileno e *o* xileno, respectivamente, em relação as suas concentrações iniciais.

Na utilização de VA como adsorvente para BTX não foi observado uma diferença significativa nos resultados dos ensaios variando-se a concentração do adsorvente de 10 $g.L^{-1}$ para 20 $g.L^{-1}$.

Os dados de remoção em função do tempo de contato da argila com a solução sintética de gasolina mostraram que a remoção dos BTX ocorre rapidamente, necessitando de apenas 90 minutos para atingir o equilíbrio.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Laboratório de Catálise e Petroquímica da UFRN e ao CNPq pelo investimento financeiro concedido.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALVES, A. P. M. *Vermiculitas tratadas quimicamente na obtenção de sólidos microporosos como precursores para híbridos inorgânico-orgânicos com aplicações adsortivas.* 2009. 124f. Tese (Doutorado em Química) – Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal da Paraíba, Paraíba-PB.

BOUDRICHE, L.; CALVET, R.; HAMDI, B.; BALARD, H. Effect of acid treatment on surface properties evolution of attapulgite clay: an application of inverse gas chromatography. *Colloids and surfaces a: physicochemical and engineering aspects*, v. 392, n. 1, p. 45-54, 2011.

FERNÁNDEZ, M. J.; FERNÁNDEZ, M. D.; ARANBURU, I. Poly(L-lactic acid)/organically modified vermiculite nanocomposites prepared by melt compounding: Effect of clay modification on microstructure and thermal properties. *European Polymer Journal*. v. 49, n. 6, p. 1257 – 1267, 2013.

FOLETTO, E. L.; VOLZONE, C.; MORGADO, A. F.; PORTO, L. M. Influência do tipo de ácido usado e da sua concentração na ativação de uma argila bentonítica. *Cerâmica*, v. 47, n. 304, p. 208-211, 2001.

FRANÇA, S. C. A.; LUZ, A. B. Utilização de vermiculita como adsorvente de compostos orgânicos poluentes da indústria do petróleo. In: XIX ENCONTRO NACIONAL DE TRATAMENTO DE MINÉRIOS E METALÚRGICA EXTRATIVA, 2002, Recife – Pernambuco. **Trabalhos Técnicos**. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2002, p. 1-8.

FREIRE, S. R.; PELEGRINE, R.; KUBOTA, L.; DURAN, N.; PERALTA-ZAMORA, P. Novas tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas. *Quim. Nova*, v. 23, n. 4, p. 504-511, 2000.

JÚNIOR, A. C. G. Descontaminação e monitoramento de águas e solos na região amazônica utilizando materiais adsorventes alternativos, visando a remoção de metais pesados tóxicos e pesticidas. *Inclusão Social*, v. 6, n. 2, p.105-113, 2013.

KULKAMP, M. S.; CORSEUIL, H. X.; JR. AMORIM, C., J. Influência do etanol na biodegradação de hidrocarbonetos de petróleo em um aquífero contaminado com uma mistura de diesel etanol. In: XII CONGRESSO BRASILEIRO DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS, p. 1-11, 2002.

PENTRÁK, M.; CZÍMEROVÁ, A.; MADEJOVÁ, J.; KOMADEL, P. Changes in layer charge of clay minerals upon acid treatment as obtained from their interactions with methylene blue. *Applied Clay Science*, v. 55, p. 100-107, 2012.

RUTHVEN, D. M. Principals of adsorption and adsorption processes. New York: John Wiley & Sons, 1984. 433 p.

SOUZA, S. M. A. G. U.; LUZ, A. D.; SILVA, A. Removal of Mono- and Multicomponent BTX Compounds from Effluents Using Activated Carbon from Coconut Shell as the Adsorbent. *Ind. Eng. Chem. Res*., v.51, p.6461−6469, 2012.

SRINIVASAN, R. Advances in Application of Natural Clay and Its Composites in Removal of Biological, Organic, and Inorganic Contaminants from Drinking Water. *Advances in Materials Science and Engineering*, volume 2011, p. 17.

TEMUUJIN, J.; OKADA, K.; MACKENZIE, K. J. D. Preparation of porous silica from vermiculite by selective leaching. *Applied Clay Science*, vol. 22, p. 187– 195, 2003.

TIBURTIUS, E. R. L.; ZAMORA, P. P.; LEAL, E. S. Contaminação de águas por BTXs e processos utilizados na remediação de sítios contaminados. *Quím. Nova*, v. 27, n. 3, p. 441-446, 2004.

USEPA – Environmetal Protection Agency. **How to effectively recover free product al leaking underground storange tanks sites – a guild for state regulators**. Washington, 1996. 165 p. (EPA-510-R-96-01).

ESTABELECIMENTO DE UM PROTOCOLO SISTEMATIZADO DE PROSPECÇÃO DE ADSORVENTES PARA CAPTURA DE CO_2

Débora A.S. Maia, Lairana. L. Duarte, Felipe Galvão-Liberato, Enrique Vilarrasa-Garcia, Moises Bastos-Neto, Diana C.S. Azevedo

Laboratório de Pesquisas em Adsorção e Captura de CO2/GPSA - Departamento de Engenharia Química – Universidade Federal do Ceará. Av. Humberto Monte, S/N – Campus do Pici, Bloco 731 – CEP: 60455-900 – Fortaleza, CE – Brasil. Telefone: (85) 3366.9240 – Email: deboraunsl@gmail.com

RESUMO: O objetivo geral deste trabalho é definir e aplicar um protocolo de ensaios sistematizados que permitam prospectar diferentes materiais (carbonos ativados, sílicas e MOFs) como adsorventes físicos para a captura de CO_2 em distintos cenários. Em geral, é desejável obter um compromisso satisfatório entre capacidade, seletividade, estabilidade, regenerabilidade e custo – critérios que se pretende levar em conta no estabelecimento de um protocolo para a obtenção dos dados necessários para o Índice de Desempenho do Adsorvente para captura de CO_2 (*API*, em inglês). Para isso, foi selecionada uma amostra de carbono ativado (CA-PET), uma sílica (HiSiV3000), e uma MOF (Basolite A520), as quais foram caracterizadas e analisadas a partir de isotermas de nitrogênio à 77K, isotermas monocomponentes de CO_2, isotermas multicomponentes (CO_2/CH_4) e microcalorimetria de adsorção de CO_2. O cenário escolhido para o cálculo do índice de desempenho foi o de purificação do biogás (50% CH_4/ 50% CO_2).

PALAVRAS-CHAVE: Adsorventes; CO2; Microcalorimetria; seletividade.

ABSTRACT: The aim of this study is to define and apply a systematic testing protocol to be able to choose different materials (activated carbons, silicates and MOFs) as physical adsorbents for CO_2 capture in different scenarios. In general, it is desirable to obtain a satisfactory compromise between capacity, selectivity, stability, regenerability and cost – criteria which is intended to lead to the establishment of a protocol for calculating the Adsorbent Performance Indicator for CO_2 capture (API-CO_2). For this purpose, we have selected an activated carbon (CA-PET), a silica (HiSiV3000) and a MOF (Basolite A520) sample, which were characterized and analyzed from nitrogen isotherms at 77K, CO_2 isotherms, multicomponent isotherms (CO_2/CH_4) and CO_2 adsorption microcalorimetry. The scenario chosen for the calculation of the performance index was the purification of biogas (50% CH_4/50% CO_2).

KEYWORDS: Adsorbents; CO2; Microcalorimetry; Selectivity.

1. INTRODUÇÃO

Atualmente existem muitas pesquisas com o objetivo de chegar a um material adsorvente que reúna simultaneamente as seguintes características (Donald Carruthers, Petruska, Sturm, & Wilson, 2012): capacidades de adsorção elevadas; isotermas de adsorção menos irreversíveis; tolerância a compostos sulfurados, nitrogenados e a vapor d'água; conformação física que proporcione adequada resistência mecânica; baixa resistência difusional e baixo custo.

Além disso, é importante lembrar que para implementar um processo de adsorção é fundamental que o material adsorvente utilizado apresente uma alta seletividade pelo CO_2 em relação às demais espécies presentes na mistura. Os zeólitos, carbonos ativados (CA), sílicas

mesoporosas e, mais recentemente, as MOFs têm sido os materiais mais estudados para a adsorção de CO_2 (Bae et al., 2008; Chue, Kim, Yoo, Cho, & Yang, 1995; Marco-Lozar, Kunowsky, Suárez-García, Carruthers, & Linares-Solano, 2012; Siriwardane, Shen, Fisher, Poston, & Smith, 2001; Yazaydin et al., 2009). Wiersum et. al (2013) foram talvez os primeiros pesquisadores que propuseram um parâmetro de desempenho incluindo a maioria das características citadas. Este índice de desempenho, chamado de API (Adsorbent Performance Indicator) inclui a capacidade de trabalho (*WC*), a entalpia de adsorção (*ΔHads*) a baixa cobertura e uma seletividade (α_{12}) obtida a partir das isotermas dos componentes puros usando IAST (Teoria da Solução Adsorvida Ideal) como mostra a Equação 1:

$$API = \frac{(\propto_{12}-1)^A WC^B}{|\Delta Hads_1|^C} \qquad (01)$$

Este indicador contém os três parâmetros principais discutidos anteriormente, com alguns ajustes. A entalpia de adsorção da espécie mais adsorvida 1 está no denominador, porque, como se sabe, o calor gerado durante a adsorção é prejudicial para o desempenho do processo. Finalmente, a fim de ser capaz de se adaptar o API para cada processo de separação, foram adicionados expoentes a cada fator de modo a ajustar a importância relativa de cada um. Por exemplo, em um processo de purificação onde a seletividade vai ser mais importante que a capacidade de trabalho e a entalpia, A=2, B=0,5 e C=1. Mas essa decisão vai variar diretamente com o objetivo do processo.

Neste trabalho, buscaremos aperfeiçoar este índice, inicialmente por desenvolver um protocolo sistematizado de análises para a comparação de tais adsorventes e incorporando ao cálculo do API a seletividade do CO_2 ajustada com medidas diretas de adsorção de misturas. Para aplicar o novo parâmetro consideraremos a mistura CO_2/CH_4, simulando o cenário de purificação de biogás usando três amostras representativas de adsorventes - um carbono ativado, uma sílica e uma MOF comercial de alumínio – que foram caracterizadas textural, química e energeticamente, e aplicadas aos processos de separação de CO_2.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Materiais

As amostras de adsorvente utilizadas foram: um carbono ativado sintetizado a partir de garrafas PET (Parra, Ania, Arenillas, & Pis, 2002) denominada CA-PET; uma sílica comercial do tipo ZSM-5 com alta concentração Si/Al, chamada de HiSiV 3000 (Bao et al., 2011) e uma MOF, fumarato de alumínio, comercialmente conhecida como Basolite A520 (Alvarez et al., 2015), produzido pela empresa BASF. Essas amostras são utilizadas nos diferentes projetos do Laboratório de Pesquisas em Adsorção e Captura de CO_2 (LPACO2) e são representativas dos diferentes materiais porosos utilizados na adsorção de CO_2.

2.2. Protocolo sistematizado de análises

Para conhecer as propriedades de um adsorvente, é importante realizar um conjunto de análises que caracterize a amostra nos aspectos relevantes para a aplicação. No caso do cenário de purificação de biogás, por exemplo, é importante conhecer o volume de poros disponível para adsorção, a capacidade máxima de adsorção de CO_2 nesse material para sistemas puros e misturas e, finalmente, conhecer a energia envolvida nesse processo. A seguir, detalham-se as diferentes análises necessárias para chegar aos dados citados.

2.2.1. Caracterização Textural: Para determinar a área superficial específica e o volume total de poros, as amostras foram caracterizadas por isotermas de adsorção e dessorção de N_2 a 77 K, em um analisador de propriedades texturais, Autosorb-01 MP (Quantachrome, EUA). Para calcular a área superficial especifica a partir dos dados experimentais foi utilizada a equação de Brunauer–Emmett–Teller (BET), e para o cálculo do volume total de poros se utilizou a regra de Gurvich a pressões relativas igual a 0,985 (Rouquerol, Rouquerol, Sing, Llewellyn, & Maurin, 2014).

***2.2.2. Isotermas de CO_2*:** Para o cálculo da capacidade de adsorção, foram feitos estudos fundamentais de equilíbrio mono e multicomponente em uma balança de suspensão

magnética de marca Rubotherm (Alemanha), a temperatura ambiente (Dreisbach, Lösch, & Harting, 2002). A partir dessas isotermas de equilíbrio foram utilizados os modelos de Langmuir e Langmuir Estendido para calcular os parâmetros de afinidade e capacidade máxima de adsorção. Os materiais foram previamente desgasificados nas temperaturas de 150°C (CA-PET e A520) e 300°C (HiSiV 3000). Para as análises multicomponentes, foi utilizado uma mistura de 50%CO_2/50%CH_4 simulando a purificação do biogás. A seletividade foi calculada, em termos de mol de CO_2/mol de CH_4, a partir das seguintes Equações 2 e 3:

$$\propto_{12} = \frac{q_{CO2}}{q_{CH4}} \qquad (02)$$

$$\propto_{multi} = \frac{b_{CO2} \cdot q_{mCO2}}{b_{CH4} \cdot q_{mCH4}} \qquad (03)$$

Onde α_{12} é a seletividade calculada a partir das isotermas monocomponentes a pressão de 0,5 bar, e α_{multi} é definida como o quociente entre os parâmetros dos ajustes ao modelo de Langmuir Estendido para isotermas multicomponentes.

2.2.3. Microcalorimetria de Adsorção: Para o cálculo da entalpia de adsorção de CO_2 nos materiais, foram realizados experimentos utilizando um microcalorímetro para medir o calor de forma direta no processo. Para isso, um novo sistema de adsorção manométrico foi projetado e construído em aço inox especialmente para ser acoplado ao microcalorímetro de adsorção em melhoramento ao apresentado por Silva et al., 2012. Desta maneira, foi possível medir simultaneamente a isoterma e a curva de entalpia diferencial de adsorção. Foi utilizado o método descontinuo para injetar o gás, já que desta forma a interação gás-sólido é mais facilmente identificada (Rouquerol et al., 2014). Com o microcalorímetro acoplado ao sistema volumétrico, a quantidade adsorvida pôde ser calculada através de balanços de massa da fase gás, utilizando dados medidos de pressão, volume e temperatura. Antes de cada experimento, os adsorventes foram regenerados em alto-vácuo. Os experimentos de adsorção de CO_2 a 294K no microcalorímetro foram feitos no intervalo de pressões de 0,05 a 1 bar.

2.3. Cálculo do API

Realizadas as análises do protocolo apresentado, teremos disponível os dados necessários para o cálculo do Índice de Desempenho do Adsorvente. Como já foi explicado, o cálculo do API (Wiersum et al., 2013) inclui dados facilmente calculáveis como a capacidade de trabalho e a seletividade teórica, e como diferencial inclui as energias de adsorção medidas por microcalorimetria. Neste trabalho substituiremos a seletividade calculada a partir das isotermas monocomponente (α_{12}) pela seletividade calculada através das isotermas multicomponente (α_{multi}) ajustadas pelo modelo de Langmuir Estendido (Markham, E. C., Benton, 1931).

Apesar de possuir um equipamento de adsorção multicomponente requer um custo adicional, visamos chegar a um índice de desempenho mais preciso, lembrando que dos três parâmetros, a seletividade é a mais importante. Se o material não é seletivo, não haverá separação.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Caracterização Textural

As amostras de adsorventes foram caracterizadas a partir das isotermas de adsorção de N_2 a 77 K em relação às suas propriedades texturais: área superficial específica (A_{BET}) e volume total de poros (V_P). A Tabela 1 reporta os dados de propriedades texturais.

Tabela 1 – Propriedades texturais.

Adsorvente	A_{BET} ($m^2.g^{-1}$)	V_P ($cm^3.g^{-1}$)
CA-PET	1970	1,01
HiSiV 3000	358	0,27
Basolite A520	971	0,85

Os valores são representativos para os tipos de amostras apresentados, que são estruturas bem diferentes entre si: o carbono ativado com alta área e volume de poros, a sílica mais ordenada com poros

de maior tamanho e a MOF com propriedades medianas para adsorção de gases.

3.2. Isotermas de CO_2

As isotermas de adsorção de CO_2 foram usadas para calcular a capacidade de trabalho (WC), definida como a diferença entre o número de mols adsorvidos nas pressões de 1 e 0,1 bar por grama de adsorvente. A Tabela 2 mostras os resultados obtidos para as três amostras.

Tabela 2 – Capacidade de Trabalho (WC)

Adsorvente	Nads (P = 1bar)	Nads (P = 0,1 bar)	WC (mmol/g)
CA-PET	3,76	1,05	2,71
HiSiV 3000	1,58	0,50	1,08
Basolite A520	2,48	0,70	1,78

A capacidade de trabalho do adsorvente irá determinar o tamanho necessário da unidade de separação e, portanto, o custo da instalação industrial. Além disso, para um processo de PSA, não se deve considerar a capacidade total do leito, mas sim a capacidade de trabalho. Isto irá depender das condições de operação do processo, principalmente das pressões da etapas de adsorção e *blowdown* (Wiersum et al., 2013).

As isotermas multicomponentes de adsorção de CO_2/CH_4 foram usadas para calcular a seletividade dos materiais. Na Tabela 3 são comparadas as seletividades calculadas com base nas equações 2 e 3.

Tabela 3 – Seletividades calculadas para mistura 50% CO_2/50% CH_4.

Adsorvente	α_{12}	α_{multi}
CA-PET	2,00	2,01
HiSiV 3000	3,14	4,22
Basolite A520	2,76	3,34

Como se observa a seletividade multicomponente é maior em todos os casos, e a amostra que tem maior discrepância entre o resultado teórico e o multicomponente é a sílica, sendo um 27% maior que o outro. Isso concorda com os resultados que serão apresentados posteriormente, já que a seletividade do material está intimamente ligada a energia de interação gás-sólido medido por meio de Microcalorimetria de adsorção no próximo tópico.

3.3. Microcalorimetria de Adsorção de CO2

Com a finalidade de estudar a energia envolvida no processo, foram feitos experimentos de Microcalorimetria de adsorção de CO_2 a 294 K. Foram comparadas as curvas de entalpia diferencial de adsorção para as três amostras estudadas, mostradas na Figura 1.

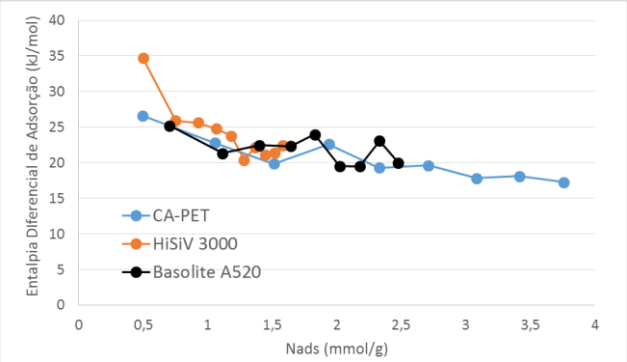


Figura 1. Curvas de entalpia diferencial de adsorção de CO_2 a 294K

Analisando a Figura 1, observa-se que as curvas de entalpias de adsorção para as três amostras foram relativamente similares, com todas estabilizando em torno de -22 kJ/mol com as pequenas diferenças entre as curvas dentro do intervalo de precisão dos instrumentos de medida. A amostra com maior interação com o dióxido de carbono, demonstrado pelos valores de entalpia "à cobertura zero", foi a sílica HiSiV (-34,71 kJ/mol) seguida pelo CA-PET (-26,61 kJ/mol) e a A520 (-25,22 kJ/mol). Como observado na curva, a entalpia inicial de adsorção é alta e diminui para chegar a um platô com o aumento da cobertura de CO_2. Isto é

devido à interação preferencial de CO_2 com os sítios locais mais fortes, os quais são preenchidos antes dos sítios mais fracos. Esse comportamento é típico para adsorventes de superfície heterogênea de acordo com a classificação das curvas de entalpia diferenciais proposto por Llewellyn e Maurin (2005). No intervalo de 3 e 4 mmol/g, a entalpia diferencial continua diminuindo para o CA-PET até próximo de -17 kJ/mol, que é o valor do calor de condensação de CO_2 (Arrigo et al., 2010). Este comportamento tende a indicar que os microporos já estão preenchidos e o processo de adsorção ocorre nos poros mais largos, com eventual condensação CO_2 em altas pressões.

Essa alta interação da HiSiV 3000 com o CO_2 concorda com o resultado da seletividade apresentado na Tabela 3, onde os cátions de compensação da estrutura da sílica formam os sítios mais fortes, deixando o material mais seletivo que os demais.

3.4. Cálculo do API

Resumidos os dados obtidos pelo protocolo sistematizado de análises nos tópicos anteriores, substituiremos na Equação 1 os dados da Tabela 4 com os mesmos expoentes propostos por Wiersum et. al (2013) para a separação 50% CO_2/ 50% CH_4 no cenário de purificação do biogás: A=0,5; B=2 e C=1. Para este caso específico os requisitos de pureza não são tão rigorosos, já que há a possibilidade de dispor de uma segunda unidade de separação. Então é de se esperar que capacidade de trabalho seja mais importante que a seletividade. Por esta razão, os expoentes de seletividade (A) e da capacidade de trabalho (B) foram escolhidos para 0,5 e 2, respectivamente, e o expoente (C) da entalpia foi escolhido igual 1.

Tabela 4 – Dados necessários para o cálculo do API.

Adsorvente	α_{multi}	WC (mmol/g)	ΔHads (kJ/mol)	API
CA-PET	2,01	2,71	26,61	**0,39**
HiSiV 3000	4,22	1,08	34,71	**0,07**
Basolite A520	3,34	1,78	25,22	**0,23**

Observa-se pelos dados que o CA-PET é o material com o maior valor de API, seguido pela MOF e pela sílica. Era um resultado esperado já que o carbono ativado tem uma alta capacidade de trabalho e uma entalpia média não muito alta. Além disso, os carbonos ativados tem outras vantagens como resistência térmica e química, além de serem hidrofóbicos (Marsh & Rodriguez-Reinoso, 2006). A MOF A520 também tem boas características, mas para o caso da purificação do biogás, a sílica HiSiV 3000 seria a menos indicada. A alta seletividade desse material seria melhor aplicada em processos de purificação do gás natural (Yang, Li, Wang, Li, & Li, 2013), onde a concentração de CO_2 é mais baixa e a seletividade seria o parâmetro mais importante.

Finalmente, embora o objetivo do API seja fornecer uma primeira avaliação de adsorventes para a separação de CO_2, ainda faltariam parâmetros relevantes para incrementar essa expressão, como a difusividade, a densidade de empacotamento entre outros. O que mais queremos chamar atenção é que, realizando as análises sistematizadas para a obtenção dos dados, cada engenheiro de processo pode elaborar seu próprio índice de desempenho segundo a sua necessidade real e obter resultados precisos e confiáveis, reduzindo os custos de *scale-up*, por exemplo.

4. CONCLUSÃO

Um índice de desempenho adsorvente para a adsorção de CO_2 deve ser usado para a difícil tarefa de comparar adsorventes de naturezas diferentes para um dado processo de separação. Foram apresentados parâmetros simples para comparar materiais como um carbono ativado, uma sílica e um MOF, que podem ser facilmente aplicáveis a adsorventes de qualquer natureza.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALVAREZ, E., GUILLOU, N., MARTINEAU, C., BUEKEN, B., VOORDE, B. VAN DE, GUILLOUZER, C. LE, SERRE, C. (2015). *Angew. Chem. Int. Ed.*, *54*, 3664–3668.

ARRIGO, R., HÄVECKER, M., WRABETZ, S.,

BLUME, R., LERCH, M., MCGREGOR, J.,SU, D. S. (2010). *Journal of the American Chemical Society*, *132*(28), 9616–30.

BAE, Y.S., FARHA, O. K., SPOKOYNY, A. M., MIRKIN, C. A, HUPP, J. T., SNURR, R. Q. (2008). *Chemical Communications (Cambridge, England)*, *0*(35), 4135–7.

BAO, Z., YU, L., DOU, T., GONG, Y., ZHANG, Q., REN, Q., DENG, S. (2011). *Journal of Chemical & Engineering Data*, *56*(11), 4017–4023.

CHUE, K. T., KIM, J. N., YOO, Y. J., CHO, S. H., & YANG, R. T. (1995). *Ind. Chem. Eng. Res.*, *34*, 591.

DA SILVA, F. W. M., MAIA, D. A. S., OLIVEIRA, R. S., MORENO-PIRAJÁN, J. C., SAPAG, K., CAVALCANTE, C. L., AZEVEDO, D. C. S. (2012). *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, *90*(6), 1372–1380.

DONALD CARRUTHERS, J., PETRUSKA, M. A., STURM, E. A., & WILSON, S. M. (2012). *Microporous and Mesoporous Materials*, *154*, 62–67.

DREISBACH, F., LÖSCH, H. W., & HARTING, P. (2002). *Adsorption*, *8*(2), 95–109.

GALLOPÍN, G. C. (2004). *La sostenibilidad ambiental del desarrollo en Argentina: tres futuros*.

LEE, K. B., BEAVER, M. G., CARAM, H. S., & SIRCAR, S. (2008). *Industrial & Engineering Chemistry Research*, *47*(21), 8048–8062.

LLEWELLYN, P. L., & MAURIN, G. (2005). *COMPTES Rendus Chimie*, *8*(3-4), 283–302.

MARCO-LOZAR, J. P., KUNOWSKY, M., SUÁREZ-GARCÍA, F., CARRUTHERS, J. D., & LINARES-SOLANO, A. (2012). *Energy & Environmental Science*, *5*(12), 9833.

MARKHAM, E. C., BENTON, A. F. (1931). *Journal of American Chemical Society*, *53*, 497.

MARSH, H., & RODRIGUEZ-REINOSO, F. (2006). *Activated Carbon*. London: Elsevier Inc.

PARRA, J., ANIA, C., ARENILLAS, A., PIS, J. (2002). (Vol. 144). Elsevier Masson SAS.

ROUQUEROL, F., ROUQUEROL, J., SING, K. S. W., LLEWELLYN, P. L., MAURIN, G. (2014). *Adsorption by Powders and Porous Solids* (2° ed.). Oxford: Elsevier.

SIRIWARDANE, R., SHEN, M., FISHER, E., POSTON, J., & SMITH, D. H. (2001). *Energy Fuels*, *15*(2), 668–670.

WIERSUM, A. D., CHANG, J.-S., SERRE, C., LLEWELLYN, P. L. (2013). *Langmuir : The ACS Journal of Surfaces and Colloids*, *29*(10), 3301–9.

YANG, J., LI, J., WANG, W., LI, L., LI, J. (2013). *Industrial & Engineering Chemistry Research*, *52*, 17856–17684.

YAZAYDIN, A. Ö., BENIN, A. I., FAHEEM, S. A., JAKUBCZAK, P., LOW, J. J., WILLIS, R. R., & SNURR, R. Q. (2009). *Chem. Materials*, *21*(8), 1425–1430.

6. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) o financiamento desta pesquisa por meio de bolsas de pós-doutorado e iniciação científica.

ESTUDO FLUIDODINÂMICO DA ADSORÇÃO BINÁRIA DE ÍONS PRATA E COBRE EM ARGILA BENTONÍTICA

E. D. Freitas[1]; H. J. Almeida[1]; A. F. Almeida Neto[1]; M. G. A. Vieira[1]

1-Departamento de Desenvolvimento de Processos e Produtos – Faculdade de Engenharia Química – Universidade Estadual de Campinas
Avenida Albert Einstein, 500 – CEP: 13083-852 – Campinas - SP – Brasil
Telefone: (19) 3521-0358 – Email: melissagav@feq.unicamp.br

RESUMO: A constante evolução industrial tem acarretado em uma elevada geração de efluentes. Diversos contaminantes podem estar presentes nesses efluentes, com destaque para os metais tóxicos, que podem trazer diversas consequências ao meio ambiente e à saúde humana. Esses compostos, solúveis em água e bioacumulativos, devem ser removidos dos efluentes e, dentre os diversos métodos empregados nesse sentido, tem se destacado a adsorção. O presente trabalho teve como objetivo avaliar a adsorção binária de prata e cobre em argila Verde-lodo por meio de ensaios dinâmicos em leito fixo para determinação da vazão ótima de operação. Neste estudo fluidodinâmico foram determinados os parâmetros de eficiência de remoção e de transferência de massa, sendo obtida a vazão ótima de 3 mL/min, com as menores zonas de transferência de massa e maiores porcentagens de remoção para a prata e o cobre.

PALAVRAS-CHAVE: adsorção binária; prata; cobre; argila Verde-lodo; leito fixo.

ABSTRACT: The current industry development has causing the elevation in wastewater generation. Many contaminants may be found in wastewater as toxic metals which can cause damage to environment and human health. These compounds are soluble in water and bioaccumulative and that is the reason why they should be removed from wastewater. In this purpose, adsorption has been considered. This work aimed to evaluate the binary adsorption of copper and silver on Verde-lodo clay through dynamic assays in fixed bed to determine the optimum flow rate. In this fluid dynamic study it was determined the removal and mass transfer efficiency parameters. The best results were obtained for 3 mL/min flow rate, which presented the lowest mass transfer zones and the highest removal percentages for both copper and silver.

KEYWORDS: binary adsorption; silver; copper; Verde-lodo clay; fixed bed.

1. INTRODUÇÃO.

Devido à grande carga de efluentes que vem sendo despejada nos corpos aquáticos nas últimas décadas, alternativas tecnológicas têm sido estudadas visando reduzir as concentrações dos contaminantes até níveis aceitáveis, impostos pela legislação. No Brasil, o CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente) é o órgão responsável por essa regulação. Dentre os diversos compostos encontrados nesses efluentes, merecem destaque os metais tóxicos. Diversas indústrias despejam cargas mistas desses metais, o que pode trazer problemas devido à sua elevada solubilidade em água e consequente facilidade de absorção pelos organismos vivos. Uma vez ingeridos, os metais tóxicos podem trazer sérios danos, dependendo de sua concentração (BARAKAT, 2011).

Dentre os muitos processos capazes de gerar tais efluentes, pode-se citar o de galvanoplastia. Metais como cobre, zinco, cromo, níquel, prata e

ouro são comumente encontrados nos despejos dessas indústrias, o que leva a uma grande preocupação para tratamento de seus resíduos (MOREIRA e CARVALHO, 2012). A adsorção para remoção e recuperação de metais tóxicos tem sido objeto de diversos estudos, especialmente empregando adsorventes alternativos, como algas (VILAR et al., 2008; NADDAFI et al., 2007), argilas (CABRAL et al., 2009; ALMEIDA NETO, 2011), fungos (KAPOOR e VIRARAGHAVAN, 1995) e palha de trigo (DOAN et al., 2008).

Dentre os metais comumente despejados nestes efluentes, destacam-se o cobre e a prata. O cobre é um metal essencial à saúde humana, presente em cerca de 100 mg no organismo de um adulto e atuante em diversas sínteses metabólicas. No entanto, em elevadas concentrações apresenta-se tóxico. Para peixes e seres invertebrados, é considerado um dos metais mais tóxicos existentes (MOREIRA e CARVALHO, 2012). Já a prata é um metal precioso, de alto valor industrial. No entanto, mesmo em baixas concentrações pode apresentar toxicidade à saúde humana e ao ecossistema (ALLOWAY, 2010).

Preliminarmente, ensaios em banho finito fornecem importantes informações a cerca do mecanismo da adsorção, além de características físico-químicas do processo. No entanto, para se aproximar à realidade industrial, na qual grandes quantidades de efluentes devem ser tratadas em um processo contínuo, estudos sobre sistemas dinâmicos devem ser realizados e analisados (VOLESKY, 1990). Colunas de adsorção em leito fixo operando de forma contínua são as mais comuns de serem encontradas, por sua simplicidade de operação, bom rendimento e facilidade de escalonamento para escalas industriais (CAZÓN et al., 2013). Podem ser encontrados leitos com fluxos tanto ascendentes quanto descendentes, sendo que o ascendente apresenta vantagens de reduzir caminhos preferenciais e permitir maior contato fluido-sólido e o descendente apresenta menor consumo de energia para passagem do fluido (VIEIRA e SILVA, 2011).

No processo contínuo em leito fixo as concentrações das fases fluida e sólida variam em função do tempo e da posição no leito. Para melhor analisar o desempenho desse sistema utiliza-se a ferramenta de curva de ruptura, com dados de C/C_0 em função do tempo t, até atingir o valor de $C/C_0 = 1$ (McCABE, 2000). Uma importante grandeza a ser determinada é a Zona de Transferência de Massa (ZTM) do sistema, região na qual ocorre a adsorção propriamente dita. Quanto menor o valor dessa grandeza, mais próximo da idealidade está o sistema, gerando uma curva de ruptura em formato de degrau (GEANKOPLIS, 1993).

No presente trabalho, o objetivo foi avaliar a adsorção binária de prata e cobre em argila bentonítica Verde-lodo por meio do estudo fluidodinâmico para determinação da vazão ótima de operação para o sistema dinâmico de leito fixo. Este adsorvente se mostrou eficiente na remoção desses metais em sistemas monocompostos (ALMEIDA NETO, 2011; CANTUARIA, 2014) e neste estudo se pretende avaliar sua capacidade na remoção dos dois compostos quando presentes em mistura, considerando o desafio da seletividade do material.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.2 Adsorvente

Como adsorvente, empregou-se neste trabalho a argila Verde-lodo, fornecida em sua forma bruta pela Dolomil Ltda. e originária da cidade de Boa Vista – PB. A argila foi moída e peneirada, para obtenção de diâmetro médio de 0,855 mm, valor esse que apresenta bom rendimento no peneiramento, além de não ultrapassar um décimo do diâmetro interno da coluna empregada nos ensaios dinâmicos (CANTUARIA, 2014). A argila foi então submetida a tratamento térmico para calcinação a 500 ºC durante 24 horas, com o objetivo de aumentar sua estabilidade mecânica e resistência à fluidodinâmica (ALMEIDA NETO, 2011).

2.2 Soluções de prata e cobre

As soluções binárias de prata e cobre foram preparadas pela diluição em água deionizada de nitrato de prata ($AgNO_3$) e nitrato de cobre ($Cu(NO_3)_2.3H_2O$) em proporções equimolares com concentração de 1 mmol/L de cada metal.

2.3 Ensaios de Remoção em Sistema Dinâmico

Para avaliar a adsorção em sistema contínuo de leito fixo, empregou-se uma coluna de vidro de 14,0 cm de altura e 1,4 cm de diâmetro interno, empacotada com a argila Verde-lodo, que foi devidamente lavada com água deionizada. Em fluxo ascendente, as soluções contendo prata e cobre percorreram a coluna impulsionadas por bomba peristáltica *Masterflex*. Em tempos pré-determinados, alíquotas da solução de saída do leito foram coletadas por coletor automático FC203 *Fraction Collector*, *Gilson*, e suas concentrações determinadas por espectrofotômetro de absorção atômica. A Figura 1 apresenta um esquema do sistema experimental empregado.

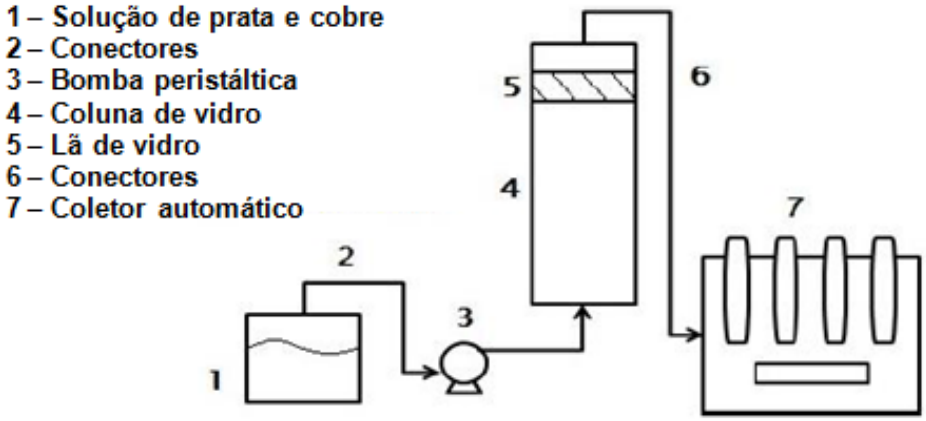


Figura 1. Sistema experimental empregado no estudo fluidodinâmico
Fonte: Adaptado de Cantuaria (2014)

Para realização do estudo fluidodinâmico foram avaliados os efeitos das vazões de 1, 2, 3 e 5 mL/min sobre a Zona de Transferência de Massa (ZTM) e a porcentagem de remoção (% Rem), a partir da análise das curvas de ruptura. Para isso, foram determinadas inicialmente a quantidade total removida (q_t) e quantidade útil removida até o ponto de ruptura (q_u), pelo método proposto por Geankoplis (1993), conforme as Eq. 1 e Eq. 2.

$$q_t = \frac{C_0.Q}{1000.m}\int_0^{\infty}\left(1-\frac{C}{C_0}\right)dt \qquad (01)$$

$$q_u = \frac{C_0.Q}{1000.m}\int_0^{t_r}\left(1-\frac{C}{C_0}\right)dt \qquad (02)$$

No qual C_0 é a concentração inicial do metal (mmol/L), Q é a vazão de estudo (mL/min), m é a massa de adsorvente (g), C é a concentração na saída do leito no instante t (mmol/L) e t_r é o tempo de ruptura obtido experimentalmente para quando a concentração de saída atingisse 5% da concentração de entrada. A ZTM pode ser determinada em função da altura do leito (H_L) pela Eq. 3.

$$ZTM = \left(1-\frac{q_u}{q_t}\right).H_L \qquad (03)$$

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O estudo fluidodinâmico para determinação da vazão ótima de operação para remoção de prata e cobre em solução binária através de sistema contínuo de leito fixo foi realizado baseando-se nos parâmetros de transferência de massa e de eficiência de remoção, tais como a ZTM e porcentagem de remoção (%Rem), dada pela relação entre a quantidade de metal adsorvida e a quantidade total de efluente usada até a saturação do leito.

A Figura 2 apresenta as curvas de ruptura obtidas para cada uma das vazões estudadas, para ambos os metais.

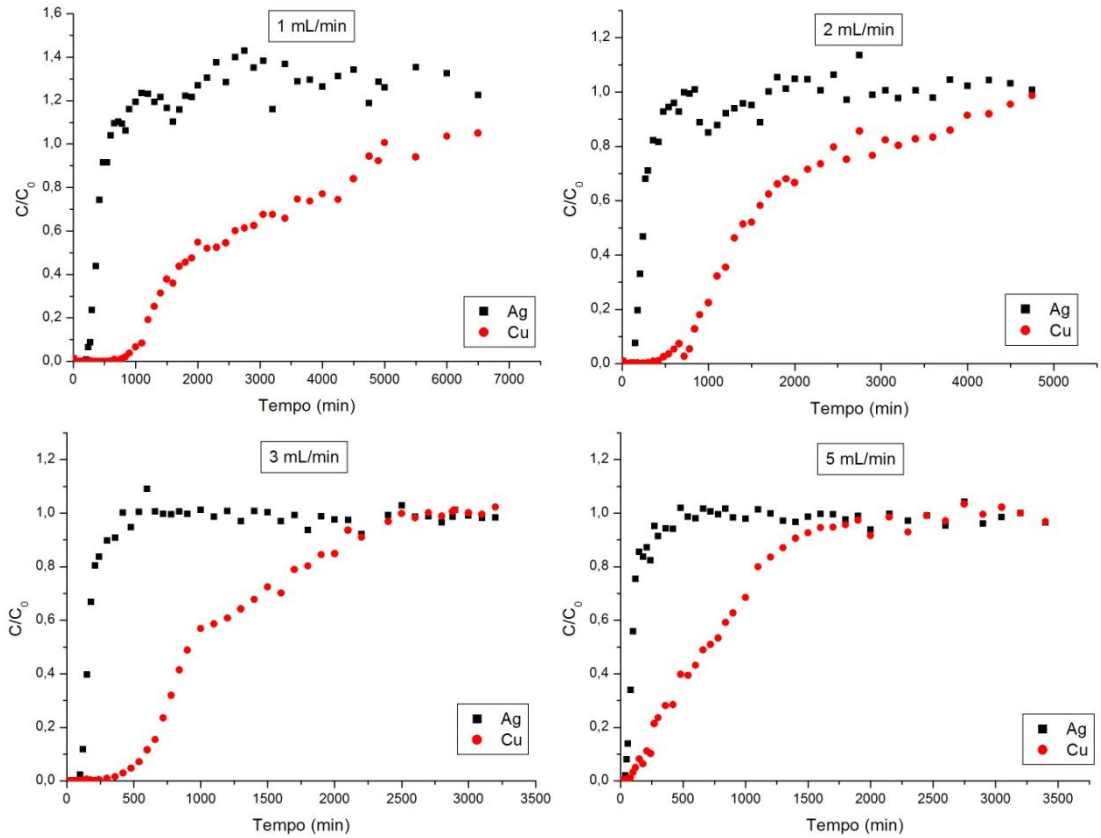


Figura 2. Curvas de ruptura obtidas pelo estudo fluidodinâmico para as vazões de 1, 2, 3 e 5 mL/min.

Independente da vazão empregada pode-se observar a maior seletividade da argila Verde-lodo pelo cobre, quando comparado à prata em solução binária. Este resultado condiz com o obtido por CARMO et al. (2015) e FREITAS et al. (2015) em ensaios binários de prata e cobre em sistema estático de banho finito. As curvas de ruptura de adsorção da Figura 2 com apresentam diferentes comportamentos indicam a influência da vazão sobre as resistências difusionais. Além disso, observa-se que o aumento da vazão provocou uma redução no tempo de ruptura e uma diminuição no tempo para se atingir a saturação para ambos os metais. Especialmente no ensaio em vazão de 5 mL/min, com o menor tempo de ruptura, pode-se concluir que o tempo de residência da solução na coluna não foi suficiente para que se atingisse o equilíbrio da adsorção dentro da coluna.

A curva de ruptura obtida para a vazão de 1,0 mL/min, ou seja, com o maior tempo de residência da solução na coluna, apresenta uma particularidade. Inicialmente, íons de prata e cobre são adsorvidos; com o tempo os íons de cobre substituem os íons de prata que estavam previamente adsorvidos fazendo com que a concentração de saída de prata seja maior que a concentração de entrada, resultando em valores de C/C_0 maiores que 1,0. Este fenômeno, conhecido como *overshoot*, pode ser encontrado em sistemas competitivos e se caracteriza pela troca sequencial de íons, onde o cátion com maior seletividade é adsorvido, removendo o de menor seletividade. Tal resultado também foi obtido por outros autores em sistemas binários contendo cobre. Kratochvil e Volesky (2000) verificaram *overshoot* dos metais cádmio, ferro e zinco quando em solução binária

com cobre. Kleinübing et al. (2011) observaram o *overshoot* do níquel na presença de cobre. Assim, o obtido no presente trabalho apresenta comportamento similar a esses resultados reportados na literatura.

Para avaliar o efeito das vazões empregadas, foram calculadas a ZTM e % Rem para cada vazão, expostos na Tabela 1. Também são apresentados os parâmetros q_u e q_t.

Tabela 1. Parâmetros de eficiência de remoção de cobre e prata em leito fixo

Vazão (mL/min)	Íon metálico							
	Ag^+				Cu^{2+}			
	q_u (mmol/g)	q_t (mmol/g)	ZTM (cm)	% Rem	q_u (mmol/g)	q_t (mmol/g)	ZTM (cm)	% Rem
1,0	0,010	-	-	-	0,042	0,113	8,83	50,76
2,0	0,010	0,019	9,00	39,10	0,051	0,163	9,64	39,44
3,0	0,012	0,021	6,14	44,63	0,058	0,139	8,25	46,86
5,0	0,007	0,019	9,00	26,06	0,024	0,157	11,85	31,61

Da Tabela 1, observa-se que no ensaio com vazão de 1,0 mL/min não foi possível calcular a grandeza q_t e, consequentemente, a ZTM e a % Rem. Isso ocorreu, pois a concentração na saída do leito ultrapassou o valor da concentração na entrada, permitindo somente que se calculasse q_u, ou seja, a quantidade adsorvida até o ponto de ruptura (concentração de saída igual a 5% da concentrada de entrada).

Outro dado importante fornecido pela Tabela 1 se refere à eficiência de remoção dos metais pela argila nas vazões de operação estudadas. A combinação dos menores valores de ZTM e melhores porcentagens de remoção foram obtidos para a vazão de 3,0 mL/min, indicando que essa é a vazão ótima de operação para o sistema binário de prata e cobre em leito fixo de argila Verde-lodo, na faixa de valores investigada neste trabalho.

Para o cobre observa-se uma maior resistência difusional para se atingir a saturação do leito, fato evidenciado pelas curvas de ruptura mais amplas (Figura 2) e maiores valores de ZTM.

4. CONCLUSÃO

Por meio do estudo fluidodinâmico foi possível avaliar a influência da vazão sobre a adsorção binária de prata e cobre em leito fixo de argila Verde-lodo. Os melhores resultados em termos de Zona de Transferência de Massa e Porcentagem de Remoção foram obtidos para a vazão de 3 mL/min, indicando ser esse o valor ótimo de vazão para o sistema em estudo, na faixa investigada.

A utilização da baixa vazão de 1 mL/min provocou a ocorrência do fenômeno *overshoot*, no qual a concentração de saída de prata foi maior do que a concentração na entrada, devido à maior seletividade pelo cobre, que substituiu os íons de prata previamente adsorvidos. Em elevadas vazões (5 mL/min) houve a possibilidade de que a solução deixasse a coluna em concentração igual à entrada desde o início, indicando o não favorecimento da adsorção.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALLOWAY, B. J. *Heavy metals in soil*. United Kingdom: Springer, 2010.

ALMEIDA NETO, A. F., *Caracterização e avaliação de argilas como adsorventes na*

remoção e eluição de íons cobre e mercúrio em diferentes sistemas. Tese (Doutorado) - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2011.

BARAKAT, M.A. New trends in removing heavy metals from industrial wastewater. *Arabian Journal of Chemistry*, v. 4, p. 361-377, 2011.

CABRAL, S. B., RODRIGUES, S. C. G., PEREIRA, K. R. O., VALENZUELA-DÍAZ, F. R., RODRIGUES, M. G. F. Síntese e caracterização de argila organofílica visando sua utilização como adsorvente na remoção de cromo. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v. 4.3, p. 21-28, 2009.

CANTUARIA, M. L. *Remoção de prata iônica monovalente por adsorção em argila bentonítica.* Dissertação (Mestrado). Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2014.

CAZÓN, J. P., VIERA, M., DONATI, E., GUIBAL, E. Zinc and cadmium removal by biosorption on *Undaria pinnatifida* in batch and continuous processes. *Journal of Environmental Management*, v. 129, p. 423-434, 2013.

CONAMA – CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. *Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011*. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente. Brasília:CONAMA. 9p.

do CARMO, A. C. R., de FREITAS, E. D., de ALMEIDA NETO, A. F., VIEIRA, M. G. A. Efeito da fração molar na cinética de adsorção bicomposto de íons prata e cobre em argila bentonítica, p. 481-486. In: *Anais do XI Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica* [=Blucher Chemical Engineering Proceedings, v. 1, n. 3]. São Paulo:Blucher, 2015.

DOAN, H. D., LOHI, A., DANG, V. B. H., DANG-VU, T. Removal of Zn^{2+} and Ni^{2+} by adsorption in a fixed bed of wheat straw. *Process Safety and Environment Protection*, v. 86, p. 259-267, 2008.

FREITAS, E. D., CARMO, A. C. R., ALMEIDA NETO, A. F., VIEIRA, M. G. A. Efeito da concentração molar total na cinética de adsorção bicomposto de íons prata e cobre em argila bentonítica. p. 27-34. In: *Anais do XXXVII Congresso Brasileiro de Sistemas Particulados – ENEMP 2015* [=Blucher Engineering Proceedings]. São Paulo:Blucher, 2015.

GEANKOPLIS, C. J. *Transport Process and Unit Operations.* 3 ed. USA: PTR Pretice Hall, 1993. Cap. XII: Liquid-Luiquid and Fluid-Solid Separation Processes, p.766-769.

KAPOOR, A., VIRARAGHAVAN, T. Fungal biosorption – an alternative treatment option for heavy metal bearing wastewaters: a review. *Bioresource Technology*, v. 53, p. 195-206, 1995.

KLEINÜBING, S. J., DA SILVA, E. A., DA SILVA, M. G. C., GUIBAL, E. Equilibrium of Cu(II) and Ni(II) biosorption by marine alga *Sargassum filipendula* in a dynamic system: Competitiveness and selectivity. *Bioresource Technology*, v. 102, p. 4610-4617, 2011.

KRATOCHVIL, D., VOLESKY, B. Multicomponent biosorption in fixed beds. *Wat. Res.*, v. 34, p. 3186-3196, 2000.

McCABE, W. L., SMITH, J. C., HARRIOTT, P. *Unit Operations of Chemical Engineering*, 6ª ed., USA: Mc Graw Hill, 2000.

MOREIRA, G.H., CARVALHO, L.M. *Galvanoplastia*. São Paulo:FATEC, 2012.

NADDAFI, K., NABIZADEH, R., SAEEDU, R., MAHVI, A. H., VAEZI, F., YAGHMAEIAN, K., GHASRI, A., NAZMARA, S. Biosorption of lead(II) and cadmium(II) by protonated *Sargassum glaucescens* biomass in a continuous packed bed column. *Journal of Hazardous Materials*, v. 147, p. 785-791, 2007.

VIEIRA, M.G.A, SILVA, M.G.C., *Capítulo VI: Adsorção/Bioadsorção de Metais Pesados, Compostos Orgânicos e Corantes em Solução Aquosa. In: Aplicações Tecnológicas em Sistemas*

Particulados. 1ª ed., São Carlos:ANIMERIS, p. 171-212, 2011.

VILAR, V. J. P., LOUREIRO, J. M., BOTELHO, C. M. S., BOAVENTURA, R. A. R. Continuous biosorption of Pb/Cu and Pb/Cd in fixed-bed column using algae *Gelidium* and granulated agar extraction algal waste. *Journal of Hazardous Materials*, v. 154, p. 1173-1182, 2008.

VOLESKY, B. *Biosorption of heavy metals*. USA:CRC Press, Inc, 1990.

6. AGRADECIMENTOS

Os autores desse trabalho agradecem à FAPESP (Processos nº 2013/00732-1 e 2013/25212-0) pelo auxílio financeiro e bolsa concedida.

TOWARDS THE AUTOMATION OF A SMB CHROMATOGRAPHIC UNIT TO SEPARATE PRAZIQUANTEL ENANTIOMERS: FROM LITERATURE OVERVIEW TO DESIGN.

F. C. Cunha[1,a]; A. G. Barreto Jr[2]; M. B. de Souza Jr[2]; A. R. Secchi[1]

1- Programa de Engenharia Química/COPPE – Universidade Federal do Rio de Janeiro – Caixa Postal 68.502, CEP 21, 945-970, Rio de Janeiro, Brasil.
a- E-mail: fcoelho@peq.coppe.ufrj.br
2- Departamento de Engenharia Química, Escola de Química, Universidade Federal do Janeiro, Av. Horácio Macedo, 30, CT-Bloco E, 21949- 900, Rio de Janeiro, Brazil

ABSTRACT: This work intends to develop a more efficient medicine on treating Schistosomiasis over preschool aged children, to whom this disease can have more severe consequences. The used pharmaceutical drug is composed by a racemic mixture of praziquantel (PZQ), from which just the (D)-PZQ is responsible for the active principle and the (L)-PZQ gives the bitter flavor. In order to promote the separation of them, chromatographic process named Simulated Moving Bed (SMB) is going to be used, the unit was designed and currently it is being constructed and automated (using LabView®). Control strategies are going to be tested as soon as the SMB unit is ready for use. Manipulated and controlled variables should be chosen hence. As manipulated variables the liquid flows and switching time are going to be the first choice and as controlled variables purities of outlet streams, productivity and desorbent consumption are going to be the first choice.

KEYWORDS: Simulated Moving Bed, racemic mixture separation, chromatography process automation and control

1. MOTIVATION.

Schistosomiasis is a disease caused by a parasite of the **Schistosoma** genus. There are many species of **Schistosoma**, like **S. mansoni**, **S. japonicum**, **S. mekongi**, **S. guineenses** and **S. hamaetobium** (World Health Organization, 2016). In Brazil, the most common species is the **S. mansoni**. It affects the mesenteric vessels (veins and arteries located in intestine) of its definitive host (World Health Organization, 2016). Therefore, this parasite is responsible for a series of health problems to its host. The human beings are the most common definitive host, who is responsible for spreading parasite eggs into the environment by their excrements.

The World Health Organization (WHO) recommends as a regular treatment a drug named *praziquantel* (PZQ), which has been used over the past 30 years with good results in many countries (World Health Organization, 2016). Despite this success, the treatment fails, when the patients are preschool aged children (between 3 and 5 years old); to whom this disease is even more dangerous. The main reason of the treatment discontinuity relays on its bitter flavor. These drugs are made of a racemic mixture of PZQ, where the (D)-PZQ is the active principle, while the (L)-PZQ is responsible for the very unpleasant bitter flavor. This racemic mixture separation has been the subject of many studies using the chromatography process named *Simulated Moving Bed* (See *Section 2*) in the last two decades (LIM e CHING, 1996) (KASPEREIT, GEDICKE, *et al.*, 2005). By the way, chiral separation in general has been separated by this process and it is one of the most relevant issues for worldwide pharmaceutical industry nowadays (RODRIGUES, PEREIRA, *et*

al., 2015). Besides the evident humanitarian reasons, there is also a strategic reason to Brazil; considering that pharmaceutical sector is one of the five sectors that respond for around 80% of the total deficit of high- and medium-technology Brazilian industry (ALOÍSIO MERCADANTE, 2011).

This work addresses the separation of (D)-PZQ from its racemic mixture by chromatography. This separation brings a lot of benefits, like reduction of its strong bitter flavor and required dosage as well as increase of (D)-PZQ bioavailability. In order to achieve this main goal, a *Simulated Moving Bed* (SMB) chromatographic unit is going to be used. Its control is still a challenge that has attracted several research groups around the world.

Some specific objectives of this work are:

1. Construction of a SMB unit;
   a. Unit design (using AutoCad®);
   b. Unit construction (skid assembly, equipment and chromatographic columns allocation, etc);
   c. Use of LabView® to connect and synchronize all equipment.
2. Study of different control strategies in the new SMB unit.

2. THE SMB CHROMATOGRAPHIC PROCESS

The chromatography process is usually divided into two main groups, when the issue is its *modus operandi*: (1) batch and (2) continuous operation (GOMES, MINCEVA and RODRIGUES, 2006). The former gives a cyclic behavior to the process, thanks to its batch nature. In this mode, when the columns achieve their saturation (or near it), it is necessary to stop the operation and regenerate them. The later does not have this disadvantage, once the column regeneration and separation take place continuously. Due to the counter-current nature of the streams, there will be a greater driving force in this process. This process is called *True Moving Bed* (TMB) process. However, many inconvenient come from the solid motion, for instance, increase in pressure drop, extract stream contamination by the solid phase, etc. (GOMES, MINCEVA and RODRIGUES, 2006). Fortunately, a revolutionary patent (BROUGHTON and GERHOLD, 1961) came to overcome the limitations caused by the solid phase movement of the TMB process. The main idea coming from this patent was the existence of only the liquid phase movement, while the solid phase was kept with no motion. A relative movement between both phases was still experienced, as long as the inlet and outlet liquid streams were switched periodically in the same sense and direction of the liquid phase, so the solid-phase movement was simulated (that is why the *simulated* word is present in the process name). This patent was the very beginning of the SMB process era in the chromatography separation processes. This approach allowed to overcome all the serious limitations related to TMB process. From that moment on, the SMB process started to be used in many industrial segments which required difficulty tasks of similar compounds separation, like petrochemical, pharmaceutical and sugar industries (RAJENDRAN, PAREDES and MAZZOTTI, 2009). Figure 1 can clarify some important aspects of both above mentioned process, like TMB solid movement and SMB switching streams.

In Figure 1, a zone is limited by process inlet and outlet streams. For instance, *zone 1* begins with eluent inlet stream and ends with the extract outlet stream; *zone 2* begins with extract outlet stream and ends with racemic solution inlet stream, and so on until *zone 4*. A *zone* must have at least one chromatographic column. Observing Figure 1, one can see just one column per *zone*, totaling 4 columns in this process. Furthermore, the switching streams after a certain amount of time promote a permanent transient behavior to the process. This characteristic makes any control and optimization strategy much more complex, especially if the instantaneous concentration is taken into account. But fortunately, after a certain operation time the transient behavior starts to repeat over the time in a cyclic behavior, which is called *Cyclic Steady State* (CSS). Thanks to this cyclic behavior, it is possible to make a different approach based on the average concentration (see Figure 2) and not on instantaneous one. This approach makes things easier, once a classical

approach based on ordinary steady state behavior could be done. Thanks to the complexity involving a SMB process and, in order to get (D)-PZQ continuously from its racemic mixture without any unpredicted interruption; it is indispensable a good

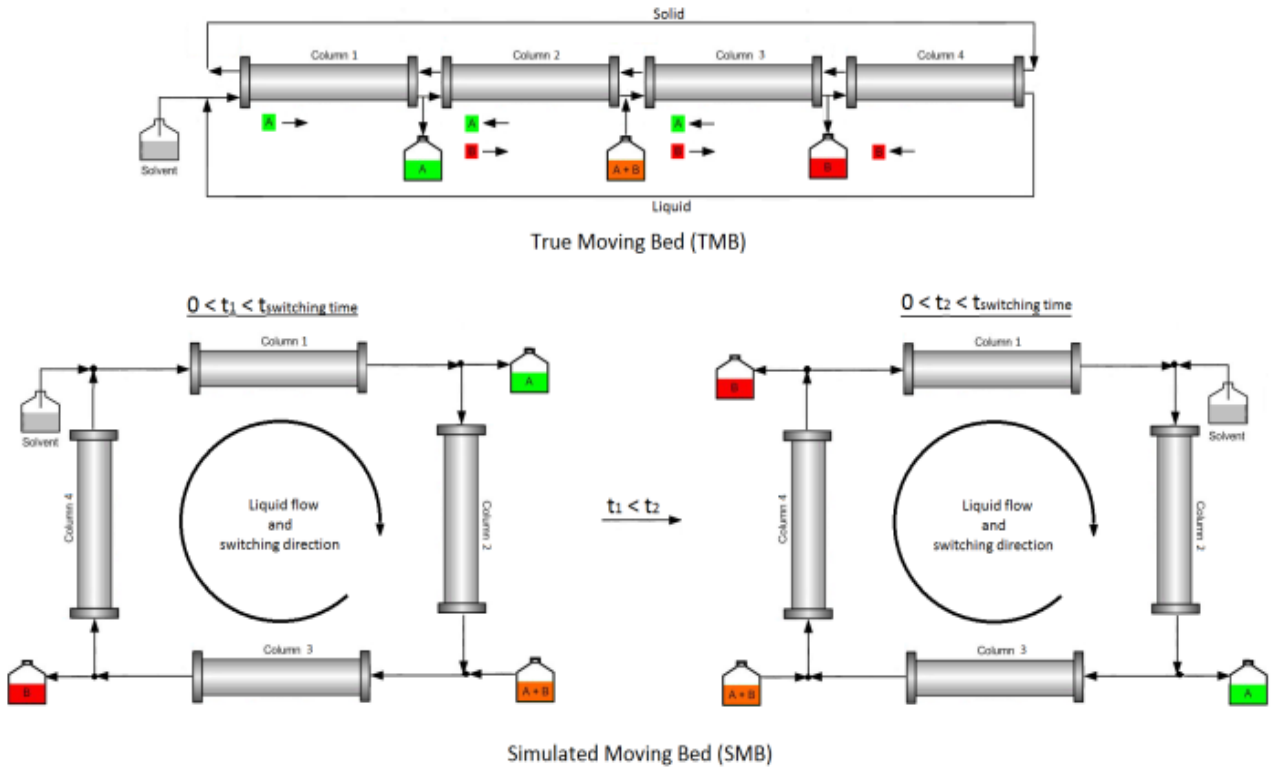


Figure 1. Simplified scheme of TMB and SMB units.

control strategy applied on the process (see *Section 3*).

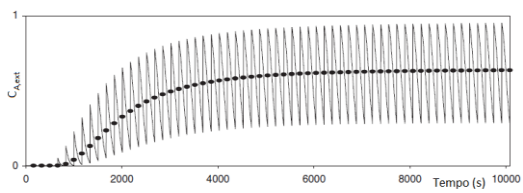


Figure 2. Cyclic Steady State (CSS) behavior of a SMB unit. The dark dots represent the average concentrations of a product *A* coming from the extract stream after a complete cycle (adapted from (SONG, LEE, *et al.*, 2006a)).

3. CONTROL OF THE SMB PROCESS

3.1. Literature Review

In industry, product specifications need to be ensured, despite any disturbance. Therefore, control knowledge of the process is needful. SMB process control is still an open issue. Long time delays, distributed parameters and mixed discrete and continuous time are just some of the odd characteristics associated with SMB process (ENGELL and TOUMI, 2005). Nowadays, it is common to operate SMB units not in the optimal operating point, but at a reasonable distance from it, thanks to control difficulties (SONG, LEE, *et al.*, 2006a; RAJENDRAN, PAREDES and MAZZOTTI, 2009). Some studies have been done using different control techniques, like PI, MPC,

etc. A simple PI controller technique was proposed by SCHRAMM, *et al.* (2003), which consisted by four independent PI controllers; therefore they could be tuned using a standard SISO design procedure. The measured variables were the concentration (of cyclopentanone and cycloheptanone) in the middle of each zone (purities were inferred) and manipulated variables were liquid flows. According to authors, this independency between PIs was a good simplification provided that concentration measurements were taken in the middle of each separation zone. As PI controllers are not model-based controllers, real effects like aging problems in the columns are not taken into account. So, as the product purity was inferred, this could not reach its set-point and an offset was observed after a certain operation time. Despite the better behavior with PI controllers if compared to a SMB unit without any control, model-based control strategies are more promising and offset could be overcome easily. A model-based control to separate C_8 aromatic substances made by KLOPPENBURG and GILLES (1999) used an interesting control strategy, which consisted in sampling the data just once in the middle of each switching interval and then sent them to controller. This approach allowed hiding the cyclic nature of SMB from the controller, which was a TMB model-based and a detailed SMB model represented the real plant. TMB model was used because of its continuous nature, that better suited control purposes. It is worth to mention that the considered SMB process had 24 columns and it is known that SMB processes with an elevated numbers of columns can be well described by TMB models (RODRIGUES, PEREIRA, *et al.*, 2015). The extract purity and production of p-xylene were chosen as controlled variables and the extract and raffinate flow were chosen as manipulated variables. The main conclusion of this work is the successful controller performance for some proposed disturbances, but experimental validation is still necessary. It is appropriate to mention that a SMB 8 columns was also tested with this controller and, despite a quite different result, the controller strategy was also successful according to authors.

Another possible approach is using SMB model, instead of TMB model to represent a SMB process, but this approach often requires complex implementation and/or high computational costs. SONG, *et al.*(2006a) proposed an identified model in order to overcome the above cited drawbacks and separate a racemic mixture of 1-1'-bi-2-naphthol. The controlled variables were the extract and raffinate purities averaged over one switching time and the flow rate ratios in zone 2 and 3 were the manipulated variables. As a result of these choices, a MIMO (2 by 2) system was constituted. A state-space model was used as an identified model and the operation region explored was close to the optimal operating point calculated from the triangle theory[1]. The achieved results were considered excellent by the authors, because proposed set-point tracking and disturbances rejections were satisfactorily accomplished. An extension of this work was proposed by SONG, *et al.* (2006b), in which productivity and solvent consumption were added as controlled variables and now flow rate ratio related to zone 1, 2, 3 and 4 were used as manipulated variables. The compounds to be separated were still racemic mixture of 1-1'-bi-2-naphthol. And this new approach using this identified model was successful in pursuing the maximum of productivity and the minimum of desorbent consumption, as well as the disturbance rejection and set-point tracking. Another interesting work complementing the above works was done by SONG, AMANULLAH, *et al.*(2006), in which an actual laboratory scale SMB unit was used to test control strategies quite similar to strategies used by (SONG, LEE, *et al.*, 2006a; SONG, LEE, *et al.*, 2006b), but now to separate the nucleosides uridine and guanosine and not 1-1'-bi-2-naphthol as the formers. The results were very promising, but the tested strategies still need to be validated by an actual industrial SMB unit.

Neural network has also been used as an identified model in some works as well. WANG, *et*

[1] Triangle theory has as its main simplification the linear adsorption isotherms and the instantaneous equilibrium. Despite theory's fundaments are related to TMB process, accepted analogies between SMB and TMB have been made satisfactorily (RODRIGUES, PEREIRA, *et al.*, 2015; GOMES, 2009).

al. (2003) work was carried out at nonlinear adsorption isotherm regions and long-range prediction performance was achieved for the proposed disturbances. But experiments in actual SMB units are required to confirm them. Other works related to identified models could be find elsewhere (KLATT, HANISCH and DÜNNEBIER, 2002) and in the references therein. RMPC[2] (Repetitive Model Predictive Control) was used by ABEL, *et al.* (2005). The controller was based on a simplified SMB model, because RMPC is able to handle significant uncertainties in the model parameters. The separation using this control strategy was successful and the fact of compounds uridine and guanosine present a linear adsorption behavior in the conditions studied helped a lot. The internal flow rates were the manipulated variables and the concentration in the outlet streams (extract and raffinate) were the controlled variables. It is important to notice that actual SMB unit was used and not a detailed SMB model instead. If someone goes deeper into the SMB literature, it shall be noticed that there is a lack of experimental works on SMB studies.

3.2. Control of the SMB unit

In the actual SMB unit, that has been building, control strategies are going to be tested. Manipulated and controlled variables should be chosen hence. As manipulated variables the liquid flows (given by HPLC pumps) and switching time were chosen and as controlled variables purities of outlet streams (extract and raffinate) were chosen (given by a Dichroism circular). And productivity and desorbent consumption are going to be considered later as controlled variables as well. These variables were chosen in order to control the SMB unit and, therefore, produce continuously (D)-PZQ as near as possible to some optimal operating point. That means the SMB unit should operate on highest productivity, lowest desorbent consumption and highest purities (or near them).

[2] Model prediction errors and the effects of disturbances repeat due to the cyclic behavior of SMB process and, therefore, information from past cycles can be used to correct model errors in future cycles.

4. RESULTS

The Figure 3, Figure 4 and Figure 5 show the 3D project made at AutoCad®. The pipes and electric parts present in the project were omitted for the sake of simplicity. In Figure 3, it is important to highlight the overall equipment disposition that allows enough space to manage comfortably any equipment and, at the same time, small enough to avoid excessive pipe path that could contribute to additional pressure drop and extra dead volumes. The Figure 4 highlight mainly the unit height (the human representation has 1.80 meters height). Figure 5 evidences the 8 chromatographic columns took into account during

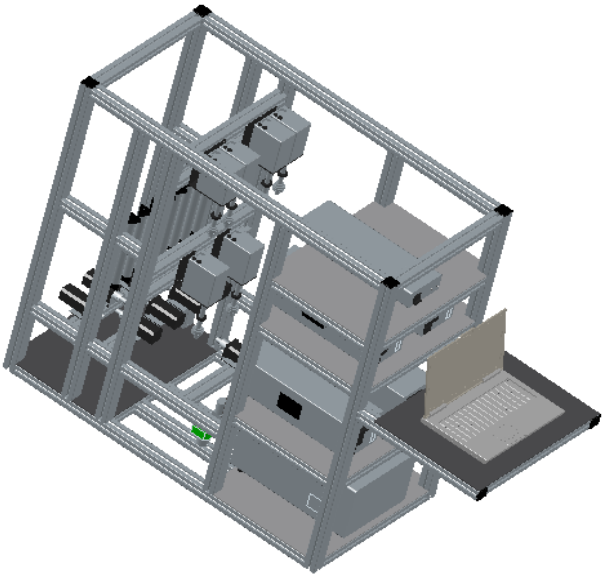


Figure 3. SMB unit 3D project.

the project phase. From Figure 4 and Figure 5, it is possible to identify the main group of equipment of

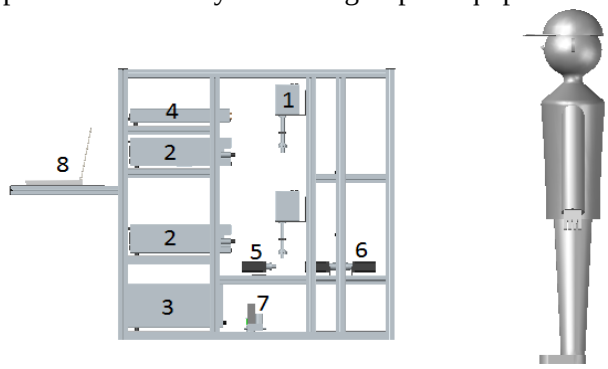


Figure 4. Side view of the SMB unit 3D project.

the SMB unit. They are: (1) 8-way valves, (2) HPLC pumps, (3) circular dichroism, (4) degasser, (5) 6-way valve, (6) 2-way valves, (7) mass flowmeter, (8) computer – control panel, (9) chromatographic columns and (10) 3-way valve. As mentioned earlier, the pipes were not represented for sake of simplicity, but a general idea of some of the main connections among equipment is present in Figure 6 (specially the equipment 1, 2, 6 and 9). The synchrony of all of this equipment gives the concept of the projected SMB process.

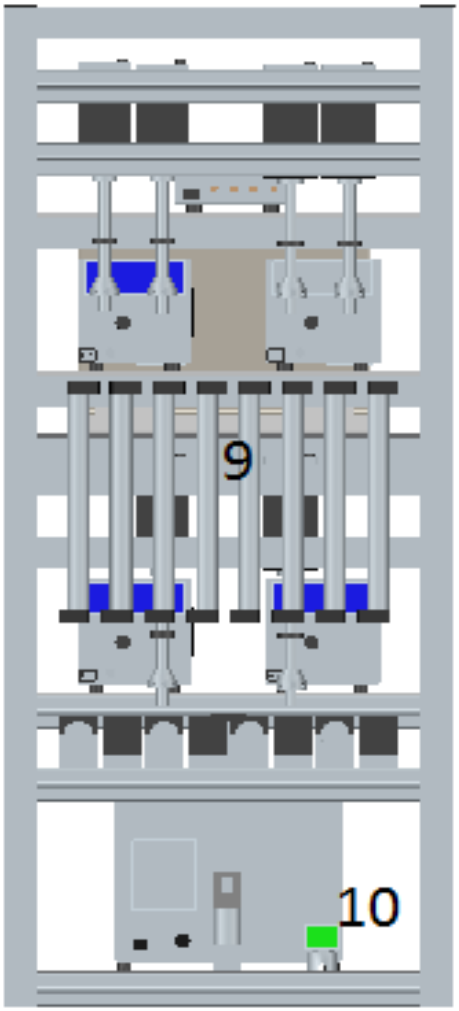


Figure 5. Front view of the SMB 3D project.

The 3D project is just the first step of design phase. Once the unit is constructed, other configurations like number of columns per zone, column and particle size are required, as well as operating conditions (input and output flow rates, switching time of each 8-way valve, and the like). Triangle theory usually is used as first approximation of the optimum operating point.

As one could noticed throughout this section, this work is still in its initial phase, so that the up-to-now results do not instigate deeper discussions. Despite that, some remarks are pertinent.

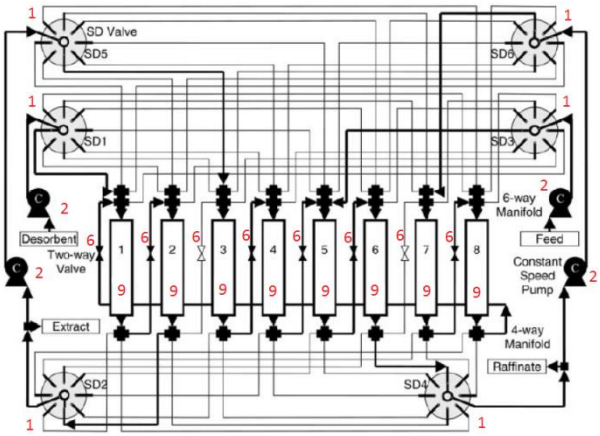


Figure 6. Schematic representation of pipes and connections of some equipment (CHIN e WANG, 2004).

5. REMARKS

- In order to get the final unit's layout, a lot of effort was made, after an intense study about different SMB processes, that enabled to fundament many concepts related to them;
- The LabView® software used to establish communication among the equipment has a friendly interface that makes it a powerful tool for the intended control studies;
- Control science behind the SMB process is too theoretical and almost works have been using detailed SMB models instead of actual SMB processes.

6. BIBLIOGRAPHIC REFERENCES

- ABEL, S. *et al*. **Optimizing control of simulated moving beds - experimental implementation**, v. 1092, 2005, pp. 2-16.

ALOÍSIO MERCADANTE. **Aula inaugural proferida na COPPE em 2011 pelo ministro da Ciência, Tecnologia e Inovação**, 2011.

BROUGHTON, D. B.; GERHOLD, G. G. **Continuous sorption process employing fixed bed of sorbent and moving inlets and outlets**. US Patent 2.985.589, 1961.

CHIN, C.; WANG, L. Simulated moving bed equipment designs. *Sep. and Pur. Reviews*, v. 33, nº 2, 2004, pp. 77-155.

ENGELL, S.; TOUMI, A. Optimisation and control of chromatography. *Comp. and Chem. Eng.*, v. 29, 2005, pp. 1243-1252.

GOMES, P. S., 2009, **Advances in Simulated Moving Bed:** New Operating Modes; New Design Methodologies; and Product (FlexSMB-LSRE) Development. Ph.D. dissertation, University of Porto, Porto, Portugal.

GOMES, P. S.; MINCEVA, M.; RODRIGUES, A. E. Simulated moving bed technology: old and new. *Adsorption*, v. 12, 2006, pp. 375-392.

KASPEREIT, M. *et al.* Shortcut method for evaluation and design of a hybrid process for enantioseparations. *J. Chrom. A*, v. 1092, 2005, pp. 43-54.

KLATT, K.-U.; HANISCH, F.; DÜNNEBIER, G. Model-based control of a simulated moving bed chromatographic process for the separation of fructose and glucose. *J. Proc. Cont*, v. 12, 2002, pp. 203-219.

KLOPPENBURG, E.; GILLES, E. D. Automatic control of the simulated moving bed process for C8 aromatics separation using asymptotically exact input/output-linearization. *J. Proc. Cont*, v. 9, 1999, pp. 41-50.

LIM, B.-G.; CHING, C.-B. Preliminary design of a simulated counter- current chromatographic system for the separation of praziquantel enantiomers. *J. Chrom. A*, v. 734, 1996, pp. 247-258.

RAJENDRAN, A.; PAREDES, G.; MAZZOTTI, M. Simulated moving bed chromatography for the separation of enantiomers. *J. Chrom A*, v. 1216, 2009, pp. 709-738.

RODRIGUES, A. E. *et al.* **Simulated Moving Bed Technology**. 1ª edition. ed. : Elsevier Inc., 2015.

SCHRAMM, H.; GRÜNER, S.; KIENLE, A. Optimal operation of SMB chromatographic processes by means of simple feedback control. *J. Chrom. A*, v. 1006, 2003, pp. 3-13.

SONG, I.-H. *et al.* Experimental implementation of identification-based optimizing control of a simulated moving bed process. *J. Chrom. A*, v. 1113, 2006, pp. 60-73.

SONG, I.-H. *et al.* Identification and predictive control of a simulated moving bed process: Purity control. *Chem. Eng. Sc.*, v. 61, 2006a, pp. 1973-1986.

SONG, I.-H. *et al.* Optimization-based predictive control of a simulated moving bed process using an identified model. *Chem. Eng. Sc.*, v. 61, 2006b, pp. 6165-6179.

WANG, C. *et al*. Neural network-based identification of SMB chromatographic processes. *Cont. Eng. Prac.*, 11, 2003, pp. 949-959.

WORLD Health Organization. **Strategy website**, 2016. Available at: <http://www.who.int/schistosomiasis/strategy/en/>. Last access: 11 jan 2016.

WORLD Health Organization. **Different type of schistosome website**, 2016. Available at: <http://www.who.int/schistosomiasis/epidemiology/table3/en/>. Last access: 11 jan 2016.

ESTUDO DA CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DA ZEÓLITA 4A PARA A REMOÇÃO DOS ÍONS Cu^{+2}, Ni^{+2} e Zn^{+2}, PARA APLICAÇÃO COMO PRÉ-CONCENTRADOR.

S. G. R. L. Morais[1]; F. A. M. Morais[1]; N. R. Ferreira[1]; S. F. W. Sousa[1]

1- Departamento de Química Analítica e Físico-Química – Universidade Federal do Ceará
Av. Mister Hull, s/n – CEP: 60455-760 – Fortaleza - CE – Brasil
Telefone: (85) 3366-9038 – Fax: (85) 3366-9037 – Email: gabi.morais28@hotmail.com

RESUMO: A extração em fase sólida (EFS) é um método muito utilizado para pré-concentração de íons metálicos, principalmente, em solução aquosa, em virtude da baixa sensibilidade dos instrumentos analíticos. Essa técnica emprega vários adsorventes, nos quais destacam-se as zeólitas como novidade. O presente trabalho tem como objetivo avaliar a capacidade adsortiva da zeólita 4A (ZE4A) para a remoção dos íons Cu^{+2}, Ni^{+2} e Zn^{+2}, e posterior aplicação como material pré-concentrador. Com isso, foram feitos ensaios em bateladas para verificar o efeito de dosagem, tempo de contato e cinéticas de adsorção da ZE4A. Os resultados obtidos permitiram verificar que a menor massa de ZE4A para a remoção máxima da maioria dos íons em estudo foi de 0,5g, com o tempo de 2h. O estudo cinético de adsorção segue o modelo de pseudosegunda ordem. Portanto, comprovou-se que a ZE4A desponta como um promissor adsorvente de íons metálicos em solução.

PALAVRAS-CHAVE: Adsorção; adsorvente; metais; zeólita; pré-concentração.

1. INTRODUÇÃO

A determinação de metais pesados em baixas concentrações, principalmente em matrizes ambientais aquosas, constitui um dos maiores desafios para a química analítica, uma vez que são requeridas tecnologias que apresentem resultados sensíveis, precisos e confiáveis (PEREIRA e ARUUDA, 2003; SULEJMANOVIĆ *et al*. 2015).

Algumas técnicas analíticas vêm sendo empregadas para a determinação de íons metálicos tais como: espectroscopia de absorção atômica por chama (EAA), espectroscopia de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado (ICP-AES) e espectrometria de massa de plasma (ICP-MS). Em particular, a espectrometria de absorção atômica por chama (FAAS) é uma das técnicas mais aplicadas para a determinação de elementos inorgânicos em diversas amostras devido sua alta seletividade e velocidade de análise (TAO *et al*., 2003). Em contrapartida, sua baixa sensibilidade compromete os resultados obtidos para a determinação desses íons em concentrações reduzidas, caso sejam analisados diretamente (BAMDAD, ARDALANI e SANGI, 2014).

Desta forma, uma etapa de pré-concentração é requerida, a fim de aumentar a sensibilidade do método e garantir seletividade do sistema em estudo (MARESTONI, 20113). De acordo com a literatura vários métodos de extração são empregados para essa finalidade, tais como: extração líquido-líquido (SWAPNIL, 2013), coprecipitação (MENDIL *et al.*, 2015), extração no ponto nuvem (HEYDARI *et al*, 2015) e extração em fase sólida (CHOWDHURY *et al*, 2015). Essa última é considerada uma técnica poderosa em virtude das várias aplicações, simplicidade de operação e baixo custo (SOYLAK e ERCAN, 2009).

A extração em fase sólida (EFS) consiste na adsorção eficiente dos poluentes da amostra seguida pela recuperação dos compostos pré-concentrados, utilizando um eluente apropriado (HABILA *et al*, 2014). Essa técnica pode ser realizada em batelada, onde a fase sólida é diretamente misturada à solução da amostra, ou pode ser realizada em fluxo, onde uma solução da amostra contendo os analitos de interesse percola uma mini-coluna, em fluxo constante, recheada com o adsorvente pré-condicionado, como mostra

a Figura 1. Em geral, os analitos são retidos pelos os sítios ativos do material e eluídos utilizando um volume mínimo de solvente adequado, estando assim disponíveis para análise instrumental (DANTAS, 2004; FERREIRA, 2009; ALVES *et al*. 2010).

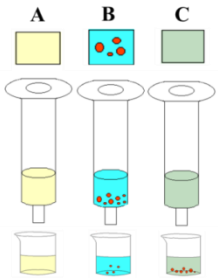


Figura 1 - Etapas de extração em fase sólidas: (A) condicionamento, (B) Sorção e (C) Eluição.

As mini-colunas encontram-se disponíveis comercialmente ou podem ser desenvolvidas em laboratórios, sendo empacotadas com uma variedade de adsorventes, comerciais ou sintetizados, como: sílica gel, carvão ativado, alumina, resinas, zeólita, entre outros (SHIRKHANLOO *et al*., 2011).

Todos esses adsorventes são bastante utilizados para a remoção de íons metálicos nos quais destacam-se as zeólitas, que são definidas como aluminossilicatos cristalinos hidratados, de cadeia aberta constituidos por uma rede tridimensional de tetraedros de SiO_4 e AlO_4^- ligados entre si pelos átomos de oxigênio (LTAIEF *et al*., 2015; MINAMISAWA *et al*. 2006; LUNA e SCHUCHARDT, 2001). A substituição parcial do Si^{+4} por Al^{+3} resulta no excesso de carga negativa, que é equilibrada por cátions de compensação, como o Na^+, K^+, Ca^{2+} ou Mg^{2+} que podem trocar com outros cátions do meio (GRECCO *et al*., 2013; HEDSTRO, 2001; SHINZATO, 2007).

A capacidade de troca catiônica das zeólitas deve-se à presença desses sítios ativos em sua estrutura e de sua elevada área superficial, proveniente de grande quantidade de poros no material (RAD *et al*., 2014). Estas características viabilizam sua utilização em diversas aplicações, como em peneira molecular, catálise, processos de separação, purificação de espécies químicas, entre outros. Entretanto, encontram-se poucos relatos da utilização desse adsorvente para pré-concentração de metais em níveis traços de concentrações (MINAMISAWA *et al*., 2006).

Contudo, o presente trabalho visa sintetizar e avaliar as propriedades adsortivas da zeólita, para a remoção dos íons Cu^{+2}, Ni^{+2} e Zn^{+2}, bem como viabilizar o seu uso como material pré-concentrador desses íons em matrizes aquosas, uma vez que abordagem ainda não foi reportada.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Reagentes

No preparo das soluções de Cu^{+2}, Ni^{+2} e Zn^{+2} utilizou-se seus respectivos sais: $Cu(NO_3)_2.3H_2O$ com 98% de pureza (DINÂMICA QUÍMICA CONTEMPORÂNEA LTDA), $Ni(NO_3)_2.6H_2O$ com 97% de pureza (VETEC) e $Zn(NO_3)_2.6H_2O$ com 96% de pureza (SYNTH). Para o preparo da solução tampão em pH 5, utilizou-se acetato de sódio (MARCA VETEC) e ácido acético (MARCA VETEC). A zeólita 4A (ZE4A) foi sintetizada utilizando o método hidrotérmico descrito pela IZA (International Zeolite Association), tendo com percussores os reagentes de metasilicato de sódio (MARCA ALDRICH), aluminato de sódio (MARCA SIGMA-ALDRICH) e hidróxido de sódio (MARCA VETEC). No preparo das curvas de calibração, para análise no absorção atômica por chama, utilizou-se padrões de 1000mg L^{-1} dos íons Cu^{+2} (MARCA MERCK), Ni^{+2} (MARCA VETEC) e Zn^{+2} (MARCA SPECSOL) e o ácido nítrico 65% (MARCA VETEC).

2.2. Estudo em batelada

2.2.1. Estudo do efeito de dosagem: O efeito da concentração de adsorvente na remoção dos íons metálicos foi verificado para diferentes concentrações do material sintetizado, utilizando-se uma solução multielementar de 200mg L^{-1} em pH 5,0. Para esse estudo, adicionou-se 50 mL da solução multielementar em cada erlenmeyer contendo diferentes quantidades em massa de ZE4A (0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,8 e 1,0g) com granulometria de 200mesh, na qual foram mantidas sob agitação de 250 rpm durante 6 h. Em seguida, o material foi filtrado e as soluções residuais foram analisadas para a determinação do percentual de

remoção dos íons em estudos. Todos os experimentos foram realizados em duplicatas.

2.2.2. Estudo do tempo de contato: O estudo do tempo de contato foi realizado utilizando uma série de erlenmeyers de 125 mL contendo 0,5g de ZE4A com granulometria de 200 mesh. O material foi colocado em contato com 50 mL de solução iônica multielementar (Ni^{+2}, Zn^{+2} e Cu^{+2}) de 200mg L^{-1} em pH 5,0 sob agitação de 250rpm. Em intervalos pré-determinados (5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 90, 120, 150 e 180 min) retirou-se alíquotas que foram filtradas e analisadas por espectrometria de absorção atômica. Todos os experimentos foram realizados em duplicatas.

2.2.3. Estudo da cinética de adsorção: O estudo da cinética de adsorção para os íons Cu^{+2}, Ni^{+2} e Zn^{+2} foi realizado considerando os dados obtidos no ensaio do tempo de contato. Nesse estudo utilizou-se soluções multelementares de 200mg L^{-1} em pH 5, nas quais adicionaram-se 50mL da solução metálica a uma série de erlenmeyer contendo 0,5 g de ZE4A com granulometria de 200mesh, tempo de agitação vario no intervalo de 5 a 180min.

Os dados obtidos experimentalmente foram avaliados usando as equações linearizadas de pseudoprimeira ordem (LAGERGREN, 1898), pseudosegunda ordem (HO e MCKAY, 1999) e a equação de difusão intrapartícula (MCKAY, 1987).

A forma linearizada de pseudoprimeira ordem é dada pela a equação:

$$\mathrm{Log}(Q_e - Q_t) = \mathrm{Log}Q_e - \left(\frac{K_1}{2{,}303}\right)t \qquad (1)$$

Onde, Q_e e Q_t são as quantidades de metais adsorvidos (mg g^{-1}) no equilíbrio e no tempo t (min), respectivamente; k_1(min^{-1}) é a constante de velocidade de adsorção. A validação do modelo foi averiguada pelo gráfico linear de *log* (Q_e – Q_t) versus *t* para a equação de pseudoprimeira ordem.

O modelo linear de pseudosegunda ordem é representado por:

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{K_2 {Q_e}^2} + \frac{1}{Q_e}t \qquad (2)$$

Onde, k_2 (g mg^{-1} min^{-1}) é a constante de velocidade de pseudosegunda ordem, Q_e e Q_t (mg g^{-1}) são as quantidades de metais adsorvida no equilíbrio e no tempo t (min), respectivamente. A validação do modelo foi averiguada pelo gráfico linear de t / Q_t versus *t* para equação de pseudosegunda ordem.

O coeficiente de difusão interpartícula é definido pela equação:

$$Q_t = K_f \times t^{0,5} \qquad (3)$$

Onde, K_f (mg g^{-1}) é a constante de difusão intrapartícula, Q_t (mg g^{-1}) é a quantidade de metal adsorvida em um determinado tempo e t (min) é o tempo de agitação. A validação do modelo foi averiguada pelo gráfico linear de Q_t versus $t^{0,5}$ para difusão intrapartícula.

2.3. Determinação dos íons metálicos

Para a determinação da concentração dos íons metálicos utilizou-se um espectrofotômetro de absorção atômica (EAA) modelo VARIAN 24ZOFS, com tipo de chama de ar/acetileno. Os comprimentos de onda de ressonância de cada metal e a faixa típica linear, são mostradas na Tabela 1.

Tabela 1 - Condições operacionais do FAAS para a determinação dos íons Cu^{+2}, Ni^{+2} e Zn^{+2}.

Elementos	Comprimento de onda	Faixa típica linear
Cu^{+2}	324,7	0,03-10
Ni^{+2}	232,0	0,1-20
Zn^{+2}	213,9	0,01-2

3. RESULTADOS DE DISCUSSÃO

3.1. Estudo do tempo de dosagem

Para determinar a quantidade mínima de adsorvente necessária para a máxima remoção dos íons metálicos, realizou-se o estudo dosagem do adsorvente (Figura 2).

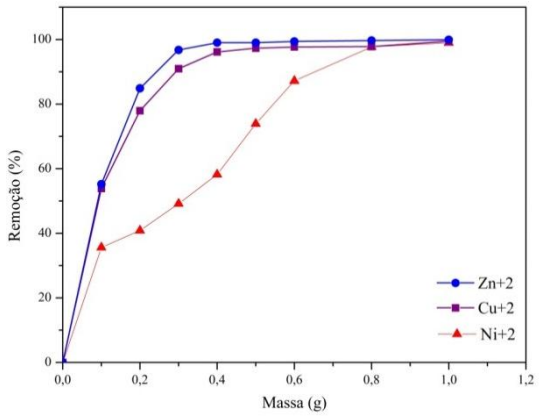


Figura 2 - Percentagem de remoção dos íons metálicos utilizando diferentes massas de adsorventes.

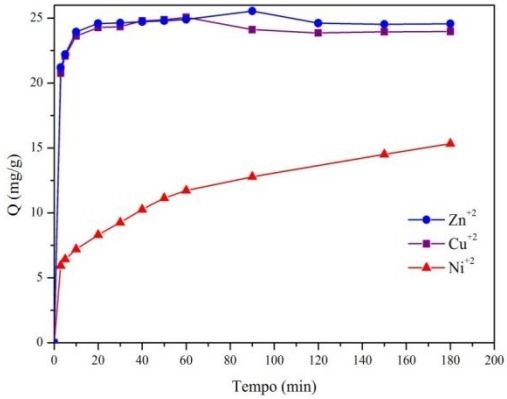


Figura 3 – Capacidade de adsorção dos íons metálicos em função do tempo, utilizando uma solução multielementar de 200 mg L^{-1}.

Nesse estudo, verificou-se que o aumento dos percentuais de remoção dos íons Cu^{+2} e Zn^{+2} foi de 80% (0,2g de adsorvente) para aproximadamente 99% com o uso de 0,5g da massa de adsorvente, respectivamente, tendo em seguida permanecido constante. Em contrapartida, para o íon Ni^{+2} o percentual de remoção continuou crescendo até 0,8g, onde permaneceu constante a partir desse valor. A literatura relata que o aumento da remoção desses metais provocado pelo aumento da massa, ocorre em virtude da elevação proporcional de sítios ativos do material (XING *et al*., 2011).

Desta forma, como a maioria dos metais estudados obtiveram uma boa remoção utilizando uma dosagem de 0,5g de adsorvente, esta quantidade em massa foi escolhida para os estudos em batelada.

3.2. Estudo do tempo de contato

A Figura 3 apresenta o comportamento dos íons em contato com a adsorvente em função do tempo, utilizando uma solução multielementar de 200mg L^{-1}.

Com isso, observou-se que a adsorção para os íons Cu^{+2} e Zn^{+2} atinge o equilíbrio nos primeiros 20 min. Em relação ao íon Ni^{+2}, verificou-se que o tempo de 180 min não é suficiente para a máxima adsorção desse íon. Logo, é possível notar que a ZE4A apresenta maior afinidade pelos íons Cu^{+2} e Zn^{+2} do que para o íon Ni^{+2}. Esse fato pode ser explicado através da sua estrutura microporosa, tamanho dos íons metálicos em solução, natureza e distribuição dos grupos ativos no adsorvente e as interações existentes entre os íons metálicos e a ZE4A (SAEED *et al*., 2005; SATHASIVAM, HARIS, 2010).

Levando em consideração o tamanho dos íons em estudo, é reportado na literatura que geralmente para cátions de mesma valência a seletividade aumenta com o aumento do raio iônico em função do decréscimo do grau de hidratação, pois quanto maior o volume do íon mais fraco será seu campo elétrico de hidratação na solução e, consequentemente, menor a hidratação (BOHLI, 2013; AGUIAR e NOVAES, 2002).

A Tabela 2 apresenta o raio iônico dos íons metálicos em estudo, juntamente com seus raios de hidratação e as energias de hidratação.

Tabela 2 - Raio iônico, raio de hidratação e energia de hidratação dos íons Ni^{+2}, Cu^{+2} e Zn^{+2}.

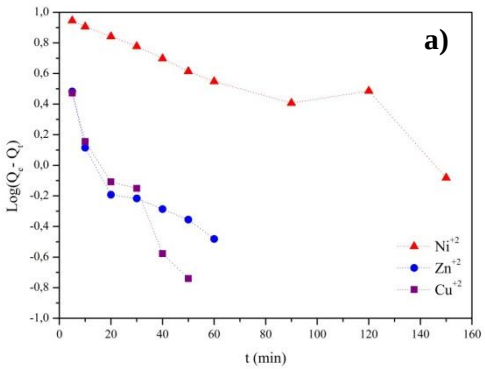
Íon metálico	Raio iônico	Raio de hidratação	Energia de hidratação
Zn^{+2}	0,74	4,30	-2083 KJ mol^{-1}
Cu^{+2}	0,72	4,20	-2135 KJ mol^{-1}
Ni^{+2}	0,70	4,04	-2134 KJ mol^{-1}

Fonte: ASHJIAN et al., 1990; BARRETT, 2003.

Embora o tamanho da esfera de coordenação do íon Ni^{+2} favoreça sua adsorção pelo material em estudo, sua energia de hidratação impede a remoção de parte da água de hidratação, o que dificulta a retenção desse íon pelo material. Por outro lado, como os íons Cu^{+2} e Zn^{+2} apresentam maior raio de hidratação, esperava-se que o adsorvente tivesse uma menor preferência por esses dois. Entretanto, com ambos exibem uma energia hidratação baixa o suficiente, a ponto de não impediu a saída da água, observou maior capacidade de adsorção para esses dois íons.

3.3. Cinética de adsorção

Para sugerir o principal mecanismo envolvido na adsorção dos íons estudados foram aplicados os modelos mais frequentemente utilizados na literatura: equações de pseudoprimeira ordem, pseusoegunda ordem e difusão intrapartícula (Figura 4).



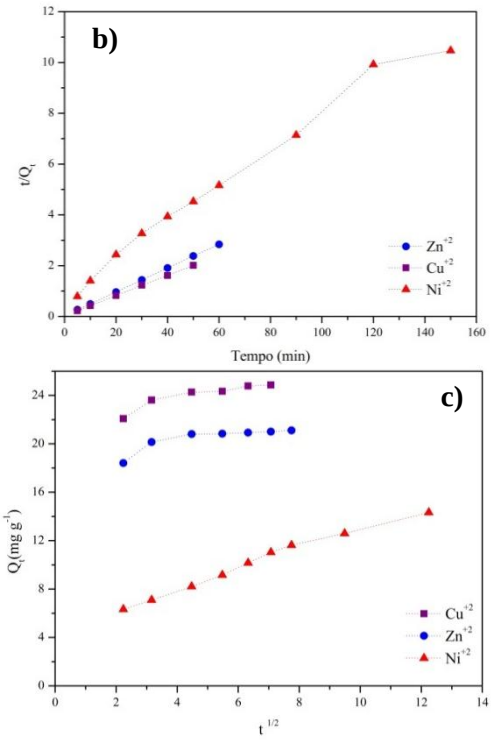


Figura 4 - Modelo cinético adsorção dos íons Cu^{+2}, Zn^{+2} e Ni^{+2}. a) pseudoprimeira ordem; b) pseudosegunda ordem e c) Difusão intrapartícula**.**

De acordo com perfil apresentados nas figuras e os valores mostrados na Tabela 2 é possível verificar qual modelo cinético que melhor foi ajustado aos resultados.

Tabela 2 - Parâmetro de cinética de adsorção dos íons Cu^{+2}, Ni^{+2} e Zn^{+2} na ZE4A, solução multielementar de 200mg L^{-1}.

		Cu^{+2}	Ni^{+2}	Zn^{+2}
Pseudo primeira ordem	C_0	257,6	248,2	219,8
	Q_{exp}	25,05	15,15	21,44
	Q_{cal}	3,12	8,14	2,02
	K_1	0,05	0,02	0,03
	R^2	0,95	0,85	0,80
	SQE	$2,1x10^3$	$6,1x10^2$	$1,8x10^3$
Pseudo segunda ordem	Q_{cal}	25,05	15,28	21,44
	K_2	0,05	0,004	0,07
	R^2	0,99	0,98	1,00
	SQE	$1,2x10^{-1}$	$1,0x10^1$	$2,3x10^{-1}$
Difusão intrapartícula	K_f	0,51	0,83	0,39
	R^2	0,84	0,98	0,70

De acordo com a tabela, pode-se verificar que os valores experimentais de capacidade de adsorção (Q_{exp}) desviaram consideravelmente dos valores teóricos (Q_{calc}) para a maioria dos metais empregando o modelo cinético de pseudoprimeira ordem, mesmo em um curto período de tempo. Apesar da literatura reporta que para esse tipo de modelo geralmente é satisfatório para tempos entre 20 e 30 min no processo de adsorção (GHANI, *et al*. 2015; FARHAN *et al*., 2013) Em virtude dessa dispersão, a soma do quadrado de erro (SQE) apresentou valores elevados, e os coeficientes de correlação linear (R^2) não apresentaram uma boa correlação entre os resultados. Logo, não verificou um ajuste dos dados obtidos ao modelo de pseudoprimeira ordem. Para o modelo de pseudosegunda ordem, ficou evidente que os valores Q_{exp} apresentaram concordância com os de Q_{calc}, sendo confirmados pela a soma quadrada dos erros que apresentaram valores pequenos e valores de R^2 próximos de 1. Desta forma, a cinética de adsorção, utilizando a ZE4A com uma concentração de 200mg L^{-1} dos íons metálicos, ajustou-se melhor ao modelo de pseudosegunda ordem. Logo, baseados nos estudos Yakout, (2014) e Awwad, (2014), pressupõe-se que a etapa limitante da velocidade de adsorção envolve interações químicas ou quimissorção dos íons Cu^{+2}, Ni^{+2} e Zn^{+2} com a ZE4A.

De acordo com o perfil apresentado para o modelo de difusão intrapartícula, observou duas etapas distintas no processo de adsorção. A primeira etapa com a adsorção instantânea, ou, adsorção na superfície externa, e a segunda com estágio de equilíbrio em que a difusão dentro da partícula diminui. Outros autores reportam que o mecanismo de adsorção ocorre em três etapas, adsorção instantânea, adsorção intrapartícula e equilíbrio (AYANDA *et al.*, 2015; SHIUE *et al.*, 2012; SHARMA e BALASUBRAMANIAN, 2015).

Os mecanismos de difusão intrapartícula podem governar a cinética de adsorção. Diante disso, se as curvas de regressão obtidas exibirem linearidade e passarem pela origem, o mecanismo de difusão será a etapa limitante da velocidade de adsorção (YAKOUT, 2014). Entretanto, nesse estudo constatou que a difusão intrapartícula não é a etapa que limita a velocidade de adsorção, uma vez que a reta não passa pela origem e os valores R^2 (Tabela 2) mostraram que não há boa correlação linear.

4. CONCLUSÃO

Com o estudo do efeito de dosagem, verificou que 0,5g do material adsorvente são suficientes para a máxima remoção da maioria dos íons metálicos estudados.

Por meio do estudo do tempo de contato, percebeu-se que o equilíbrio de adsorção para os íons Zn^{+2} e Cu^{+2} ocorreu nos primeiros 20 min e para o íon Ni^{+2} em 180 min o sistema ainda não atingiu o equilíbrio.

O estudo cinético indica que os resultados obtidos foram melhores ajustados para pseudosegunda ordem.

5. REFERÊNCIAS

AGUIAR, M. R. M. P.; NOVAES, A. C. *Quim. Nova*, vol. 25, p. 1145–1154, mai. 2002.

ALVES, V. N. *et al. Talanta*, vol. 80, p. 1133–1138, jan. 2010.

ASHJIAN Henry *et al*., Naphthalene alkylation process.WO 1991015443 A1,6 abr. 1990.

AWWAD, A. M. SALEM, M. *Journal of Saudi Chemical Society*, vol. 18, p. 486–493, 2014.

AYANDA, O. S. *et al. Arch. Environ. Prot*., vol. 41, p. 59–71, 2015.

BAMDAD, F.; ARDALANI, M.; SANGI, M. R. *J. Brazilian Chem. Soc*., vol. 25, p. 246–252, fev. 2014.

BARRETT,Jack.Inorganic Chemistry in Aqueous Solution.1.ed.RCS,2003.p. 184.

BOHLI, T.; VILLAESCUSA, I.; OUEDERNI, A. *J Chem Eng Process Technol*, vol. 4, 2013.

CHOWDHURY, D. A. *et al*. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 3, p. 831–842, mar. 2015.

DANTAS, A. F. 2004. 159 f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade

Federal da Baiah, Salvador, 2004.

FARHAN, A. M.; DUJAILI, A. H. A.; AWWAD, A. M. *International Journal of Industrial Chemistry*, vol. 4, p. 8, 2013.

FERREIRA, H. S. 2009. 167 f. Tese (Doutorado em Quíica) - Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2009.

GHANI, N. T. A.; CHAGHABY, G. A. E.; HELAL, F. S. *J. Adv. Res.*, vol. 6, p. 405–415, mai. 2015.

GRECCO, S.T. F.; RANGEL, M. C.; GONZÁLEZ, E. A. U. *Química Nova*, vol. 36, p. 131–142, 2013.

HABILA, M. *et al. J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 20, p. 3989–3993, nov. 2014.

HEDSTRO, B. A. *J. Environ. Eng*. Vol. 127, p. 673–681, ago. 2001.

HEYDARI, R.; HOSSEINI, M.; ZARABI, S. ***Spectrochimica Acta***, vol. 150, p. 786–791, jun. 2015.

HO, Y. S. MCKAY, G. *Process Biochemistry*, vol. 34, p. 451–465, 1999.

INTERNATIONAL ZEOLITE ASSOCIATION. Disponível em: <http://www.iza-online.org/synthesis/default.htm > Acesso em: nov. 2014

LAGERGREN, S. *Handlingar*, vol. 4, p. 1–39, 1898.

LTAIEF, O. O. *et al. Comptes renduschimie*, vol. 18, p. 11, mar. 2015.

LUNA, F. J.; SCHUCHARDT, U. *Química Nova*, vol. 24, p. 885–892, mar. 2001.

MARESTONI, L. D. *et al. Química Nova*, vol. 36, p. 1194–1207, 2013.

MCKAY, G.; OTTERBURN, M. S; AGA, J. A. *Water. Air. Soil Pollut.*, vol. 36, p. 381–390, ago. 1987.

MENDIL, D.; KARATAS, M.; TUZEN, M. *Food Chemistry*, vol. 177, p. 320–324, jun. 2015.

MINAMISAWA, H. *et al*. *Analytical Sciences*. vol. 22, p. 709–713, mai. 2006.

PEREIRA, M. D. G.; ARRUDA, M. A. Z. *Mikrochim Acta*, vol. 141, p. 115–131, fev. 2003.

RAD, L. R. *et al. Chem. Eng. J.*, vol. 256, p. 119–127, jul. 2014.

S. M. Yakout, *Chemistry Central Journal*, vol. 8, p. 1–7, 2014.

S. M. Yakout. *Chemistry Central Journal***,** vol. 8, p. 1–7, 2014.

SAEED, A.; AKHTER, M. W. IQBAL, M. *Separation and Purification Technology*, vol. 45, p. 25–31, set. 2005.

SATHASIVAM, K. M.; HARIS, R. A. M. S. H. *Journal of the Chilean Chemical Society*, vol. 2, p. 278-282, jun. 2010.

SHARMA, S.; BALASUBRAMANIAN, K. *The Royal Society of Chemistry*, vol. 5, p. 31732–31741, 2015.

SHINZATO, M. C. *Revista do Instituto Geológico*, São Paulo, vol. 28, p. 65–78, 2007.

SHIRKHANLOO, H.; MOUSAVI, H. Z.; ROUHOLLAHI, A. *Serb. Chem*., vol. 76, p. 1583–1595, jan. 2011.

SHIUE, A. *et al*. *Sustain. Env.*, vol. 22, p. 209–215, 2012.

SOYLAK, M.; ERCAN, O., *J. Hazard. Mater.*, vol. 168, p. 1527–1531, set. 2009.

SULEJMANOVIĆ, J. *et al. Chemical Science Review and Letters*. Vol. 4, p. 662–670, jul. 2015.

Swapnil, J. et *al*. *Research Journal of Chemical Sciences*, vol. 3, p. 72–81, jan. 2013.

TAO, G. *et al*. *Analytica Chimica Acta*, vol. 481, p. 273–281, jan. 2003.

XING, S.; ZHAO, M.; MA, Z. *J. Environ. Sci.*, vol. 23, p. 1497–1502, 2011.

AVALIAÇÃO DA REMOÇÃO DO CORANTE AMARELO BF-3R EM MEIO AQUOSO UTILIZANDO A ARGILA BOFE

A. K. F. Sousa[1]; G. S. Monteiro[1]; A. S. Barbosa[1]; R.S.S. Cunha[1]; M. G. F. Rodrigues[1]

1-Unidade Acadêmica de Engenharia Química – Universidade Federal de Campina Grande – UFCG, Rua Aprigio Veloso, 882 – CEP: 58.429-000 – Campina Grande - PB – Brasil
Telefone: (83) 2101-1488 – Email: kah_freire@hotmail.com

RESUMO: As indústrias têxteis produzem um efluente com alta coloração devido a carga de corante que não se aderem as fibras dos tecidos e são perdidos nos processos de lavagem, tais efluentes podem causar sérios danos ao meio ambiente, caso não sejam tratados adequadamente. O presente trabalho tem como objetivo avaliar a remoção do corante amarelo BF-3R utilizando a argila Bofe. Para a porcentagem de remoção, os ensaios apresentaram valores de remoção acima de 60%. De acordo com a isoterma de adsorção foi possível observar que o processo de remoção apresentou comportamento do tipo II.

PALAVRAS-CHAVE: argila, corante, banho finito, adsorção

ABSTRACT: Textile industries produce an effluent with high coloration due to dye load that does not adhere to the fibers of the fabric and are lost in washing processes, such effluents can cause serious damage to the environment if not properly treated. This study aims to evaluate the removal of the yellow dye BF-3R using Bofe clay. To the percentage of removal, removal tests showed values above 60%. According to the adsorption isotherm was observed that the removal process presented type II behavior.

KEYWORDS: clay, dye, finite bath, adsorption

1. INTRODUÇÃO

Apesar de não ser uso dos mais nobres, a diluição de despejos é uma das mais antigas e indispensáveis serventias da água. A atividade humana gera cada vez mais, uma variedade de resíduos que acabam sendo dispostos no meio ambiente. Entre estes resíduos, os corantes reativos são considerados perigosos devido à sua alta toxicidade em água (OLIVEIRA T. F. *et. al.* 2014).

O despejo de efluentes industriais representa uma das grandes preocupações para a preservação do meio ambiente e da vida humana (CHAVES, 2011). Um dos setores industriais que liberam grandes quantidades desses efluentes é o da indústria têxtil. Esses efluentes apresentam uma alta coloração, que deve-se a presença de corantes, os quais podem apresentar propriedades mutagênicas e tóxicas (CARVALHO, 2010). Além de que quando presentes nas correntes aquosas prejudicam na fotossíntese das algas e na produção de oxigênio (CHAVES, 2011).

O setor têxtil tem importante papel no cenário mundial. No Brasil, a Associação Brasileira da Indústria Têxtil (ABIT) representa 30 milhões de empresas instaladas por todo território nacional. Esse setor tem se destacado no país, como um dos primeiros em geração de emprego e faturamento. As indústrias empregam mais de 1,7 milhão de trabalhadores,

e juntas tem um faturamento anual de US$ 47 bilhões (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA TÊXTIL – ABIT, 2011).

A poluição da água causada pelas descargas de efluentes industriais tornou-se um fenômeno preocupante devido ao seu impacto na saúde e segurança ambiental. As indústrias têxteis contribuem imensamente para a deterioração das águas de superfície e são classificados entre os mais poluentes em todos os setores industriais (ODJEGBA; BAMGBOSE, 2012).

Corantes são substâncias químicas orgânicas que podem proporcionar cor a inúmeros substratos têxteis ou não têxteis, são solúveis em água e se difundem para o interior da fibra produzindo uma interação físico-química entre a fibra e o corante. Existem diferentes aspectos na constituição química dos corantes, como o tamanho da molécula difusão/solidez, grupos funcionais, planariedade e número de grupos iônicos que são importantes para a utilização nos processos industriais (SALEM, 2010).

Diversas providências têm sido tomadas no intuito de minimizar a produção desses resíduos e/ou de torná-los menos tóxicos. A adsorção que é um processo de separação no qual certos componentes de uma fase fluida (gás ou líquido), chamados adsorbato, são transferidos para a superfície de um sólido adsorvente, está sendo usada em grande empregabilidade para eliminar contaminantes das águas residuais. Esses materiais adsorventes são sólidos porosos, naturais, que possuem afinidade específica para determinado composto. Entre esses materiais comerciais se encontram uma variedade de argilas, madeiras, carvão ativado, géis, alumina e silicatos (OLIVEIRA T. F. *et. al.* 2014).

As argilas vêm se destacando bastante no uso tratamento de efluentes industriais, pelo fato de apresentar uma alta capacidade de remoção além de um baixo custo em relação aos demais materiais utilizados.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Os experimentos foram desenvolvidos no Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais (LABNOV), locado na Unidade Acadêmica de Engenharia Química, localizado no Centro de Ciências e Tecnologia da Universidade Federal de Campina Grande (UAEQ/CCT/UFCG).

Para a realização dos experimentos foi utilizado como adsorvente a argila Bofe oriunda de Boa Vista – PB fornecida pela mineradora Bentonisa, o corante amarelo BF-3R fornecido pela Texpal em solução aquosa, ainda fui utilizada uma solução de ácido clorídrico 1M, com o objetivo de regular o pH da solução contendo o corante até o valor desejado que foi 1.

Inicialmente foi preparada uma solução a 1000mg/L^{-1} do corante amarelo BF-3R e em seguida diluída até a concentração desejada para o estudo que foi de 50mg/L^{-1}, os ensaios de banho finito foram realizados em uma mesa agitadora da Tecnal (TE-420) à 200rpm em temperatura ambiente.

A partir das equações 1 e 2, respectivamente, foi possível calcular a porcentagem de remoção e a capacidade de remoção da argila em relação ao corante em estudo.

$$\%\mathrm{Re}\,m = \left(\frac{C_i - C}{C_i}\right) * 100 \qquad (1)$$

Sendo:

%Rem: Percentagem de remoção;

C_i: Concentração inicial (ppm);

C: Concentração final (ppm).

$$q_{eq} = \frac{V}{m}(C_i - C) \qquad (2)$$

Em que:
q_{eq}: Capacidade de remoção (mg de metal/g do adsorvente);
V: Volume da solução (mL);
m: Massa do adsorvente (g);
C_i: Concentração inicial (ppm).

Estudos das Isotermas de Adsorção

Inicialmente foi adicionado colocando-se 50 mL de solução do corante amarelo, em frascos de erlenmeyer de 125 mL com concentrações entre 10 e 150 ppm, contendo 0,5 g de argila, e mantidos sob agitação com pH controlado em 1,0 e temperatura de 25^0C, por 3 horas, de forma a garantir o equilíbrio do sistema. Para controlar o pH foi adicionado, sempre que necessário, ácido clorídrico e/ou hidróxido de sódio a 0,1 ($mol.L^{-1}$). Decorrido o tempo do ensaio, as soluções foram filtradas, visando à total retirada do sólido para então ser realizada a análise por espectrofotometria de absorção atômica.

Difração de raios X (DRX)

Os dados coletados das amostras utilizando o método do pó empregando-se um difratômetro Shimadzu XRD-6000 com radiação CuKα, tensão de 40 KV, corrente de 30 mA, tamanho do passo de 0,020 2θ e tempo por passo de 1,000s, com velocidade de varredura de 2º(2θ)/min, com ângulo 2θ percorrido de 2º a 70º.

Análise Química através do Espectrômetro de Raios X por Energia Dispersiva (EDX)

Esse ensaio consiste em determinar a composição química do material em termos qualitativo e semiquantitativo. Para esta finalidade foi utilizado um espectrômetro de fluorescência de raios X por energia dispersiva EDX-720 Shimadzu.

Adsorção Física de N_2

As características texturais das amostras analisadas foram investigadas mediante isotermas de adsorção/dessorção de N2 a -196ºC, utilizando equipamento Micromeritics ASAP 2020. As isotermas de adsorção e dessorção de N2 foram obtidas na faixa de pressão relativa (P/Po) entre de 0,006 e 0,977. As áreas superficiais específicas (SBET) foram calculadas pelo método de BET.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Analisando o difratograma, Figura 1, é possível verificar que para a argila em estudo, verifica-se reflexões do grupo da esmectita (E) que aparece em aproximadamente 5,6º e corresponde ao espaçamento basal (d_{001}) de 17,5 Å que é característico de uma montmorilonita hidratada. Observam-se também outros picos que são referentes a mineral não esmectítico como o quartzo que se apresenta como impureza (MOTA, 2010).

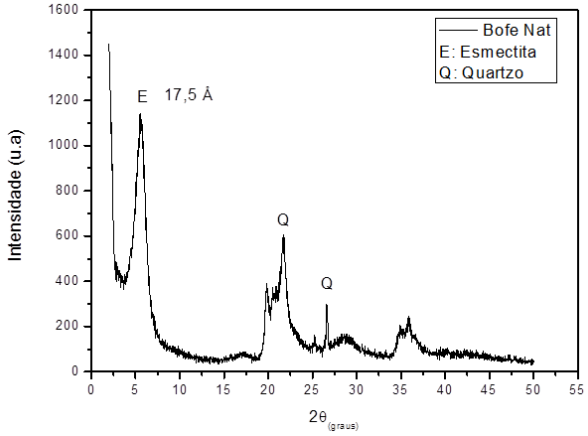


Figura 1: Difratograma de raios X da Argila Bofe.

É possível observar na Tabela 3, o resultado da Fluorescência de raio-X por energia dispersa (FRX-ED) Analisando os resultados descritos na Tabela 19, observa-se

que a argila Bofe apresenta uma maior quantidade de óxido de silício (SiO_2) e elementos metálicos, tais como óxido de alumínio (Al_2O_3), quando comparado com os outros componentes, totalizam um percentual acima de 87,0%. A amostra também apresenta um teor elevado de óxido de ferro na forma de óxido de ferro III (Fe_2O_3). Os óxidos com teores menores de 1%, no geral, não influenciam significativamente as propriedades das argilas.

Tabela 3: Constituição química da argila Bofe.

Composição Química	Argila Bofe Natural (%)
SiO_2	72,82
Al_2O_3	14,77
Fe_2O_3	7,20
K_2O	0,2
MgO	2,14
CaO	0,97
Outros	1,9
Total	100

A Figura 2 ilustra a imagem da argila Bofe obtida por microscopia eletrônica de varredura.

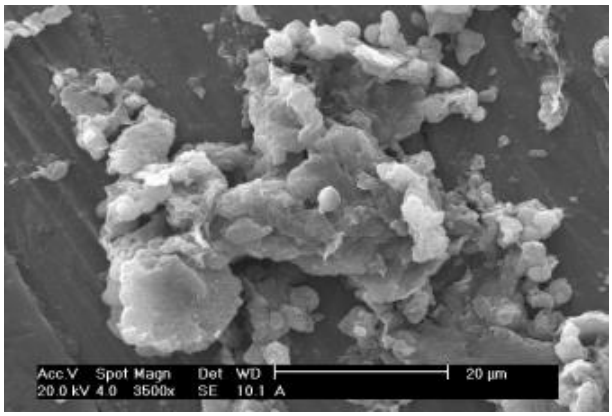


Figura 2: Imagem da argila bofe obtida por MEV.

É possível observar na imagem que as partículas lamelares se encontram empilhadas e aglomeradas, formando aglomerados de morfologia irregular e com dimensões variáveis e geralmente maiores 20 micrometros.

A isoterma de adsorção de N_2 da argila Bofe encontra-se na Figura 3.

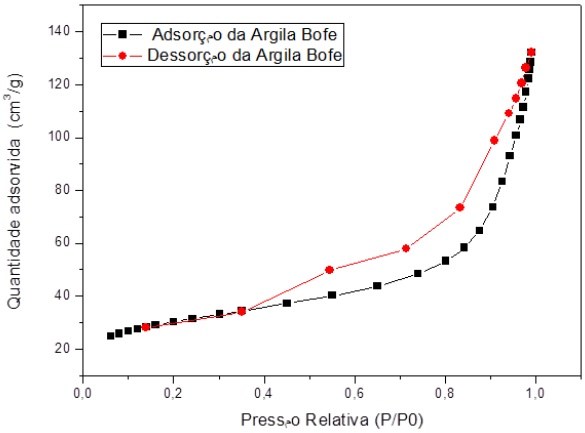


Figura 3: Isoterma de Adsorção da argila Bofe.

A Figura 3, ilustra a forma característica da formação de uma isoterma de adsorção, classificada como tipo IV, característica da formação de múltiplas camadas de moléculas adsorvidas na superfície sólida. Este tipo de isoterma sigmoidal (forma 'S') é frequentemente encontrada em sólidos não porosos ou com poros maiores que microporos, o que explica os baixos valores de volume microporoso (BERGAYA, 2006; VIEIRA et al., 2010).

Na Tabela 4, encontram-se os resultados obtidos para a porcentagem de remoção e a capacidade de remoção do corante.

Tabela 4: Resultados da remoção do corante

amarelo BF-3R utilizando a argila Bofe.

	Variáveis		Amarelo	
Ensaios	Massa(g)	Tempo(h)	%Rem	qeq
1	-	-	54,72	***2,74***
2	+	-	52,48	0,66
3	-	+	53,26	***2,66***
4	+	+	52,36	0,65
5	0	0	***59,10***	1,18
6	0	0	***62,30***	1,25
7	0	0	***61,62***	1,23

Analisando os dados referentes a porcentagem de remoção do corante, é possível observar que os maiores valores encontram-se nos pontos centrais, nesses ensaios, a massa do adsorvente e o tempo de contado entre as substâncias é a média dos valores máximos e mínimos utilizados. Em relação a capacidade de remoção, os ensaios 1 e 3 foram os que apresentam os maiores valores.

Na Figura 4, está apresentada a isoterma de equilíbrio em sistema de banho finito para o corante amarelo BF-3R utilizando a argila Bofe como material adsorvente.

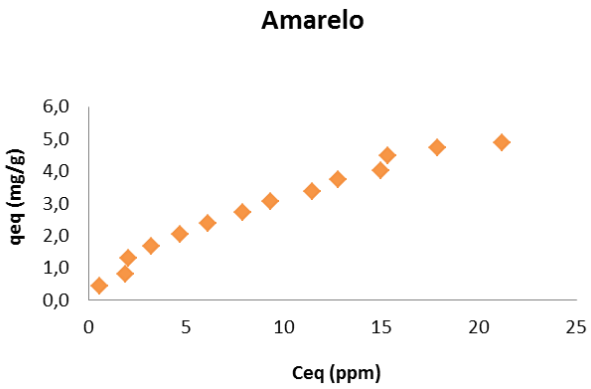


Figura 4: Isoterma de adsorção do corante amarelo BF-3R utilizando a argila Bofe.

A partir da isoterma de adsorção é possível observar que o processo de remoção apresentou comportamento típico, podendo ser classificadas como do tipo II, conforme a classificação definida por BET em 1938.

4.CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos nos experimentos realizados é possível concluir que a argila Bofe apresenta uma boa remoção do corante amarelo BF-3R, apresentando em alguns casos valores acima a 60%.

De acordo com a isoterma de adsorção foi possível observar que o processo de remoção apresentou comportamento do tipo II.

5. REFERÊNCIAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDUSTRIA TÊXTIL. *Quem somos: muito mais força para o setor e para o Brasil*, 2011.

BERGAYA, F.; THENG, B. K. G.; LAGALY, G. *Handbook of Clay Science*, Elsevier, , p. 965, 2006.

CARVALHO, T. E. M.; FUNGARO, D. A; IZIDORO, J. C. Adsorção do corante reativo laranja 16 de soluções aquosas por zeólita sintética. *Quim. Nova***,** São Paulo, v. 33, n. 2, p. 358-363, 2010.

CHAVES, J. R.; ROLIM, H. O.; SILVA FILHO, H. A.; SANTOS, E. V. M. *Remoção do corante azul de metileno (am) utilizando como adsorvente a cinza da casca do arroz (cca).* In: Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 26., 2011, Porto Alegre.

MOTA, M. F. *Síntese de argilas organofílicas com diferentes sais orgânicos.* Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal de Campina Grande- PB, p.74, 2010.

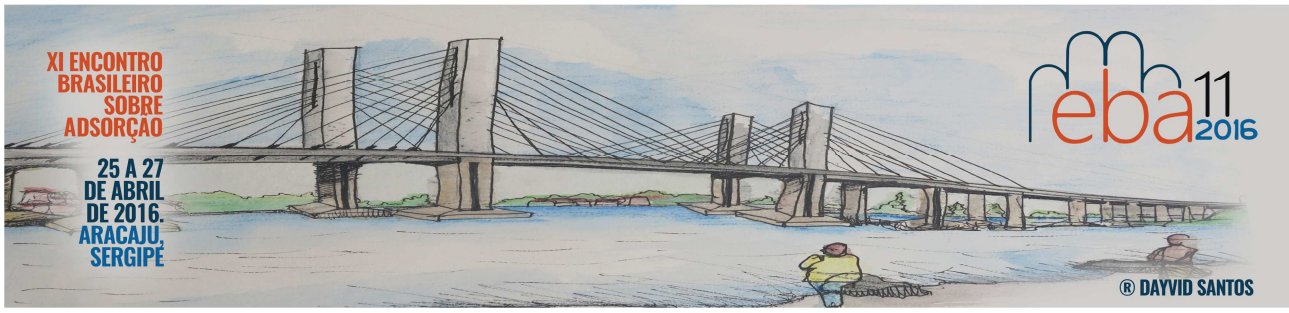
ODJEGBA, V.J.; BAMGBOSE, N.M. Toxicity assessment of treated effluents from a textile industry in Lagos, Nigeria. *African Journal of*

Environmental Science and Technology, v. 6, n. 11, p. 438–445, 2012.

OLIVEIRA T. F.; BEZERRA N. S. S.; LEITÃO N. M. C. S.; SILVA M. L. P.; GOMES K. K. P. *Remoção do corante vermelho reativo por argila esmectita em sistema de banho finito: influência do pH e da quantidade de adsorvente*. Eba 9, 2014.

SALEM, V. *Tingimento Têxtil Fibras, Conceitos e Tecnologias*. São Paulo: Edgard Blücher Ltda., 2010.

VIEIRA, M. G. A.; ALMEIDA NETO, A. F.; GIMENES, M. L.; DA SILVA, M. G. C. *Removal of Nickel on Bofe Bentonite Calcined Clay in Porous Bed.* Journal of Hazardous Materials, v.176, p.109 – 118, 2010.



UTILIZAÇÃO DE ADSORVENTES DO TIPO MCM-41 NA REMOÇÃO DE ÁCIDOS NAFTÊNICOS PRESENTES EM MISTURA MODELO DE QUEROSENE DE AVIAÇÃO

G. E. do Nascimento[1]; M. M. M. B. Duarte[1]; W. S. de Mendonça[2]; C. M. B. M. Barbosa[1]

1- Departamento de Engenharia Química – Universidade Federal de Pernambuco
Avenida Professor Moraes Rego, 1235 – Cidade Universitária – CEP: 50670-901 – Recife – PE – Brasil
Telefone: (81) 2126-7291 – Fax: (81) 2126-8000 – Email: grazielen@yahoo.com.br
2- Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste
Avenida Professor Luiz Freire, 01 – Cidade Universitária – CEP: 50740-540 – Recife – PE – Brasil
Telefone: (81) 3334-7200

RESUMO: A presença de ácidos naftênicos (AN) em derivados de petróleo é um dos problemas mais desafiadores para indústria do petróleo, pois estes compostos causam acidez, reduzindo a qualidade desses produtos. A adsorção utilizando materiais do tipo MCM-41 vem despertando interesse em função de suas características. Neste trabalho foram sintetizadas as peneiras moleculares mesoporosas MCM-41, Sr-MCM-41 e Sr-La-MCM-41 visando a remoção de ácidos naftênicos presentes em mistura modelo de querosene de aviação (QAV) por adsorção. Os materiais foram sintetizados pelo método hidrotérmico e caracterizados por BET, EDS e pH_{pcz}. O material foi avaliado quanto à capacidade de remoção de AC através de estudo cinético. Pela caracterização verificou-se a formação de materiais mesoporos e a presença dos metais na estrutura dos materiais. O modelo de Pseudo *n* ordem apresentou melhor ajuste aos dados experimentais conforme *Teste F*. Os resultados indicaram que os materiais apresentam potencial para remoção de AN presentes em QAV.

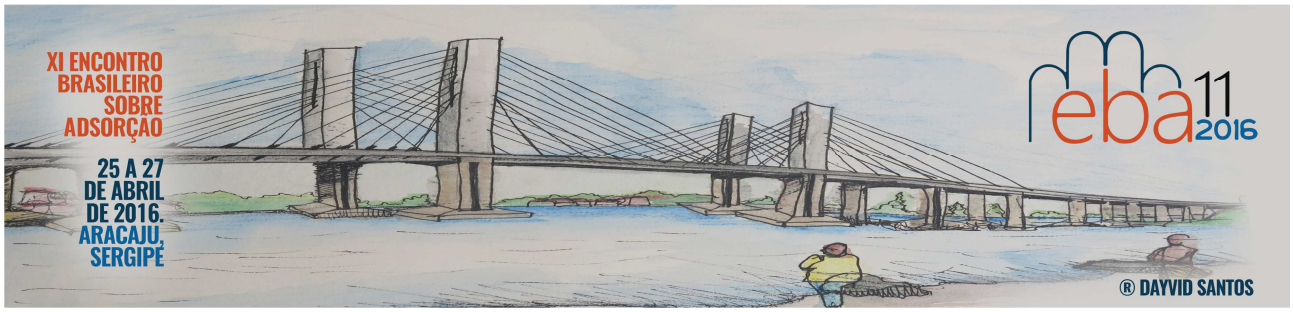
PALAVRAS-CHAVE: ácidos naftênicos; adsorção, MCM-41.

ABSTRACT: The presence of naphthenic acids (NA) from petroleum derivatives is one of the most challenging problems for the petroleum industry because these compounds cause acidity, reducing the quality of these products. The adsorption using materials of the MCM-41 type has aroused interest because of its features. In this work the mesoporous molecular sieves MCM-41, Sr-MCM-41 and Sr-La-MCM-41 was synthesized aimed removing naphthenic acids present in jet fuel model mixture by adsorption. The materials were synthesized by hydrothermal method and characterized by BET, EDS and pH_{pcz} techniques. The material was evaluated for removability naphthenic acids by kinetic study. For the characterization verified the formation of mesoporous materials and the presence of metals in the materials structure. The Pseudo *n* order model showed better fit to the experimental data as *F Test*. The results indicated that the materials have potential for the removal of NA present in jet fuel.

KEYWORDS: naphthenic acids; adsorption; MCM-41.

1. INTRODUÇÃO

A acidez em derivados de petróleo é um problemas para a indústria de petróleo. Essa acidez é ocasionada principalmente por ácidos carboxílicos, em particular os chamados ácidos naftênicos (Farah, 2012). A presença destes ácidos, em maiores ou menores quantidades, no petróleo



bruto e seus derivados, como a querosene de aviação, podem levar a problemas tais como: corrosão, falha de equipamentos, e como consequência custos de manutenção elevados e redução da qualidade do produto (Petkova *et al*., 2009).

Alguns métodos utilizados para remover esses ácidos incluem a lavagem cáustica, hidrorefino, e refino com amônia e solventes. No entanto, estes métodos apresentam algumas desvantagens, tais como altos custos operacionais e problemas de desempenho (Huang *et al*., 2006).

Segundo Silva *et al.* (2013), ácidos naftênicos podem ser removidos por processos adsortivos com a possibilidade de serem recuperados, purificados e comercializados para outros fins.

No contexto industrial, alguns ácidos naftênicos podem ser convertidos em sais metálicos, utilizados na indústria de tintas, resinas, fungicidas e polímeros. São úteis na geoquímica, como uma classe de biomarcadores, os quais indicam os níveis de maturidade e biodegradação de um reservatório (Gruber *et al*.,2012).

As peneiras moleculares mesoporosas (MCM-41) vêm se destacando como materiais promissores para aplicações em processos de adsorção por possuir uma elevada área superficial e distribuição específica de tamanho de poros estreita e controlável (Northcott *et al*., 2010; Zhao *et al*., 2011).

A fim de ampliar o campo de aplicações na adsorção e catálise, ainda há a necessidade de melhorias na síntese das peneiras moleculares com substituições de Si por outros íons, gerando assim sítios básicos ou ácidos (Li *et al*., 2010).

Desta forma, este trabalho teve como objetivo a síntese das peneiras moleculares mesoporosas MCM-41, Sr-MCM-41 e Sr-La-MCM-41 e aplicação destes materiais na remoção de ácidos naftênicos presentes em mistura modelo de querosene de aviação (QAV).

2. EXPERIMENTAL

2.1. Síntese dos materiais

As peneiras moleculares mesoporosas MCM-41, Sr-MCM-41 e Sr-La-MCM-41 foram sintetizadas pelo método hidrotérmico de acordo com Nascimento *et al.* (2014), os quais utilizaram uma adaptação do método desenvolvido por Cai *et al.* (1999). Na síntese, foram utilizados sílica gel e silicato de sódio como fonte de silício, brometo de cetiltrimetilamônio (CTMABr) como direcionador estrutural, acetato de estrôncio e nitrato de lantânio como fontes de metais e H_2O ultrapura. Estes reagentes foram adicionados em proporções estequiométricas de forma que a razão Si/Metal foi igual a 20. A síntese foi conduzida a 100°C em autoclaves de teflon de 45 mL encamisadas em aço inox por um período de cinco dias com correção diária de pH na faixa de 9,5-10 com uma solução de ácido acético 30%.

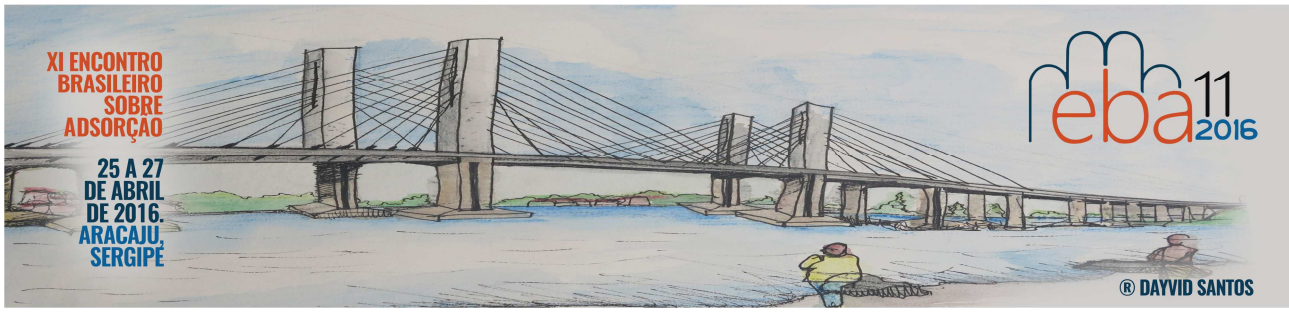
Em seguida, os materiais obtidos foram submetidos a um processo de calcinação utilizando uma rampa de aquecimento de 5°C.min^{-1}, partindo da temperatura ambiente até 500°C em atmosfera inerte de nitrogênio a uma vazão de 100 mL.min^{-1} permanecendo nesta condição por 1 hora. Em seguida, o fluxo foi trocado por ar sintético na vazão de 100 mL.min^{-1} por tempo adicional de 1 hora.

2.2. Caracterização dos materiais

2.2.1. Adsorção/dessorção de N_2 por BET e BJH: A caracterização textural foi realizada por adsorção/dessorção de nitrogênio através do método de BET e do método BJH utilizando um equipamento ASAP 2420 da MICROMERITICS. Inicialmente, 200 mg de amostra previamente calcinada, foi pré-tratada sob vácuo, para remover umidade da superfície do sólido.

2.2.2. Espectroscopia por energia dispersiva de raios-X: O espectro por energia dispersiva de raios-X e a microscopia eletrônica de varredura da amostra foram obtidos em um espectrofotômetro de energia dispersiva acoplado ao microscópio eletrônico de varredura da SHIMADZU Superscan SS-550 empregando 15 V.

2.2.3. pH do ponto de carga zero: A determinação do pH do ponto de carga zero (pH_{pcz}) foi realizada de acordo com o método descrito por Regalbuto e Robles (2004). Nos ensaios, 0,25 g dos materiais foram colocados em 25 mL de H_2O ultrapura, com uma faixa inicial de pH de 2 a 11 ($pH_{inicial}$). O pH da solução foi ajustado com HCl



ou NaOH (0,1 mol L^{-1}). As soluções foram agitadas durante 24 h e após esse tempo foram filtradas e o pH final (pH_{final}) foi medido. O gráfico de ΔpH (pH_{final} – $pH_{inicial}$) *vs* $pH_{inicial}$ foi construído, e o valor pH_{zpc} foi estimado a partir deste gráfico onde ΔpH é zero.

2.3. Aplicação dos adsorventes na remoção de ácidos naftênicos presentes em QAV modelo

Os materiais sintetizados MCM-41, Sr-MCM-41 e Sr-La-MCM-41 foram avaliados quanto à capacidade de remoção de ácidos naftênicos em mistura modelo de querosene de aviação (solução de ácido n-dodecanóico em n-dodecano) através de estudos cinéticos de adsorção utilizando concentração de 1% m/m de ácido n-dodecanóico em sistema de banho finito sob agitação de 300 rpm, volume de 5 mL e massa de adsorvente de 0,05 g. Os intervalos de tempo utilizados foram 0, 5, 10, 15, 20, 30, 60, 120, 240, 300, 420 e 480 min. Esses tempos e a razão (massa/volume) igual a 0,01 utilizados foram definidos com base em estudo anterior de Nascimento *et al.* (2014). A concentração de ácido n-dodecanóico foi obtida utilizando um cromatógrafo a gás modelo GC Master da marca Ciola & Gregori com uma coluna FI-547 (25 m x 0.25 mm x 1 µm) e detector por ionização de chama (FID). Para ajuste dos dados experimentais foram utilizados os modelos cinéticos de Pseudo-primeira ordem, Pseudo-segunda ordem e Pseudo *n* ordem utilizando um método de regressão linear (Origin 8.0). Os parâmetros do modelo foram obtidos pela minimização da soma dos quadrados dos desvios entre os valores experimentais e previstos pelos modelos. O ajuste do modelo foi avaliado através do cálculo dos coeficientes de correlação (r). Os desempenhos dos modelos foram comparados utilizando um *Teste F* conforme descrito por Montgomery (2001).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Caracterização dos adsorventes

3.1.1. Adsorção/dessorção de N_2 por BET: As isotermas de adsorção/dessorção de N_2 para os materiais sintetizados antes e após a calcinação estão indicadas na Figura 1.

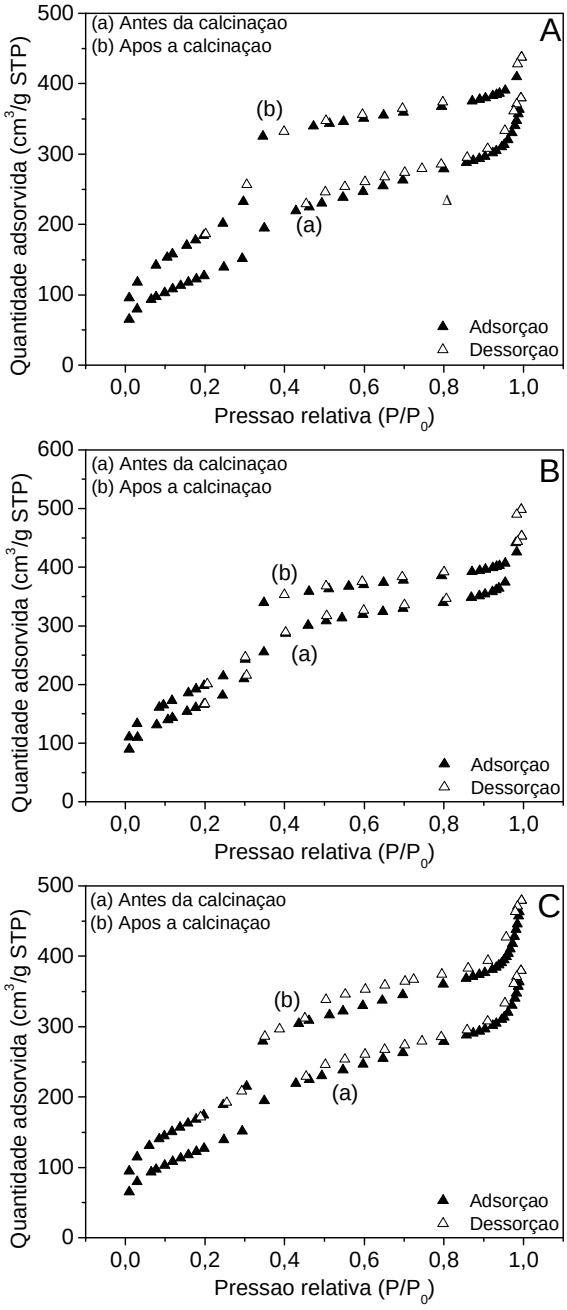


Figura 1. Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 para os materiais sintetizados. (A: MCM-41; B: Sr-MCM-41; C: Sr-La-MCM-41).

Observou-se que as isotermas são do tipo IV, que conforme a International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), características de materiais mesoporosos (Thommes et al., 2015).

A área superficial específica e o volume e diâmetro dos poros, antes e após a calcinação estão resumidos na Tabela 1.

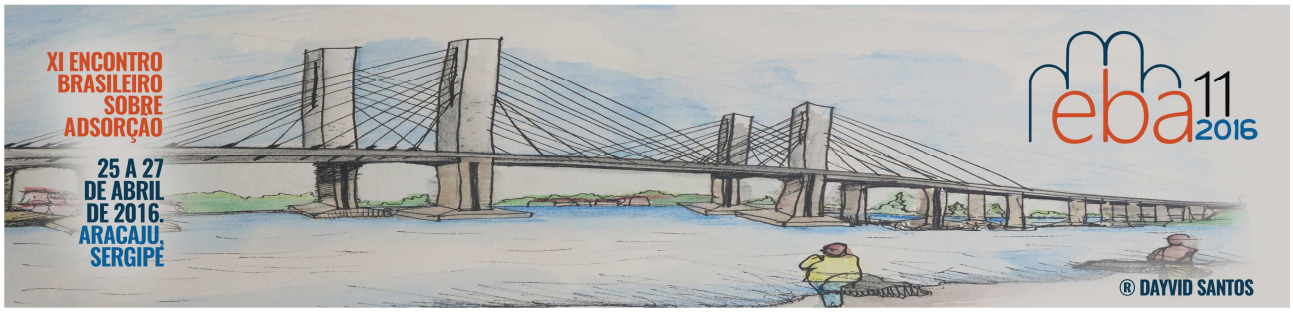


Tabela 1. Caracterização textural por adsorção/dessorção de N_2 dos materiais sintetizados.

Material	Parâmetro	Antes da calcinação	Após a calcinação
MCM-41	A_{BET} ($m^2.g^{-1}$)	691,4	728,8
	V_P ($cm^3.g^{-1}$)	0,71	0,74
	D_P (Å)	32,3	36,8
Sr-MCM-41	A_{BET} ($m^2.g^{-1}$)	587,0	616,6
	V_P ($cm^3.g^{-1}$)	0,69	0,75
	D_P (Å)	37,9	40,9
Sr-La-MCM-41	A_{BET} ($m^2.g^{-1}$)	109,2	310,7
	V_P ($cm^3.g^{-1}$)	0,57	0,83
	D_P (Å)	58,9	62,5

Conforme observado na Tabela 1, os materiais apresentaram diâmetro do poro entre 20-500 Å que, segundo a IUPAC (THOMMAS et al., 2015), se trata de materiais mesoporosos, confirmando o observado na Figura 1. Constatou-se que o processo de calcinação foi eficiente, o que pode ser verificado pelo aumento da área superficial, volume e diâmetro do poro. O aumento destes parâmetros indica a remoção do direcionador estrutural dos poros dos adsorventes. Após a incorporação dos metais estrôncio e lantânio, houve uma diminuição das áreas de superfície dos materiais, o que pode ser atribuído à existência dessas espécies na superfície da MCM-41. Houve um aumento no diâmetro médio dos poros, o que pode ser atribuído ao tamanho atômico dos metais estrôncio (raio = 2,19 Â) e lantânio (raio = 1,95 Â) serem maiores do que a do Si (raio = 1,11 Â).

3.1.2. Espectroscopia por energia dispersiva de raios-X: Os espectros por energia dispersiva de raios-X dos materiais sintetizados estão indicados na Figura 2.

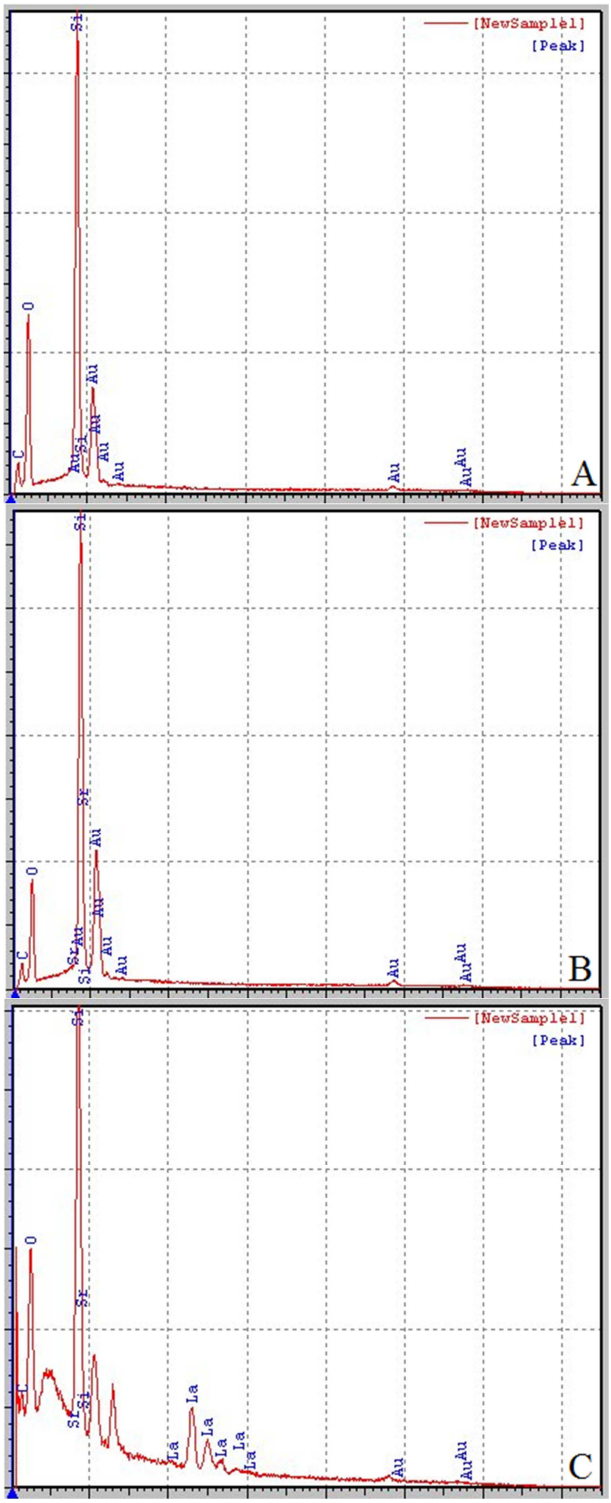
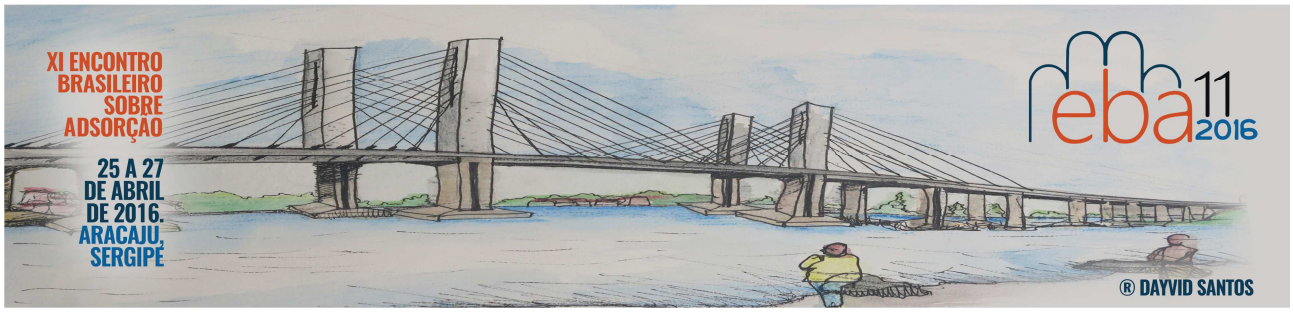


Figura 2. Espectros de EDS dos materiais sintetizados (A: MCM-41; B: Sr-MCM-41; C: Sr-La-MCM-41).



A presença dos metais estrôncio e lantânio foi evidenciada nos materiais sintetizados uma vez que seus espectros de EDS apresentaram picos característicos desses compostos comprovando a presença dos mesmos na estrutura mesoporosa. Picos devido ao silício apresentaram-se com maior intensidade, seguido pelo de oxigênio, sendo estes constituintes do material mesoporoso. Também se observaram picos referentes à presença de ouro devido ao processo de metalização pelo qual a amostra passou.

3.1.3. pH do ponto de carga zero: Os resultados do pH_{PCZ} para os materiais sintetizados estão apresentados na Figura 3.

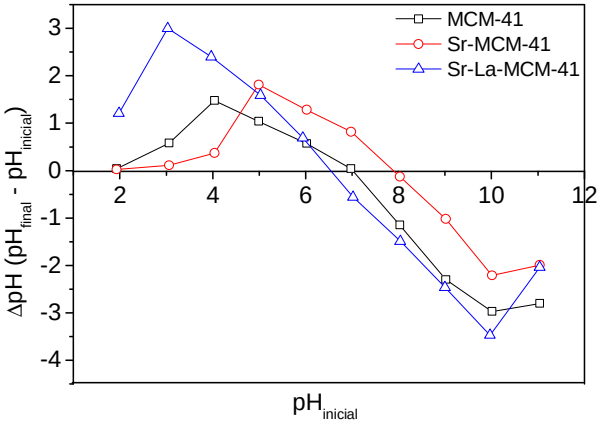


Figura 3. Ponto de carga zero. pH = 2 a 11; razão (massa/volume) = 0,01; agitação = 300 rpm e t = 24 h.

Observa-se na Figura 3 que a MCM-41 apresentou pH_{PCZ} igual a 7, sendo considerado material neutro. Já o pH_{pcz} da Sr-MCM-41 foi igual a 8,0, possuindo caráter básico e com a incorporação do lantânio, a Sr-La-MCM-41, apresentou pH_{PZC} de 6,6, provavelmente devido a acidez do lantanídeo. Todos os adsorventes apresentaram pH_{PCZ} maior que o pH da solução da mistura modelo de ácido n-dodecanóico em n-dodecano que foi de 4,1; ou seja, neste pH a superfície desses adsorventes é carregada positivamente, podendo favorecer a adsorção de espécies negativas ou que apresentem elétrons livres.

3.2. Aplicação dos adsorventes na remoção de ácidos naftênicos presentes em QAV modelo

As curvas de evolução cinética, com seus respectivos desvios padrão, estão apresentadas na Figura 4.

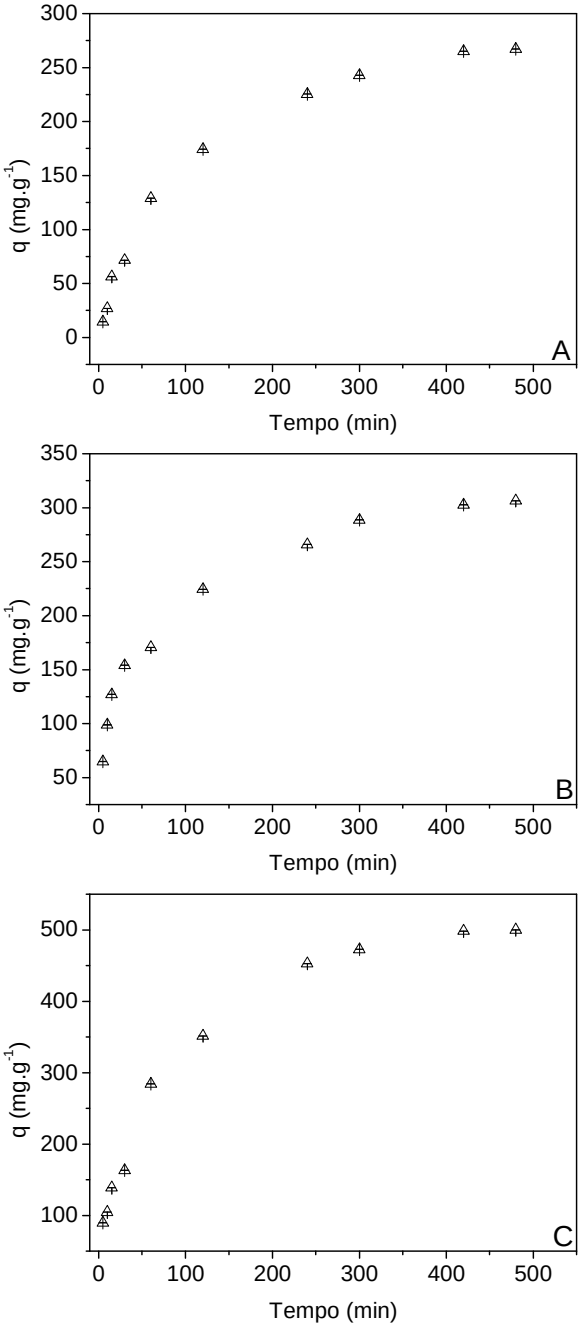
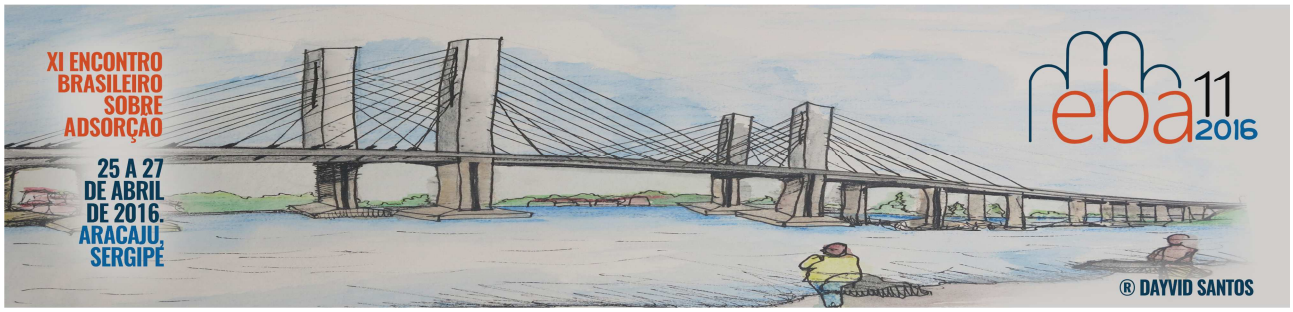


Figura 4. Estudo cinético. C = 1%; razão (massa/volume) = 0,01; T = 25 ± 2°C e agitação = 300 rpm. (A: MCM-41; B: Sr-MCM-41; C: Sr-La-MCM-41).



O equilíbrio nos sistemas foi atingido após 420 minutos. As capacidades de adsorção da MCM-41, Sr-MCM-41 e Sr-La-MCM-41 foram de 267; 306 e 500 $mg_{ác}.g^{-1}_{ads}$, respectivamente. Ou seja, após a incorporação dos metais estrôncio e lantânio a estrutura dos materiais, houve um aumento na capacidade adsortiva.

A maior capacidade adsortiva da Sr-La-MCM-41 pode ser atribuída aos maiores valores de volume e diâmetro médio de poros que esse material apresentou (Tabela 1), bem como a incorporação conjunta dos metais estrôncio e lantânio pode ter aumentado a disponibilidade de sitos ativos para adsorção.

Estes resultados comprovam a importância da incorporação de metais à estrutura da MCM-41 visando sua aplicação em processos adsortivos.

Os ajustes não lineares das curvas cinéticas aos modelos cinéticos de Pseudo-primeira ordem, Pseudo-segunda ordem e Pseudo *n* ordem estão apresentados na Figura 5.

A partir da Figura 5, se observa um melhor ajuste dos dados experimentais ao modelo de Pseudo *n* ordem para os três sistemas. O que pode ser confirmado pelos resultados apresentados na Tabela 2.

A partir dos resultados do *Teste F*, considerando-se um nível de confiança de 95%, não existe diferença significativa entre os modelos Pseudo-primeira ordem e Pseudo-segunda ordem. No entanto, existiu diferença significativa em relação ao modelo Pseudo *n* ordem, e como os *F* calculados foram maiores que o *F* tabelado ($F_{cal} > F_{tab}$) o modelo que melhor se ajustou aos dados experimentais para os três sistemas foi o modelo Pseudo *n* ordem.

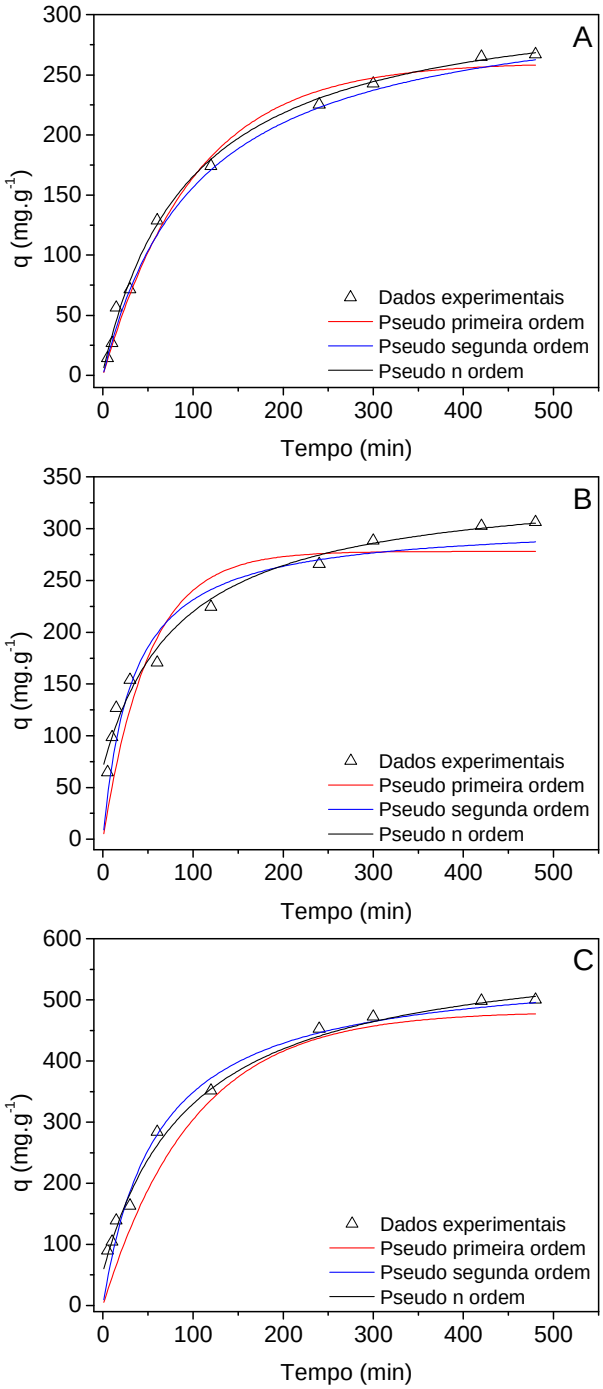


Figura 5. Ajustes não lineares das curvas cinéticas aos modelos (A: MCM-41; B: Sr-MCM-41; C: Sr-La-MCM-41).

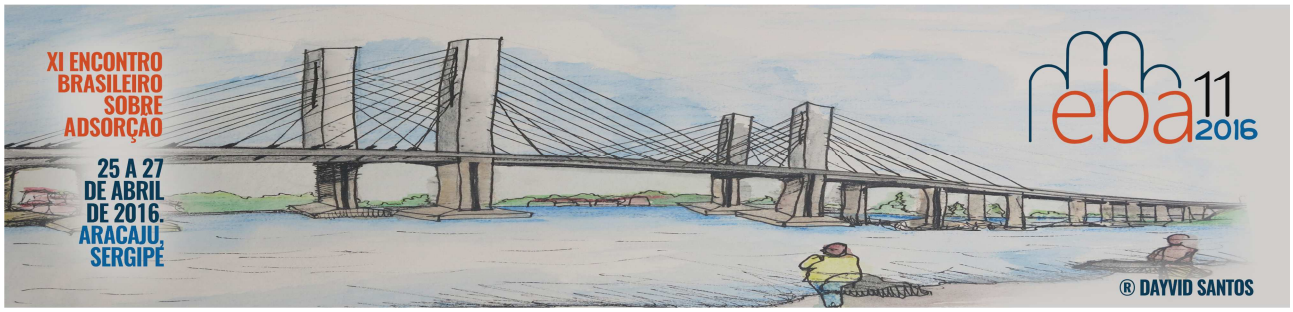


Tabela 2. Resultados do *Teste F*.

Material	F_{cal}	Valor
MCM-41	1/2	3,16
	1/3	3,25
	2/3	4,02
Sr-MCM-41	1/2	2,47
	1/3	8,42
	2/3	3,41
Sr-La-MCM-41	1/2	2,12
	1/3	8,14
	2/3	3,83

[1]Pseudo-primeira ordem; [2]Pseudo-segunda ordem; [3]Pseudo *n* ordem. F_{tab} = 3,18.

Os parâmetros cinéticos calculados a partir dos ajustes ao modelo de Pseudo *n* ordem estão apresentados na Tabela 3.

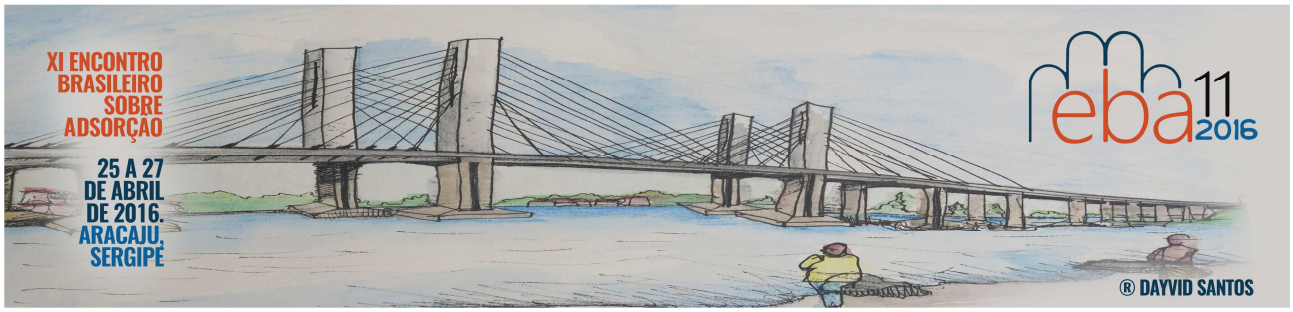
Os resultados apresentados na Tabela 3 mostram que para os três sistemas, a ordem da reação foi maior que 2. Segundo Tseng *et al.* (2014), valores de *n* maiores que 2, sugerem que a taxa de adsorção aumenta proporcionalmente com o valor de *n*. Os valores dos coeficientes de correlação encontrados para os três sistemas foram maiores que 0,99. Segundo Ribani *et al.* (2004), o Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial (INMETRO) considera um bom coeficiente de correlação para ajuste de dados de r > 0,90.

Tabela 3. Parâmetros cinéticos para o Modelo Pseudo *n* ordem.

Material	Parâmetro	Valor
MCM-41	q_n (mg.g^{-1})	321,6
	k_n (kg^{n-1}.g^{1-n}.min^{-1})	3,02e^{-5}
	n	2,01
	r	0,996
Sr-MCM-41	q_n (mg.g^{-1})	346,9
	k_n (kg^{n-1}.g^{1-n}.min^{-1})	6,31e^{-6}
	n	2,25
	r	0,990
Sr-La-MCM-41	q_n (mg.g^{-1})	597,1
	k_n (kg^{n-1}.g^{1-n}.min^{-1})	8,29e^{-6}
	n	2,10
	r	0,994

4. CONCLUSÕES

Os resultados da caracterização indicaram a formação de materiais mesoporos e a presença dos metais na estrutura dos materiais. A incorporação dos metais estrôncio e lantânio à estrutura da MCM-41 promoveu um aumento na capacidade adsortiva dos materiais. O modelo cinético de Pseudo *n* ordem representou de forma satisfatória os dados experimentais a partir dos resultados do *teste F*, considerando-se um nível de confiança de 95%. Estes resultados demonstram o potencial de aplicação das peneiras moleculares mesoporosas na remoção de ácidos naftênicos presentes em mistura modelo de querosene de aviação.



5. AGRADECIMENTOS

À Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP e à Financiadora de Estudos e Projetos – FINEP – por meio do Programa de Recursos Humanos da ANP para o Setor de Petróleo e Gás – PRH-ANP/MCT, em particular ao PRH 28, do Departamento de Engenharia Química, Centro de Tecnologia e Geociências da UFPE, e a FACEPE pelo apoio financeiro.

Ao CETENE, DQF/UFPE, e LEAQ/UFPE pelas análises realizadas.

6. REFERÊNCIAS

CAI, Q.; Lin, W. Y.; XIAO, F. S.; PANG, W. Q.; CHEN, X. H.; ZOU, B. S. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 32, p. 1 – 15, 1999.

FARAH, M. A. *Petróleo e seus derivados: definição, constituição, aplicação, especificações, características de qualidade*. Rio de Janeiro: LTC, 2012.

GRUBER, L. D. A.; DAMASCENO, F. C.; CARAMÃO, E. B.; JACQUES, R. A. *Química Nova*, v. 35, p. 1423 – 1433, 2012.

HUANG, M. F.; ZHAO, S. L.; LI, P.; HUISINGH, D. *Journal of Cleaner Production*, v. 14, p. 736 – 739. 2006.

LI, X.; LI, B.; XU, J.; WANG, Q.; PANG, X.; GAO, X.; ZHOU, Z.; PIAO, J. *Applied Clay Science*, v. 50, p. 81 – 86, 2010.

MONTGOMERY, D. C. *Introduction to Statistical Quality Control*. New York: John Wiley & Sons, 2001.

NASCIMENTO, G. E.; DUARTE, M. M. M. B.; SCHULER, A. R. P.; BARBOSA, C. M. B. M. *Brazilian Journal of Petroleum and Gas.* v. 8, p.1 – 13, 2014.

NORTHCOTT, K. A.; MIYAKAWA, K.; OSHIMA, S.; KOMATSU, Y.; PERERA, J. M.; STEVENS, G. W. *Chemical Engineering Journal*, v. 157, p. 25 – 28, 2010.

PETKOVA, N.; ANGELOVA, M.; PETKOV, P. *Petroleum & Coal*, v. 51, p. 286 – 292, 2009.

REGALBUTO, J. R.; ROBLES, J. *The engineering of Pt/Carbon Catalyst Preparation.* University of Illinois, Chicago. 2004.

RIBANI, M.; BOTTOLI, C. B. G.; COLLINS, C. H.; JARDIM, I. C. S. F.; MELO, L. F. C. *Química Nova*, v. 27, p. 771 – 780, 2004.

SILVA, J. P.; COSTA, A. L. H.; CHIARO, S. S. X.; DELGADO, B. E. P. C.; DE FIGUEIREDO, M. A. G.; SENNA, L. F. *Fuel Processing Technology*, v. 112, p. 57 – 63, 2013.

THOMMES, M.; KANEKO, K.; NEIMARK, A. V.; OLIVIER, J. P.; RODRIGUEZ-REINOSO, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. S. W. *Pure and Applied Chemistry*, v. 87, p. 1051 – 1069, 2015.

TSENG, R-L.; WU, P-H.; WU, F-C.; JUANG, R-S. Chemical Engineering Journal, v. 237, p. 153 – 161, 2014.

ZHAO, Q.; WANG, G.W.; WU, D.L.; ZHOU, X.P.; JIANG, T.S. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 72, p. 34 – 38, 2011.

RECUPERAÇÃO DE METAIS DE SOLUÇÕES LIXIVIADAS UTILIZANDO BIOSORVENTES E CARVÃO ATIVADO

M. A. Zazycki[1]; L. N. Côrtes[1]; D. A. Bertuol[1]; G. L. Dotto[1*]

1 – Departamento de Engenharia Química – Universidade Federal de Santa Maria
Avenida Roraima, 1000 – CEP: 97105-900 – Santa Maria – RS – Brasil
Email: mazazycki@gmail.com, guilherme_dotto@yahoo.com.br

RESUMO: Nesse trabalho foi estudada a cinética de adsorção de ouro, cobre e níquel de soluções lixiviadas de contactores de telefones celulares utilizando quitina, quitosana e carvão ativado. Os contactores foram obtidos e caracterizados. As curvas cinéticas foram obtidas e os dados experimentais foram ajustados nos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem. Os resultados mostram que o ouro teve um percentual de extração de 70%, o cobre de 3% e o níquel de 21%. A capacidade de adsorção de ouro, cobre e níquel foi favorecida pelo aumento do tempo de adsorção. O carvão ativado foi o melhor adsorvente, seguido da quitosana e quitina. O modelo de pseudo-segunda ordem representou os dados experimentais na faixa estudada. Em suma foi demonstrado que os metais presentes em resíduos eletrônicos podem ser recuperados via adsorção, sendo uma fonte secundária para posterior aplicação industrial.

PALVRAS-CHAVES: Cinética de adsorção; lixiviação; resíduos eletroeletrônicos.

ABSTRACT: In this work the adsorption of gold, copper and nickel from leached solutions of contactors of mobile phones, using chitin, chitosan and activated carbon was evaluated. The contactors were obtained and characterized. The kinetic curves were obtained and the experimental data were fitted with the reaction models (first-order and second-order). The results showed that the extraction percentages were: 70% of gold, 3% of copper and 21% of nickel. The adsorption capacity of gold, copper and nickel was favored by increasing adsorption time. The activated carbon adsorbent was the best, followed by chitosan and chitin. The pseudo-second order model represented the experimental data in the study. In brief, it was found that the metals present in electronic wastes can be recovered by adsorption, being a secondary source for future applications.

KEYWORDS: Adsorption kinetics; leaching; electronic wastes.

1. INTRODUÇÃO

A acelerada revolução tecnológica do mundo atual aliada à facilidade da aquisição de produtos eletroeletrônicos vem gerando um aumento vertiginoso na geração de resíduos (Trigo *et al.* 2013). Os telefones celulares destacam-se entre os resíduos de equipamentos eletroeletrônicos (REEE), o que se deve à diminuição no seu tempo de vida útil, o qual tem sido motivado pelo desenvolvimento de modelos mais leves e atraentes, com novos e melhores serviços (Palmieri *et al.* 2014). De acordo com Jing-Ying *et al.* (2012) os celulares estão sendo substituídos por seus usuários em um tempo inferior a 3 anos. Devido ao elevado crescimento da produção e consumo dos celulares, o desenvolvimento de tecnologias para recuperação dos metais de REEE é uma alternativa para obter produtos valiosos e minimizar os impactos ambientais gerados (Vidyadhar *et al.* 2013).

Os autores Birloaga e Vegliò (2016), Calgaro *et al.* (2015) e Gurung *et al.* (2013), estudaram a recuperação de metais preciosos de placas de circuito impresso (PCBs) de telefones celulares. No entanto, existem poucos estudos sobre a recuperação de metais a partir de contactores de baterias de telefones celulares. A recuperação de metais de REEE envolve operações

de separação mecânica, lixiviação e recuperação dos metais lixiviados a partir das soluções. Neste contexto a adsorção figura como uma operação vantajosa para recuperar os metais das soluções lixiviadas (Côrtes *et al.* 2015). O adsorvente mais utilizado industrialmente na recuperação de REEE é o carvão ativado, entretanto uma das principais desvantagens é o seu alto custo de obtenção. Desta forma o emprego de biossorventes tem se destacado, pois estes são materiais alternativos abundantes e de baixo custo. Segundo Dodson *et al.* (2015) a adsorção utilizando biossorventes (biossorção) é uma tecnologia chave para a recuperação de metais a partir de meios aquosos e processos de hidrometalurgia.

A aplicação de biopolímeros como a quitina e a quitosana vem ganhando destaque na literatura como materiais alternativos para a biossorção. A quitina é o segundo polímero mais abundante na natureza e é extraída de casca de crustáceos como camarões e caranguejos (Wan Ngah *et al.* 2011). Este polímero contém grupos hidroxila e N-acetil em sua estrutura, que são capazes de se ligar com alguns íons metálicos em meio aquoso (Dotto *et al.* 2013, 2015). A quitosana é um polissacarídeo natural obtido a partir da desacetilação da quitina e pode ser utilizado como um adsorvente devido a presença de grupos amino e hidroxila, os quais servem como sítios ativos (Wan Ngah *et al.* 2011).

Assim, o objetivo desse trabalho foi a recuperação de ouro, cobre e níquel de soluções lixiviadas de contactores de telefones celulares utilizando quitina, quitosana e carvão ativado. Os dados experimentais de adsorção foram ajustados nos modelos cinéticos de pseudo–primeira ordem (PPO) e pseudo– segunda ordem (PSO).

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1. Obtenção das baterias e contactores de telefones celulares

As baterias de telefones celulares foram obtidas em pontos de coleta na cidade de Santa Maria – RS. Os contactores foram extraídos manualmente com o auxílio de um alicate pequeno, de diferentes marcas e modelos de baterias de telefones celulares.

2.2. Caracterização dos contactores

Os contactores foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura (MEV) (JEOL, JSM 6060, Japão) e espectroscopia dispersiva de raios-X (EDS) (JEOL, JSM 5800, Japão).

Os metais presentes nos contactores foram quantificados por extração com água régia (HCl e HNO_3 P.A. 3:1) em batelada a 90 °C, utilizando 1 g de amostra. Utilizou-se uma razão sólido:líquido de 1g:50mL, tempo de lixiviação de 180 minutos, sob agitação de aproximadamente 100 (rpm). As soluções lixiviadas foram separadas por filtração do material sólido e, a concentração dos metais foi analisada por espectrometria de absorção atômica (Agilent, 240 FS AA, EUA).

2.3. Extração com tioureia

A lixiviação foi realizada em um balão volumétrico de 1000 mL, utilizando um agitador magnético a uma velocidade de 100 rpm e temperatura de 25°C. Foram adicionados 20 g de contactores, 20 g de tioureia (Sigma–Aldrich), ácido sulfúrico (H_2SO_4) até que o pH atingisse 1 e, 10 g de sulfato férrico ($Fe_2(SO_4)_3$). O tempo de lixiviação foi de 30 minutos (Côrtes *et al.* 2015) e a relação sólido–líquido foi de 20g:1000mL. A solução lixiviada foi filtrada, diluída com água deionizada à faixa de concentração apropriada e, a concentração dos metais foi determinada por espectrometria de absorção atômica (Agilent, 240 FS AA, EUA). Os percentuais de metais extraídos dos contactores (R) foram determinados pela Equação 1.

$$R = \frac{C_{tio}}{C_{AR}} 100 \qquad (1)$$

onde, C_{tio} (mg L^{-1}) é a concentração de metal obtido a partir da lixiviação com tioureia e C_{AR} é a concentração de metal obtido a partir da lixiviação com água régia (mg L^{-1}).

2.4 Experimentos cinéticos de adsorção

Os estudos da cinética de adsorção foram realizados com três adsorventes: carvão ativado (Vetec), quitina e quitosana (Dotto *et al.* 2013, 2015). Os ensaios foram realizados em batelada em

uma incubadora shaker (SOLAB, SL 222, Brasil), com agitação de 250 rpm e temperatura de 25°C. O volume de solução foi de 20 mL e a massa dos adsorventes de 0,05 g. O tempo de contato investigado foi de 5, 20, 30, 60 e 120 minutos. Após os experimentos, a fase sólida foi separada por filtração (papel filtro Whatmann n° 40), e, a fase líquida, diluída com água deionizada à faixa de concentração apropriada, sendo a concentração de metais determinada por espectrometria de absorção atômica (Agilent, 240 FS AA, EUA). O percentual de recuperação de ouro, cobre e níquel (R %) e a capacidade de adsorção no tempo (qt, mg g^{-1}) foram calculadas de acordo com as Equações 2 e 3:

$$R\% = \frac{(C_0 - C_f)}{C_0} 100 \quad (2)$$

$$q_t = \frac{V(C_0 - C_t)}{m} \quad (3)$$

onde C_0 é a concentração inicial de ouro, cobre e níquel na fase líquida (mg L^{-1}), C_t é a concentração de ouro, cobre e níquel na fase líquida no tempo (mg L^{-1}), C_f é a concentração final de ouro, cobre e níquel na fase líquida (mg L^{-1}), m é a massa de adsorvente (g) e V é o volume da solução (L).

2.5 Modelos cinéticos

O comportamento da adsorção ao longo do tempo, e o modelo adequado para representar a operação foram verificados a partir dos modelos cinéticos de pseudo−primeira ordem (PPO) (Equação 4) (Lagergren, 1898) e pseudo−segunda ordem (PSO) (Equação 5) (Ho and McKay, 1998).

$$q_t = q_1(1 - \exp(-k_1 t) \quad (4)$$

$$q_t = \frac{t}{(1/k_2 q_2^2) + (t/q_2)} \quad (5)$$

onde, q_1 é o valor da capacidade de adsorção do modelo de PPO (mg g^{-1}), k_1 é a constante cinética de pseudo−primeira ordem (min^{-1}), k_2 é a constante cinética de pseudo−segunda ordem (g mg^{-1} min^{-1}), q_2 é o valor da capacidade de adsorção do modelo de PSO (mg g^{-1}).

Os parâmetros cinéticos foram estimados por regressão não linear com auxílio do software OriginPro 8.5. A qualidade dos ajustes foi avaliada mediante ao coeficiente de determinação (R^2) e erro médio relativo (EMR).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Caracterização dos contactores de telefones celulares

A Figura 1 apresenta a microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos contactores de telefones celulares.

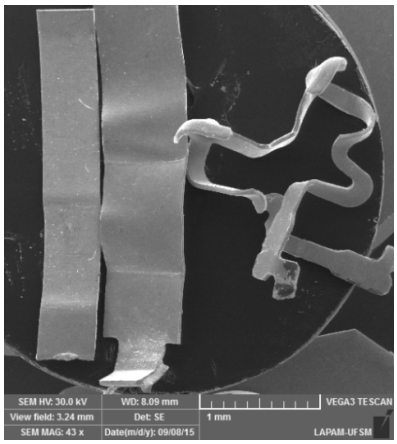


Figura 1. MEV dos contactores de telefones celulares.

Na Figura 1 pode-se observar que os contactores de telefones celulares possuem diferentes formatos. (O formato dos contactores depende da marca e modelo do celular). No EDS, pode-se observar que os contactores possuem em sua composição metais como o níquel, o cobre, o estanho e o ouro. Esses metais são de grande importância para a reciclagem, uma vez que alguns possuem alto valor agregado. Assim justifica-se o estudo a adsorção para recuperar estes metais a partir das soluções lixiviadas de contactores.

3.2. Soluções lixiviadas

A Tabela 1 apresenta a concentração de ouro, cobre e níquel das soluções lixiviadas dos contactores de telefones celulares.

De acordo com a Equação 1, os dados da tabela acima apresentam maior percentual de extração de ouro (68,6%), seguido de níquel (22,1%) e de cobre (2,8%). Camelino *et al.* (2015) estudaram a lixiviação de ouro de placas de circuito impresso (PCBs) e alcançaram um percentual de extração de 40%, usando uma concentração de tioureia de 24g L^{-1}. No presente estudo foi usada uma concentração de 20 g L^{-1}, e alcançado quase 70% de extração. Além do ouro, foram extraídos cobre e níquel. O estanho que foi identificado no EDS não foi extraído. Isso mostra que os contactores possuem uma quantidade e variedade de metais, os quais podem ser recuperados e utilizados como fontes secundárias.

Tabela 1. Concentração de ouro (Au), cobre (Cu) e níquel (Ni) das soluções lixiviadas.

Metal	Concentração tiouréia (mg L^{-1})	Concentração água-régia (mg L^{-1})
Au*	17,5 ± 0,2	25,5 ± 0,4
Cu*	573,1 ± 2,1	17742,5 ± 5,7
Ni*	324,9 ± 1,3	1517,5 ± 3,4

*média ± erro padrão (n=3)

Um ponto fundamental na Tabela 1 é que, a solução lixiviada com tiouréia apresenta concentrações de metal na ordem de mg L^{-1}. Este fato faz cm que a adsorção se torne uma alternativa viável para recuperar estes metais.

3.3. Adsorção de metais a partir dos lixiviados

A solução lixiviada conta com a presença de três metais em diferentes concentrações, conforme a Tabela 1. É importante salientar então, que a adsorção foi realizada em uma solução real obtida a partir de um processo. As Figuras 2, 3 e 4 apresentam as curvas cinéticas de adsorção de ouro, cobre e níquel a partir de soluções lixiviadas utilizando quitina, quitosana e carvão ativado. Os dados experimentais foram ajustados aos modelos cinéticos de PPO e de PSO. Os parâmetros de ajuste, coeficiente de determinação e erro médio relativo são apresentados na Tabela 2.

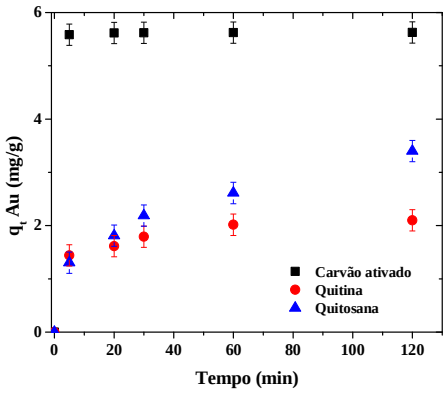


Figura 2. Adsorção de ouro a partir de lixiviados utilizando quitina, quitosana e carvão ativado.

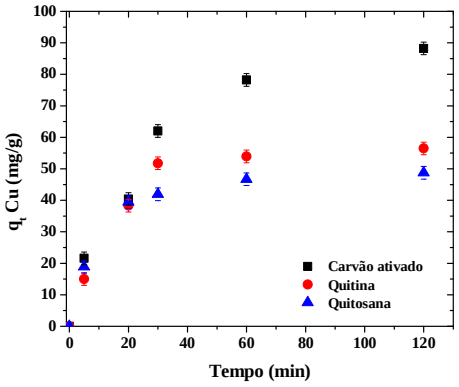


Figura 3. Adsorção de cobre a partir de lixiviados utilizando quitina, quitosana e carvão ativado.

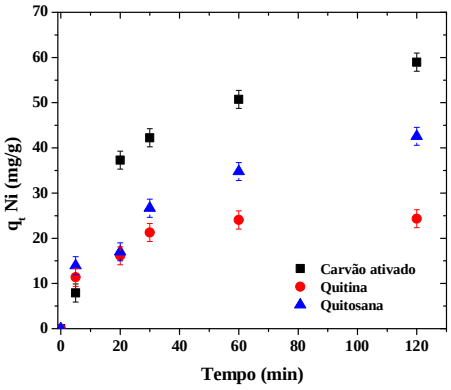


Figura 4. Adsorção de níquel a partir de lixiviados utilizando quitina, quitosana e carvão ativado.

A Figura 2 mostra que, utilizando-se carvão ativado, 5 minutos de operação são suficientes para alcançar a saturação de ouro. Utilizando quitina e quitosana como adsorventes, o tempo para que atingissem a saturação de ouro, foi de aproximadamente 120 minutos. Além disso, verificou-se que o carvão ativado apresentou maiores capacidades de adsorção.

As Figuras 3 e 4 mostram que no início do experimento, as capacidades de adsorção de cobre e níquel, utilizando os três adsorventes, atingiram valores similares em tempos iguais de operação. Assim como para o ouro, a adsorção de cobre e níquel, utilizando os três tipos de adsorventes considerados, o tempo de saturação foi de 120 minutos.

Comparando-se as Figuras 2, 3 e 4, verifica-se que a capacidade de adsorção do ouro foi na ordem de unidades, enquanto que, para o cobre e o níquel, foi na ordem de dezenas. Isto está relacionado com a concentração inicial de metal, a qual é muito menor para o ouro.

Tabela 2. Parâmetros cinéticos estimados para adsorção de ouro, cobre e níquel.

Modelos	**Au**			**Cu**			**Ni**		
	CA*	**QTN***	**QTSN***	**CA***	**QTN***	**QTSN***	**CA***	**QTN***	**QTSN***
PPO									
q_1 (mg g^{-1})	5,6	1,9	3,1	88,9	56,5	47,0	57,6	23,6	42,5
k_1 (min^{-1})	0,9993	0,2813	0,0462	0,0363	0,0635	0,0925	0,0445	0,0814	0,0315
R^2	0,9352	0,9299	0,9455	0,9708	0,9824	0,9827	0,9768	0,8298	0,8758
ARE (%)	8,4	9,2	8,1	5,1	5,8	1,7	9,3	5,5	8,1
PSO									
q_2 (mg g^{-1})	5,6	2,0	3,5	107,6	65,3	52,9	70,0	26,0	51,8
k_2 (g mg^{-1} min^{-1})	4,4631	0,1998	0,0186	0,00036	0,0011	0,0023	0,0006	0,0048	0,0006
R^2	0,9962	0,9779	0,9587	0,9713	0,9929	0,9900	0,9832	0,9226	0,9393
ARE (%)	7,2	3,1	6,5	4,5	4,2	1,3	8,3	3,5	7,3

*CA: Carvão ativado; *QTN: Quitina; *QTSN: Quitosana

Com base nos valores de coeficiente de determinação e erro relativo médio (Tabela 2), pode se notar que o modelo de PSO ordem foi o mais apropriado para representar os dados experimentais cinéticos da adsorção de metais a partir de soluções lixiviadas.

Os valores do parâmetro q_2 mostram que para o ouro e para o níquel, os adsorventes mais apropriados foram o carvão, seguido da quitosana e quitina. Para o cobre, o carvão foi o mais eficiente, mas a quitina foi superior à quitosana.

É sabido que a adsorção de metais de sistemas ternários é uma operação bastante complexa, envolvendo muitos parâmetros experimentais e a especiação metálica. Muitos estudos ainda são necessários para identificar os mecanismos de adsorção e sua viabilidade técnica para este tipo de processo hidrometalúrgico. No entanto, este trabalho mostrou que o uso da adsorção é uma alternativa para recuperar metais de soluções lixiviadas de resíduos eletrônicos.

Ainda que o carvão ativado tenha se mostrado o melhor material adsorvente para qualquer um dos metais adsorvidos, a quitina e a quitosana também apresentaram bons resultados, devendo-se considerar a sua viabilidade na recuperação de metais a partir de REEE, tendo em vista que são materiais abundantes e de baixo custo.

4. CONCLUSÃO

Nesse estudo, a adsorção de ouro, cobre e níquel a partir de soluções lixiviadas de contactores de telefones celulares, utilizando quitina, quitosana e carvão ativado, foi estudada. Os resultados mostram que o ouro teve um percentual de extração de 70%, o cobre de 3% e o níquel de 21%. A solução lixiviada apresentou

concentrações na faixa de mg L^{-1}, o que possibilita o uso da adsorção para este fim. A capacidade de adsorção de ouro, cobre e níquel foi favorecida pelo aumento do tempo de adsorção. O carvão ativado foi o melhor adsorvente, seguido da quitosana e quitina. O modelo de PSO representou os dados experimentais na faixa estudada. Em suma foi demonstrado que os metais presentes em resíduos eletrônicos podem ser recuperados via adsorção, sendo uma fonte secundária para posterior aplicação industrial.

6. REFERÊNCIAS

BIRLOAGA, I.; VEGLIÒ, F. Study of multi-step hydrometallurgical methods to extract the valuable content of gold, silver and copper from waste printed circuit boards. *J. of Environ. Chem. Eng.*, v.4 , p. 20–29. 2016.

CÔRTES. L. N.; TANABE, E. H.; BERTUOL, D. A.; DOTTO, G. L. Biosorption of gold from computer microprocessor leachate solutions using chitin. *Waste Management,* v. 45, p. 272-279. 2015.

CALGARO, C. O.; SCHLEMMER, D. F.; da SILVA, M. D . C. R.; MAZIERO, E. V.; TANABE, E. H.; BERTUOL, D, A. Fast copper extraction from printed circuit boards using supercritical carbon dioxide. *Waste Management.* In Press, Corrected Proof, 2015.

CRINI, G.; BADOT, P.M. Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature. *Progress in Polymer Sci.*, v.33, p. 399-447. 2008.

DODSON, J. R.; PARKER, H. L.; GARCÍA, A. M.; HICKEN, A.; ASEMAVE, K.; FARMER, T. J.; HE, H.; CLARK, J. H.; HUNT, A. J. *Bio-derived materials as a green route for precious & critical metal recovery and re-use.* Green Chemistry. 2015.

DOTTO, G. L.; SANTOS, J. M. N.; RODRIGUES, I. L.; ROSA, R.; PAVAN, F. A.; LIMA, E. C. Adsorption of methylene blue by ultrasonic surface modified chitin. *J. Colloid Interface Sc.*, v. 446, n. 133, 2015.

DOTTO, G. L.; ROSA, G. S.; MORAES, M. A.; WESKA, R.F.; PINTO, L. A. A. Treatment of chitin effluents by coagulation–flocculation with chitin and aluminum sulfate. *J. of Environ. Chem. Eng.*, v. 1, p. 50–55. 2013.

GURUNG, M. ADHIKARI, B. B.; KAWAKITA, H; OHTO, K.; INOUE, K., ALAM, S. Recovery of gold and silver from spent mobile phones by means of acidothiourea leaching followed by adsorption using biosorbent prepared from persimmon tannin. *Hydrometallurgy*, v. 133, p. 84-93, 2013.

JING-YING, L.; XIU-LI, X.; WEN-QUAN, L. Thiourea leaching gold and silver from the printed circuit boards of waste mobile phones. *Waste Management,* v. 32, p. 1209-1212. 2012.

LAGERGREN, S. Kung. *Svenska Vetenskap*, v. 24, n. 1. 1898.

PALMIERI, R.; BONIFAZI, G.; SERRANTI, S. Recycling-oriented characterization of plastic frames and printed circuit boards from mobile phones by electronic and chemical imaging. *Waste Management,* v. 34, p. 2120-2130. 2014.

TRIGO, A. G. M.; ANTUNES, T. R.; BALTER, R. S. Uma visão sustentável dos resíduos eletroeletrônicos de aparelhos de celular. In: Congresso Brasileiro de Gestão Ambiental, 4, 2013, Salvador. *Anais...* Salvador: Ibeas, 2013. p. 25-28.

VIDYADHAR, A.; CHALAVADI, G.; DAS, A. Stratification and segregation features of pulverized electronic waste in flowing film concentration. *J. of Environ. Management*, v. 118, p. 49-54. 2013.

WAN NGAH, W. S.; TEONG, L. C.; HANAFIAH, M. A. K. M. Adsorption of dyes and heavy metal ions by chitosan composites: A review. *Carbohydr. Polym.*, v. 83, p. 1446-1456. 2011.

REMOÇÃO DE ÁGUA EM RESINA POLIASPÁRTICA VIA PROCESSOS ADSORTIVOS EM PENEIRAS MOLECULARES

M. P. M. Machado[1]; E. L. Gomes[2]; I. R. A. P. Bresolin[3], I. T. L. Bresolin[3]

1- Covestro Indústria e Comércio de Polímeros Ltda.
R. Domingos Jorge, 1100, Socorro – CEP: 04779-900 – São Paulo – SP – Brasil.
Telefone: (11) 2526-3139 – Email: max.machado@covestro.com
2- Departamento de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal de São Paulo (UNIFESP) campus Diadema. Laboratório de Catálise e Química Verde (LACQV)
Rua Prof. Artur Riedel, 275 – Jd. Eldorado, CEP: 09972-270 – Diadema – SP – Brasil.
Telefone: (11) 3385-4137, ramal: 3542, – Email: prof.eliezer@gmail.com
3- Departamento de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal de São Paulo (UNIFESP) campus Diadema. Laboratório de Biotecnologia e Produtos Naturais (BioNat)
Rua São Nicolau, 210, Centro, CEP 09913-030 – Diadema – SP – Brasil.
Telefone: (11) 3385-4137, ramal: 3588 – Email: iara.bresolin@gmail.com, igor.bresolin@gmail.com

RESUMO: Revestimentos a base de poliaspárticos são consideradas uma das tecnologias mais recentes para o segmento de proteção anticorrosiva. O poliaspártico baseia-se na reação de um poliisocianato alifático e um éster poliaspártico, sendo também reativo com água, formando poliuréia e gás carbônico, uma reação indesejada que promove a diminuição do tempo limite para aplicação do revestimento. Desta forma, o objetivo deste trabalho foi reduzir o teor de água no sistema reacional usando as peneiras moleculares 3A-AP Molsiv e Sylosiv A3. O uso de ambas as peneiras moleculares proporcionou a remoção de 75% da água remanescente, retardando a cinética de reação em 36% e aumentando o tempo limite de aplicação do revestimento. Verificou-se que a água presente no sistema poliaspártico interfere diretamente em suas propriedades físicas, como o tempo de vida útil da mistura, dureza König, resistência à corrosão e secagem física do revestimento.

PALAVRAS-CHAVE: revestimentos poliaspárticos; peneiras moleculares; remoção de água.

ABSTRACT: Polyaspartic coatings are considered one of the latest technologies for corrosion protection segment. The polyaspartic is based on the reaction of an aliphatic polyisocyanate and polyaspartic ester, also being reactive with water to form polyurea and carbon dioxide, an undesirable reaction that promotes the reduction of the time limit for application of the coating. Thus, the objective of this paper was to reduce the water content in the reaction system using the molecular sieves 3A-AP Molsiv and Sylosiv A3. The use of both molecular sieves removed 75% of the remaining water, slowing down the reaction kinetics by 36% and increasing the time of applying the coating. It was found that the water present in the polyaspartic system interferes directly in their physical properties such as the life time of the mixture, König hardness, corrosion resistance and the coating physical drying.

KEYWORDS: polyaspartic coatings; molecular sieves; water removal.

1. INTRODUÇÃO

Tinta é uma composição líquida, geralmente viscosa, constituída de um ou mais pigmentos dispersos em um aglomerante líquido que, ao sofrer um processo de cura quando estendida em película fina, forma um filme aderente ao substrato, com a finalidade de proteger e embelezar as superfícies (Fazenda, 2005).

Ao longo das últimas duas décadas, rápidos avanços tecnológicos e crescimento do mercado originaram uma multiplicidade de novos revestimentos e tintas. Estes novos produtos são expostos a vários fatores de envelhecimento, incluindo temperatura, umidade, radiação UV, estresses mecânicos, oxigênio atmosférico, e produtos químicos transportados pelo ar, que impactam na sua durabilidade em longo prazo. Em muitos casos, estes materiais são expostos simultaneamente a uma combinação de fatores de envelhecimento que produzem efeitos sinérgicos complexos que podem ser muito mais agressivos (Tan et al., 2010).

É crescente o desenvolvimento de pinturas com menor teor de compostos orgânicos voláteis (COV) que visam reduzir emissões de substâncias potencializadoras do efeito estufa e danosas à camada de ozônio. Desta forma, o progressivo emprego de novas tecnologias nos revestimentos orgânicos conduz à redução no percentual de produtos convencionais à base de solventes. Contudo, esta redução pode refletir em propriedades importantes dos revestimentos, tais como as resistências de ordem mecânica, corrosão e aos raios ultravioletas (Viana et al., 2012).

Neste sentido, surge a tinta poliaspártica, baseada na reação de um poliisocianato alifático e um éster poliaspártico, principalmente para uso no segmento de proteção anticorrosiva. Zwiener et al. (1992) mostraram a aplicabilidade de ésteres poliaspárticos como co-reactantes para poliisocianatos em formulações convencionais de tintas poliuretânicas. Os ésteres foram utilizados como diluentes reativos para diminuir o teor de COV no revestimento final (Angeloff et al., 2002).

Os ésteres poliaspárticos têm uma reatividade única com poliisocianatos devido à sua estrutura química. Estas diaminas alifáticas secundárias podem ser preparadas a partir de uma variedade de diaminas primárias alifáticas e maleato de alquila por meio de uma reação de adição de Michael, convencionalmente caracterizada pela adição de nucleófilos a olefinas ativadas. Assim, é possível a obtenção de vários produtos com base em variações estruturais que resultam em diferentes reatividades com um poliisocianato, conforme ilustrado na Figura 1 (Angeloff et al., 2002).

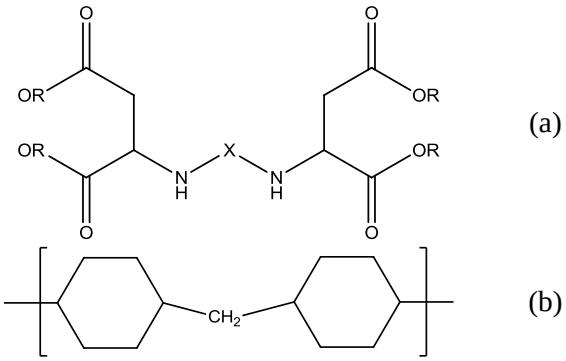


Figura 1. Estrutura molecular básica do éster aspártico (a), onde o "X" pode ser diferentes compostos, como uma diamina ciclo alifática (b) (originando o produto Desmophen NH 1420). (Adaptado de Angeloff et al., 2002).

Além da reação com o éster poliaspártico, os poliisocianatos também são reativos com água, resultando na formação de poliuréia e CO_2. A água no sistema é proveniente das outras matérias-primas, como solventes e pigmentos.

A reação do poliisocianato com a água é prejudicial ao sistema poliaspártico, pois a cinética dessa reação é comparável à velocidade da reação do poliisocianato com álcool primário e, portanto, acelera a velocidade de reação significativamente, o que, por sua vez, diminui o tempo limite para aplicação do revestimento. Segundo Angeloff et al., (2002), para o sistema envolvendo o éster poliaspártico Desmophen NH 1420, o tempo limite de aplicação cai de 65 para 21 minutos quando o teor de água passa de 0,08% para 0,17%.

Além de interferir na cinética de reação, outro problema que poderá ocorrer no revestimento é devido à formação do CO_2 que conferem ao filme pontos de baixa ou nenhuma camada de tinta aplicada. Esses pontos interferem em aspectos como a resistência a corrosão da tinta e seu aspecto visual (Fazenda, 2005).

Dentre os principais removedores de umidade, destacam-se as peneiras moleculares, pertencentes ao grupo dos alumino-silicatos, que podem ser amorfos ou ordenados e, estes últimos, podem ter uma estrutura micro ou mesoporosa. Particularmente, os alumino-silicatos cristalinos microporosos são denominados zeólitas. A estrutura cristalina deste grupo de materiais é constituída pela combinação tridimensional de tetraedros do tipo TO_4-, onde T representam os átomos de silício ou alumínio, unidos entre si através de átomos de oxigênio (Nagy, 1998). As zeólitas usadas na desidratação possuem poros com diâmetro de geralmente 3 Å, muito pequeno para moléculas de polímeros, mas suficientemente grandes para que as moléculas de água, que têm cerca de 2,8 Å de diâmetro, entrem, percorram os poros e adsorvam-se na grande área interna da zeólita (Giannetto, 1990).

Desta forma, o objetivo desse trabalho foi realizar um estudo que busque alternativas para remover as moléculas água remanescentes da tinta poliaspártica ou torná-las não reativas através do uso das zeólitas UOP 3A-AP Molsiv e Sylosiv A3. Foi realizado um estudo dos fenômenos físicos e químicos envolvidos nessa remoção, como a concentração de água, cinética, resistência à corrosão, entre outros.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Peneiras Moleculares

Foram utilizadas as peneiras moleculares UOP 3A-AP Molsiv e Sylosiv A3, cujas características principais estão apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1. Propriedades físico-químicas das peneiras moleculares Sylosiv A3 e UOP 3A-AP Molsiv (SYLOSIV A3, 2010 e UOP, 2008).

Propriedade	3A-AP Molsiv	Sylosiv A3
Diâmetro do poro (Å)	3	3
Tamanho das partículas (µm)	1-5	10
Densidade (kg/m3)	600	561
Teor de umidade (%)	< 0,5	< 1,0
Capacidade de adsorção de água (%)	26,0	25,5

2.2. Outros materiais

Para a formulação dos revestimentos, utilizaram-se os seguintes reagentes: o éster poliaspártico Desmophen® NH 1420 e o poliisocianato Desmodur N® 3900 (Covestro), o antiespumante TEGO® Airex 944 (Evonik), o surfactante BYK® 333 (Byk Chemie) e os solventes xileno e metoxi propil acetato (Anidrol).

2.3. Metodologias

2.3.1.Propostas de formulações: Foram avaliadas três formulações distintas, descritas na Tabela 2. Na formulação referência não foi adicionado nenhum tipo de removedor de umidade enquanto que as formulações 1 e 2 continham 1,0% da respectiva peneira molecular avaliada. Na preparação dos revestimentos foi utilizado o agitador mecânico Dissolver Dispermatt (VMA Getzmann), equipado com uma bomba a vácuo, e utilizado após a adição de todas as matérias-primas, conforme indicação do fornecedor.

Tabela 2. Propostas de formulações dos revestimentos utilizados neste trabalho.

Componente	Formulação		
	Ref.	1	2
Componente A	-	-	-
Desmophen® NH 1420	52,2	51,6	51,6
UOP 3A-AP Molsiv	0,0	1,0	0,0
Sylosiv A3	0,0	0,0	1,0
TEGO® Airex 944	0,5	0,5	0,5
BYK® 333	0,2	0,2	0,2
Xileno	1,3	1,3	1,3
Metoxi propil acetato	1,3	1,3	1,3
Componente B	-	-	-
Desmodur® N 3900	44,5	44,1	44,1

2.3.2. Ensaio de tempo de vida útil da mistura (pot-life): Foi realizado de acordo com a norma ABNT NBR 15742 (2015) e consistiu na avaliação do tempo de vida útil da mistura, ou seja, o período de tempo em que a viscosidade não muda dentro de um intervalo aceitável para sua aplicação (Koleske, 1995). O método consistiu em medir-se a viscosidade logo após a mistura dos componentes A e B (Tabela 2) e avaliar o incremento da mesma no decorrer do tempo até que se atingisse o dobro do valor inicial.

2.3.3. Pintura de Corpos-de-Prova para Ensaios da Tinta Poliaspártica: Para que se obtivessem condições exigíveis para a realização dos ensaios físicos, primeiramente foram realizadas as pinturas dos corpos de prova, escolhidos conforme indicado pelas respectivas normas de cada ensaio. Utilizou-se a Pistola SATAjet 4000 B HVLP e a aplicação foi feita com pressão de trabalho de 2 bar e distância do bico para o corpo-de-prova entre 13 a 21 cm, conforme recomendado pelo fabricante (ABNT NBR 13006, 1993).

2.3.4. Análise do aspecto visual: Esta análise foi baseada na norma Petrobras N 2630 – Tinta Epóxi – Fosfato de Zinco de Alta Espessura, que determina que não deva ser constatada a presença de bolhas na superfície da tinta aplicada e que o filme deva estar nivelado e homogêneo (Petrobras N 2630, 2011). Neste sentido, a análise consistiu em uma apurada e minuciosa inspeção visual de forma a serem identificadas possíveis não conformidades com o que está preconizado na norma.

2.3.5. Ensaio de secagem ao toque livre de pegajosidade: Foi realizado de acordo com a norma ASTM D 1640 (2014) e consistiu na determinação das diversas fases de formação da película durante a secagem ou cura de tintas orgânicas em condições laboratoriais controladas de temperatura e umidade do ar. Os testes de secagem foram realizados em uma sala fechada, sem correntes de ar, com temperatura controlada de 23 ± 2 °C e 50 ± 5% de umidade relativa do ar e com os painéis revestidos com a tinta permanecendo na posição horizontal durante a secagem. A secagem ao toque (*set-to-touch*) foi avaliada tocando-se levemente o filme de tinta com a ponta de um dedo (limpo e livre de gordura) e colocando imediatamente o dedo contra uma placa de vidro limpo e transparente. Se não é observada pegajosidade durante esta última etapa o filme pode ser considerado seco ao toque (ASTM D 1640, 2014). A secagem ao manuseio (*dry-to-handle*) foi avaliada colocando-se o painel de teste na posição horizontal a uma altura tal que, quando o polegar é colocado sobre o filme, o braço do operador fique em uma linha vertical a partir do punho para o ombro. Pressionou-se a película de tinta com o polegar, exercendo a pressão máxima do braço, ao mesmo tempo virou-se o polegar através de um ângulo de 90° no plano da película. O filme foi considerado seco ao manuseio quando nenhuma distorção do filme foi observada, como marcas ou enrugamento.

2.3.6. Ensaio de teor de sólidos por massa: Foi realizado de acordo com a norma Petrobras N 1367 e consistiu na determinação da percentagem em massa dos componentes não voláteis de tintas à base de solvente e à base de água. Esta informação torna-se útil para a quantificação do material sólido contido na tinta, que fica depositado na superfície aplicada (Petrobras N 1367, 2008). Foram pesados 2,0 g de cada amostra de tinta e em seguida estas foram aquecidas em estufa a 110 ± 5 °C durante 60 min. As amostras da estufa foram retiradas deixando-as em repouso por aproximadamente 15 minutos em dessecador a temperatura ambiente e depois foram pesadas novamente. Este teste foi realizado em triplicatas a fim de obter-se uma avaliação estatística dos resultados.

2.3.7. Ensaio de resistência à névoa salina: Foi realizado de acordo com a norma ABNT NBR 8094 (1983). Este método é aplicável aos metais ferrosos e não ferrosos e também para revestimentos orgânicos e inorgânicos. Esta prática proporciona um ambiente corrosivo controlado que tem sido muito utilizado para produzir informação relativa à resistência à corrosão em amostras de metais e metais revestidos expostos em uma dada câmara de teste. O aparelho necessário para a pulverização da névoa consistiu de uma câmara de nevoeiro, um reservatório para a solução de sal, uma alimentação de ar comprimido, bicos de pulverização e aquecimento da câmara. Neste trabalho foi utilizada a "Câmara de névoa salina (*salt-spray*) Equilam modelo S600". Utilizou-se uma solução salina de cloreto de sódio 5% (m/m). A temperatura da câmara foi mantida a 35 ± 2°C, pressão de alimentação do ar comprimido de 4 bar e temperatura da névoa saturada atomizada de 47°C (ABNT NBR 8094, 1983). A tinta em análise foi aplicada sobre chapa de aço carbono ASI-1020 com jateamento abrasivo ao metal quase branco,

grau Sa 2½ da norma ISO 8501-1, o perfil de rugosidade de 20 a 40 µm e as dimensões da chapa de 15 por 10 centímetros e espessura de 2 mm. Também foi feito um único entalhe no centro do corpo de prova, paralelo à sua maior dimensão e a uma distância de 30 mm das bordas superior e inferior, de acordo com a norma Petrobras N-2677 (2011). O ensaio foi realizado pelo período de 288 h e feito em triplicatas para cada formulação de tinta. Para ser considerado resistente, não deve ser constatada a presença de bolhas ou de pontos de corrosão na superfície, nem a penetração no entalhe superior a 1 mm (ABNT NBR 8094, 1983; Petrobras N-2677, 2011).

2.3.8. Ensaio de dureza pêndulo König: Foi realizado de acordo com a norma ASTM D4366-14 (2014) *Standard Test Methods for Hardness of Organic Coatings by Pendulum Damping Tests*. Este método de ensaio abrange a utilização de equipamentos de pêndulo de amortecimento na determinação da dureza de tintas orgânicas aplicadas em superfícies rígidas e planas, tais como um metal ou um painel de vidro. Os testes foram realizados em uma sala fechada, com temperatura controlada de 23 ± 2°C e 50 ± 5% de umidade relativa do ar e os painéis revestidos com a tinta permaneceram na posição horizontal durante a secagem. A película úmida de tinta foi aplicada sobre uma placa de vidro de dimensões de 10 x 15 cm com o auxílio de um extensor cilíndrico de 300 µm de espessura. Foram realizadas três medições em cada placa, sendo reportada a média estatística de cada uma (ASTM D4366-14, 2014).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Concentração de água

O estudo da tinta de poliaspártico foi iniciado com testes para a determinação da quantidade de água da mesma, visto que até então não existia nenhum registro de estudo com removedores de umidades.

A proposta de formulação sem adição de nenhuma peneira molecular foi denominada como "Formulação Referência" apresentou 0,188% (m/m) de água após titulação de Karl Fischer. As propostas de formulações 1 e 2 apresentaram 72% e 78% de eficiência na remoção de umidade, respectivamente.

3.2. Cinética de reação

O estudo de cinética de reação foi baseado na norma ABNT NBR 15742 (2015), que relaciona o tempo em aberto para aplicar o produto com seu aumento de viscosidade. Essa técnica é válida ao sistema de éster poliaspártico, pois conforme ocorre a reação com o poliisocianato, há um aumento em sua viscosidade. De acordo com a norma, pode-se considerar que o tempo limite para aplicação do produto será quando ele dobrar sua viscosidade. Essa cinética de reação para um revestimento é chamado pelos fabricantes de tintas por *pot life* (ABNT NBR 15742, 2015).

Para realizar a avaliação do tempo limite de aplicação de cada formulação, foi primeiramente misturado o éster poliaspártico formulado com o poliisocianato. Logo em seguida, foi determinada a viscosidade de cada proposta de formulação com auxilio de um Copo Ford 4, medida a cada 3 minutos (ABNT NBR 5849, 2015). Os resultados estão apresentados na Figura 2.

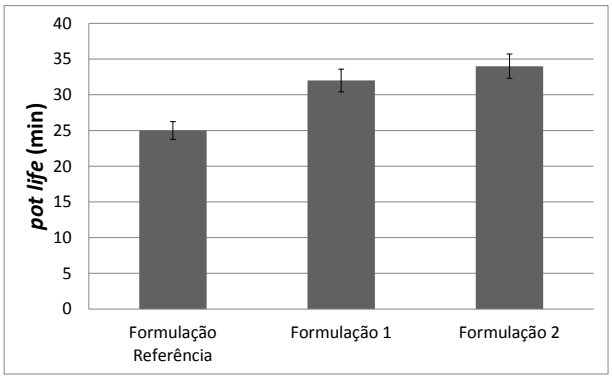


Figura 2. Resultados da cinética de reação (*pot life*) para a formulação de referência e as formulações com as peneiras moleculares.

Conforme os resultados obtidos, podemos verificar que a cinética de reação está coerente com o esperado, já que a quantidade de água e a cinética de reação são inversamente proporcionais (Angeloff et al., 2002). O ganho no tempo limite de aplicação utilizando a peneira molecular Sylosiv A3 (Formulação 2), que havia apresentado melhor desempenho na remoção de água, aumentou o *pot life* em 36% em relação à formulação referência.

3.3. Secagem ao toque e livre de pegajosidade

Uma vez que se comprovou que a cinética de reação é, de fato, influenciada pela adição das peneiras moleculares, pôde-se realizar estes ensaios. Desta forma, a expectativa seria que a secagem também fosse influenciada, ficando mais lenta com a cinética de reação mais lenta.

Os resultados destes ensaios confirmaram a esta hipótese. Para ambas as peneiras, a secagem ao toque passou de 35 para 40 min enquanto que a secagem livre de pegajosidade aumentou de 125 para 135 min. Em termos práticos, aumentar o tempo de secagem do revestimento não é vantajoso, pois se perde produtividade na pintura. Porém, percebeu-se que esta variação no tempo de secagem das formulações 1 e 2 não é tão significativa em relação à formulação referência.

3.4. Dureza König

O ensaio de dureza König relaciona a dureza da tinta com o tempo de amortecimento de um pêndulo contendo duas bolas de aço inoxidável apoiadas sobre a superfície da tinta poliaspártica. De acordo com a literatura, a poliuréia, que é produto da reação do poliisocianato com água, possui uma dureza maior comparado ao poliaspártico (Fazenda, 2005). Isso acontece devido ao tamanho da molécula de poliuréia formada e a quantidade de ramificações da mesma, tornando as ligações intermoleculares mais efetivas, refletindo diretamente na dureza da tinta. Os resultados experimentais da dureza König estão apresentados na Figura 3.

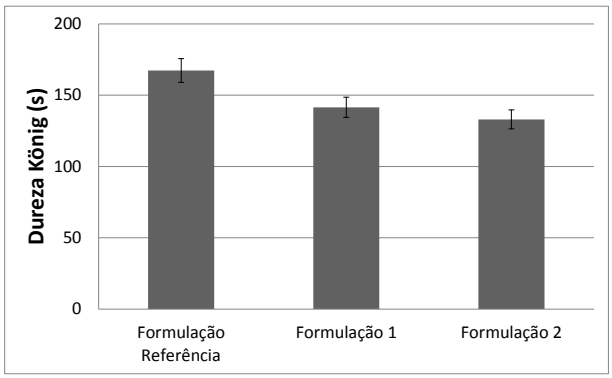


Figura 3. Resultados dos ensaios de dureza Köonig para a formulação de referência e as formulações contendo as peneiras moleculares.

Pode-se observar na Figura 3 que os resultados estão em concordância com o previsto na literatura, pois as formulações 1 e 2, com menor teor de água, apresentaram dureza inferior, com reduções de 15,4% e 20,5%, respectivamente. Essa redução é vantajosa ao sistema, principalmente em aplicações para piso com alto tráfego de veículos ou pessoas, pois a dureza do filme influencia diretamente na resistência à abrasão do revestimento, sendo que quanto mais flexível o filme, mais alta a resistência à abrasão (Fazenda, 2005).

3.5. Resistência à névoa salina

A resistência à névoa salina é uma propriedade muito importante, principalmente para aplicações cujo revestimento serve para proteger o substrato ao ataque de corrosão, como, por exemplo, em plataformas de petróleo e em navios. Em geral, em um sistema anticorrosivo convencional utilizam-se dois revestimentos, com funcionalidades distintas. Primeiro, aplica-se sobre o substrato um revestimento denominado *Primer*, que normalmente é rico em zinco e apresenta a função de proteção contra a corrosão, agindo como um metal de sacrifício. Sobre o *primer*, aplica-se uma camada de poliaspártico, que irá proteger o substrato por efeito de barragem, ou seja, não permite que o agente oxidante entre em contato com o *primer* (Fazenda, 2005).

Com o objetivo de verificar se existiria melhora na resistência a corrosão do poliáspartico, as formulações foram submetidas ao ensaio acelerado. Observou-se uma melhora significativa na resistência à corrosão dos revestimentos cuja quantidade de água remanescente era inferior. Na amostra com a formulação de referência, observou-se a penetração no entalhe de 2 mm enquanto que as formulações 1 e 2 apresentaram 1 mm de penetração. O resultado apresentado pela formulação de referência pode ser explicado pela formação de CO_2 proveniente da reação com do poliisocianato com a água, pois o dióxido de carbono fica preso no filme seco, deixando uma área com camada inferior, que é denominado pelo mercado de tintas como “pontos de corrosão”, e reduzindo o efeito barragem do revestimento (Angeloff, 2002).

3.6. Análise do aspecto visual e teor de sólidos por massa

Foi realizada também a análise de aspecto visual e foi notada uma melhoria nas formulações com quantidade de água reduzida. Essa melhoria no aspecto visual foi notada devido à baixa formação de bolhas nas formulações 1 e 2, resultando em um filme de poliaspártico homogêneo, com excelente alastramento e alto brilho. O aspecto visual da tinta é importante, pois é a principal forma utilizada para verificar a qualidade da tinta pelo cliente final.

Por fim, o teor de componentes orgânicos voláteis (COVs) foi de 3% para todas as propostas de formulações (correspondendo a 97% de sólidos em massa). Em termos comparativos, uma tinta convencional do mercado possui COVs superiores as 20% (Rigoletto, 2010).

Diversos inconvenientes são observados com relação aos COVs. O primeiro deles se refere à facilidade de com que podem penetrar no organismo, que estão na fase gasosa e podem facilmente ser absorvidos através da respiração. Além disso, por serem voláteis, boa parte destes materiais são inflamáveis ou combustíveis, exigindo cuidados especiais em seu manuseio para evitar que situações de risco estejam presentes (Rigoletto, 2010).

Por serem tóxicos ao homem, são também tóxicos ao meio ambiente, podendo contaminar o solo em caso de vazamentos, além de necessitarem de controles especiais para garantir que isto não aconteça.

4. CONCLUSÕES

De acordo com os resultados obtidos, verificou-se que a concentração de água presente no revestimento de poliaspártico interfere diretamente em suas propriedades físicas do mesmo, como o tempo de vida útil da mistura (pot life), dureza König, resistência à corrosão e secagem física do revestimento. Nas formulações em que foram adicionadas peneiras moleculares UOP 3A-AP Molsiv e Sylosiv A3, houve uma redução de 75% no teor de umidade.

As propostas de formulações com quantidade de água reduzida apresentaram uma melhora significativa no tempo de vida útil da mistura (*pot life*), o que facilita a aplicação e aumenta a produtividade de pintura. Desta forma, este retardo na cinética de reação não afetou significativamente na secagem da tinta, mantendo a característica do poliaspártico ser um revestimento de rápida secagem. Verificou-se também que houve redução na dureza König, aumento significativo na resistência à corrosão e melhora no aspecto visual da tinta.

Portanto, pode-se concluir que a adição de removedores de umidade é bastante benéfica a uma tinta poliaspártica, pois interfere positivamente no desempenho de aplicação e nas propriedades físicas do produto aplicado. É indicado utilizar a peneira molecular Sylosiv A3, pois foi a que apresentou melhor eficiência.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Covestro (antes Bayer Material Science), nas pessoas do Sr. Valdir Oliveira e da Sra. Carolina Muttone, pelo apoio, infraestrutura e disponibilidade de recursos essenciais no desenvolvimento deste trabalho. Também agradecem à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pelo apoio financeiro recebido para a apresentação do presente trabalho (processo 2016/02039-0).

6. REFERÊNCIAS

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. *ASTM D1640/D1640M-14 Standard Test Methods for Drying, Curing, or Film Formation of Organic Coatings*. West Conshohocken, PA, 2014,

ANGELOFF, C.; SQUILLER, E.P.; BEST, K.E. *J. Protective Coatings Linings*, v. 19, p. 42-47, 2002.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. *ABNT NBR 13006. Pintura de corpos-de-prova para ensaio de tintas: procedimentos*. Rio de Janeiro, 1993.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. *ABNT NBR 15742. Tintas e vernizes: Avaliação do tempo de vida útil da mistura (pot life)*. Rio de Janeiro, 2015.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. *ABNT NBR 5849. Tintas: Determinação de viscosidade pelo copo Ford*. Rio de Janeiro, 2015.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. *ABNT NBR 8094. Material metálico revestido e não revestido: corrosão por exposição à névoa salina*. Rio de Janeiro, 1983.

FAZENDA, J.M.R. *Tintas e Vernizes: Ciência e Tecnologia*. São Paulo: Ed. Edgard Blücher, 2005.

GIANNETTO, G. P. *Zeolitas: Caracteristicas, propriedades y applicaciones industriales.* Caracas: Ed. Innovación Tecnológica, 1990.

KOLESKE, J. V. *Paint and Coating Testing Manual: Fourteenth Edition of the Gardner-Sward Handbook (ASTM Manual Series).* West Conshohocken: ASTM International, 1995.

NAGY, J. B.; BODART, P.; HANNUS, I.; KIRICSI, I.; Synthesis, Characterization and Use of Zeolitic Microporous Materials, 1a edição, DecaGen: Hungary, 1998.

PETROBRÁS. *Normas Técnicas Petrobras N 2630: Tinta Epóxi-Fosfato de Zinco de Alta Espessura*. Rio de Janeiro, 2011.

PETROBRÁS. *Normas Técnicas Petrobras N 2677: Tinta de poliuretano acrílico*. Rio de Janeiro, 2011.

PETROBRÁS. *Normas Técnicas Petrobras. N-1367: Determinação de teor de sólidos por massa.* Rio de Janeiro, 2008.

RIGOLETTO, I. P. *Implantação no Brasil do programa "Coatings Care" de prevenção de poluição e de acidentes do setor de tintas*. Tese. Doutorado em Engenharia Mecânica, 219 pp., Campinas/SP. 2010.

TAN, K.T.; WHITE, C.C.; BENATTI, D.J.; HUNSTON, D.L. *Polym. Degrad. Stab*., v. 95, p. 1551-1556, 2010.

VIANA, E.S.; RAUBER, M.V.S.; MALFATTI, C.F.; RIEDER, E.S. *Rev. Inic. Cientif. ULBRA*, v. 10, p. 109-112, 2012.

REMOÇÃO DO CORANTE AMARELO TARTRAZINA UTILIZANDO A SEMENTE DE MORINGA OLEÍFERA COMO BIOSSORVENTE.

I. M. Reck[1]; R. M. Paixão[2]; F. O. Tavares[2]; A. M. S. Vieira[3]; R. Bergamasco[4]

1- Programa de Pós-Graduação em Ciência de Alimentos – Universidade Estadual de Maringá
Av. Colombo, 5.790 – CEP: 87020-900 – Maringá- PR – Brasil
Telefone: (44) 9827-5504 – Email: isabelareck@hotmail.com
2- Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química – Universidade Estadual de Maringá
Av. Colombo, 5.790 – CEP: 87020-900 – Maringá- PR – Brasil
Telefone: (44) 9993-6996 – Email: rebeccapaixao@gmail.com
3- Departamento de Engenharia de Alimentos – Universidade Estadual de Maringá
Av. Colombo, 5.790 – CEP: 87020-900 – Maringá- PR – Brasil
Telefone: (44) 3011-5093 – Email: angelicamsalcedo@hotmail.com
4- Departamento de Engenharia Química – Universidade Estadual de Maringá
Av. Colombo, 5.790 – CEP: 87020-900 – Maringá- PR – Brasil
Email: marcelofvieira@hotmail.com

RESUMO: RESUMO: Indústrias de suco podem gerar efluentes com elevada cor, dificultando o tratamento de efluentes, além de poder desencadear danos ao meio ambiente quando descartados de maneira inadequada. As sementes de moringa são estudadas como adsorventes não convencionais, por apresentar alto poder de adsorção, coagulação, clarificação e boa disponibilidade. Portanto, o presente trabalho teve o objetivo de remover o corante amarelo Tartrazina de solução aquosa utilizando as sementes da *Moringa oleífera* como adsorvente. Os estudos de adsorção foram realizados em batelada durante 4 horas, para atingir o tempo de equilíbrio da adsorção e em pH 3. Os parâmetros que foram analisados no experimento foram a temperatura e a quantidade do biossorvente. Os resultados foram satisfatórios com uma remoção de até 93,3% do corante, sendo que a melhor temperatura foi de 15ºC e a quantidade de adsorvente que obteve melhores resultados foi de 0,5g de semente.

PALAVRAS-CHAVE: moringa; efluente; corante.

ABSTRACT: Juice industries can generate effluents with high color, complicating the treatment of effluents, and can trigger damage to the environment when disposed of improperly. Moringa seeds are studied as non-conventional adsorbents due its high power of adsorption, coagulation, clarification and good availability. Therefore, this study aimed to remove the yellow dye Tartrazine from aqueous effluent using the seeds of *Moringa oleifera* as adsorbent. Adsorption studies were performed in batch for 4 hours, to attain the adsorption equilibrium time and pH 3. The parameters that were analyzed in this experiment were the temperature and amount of the biosorbent. The results were satisfactory with removal of up to 93.3% of the dye, and the best temperature was 15°C and the amount of adsorbent that best results were obtained 0.5 g of seed.

KEYWORDS: moringa; effluent; dye.

1. INTRODUÇÃO.

O tratamento de efluentes contendo corantes é de grande preocupação ás indústrias de alimentos, têxteis e tinturarias. Efluentes coloridos são

inaceitáveis do ponto de vista estético e, seu lançamento em corpos hídricos receptores, podem causar possíveis problemas relacionados a toxicidade destes corantes. A legislação ambiental vem se tornando cada vez mais exigente e, por isso, é ideal que os custos de tratamentos efetivos na remoção de corantes sintéticos de efluentes aquosos sejam reduzidos.

Um dos mais eficientes processos de tratamento de efluentes aquosos, que apresenta baixo custo relativo e facilidade operacional, são os processos adsortivos. Os processos de biossorção mostram muitas vantagens em relação aos processos convencionais de adsorção na remoção de poluentes como, baixo custo, biodegradabilidade e não agressividade ao meio-ambiente (ZAFAR *et al.* 2014). Há evidências que a biossorção poderia reduzir em 20%, 36% e 28% do capital, operação e custo total em comparação com os sistemas convencionais, respectivamente (ATA *et al.*, 2012).

A *Moringa oleifera* pertence à família Moringaceae, nativa da Índia. As sementes da *Moringa oleifera* têm sido utilizadas para remover a turbidez e outras impurezas na água (KALAVANTHY e MIRANDA, 2010). Além de ser um recurso colaborador do ambiente, a utilização de *Moringa oleífera* tem duas vantagens adicionais em tratamento de água, ela pode ser usada como alternativa ao carvão ativado e tem agente coagulante/floculante nas sementes (OBUSENG *et al*., 2012).

2. METODOLOGIA.

Os estudos foram realizados em batelada em Banho Maria Dubnoff 304 TPA com agitação e em triplicata no Laboratório de Gestão, Controle e Preservação Ambiental (LGCPA) da Universidade Estadual de Maringá.

2.1. Solução de corante

O corante utilizado para o estudo de adsorção foi o amarelo tartrazina, conhecido como o corante mais comum utilizado na produção industrial de sucos e refrigerantes. O corante foi doado pela empresa Duas Rodas Industrial de Jaraguá do Sul – SC. Uma curva de calibração no comprimento de onda de 426nm foi construída com concentrações do corante de 2 a 15mg.L^{-1} no Espectro DR 5000 HACH. A partir dessa curva torna-se possível determinar a concentração de equilíbrio do corante remanescente na fase fluída após o processo de adsorção. Após os ensaios de adsorção, a suspensão foi filtrada em membranas de celulose de 0,45 µm e a capacidade adsortiva da moringa foi calculada utilizando-se a Equação 01.

$$q_{eq} = (Co - Ceq).\frac{V}{m} \qquad (01)$$

Onde, Co é a concentração inicial do corante em mg.L^{-1} e Ce é a concentração final em mg.L^{-1}, m é a massa em gramas de adsorvente e V é o volume em litros de solução.

2.2. Preparo do adsorvente

As sementes de *Moringa oleífera* (moringa) foram obtidas na cidade de Aracaju – SE, Brasil. Estas foram descascadas manualmente e em seguida foram secas em estufa à 105ºC por 2 horas. Após a secagem, foram trituradas em liquidificador por aproximadamente 2 minutos para então serem padronizadas em uma granulometria de 28 mesh. O pó obtido foi utilizado como adsorvente para os ensaios de adsorção.

2.3. Tempo de contato

Para determinar o melhor tempo de adsorção do corante amarelo tartrazina pela moringa foram avaliados diferentes intervalos de tempo durante 24 horas. Utilizou-se 0,2g do adsorvente em 50mL de solução do corante tartrazina à uma concentração de 15mg L^{-1} e o pH utilizado foi o da própria solução inicial, em torno de 5,6. Os frascos foram colocados em uma agitação de 100rpm a uma temperatura de 25ºC. Em seguida, a suspensão foi filtrada e a percentagem de remoção foi calculada utilizando-se a Equação (1).

2.4. Influência da temperatura

Para determinar a melhor temperatura para adsorção do corante amarelo tartrazina pela moringa, foram avaliadas as temperaturas de 15, 25, 30 e 45°C. Nestes ensaios foram utilizados 0,2g de adsorvente em 50mL de solução do corante tartrazina à uma concentração de 15mg.L^{-1}, e o pH utilizado foi o da própria solução inicial (pH 5,6). Os frascos foram colocados em uma agitação de 100rpm durante 4 horas, sendo então determinado o

percentual de remoção do corante pelo adsorvente moringa em cada temperatura.

2.5. Influência da massa de adsorvente

Para o estudo da influência da massa de adsorvente na remoção do corante amarelo tartrazina com a moringa, foram utilizadas 0,2; 0,5; 1,0 e 1,5g do adsorvente em 50mL de solução de amarelo tartrazina á uma concentração de 15mg L^{-1}. As amostras foram agitadas a 100 rpm por 4 horas a uma temperatura de 25°Ce utilizando o pH inicial da solução. Em seguida, a suspensão foi retirada da agitação, filtrada em membrana de celulose de 0,45 µm e determinado o percentual de remoção do corante.

2.6. Influência do pH

Para o estudo da influência do pH na remoção do corante amarelo tartrazina com a Moringa, foram adicionados 0,2g do adsorvente em 50mL de solução de amarelo tartrazina a uma concentração de 15mg L^{-1} e avaliadas diferentes faixas de pH (2, 4, 6, 7, 8, 10, 12). As soluções ácidas foram corrigidas a partir de HCl 0,1 Mol. L-1 e as básicas com NaOH 0,1 Mol. L^{-1}. As amostras foram agitadas a 100 rpm por 4 horas a uma temperatura de 25°C. Em seguida, a suspensão foi filtrada e a capacidade adsortiva foi calculada utilizando-se a Equação (1).

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES.

A Figura 1 mostra a tempo de equilíbrio alcançado.

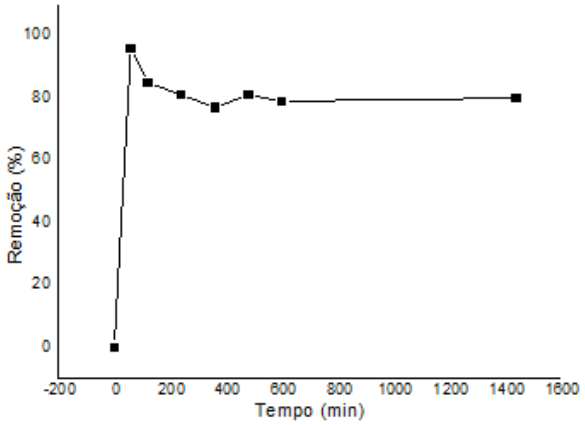


Figura 1 - Tempo de equilibrio para a adsorção do corante amarelo tartrazina com o biossorvente moringa

De acordo com a figura 1, foi possível constatar que o tempo de equilibrio entre a solução e o adsorvente foi de 4 horas (240 min). Por este motivo, o restante do estudo foi conduzido com o tempo de 4 horas de equilíbrio.

Em todos os experimentos foram realizadas, em paralelo, a análise de adsorção de água pelo biossorvente. Como não houve adsorção de líquido pela moringa, a equação 01 é eficiente para o cálculo da capacidade adsortiva da mesma para o corante tartrazina. A Figura 2 refere-se a influência exercida pela temperatura na remoção do corante amarelo Tartrazina utilizando a semente da *Moringa oleífera* como biossorvente. A capacidade adsortiva de um sólido é uma propriedade que é função da temperatura e pH. Assim, é adequado medir a capacidade de adsorção em função da quantidade de adsorvente e volume da solução.

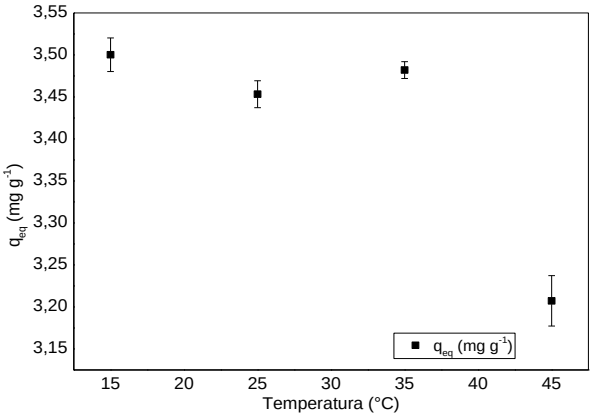


Figura 2- Influência da temperatura na remoção do corante amarelo tartrazina pelo biossorvente moringa.

Em geral, os processos de adsorção são processos exotérmicos e, por este motivo, a quantidade de substância adsorvida na superfície do adsorvente tende a decrescer com o aumento da temperatura. É possível observar pela Figura 2 que a capacidade de adsorção alcançada pela semente da moringa diminuiu de 3,50 mg g^{-1} a uma temperatura de 15°C até 3,20 mg g^{-1} a uma temperatura de 45°C.

Quando a temperatura de uma solução é aumentada, as moléculas adquirem maior energia e consequentemente maior mobilidade, o que dificulta a formação do complexo adsorvido. De um modo geral, diminuindo a temperatura da solução, as moléculas do composto perdem energia e

consequentemente perdem mobilidade, e deste modo a formação do complexo adsorvido é favorecido (Al-Asheh *et al*., 2003). Isto nem sempre acontece, a adsorção muitas vezes é favorecida pelo aumento de temperatura. Este mesmo comportamento foi observado por Al-Ashed, Banat e Abu–Aitah (2003) na adsorção de fenol sobre bentonita ativada.

A figura 3 apresenta o efeito da variação de massa de adsorvente no processo de adsorção da tartrazina pelo biossorvente moringa.

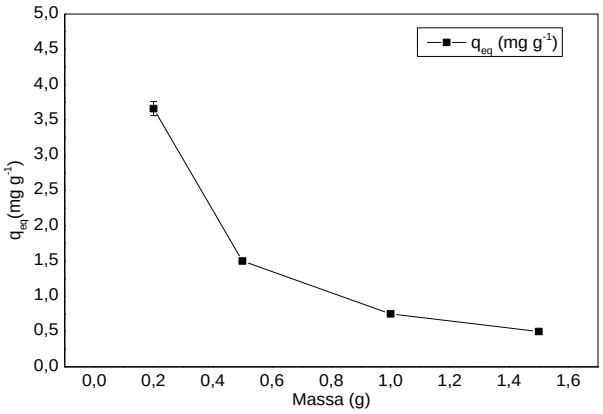


Figura 3 - Influência da quantidade de massa de adsorvente na remoção do corante amarelo Tartrazina.

Foram obtidos neste experimento, quantidades adsorvidas de tartrazina de 0,337 a 3,352 mg g-1 para o biossorvente semente de moringa.

Através da Figura 3, pode-se observar que a quantidade de tartrazina adsorvida por grama de adsorvente decresce com o aumento da massa de adsorvente. Uma provável justificativa encontra-se baseada no fato de que os adsorventes possuem um alto potencial de remoção para o corante em questão, assim só haveria necessidade do uso de uma maior massa para concentrações superiores de tartrazina, enquanto que para a concentração testada, 0,2 gramas promoverá uma boa remoção.

Kalavathy and Miranda (2010) explicam que este fato ocorre pois, em doses mais elevadas de adsorvente, a solução de tartrazina cai para um valor mais baixo e o sistema atinge o equilíbrio em valores baixos de qeq indicando que a adsorção permanece com sítios insaturados. O número de sítios ativos por grama de adsorvente não aumenta proporcionalmente e por isso ocorre o decréscimo na capacidade de adsorção.

Com relação ao efeito da variação do pH na adsorção do corante tartrazina os resultados encontram-se expressos na Tabela 1.

Tabela 1- Efeito do pH na remoção de Tartrazina em solução

pH	Tartrazina residual na solução (mg.L^{-1})	Capacidade adsortiva da semente de moringa (mg g^{-1})
2	4,40±0,21	2,64
3	1,19±0,05	3,45
4	2,18±0,07	3,20
5	2,62±0,14	3,09
6	2,05±0,09	3,23
7	1,85±0,10	3,28
8	1,93±0,13	3,26
9	1,72±0,10	3,31
10	1,78±0,08	3,30
11	3,84±0,49	2,79

O pH em que ocorre a maior porcentagem de remoção é o pH 3. Esse resultado pode ser explicado pelo fato da tartrazina ser uma molécula de caráter aniônico, e por esse motivo tem atração pelos íons H+ presentes na solução.

Um estudo realizado por Gonçalves et al., (2014), sobre o efeito do pH na adsorção do corante amarelo tartrazina por quitosana e quitosana modificada com cianoguanidina, obtiveram máximas capacidades de adsorção com um percentual de remoção de 70% em pH 2.

De acordo com Crini e Badot (2008) a escolha do melhor adsorvente depende de diversos fatores, incluindo a estrutura química do corante e o

pH. Nesta pesquisa, os resultados mostraram que, para o corante investigado, a moringa se destaca como um adsorvente não convencional muito eficiente, preferencialmente em pH ácido apresentando máxima capacidade de adsorção de 3,34 mg g^{-1}.

4. CONCLUSÃO

De acordo com os resultados obtidos, a adsorção é favorecida em temperaturas próximas a ambiente, sendo o maior percentual de remoção alcançada com temperatura de 15°C, massa de adsorvente de 0,2g e pH de 3, para um tempo de equilíbrio de 4 horas. Como conclusão do presente trabalho, pode-se afirmar que as sementes de *Moringa oleífera* apresentam um potencial muito significativo na remoção de poluentes em soluções aquosas, e por isso, a adsorção é um processo que pode ser considerado como um tratamento preliminar nas águas das indústrias alimentícias para que estes corantes sejam eliminados antes de serem descartados juntamente com os efluentes aquosos das indústrias.

5. REFERÊNCIAS

AL-ASHEH, S.; BANAT, F.; ABU-AITAH L. Adsorption of phenol using different ypes of activated bentonites. *Separation and Purification Technology* v.33 p. 1-10, Janeiro 2003.

ATA, A., NALCACI, O.O., OVEZ, B.,. Macro algae Gracilaria verrucosa as a biosorbent: a study of sorption mechanisms. Algal Res. 1, 194–204. 2012

BAZRAFSHAN, E. Removal of Arsenic from Aqueous Environments Using Moringa peregrina Seed Extract as a Natural Coagulant, Asian Journal of Chemistry; v.25, p.3557-3561. 2013.

KALAVATHY, M. H., MIRANDA, L.R. Moringa oleifera: a solid phase extractant for the removal of copper, nickel and zinc from aqueous solutions, Chemical Engineering Journal 158, 188-199. 2010

LEITÃO, A.; SERRÃO, R. Adsorption of Phenolic Compounds fromWater on Activated Carbon: Prediction of Multicomponent Equilibrium Isotherms using Single-Component Data. *Adsorption* v.11 p.167–179, Agosto 2005.

ROYER, B, LIMA, E.C, CARDOSO, N.F, CALVETE, T, BRUNS, R.E. Statistical design of experiments for optimization of batch adsorption conditions for removal of reactive red 194 textile dye from aqueous effluents. *Chemical Engineering Communications*, 197,775–790 (2010).

SULTANA, N., ALIMON, A.R., HUQUE, K.S., SAZILI, A.Q., YAAKUB, H., HOSSAIN, J., BABA, M. The feeding value of Moringa (Moringa oleifera) foliage as replacement to conventional concentrate diet in Bengal goats. Adv. Anim. Vet. Sci. 3, 164–173. 2015.

OBUSENG, V., NAREETSILE, F., KWAAMBWA, H., M. A study of the removal of heavy metals from aqueous solutions by *Moringa oleifera* seeds and amine-based ligand 1,4-bis[N,N-bis(2-picoyl)amino]butane. Analytica Chimica Acta 730 (2012) 87–92.

ZAFAR, M. N. et al., Characterization of chemically modified biosorbents from rice bran for biosorption of Ni(II), Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers. in press. 2014.

ESTUDO CINÉTICO DO PROCESSO DE ADSORÇÃO DE ÓLEO UTILIZANDO A ARGILA ATAPULGITA ORGANOFÍLICA.

I. B. M. Ramos[1]; T. S. Batista[1]; V. C. Silva[1]; B. V. Sousa[1]

1 - Departamento de Engenharia Química – Universidade Federal de Campina Grande
Rua Aprígio Veloso, 882 – CEP: 58429-900 – Campina Grande - PB – Brasil
Telefone: (83) 99169-8706 – Email: italobmr@gmail.com

RESUMO: Para o estudo de um processo de adsorção, ensaios cinéticos são de fundamental importância, pois fornecem informações sobre a velocidade das reações, controlam a eficiência do processo e demonstram quais os fatores que influenciam a reação. Sendo assim, este trabalho teve como objetivo avaliar a cinética de adsorção de ensaios de remoção de óleo utilizando a argila atapulgita organofílica como adsorvente. Usaram-se emulsões sintéticas óleo/água como adsorbato. A partir dos resultados, constatou-se que o processo de adsorção seguiu o modelo cinético de pseudo segunda ordem e as constantes de velocidade correspondentes foram obtidas.

PALAVRAS-CHAVE: adsorção; remoção de óleo; argila atapulgita.

ABSTRACT: Aiming the study of an adsorption process, kinetic tests are extremely important, because they provide information about the reactions rates, control the process efficiency and demonstrate which factors influence the reaction. Consequently, this study was conducted to evaluate the kinetics of tests of oil removal using organophilic attapulgite clay as adsorbent. Synthetic oil/water emulsions were used as adsorbate. The analysis and discussion of the results revealed that the adsorption process follows the pseudo-second-order kinetics and the corresponding rate constants were obtained.

KEYWORDS: adsorption; oil removal; attapulgite clay.

1. INTRODUÇÃO

Águas contaminadas por poluentes orgânicos, provenientes de rejeitos industriais, necessitam de tratamento adequado para que possam retornar ao ecossistema aquático. A legislação ambiental, cada vez mais rigorosa, vem obrigando as indústrias a realizarem um tratamento de seus resíduos líquidos. Por esta razão, há leis que regem a preservação do meio ambiente, como a Resolução 430/11 do CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente), órgão ambiental o qual tem estabelecido rígidos critérios em relação ao teor de óleo, exigindo como nível máximo uma concentração de descarte de 20 $mg.L^{-1}$ para óleos minerais e 50 $mg.L^{-1}$ para óleos vegetais (Brasil, 2011).

Portanto, diferentes métodos químicos, físicos, físico-químicos e biológicos foram desenvolvidos com o intuito de remover óleo e outros poluentes orgânicos de resíduos industriais, como a utilização de separadores gravitacionais, a aplicação do processo da flotação com ar dissolvido, a quebra de emulsão com ácidos e o emprego de bactérias "biofixadas" (Metcalf e Eddy, 1991). Dentre estes métodos, um dos mais populares é a adsorção. Vários adsorventes têm sido desenvolvidos para essa aplicação, como o carvão ativado e as argilas organofílicas (Waelkens, 2010).

O processo de organofilização das argilas afeta as propriedades da superfície das mesmas, que passa de hidrofílica para hidrofóbica (Paiva *et al.*, 2008). A capacidade dessas, na adsorção e

retenção de contaminantes orgânicos, sugere seu uso no tratamento de efluentes contendo moléculas desse tipo (Ozacar e Sengil, 2006; Silva *et al.*, 2006). Diante do exposto, observa-se que a aplicação da adsorção como técnica de tratamento de águas contaminadas por óleo emulsionado utilizando a atapulgita organofílica pode ser amplamente adotada e analisada como tecnologia, devido a sua abundância na natureza e viabilidade econômica.

Com esse propósito, testes de cinética de adsorção de óleo a partir de emulsões sintéticas óleo/água utilizando a argila atapulgita organofílica foram conduzidos para definir o modelo cinético que melhor descreve o processo.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Preparação das Amostras

Para a preparação das emulsões óleo/água foi utilizado óleo comercial da PETROBRAS, cloreto de sódio (NaCl) PA e água deionizada. Quanto ao tratamento destas, o adsorvente utilizado foi a argila atapulgita (fornecida pela União Brasileira de Mineração - UBM, localizada em João Pessoa – PB), que por sua vez foi tratada com carbonato de sódio (Na_2CO_3) para se tornar monocatiônica e em seguida organofilizada com o sal quaternário de amônio brometocetiltrimetilamônio ($C_{19}H_{42}BrN$), a partir de 100% de sua capacidade de troca catiônica (definida através do método do azul de metileno).

2.2. Análises da Concentração de Óleo

A análise da concentração de óleo foi realizada por Espectrofotometria de Infravermelho com o auxílio do equipamento HORIBA OCMA-350.

A porcentagem de remoção (%Rem) e a capacidade de remoção (q_{eq}) são obtidas através das Equações (01) e (02), respectivamente:

$$\%\mathrm{Re}m = \left(\frac{C_0 - C_f}{C_0}\right) x100 \qquad (01)$$

Em que:

%Rem: porcentagem de remoção.

C_0: concentração inicial ($mg.L^{-1}$).

C_f: concentração final ($mg.L^{-1}$).

$$q_{eq} = \frac{V}{m}\left(C_0 - C_f\right) \qquad (02)$$

Em que:

q_{eq}: Capacidade de remoção (mg de óleo/g do adsorvente).

V: Volume de solução (mL).

m: massa de adsorvente (g).

C_0: Concentração inicial ($mg.L^{-1}$).

C_f: Concentração final ($mg.L^{-1}$).

2.3. Estudo Cinético

A cinética de adsorção do óleo foi realizada para uma emulsão óleo/água de concentração 120 $mg.L^{-1}$. Os ensaios foram realizados utilizando 50 mL da emulsão e 0,5 g da argila atapulgita organofílica. As soluções foram mantidas sob agitação em mesa agitadora MA 570 a 25 °C. Os testes cinéticos foram executados em 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 60, 65, 70 e 75 minutos. Após o fim de cada intervalo de tempo, o adsorvente foi separado por centrifugação e a concentração do óleo remanescente foi quantificada por intermédio do equipamento HORIBA OCMA-350.

A fim de estabelecer um tempo de equilíbrio para a adsorção máxima, diferentes modelos matemáticos têm sido empregados para explicar a cinética de adsorção de óleo. O modelo de pseudo primeira ordem (Liu e Liu, 2008), conhecido como Equação de Lagergren, é representado pela Equação (03):

$$\ln(q_e - q_{t)} = \ln q_e - k_1 t \qquad (03)$$

Em que k_1 é a constante de adsorção de primeira ordem (min^{-1}), q_e e q_t são as quantidades adsorvidas ($mg.g^{-1}$) no equilíbrio e no tempo t (min), respectivamente.

O modelo de pseudo segunda ordem, desenvolvido por Ho e McKay (1999), é representado pela Equação (04):

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \qquad (04)$$

Em que k_2 é a constante de adsorção de segunda ordem ($g.mg^{-1}.min^{-1}$), q_e e q_t são as quantidades adsorvidas ($mg.g^{-1}$) no equilíbrio e no tempo t (min), respectivamente.

Outro modelo matemático é o de difusão intrapartícula (Weber e Morris, 1963), representado pela Equação (05), com o objetivo de identificar um possível mecanismo de difusão intrapartícula como etapa limitante:

$$q_t = K_P t^{1/2} + C \qquad (05)$$

Em que K_P é a constante de difusão intrapartícula ($mg.g^{-1}.min^{-1/2}$), C é uma constante relacionada com a resistência à difusão ($mg.g^{-1}$) e q_t é a quantidade adsorvida ($mg.g^{-1}$) no tempo t (min).

A Equação de Elovich (Wu *et al.*, 2009; Li *et al.*, 2010) representada pela Equação (06), é adequada para sistemas cujas superfícies de adsorção são heterogêneas:

$$q_t = \beta\,(\ln \alpha\beta) + \beta\,(lnt) \qquad (06)$$

Em que β é a constante de dessorção ($g.mg^{-1}$), α é taxa inicial de adsorção ($mg.g^{-1}.min^{-1}$) e q_t é a quantidade adsorvida ($mg.g^{-1}$) no tempo t (min).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Análises da Concentração de Óleo

Na Tabela 1, encontram-se os valores das concentrações iniciais (C_0) e finais (C_f) das emulsões, o tempo de contato entre adsorvente e adsorbato sob agitação (t), bem como os valores da porcentagem de remoção (% Remoção) e da capacidade de remoção (q) para os ensaios.

Tabela 1. Resultados para a remoção e capacidade de adsorção de óleo utilizando a atapulgita organofílica.

Ensaio	C_0 ($mg.L^{-1}$)	t (min)	C_f ($mg.L^{-1}$)	% Remoção	q ($mg.g^{-1}$)
1	120	5	82,1	31,58	3,79
2	120	10	49,2	59,00	7,08
3	120	15	30,4	74,67	8,96
4	120	20	33,2	72,33	8,68
5	120	30	37,7	68,58	8,23
6	120	40	34,8	71,00	8,52
7	120	50	29,2	75,67	9,08
8	120	60	37,9	68,42	8,21
9	120	65	26,2	78,17	9,38
10	120	70	39,6	67,00	8,04
11	120	75	30,2	74,83	8,98

Os melhores resultados podem ser vistos nos ensaios 7 e 9 com 9,08 e 9,38 $mg.g^{-1}$, respectivamente, demonstrando a maior adsorção do óleo por grama do adsorvente. Apresentando, portanto, o início para o rápido equilíbrio da reação a partir do ensaio 7.

3.2. Estudo Cinético

.

A partir da análise da equação (04), percebeu-se a existência da relação entre t/q_t e t, a qual forneceu uma reta cujo coeficiente angular permite o cálculo de q_e e o intercepto no eixo das ordenadas fornece a constante de velocidade k_2. O procedimento, aplicado aos dados experimentais, forneceu os resultados apresentados na Figura 2 e na Tabela 2.

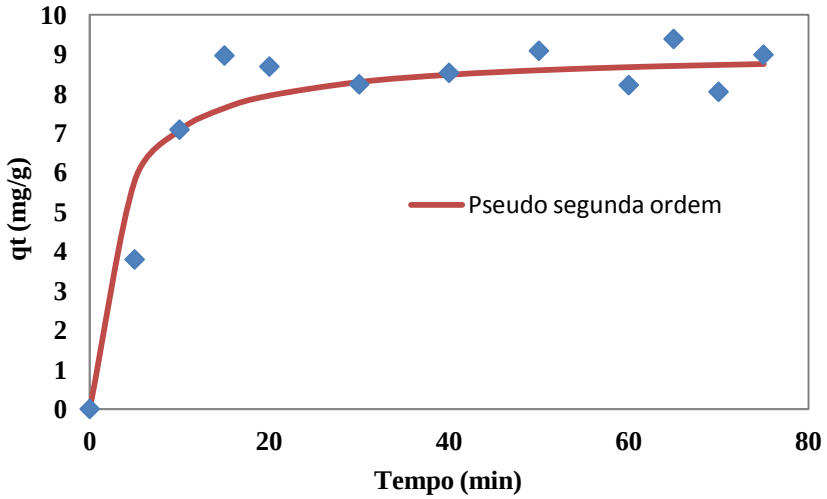


Figura 1. Modelo cinético pseudo segunda ordem da adsorção de óleo sobre a argila atapulgita organofílica.

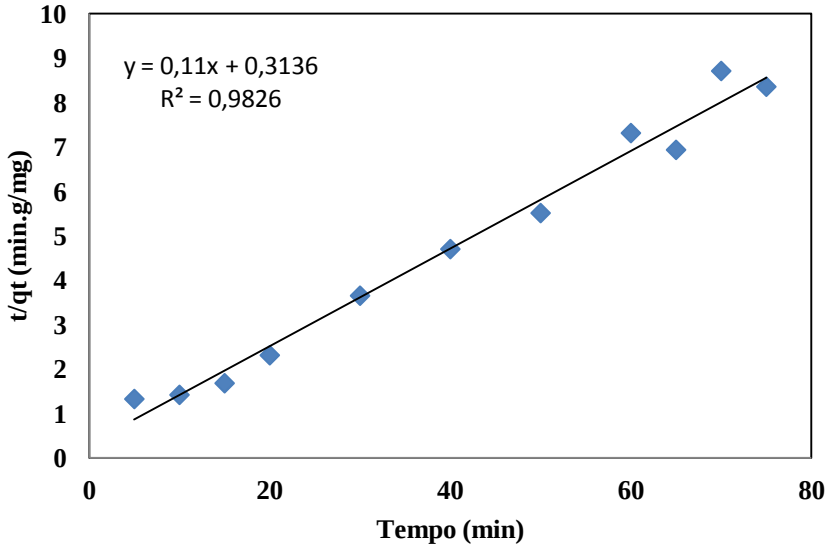


Figura 2. Obtenção dos parâmetros cinéticos a partir da linearização dos dados experimentais utilizando o modelo de pseudo segunda ordem.

Tabela 2. Parâmetros da cinética de adsorção para o modelo pseudo segunda ordem.

q_e (mg.g^{-1})	k_2 (g.mg^{-1}.min^{-1})	R^2
9,090909091	0,038584184	0,9826

O valor obtido para o coeficiente de correlação apresentado na Tabela 2 indica que os resultados de remoção foram ajustados ao modelo de pseudo segunda ordem. Os processos de adsorção que seguem este modelo apresentam como característica a quimissorção como etapa limitante, como descrito por Ho e McKay (1999). Isso sugere que a fase limitante da velocidade seja a adsorção na superfície do adsorvente, assim como aponta a natureza química das interações adsorbato-adsorvente. O ajuste dos dados experimentais pelo modelo é mostrado na Figura 1. Outros estudos que utilizaram a argila atapulgita como adsorvente obtiveram resultados semelhantes (Huang *et al.*, 2007; Chen e Wang, 2012; Sung e Kao, 2015). Outros modelos cinéticos de adsorção como o pseudo primeira ordem (Liu e Liu, 2008), o mecanismo de difusão intrapartícula (Weber e Morris, 1963) e a Equação de Elovich (Wu *et al.*, 2009; Li *et al.*, 2010) se mostraram ineficientes na descrição do processo em estudo, com valores pequenos para o coeficiente de correlação.

4. CONCLUSÃO

Neste estudo, a argila atapulgita foi modificada através do processo de organofilização na qual foi empregada na adsorção de óleo a partir de emulsões óleo/água. Por meio das análises de concentração de óleo, os ensaios 7 e 9 apresentaram a maior capacidade de adsorção, demonstrando o começo do equilíbrio. Realizou-se um estudo de adsorção por meio de ensaios cinéticos no qual verificou-se um ajuste satisfatório dos dados experimentais obtidos pelo modelo de pseudo segunda ordem, o qual apresentou um excelente valor para o coeficiente de correlação (R^2).

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao suporte de: Universidade Federal de Campina Grande (UFCG), Departamento de Engenharia Química (DEQ), Laboratório de Caracterização Catálise e Biocombustível (LACCBIO), Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), Programa de Educação Tutorial (PET) e Fundo Nacional de Desenvolvimento da Educação (FNDE).

6. REFERÊNCIAS

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente, Conselho Nacional de Meio Ambiente, CONAMA. Resolução CONAMA nº 430, de 13 de maio de 2011. *Dispõe sobre condições e padrões de lançamento de efluentes*. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>. Acesso em: 05 de Janeiro de 2016.

CHEN, H.; WANG, A. *J. Colloid Interface Sci.*, v. 307, p. 311, 2007.

HO, Y. S.; MCKAY, G. *Process Biochem.*, v. 34, p. 451, 1999.

HUANG, J.; WANG, X.; JIN, Q.; LIU, Y.; WANG, Y. *J. Environ. Management*, v. 84, p. 232, 2007.

LI, Y.; YUE, Q.; GAO, B. *J. Hazard. Mater.*, v. 178, p. 455, 2010.

LIU, Y.; LIU, Y. J. *Sep. Purif. Technol.*, v. 61, p. 229, 2008.

METCALF & EDDY. *Wastewater Engineering:* Treatment, Disposal, Reuse. 3 ed. New York: McGraw-Hill International Editions, 1991. 1334p.

OZACAR, M.; SENGIL, I. A. *J. Environ. Management*, v. 80, p. 372-379, 2006.

PAIVA, L. B. de; MORALES, A. R.; DÍAZ, F. R. V. *Cerâmica*, v. 54, p. 213-226, 2008.

SILVA, A. A.; PEREIRA, K. R. de O.; RODRIGUES, M. G. F.; WIEBECK, H.; VALENZUELA DÍAZ, F. R. *Uso de Argilas Organofílicas na Purificação de Efluentes Oleosos*. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 17., 2006, Foz do Iguaçu. Anais do evento. Foz do Iguaçu, 2006.

SUNG, W.; KAO, J. C. M. *Environment, Energy and Applied Technology*. 1 ed. London: CRC Press, 2015. 1012p.

WAELKENS, B. E. *Tratamento de Efluentes Industriais mediante a Aplicação de Argila Organofílica e Carvão Ativado Granular*. 2010. 117p. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.

WEBER, W. J.; MORRIS, J. C. *J. Sanit. Eng. Div.*, v. 89, p. 311, 1963.

WU, F. C.; TSENG, R. L.; JUANG, R. S. *Chem. Eng. J.*, v. 150, p. 366, 2009.

ESTUDO CINÉTICO DA ADSORÇÃO DE ÍONS CÁDMIO EM PARTÍCULAS DE SERICINA/ALGINATO

J. O. Lima[1]; M. G. A. Vieira[1]; M. L. Gimenes[2]; M. G. C. Silva[1]

1- Faculdade de Engenharia Química – Universidade Estadual de Campinas
Av. Albert Einstein, 500 – CEP: 13083-852 – Campinas - SP – Brasil
Telefone: (19) 3521-3928 – E-mail: meuris@feq.unicamp.br
2- Departamento de Engenharia Química – Universidade Estadual de Maringá
Av. Colombo, 5790 - CEP: 87020-900 – Maringá – PR - Brasil

RESUMO: A sericina é uma proteína presente no casulo do bicho-da-seda, geralmente descartada em efluentes de processos de fiação. O uso do alginato na formação da blenda com essa proteína visa melhorar as características físicas do biomaterial produzido. Processos de adsorção conduzidos por biomateriais surgem como alternativa aos processos convencionais para o tratamento de efluentes. Neste sentido, o objetivo deste estudo foi investigar o uso de partículas de sericina/alginato como um bioadsorvente para a remoção de íons cádmio, por meio de estudo cinético de adsorção. Os modelos cinéticos de Difusão intrapartícula, Boyd e Resistência à Transferência de massa em filme externo foram ajustados aos dados experimentais. Os resultados mostraram que a difusão intrapartícula e a transferência de massa em filme externo desempenham papel considerável na bioadsorção de Cd^{2+} por partículas de sericina/alginato. Os resultados sugerem, então, que as partículas de sericina/alginato podem ser aplicadas como bioadsorventes eficazes para a remoção de Cd^{2+} de águas residuais.
PALAVRAS-CHAVE: Sericina; Alginato; Adsorção; Íons cádmio.

ABSTRACT: Sericin is a protein present in silkworm cocoon, usually discarded in wastewater from spinning processes. The use of alginate in the formation of the blend with this protein aims to improve the physical characteristics of the biomaterial produced. Adsorption processes conducted by biomaterials are an alternative to conventional methods for wastewater treatment. In this sense, the aim of this study was to investigate the use of sericin/alginate particles as a bioadsorbent for removing cadmium ions. Kinetic models of Intra-particle diffusion, Boyd and External mass transfer resistance model were adjusted to experimental data. Results showed that intra-particle diffusion and external film mass transfer play an important role in Cd^{2+} bioadsorption by sericin/alginate particles. Results suggest that the sericin/alginate particles can be used as effective bioadsorbent for the removal of Cd^{2+} in wastewater.
KEYWORDS: Sericin; Alginate; Adsorption; Cadmium ions.

1. INTRODUÇÃO

A poluição ambiental decorrente do desenvolvimento tecnológico constitui um problema crítico, principalmente, no que se refere aos metais tóxicos, poluentes potenciais amplamente encontrados em efluentes industriais.

Os metais tóxicos podem alcançar os cursos d'água naturalmente por meio de processos geoquímicos ou pela descarga direta de efluentes urbanos e industriais. Em concentrações elevadas, compostos metálicos solúveis, como o cádmio (Cd), metal muito utilizado na galvanoplastia e fabricação de baterias, podem ser prejudiciais tanto para a saúde humana quanto para ambientes aquáticos e marinhos. Devido aos efeitos adversos, agências reguladoras têm promulgado normas cada vez mais restritivas em relação aos padrões de lançamento de efluentes.

Os métodos convencionais para a remoção de íons metálicos tóxicos a partir de águas residuais incluem a redução química, co-precipitação, coagulação, complexação, tratamento eletroquímico e adsorção (AGRAWAL e SAHU, 2006). A adsorção é bastante atrativa considerando sua eficiência de remoção de poluentes em soluções diluídas (AZOUAOU *et al.*, 2010) e, geralmente, envolve o uso de adsorventes convencionais, como os carvões ativados, que são eficientes na remoção de vários poluentes. No entanto, são materiais normalmente caros e seu custo de regeneração também é elevado, motivando, assim, a busca por novos materiais de baixo custo para serem utilizados como bioadsorventes.

A sericina, proteína que constitui de 20 a 30 % da massa total de casulos do bicho-da-seda, possui aminoácidos com fortes grupos polares tais como hidroxila, carboxila e grupos amino. Estes grupos permitem a reticulação, copolimerização e formação de blendas com outros polímeros, como o alginato, de modo a melhorar suas características, uma vez que a sericina apresenta fracas propriedades estruturais e alta solubilidade em água (ZHANG, 2002). O alginato é um polissacarídeo de fácil obtenção, por ser proveniente de fontes naturais, renováveis e abundantes, como algas marrons e bactérias, e é importante por ser biodegradável e ter boa biocompatibilidade (VOLESKY, 1990).

O objetivo deste trabalho foi investigar o uso de partículas produzidas de sericina/alginato como bioadsorvente em processos de adsorção de íons cádmio. Ensaios de adsorção foram realizados para o estudo cinético da remoção desse cátion, verificando-se o ajuste dos modelos cinéticos de Difusão intrapartícula, Boyd e Resistência à Transferência de massa em filme externo para avaliar os mecanismos de adsorção.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Preparação e Caracterização das partículas

Para a obtenção da sericina, utilizaram-se casulos do bicho-da-seda da espécie *Bombyx Mori L.* fornecidos pela empresa Fiação de Seda Bratac S/A do Paraná.

Os métodos para a preparação dos casulos, extração da sericina e de fracionamento da sericina de maior massa molar foram realizados de acordo com SILVA *et al.* (2014).

A concentração da sericina foi determinada pelo método das massas e então ajustada para 25 g/L (2,5% m/v). Para a obtenção da blenda, foi incorporado o alginato de sódio comercial (Sigma-Aldrich, Reino Unido) numa proporção de 2% (m/v) na solução ajustada de sericina, sob agitação constante.

As partículas foram preparadas a partir da incorporação de cálcio na blenda por meio de seu gotejamento em uma solução aquosa 3% (m/v) de cloreto de cálcio ($CaCl_2$), utilizando-se uma bomba peristáltica (Masterflex L/S, 77800-60, EUA).

Ao final deste processo, as partículas formadas foram mantidas em agitação na solução de cloreto de cálcio durante 12 horas para finalizar o processo de reticulação. Posteriormente, as partículas foram secas à temperatura ambiente, e então mantidas em um forno de fluxo contínuo a 100 °C por 24 horas para que ocorresse a reticulação térmica, a fim de melhorar as propriedades mecânicas das partículas.

Após a preparação foram realizadas análises para obter a área superficial e a porosidade das partículas formadas pela blenda de sericina/alginato. A medida da área superficial específica das partículas foi obtida pelo método de Fisissorção de N_2 (método BET) utilizando o equipamento NOVA1200e (Quantachrome, Alemanha). A amostra foi tratada termicamente a vácuo antes da análise a 90 °C para garantir a inexistência de água ou outro material condensado em seus poros.

A medida da porosidade foi obtida a partir da relação entre a densidade real, a qual é dada por picnometria a gás hélio e da densidade aparente, obtida por porosimetria de mercúrio e pode ser calculada pela Equação 1:

$$\varepsilon_p = 1 - \left(\rho_{aparente}/\rho_{real}\right) \qquad (01)$$

Em que:

ε_p – porosidade da partícula;

$\rho_{aparente}$ – densidade aparente dada pela porosimetria de mercúrio;

ρ_{real} – densidade real obtida por picnometria a gás hélio.

A análise de picnometria foi realizada no equipamento da Micromeritics (AccuPyc II 1340) utilizando gás hélio, à temperatura de 25 °C e taxa de equilíbrio de 0,05 psig/min. A análise de porosimetria de mercúrio foi realizada no equipamento da Micromeritics (AutoPore IV) em que variou a pressão de 0,52 a 52.000 psi.

Estas análises foram realizadas com as partículas antes e após o processo de adsorção com íons de cádmio.

2.2. Ensaios e Modelos Cinéticos

Os experimentos de adsorção foram realizados em banho finito, à temperatura ambiente (25°C) com a adição de 5 g de partículas em 500 mL de soluções de cádmio com concentrações iniciais de 0,5; 1,0 e 1,5 mmol/L. O sistema foi mantido sob agitação constante e, em intervalos de tempos pré-determinados, foram retiradas alíquotas da solução, as quais foram centrifugadas e diluídas para análise por espectrofotometria, utilizando o Espectrofotômetro de Absorção Atômica (Shimadzu, AA-7000, Japão). A capacidade de adsorção foi calculada pela Equação 2:

.

$$q = \frac{(C_0 - C).V}{m_p} \qquad (02)$$

Sendo: $C_0 =$ concentração do íon metálico na solução inicial (mmol/L); $C =$ concentração do íon metálico na solução final (mmol/L); V = volume da solução metálica (L); $m_p =$ massa de adsorvente (base seca) (g); $q =$ capacidade de adsorção (mmol/g).

Para determinar os mecanismos da adsorção de Cd^{2+} por partículas de sericina/alginato, foram avaliados os seguintes modelos cinéticos.

2.2.1 Modelo de Difusão Intrapartícula:

De acordo com a teoria proposta por WEBER e MORRIS (1963), o modelo de difusão intrapartícula é expresso pela Equação 3:

$$q = k_i t^{1/2} + c \qquad (03)$$

Em que: k_i é a constante de difusão intrapartícula (mmol.g^{-1}.min$^{-0,5}$) e c é uma aproximação da espessura da camada limite.

É possível que o gráfico apresente uma multilinearidade, o que indica a presença de duas ou mais etapas limitantes do processo, sendo que a parte inicial da curva pode ser atribuída à difusão no filme e a seção linear é atribuída à difusão intrapartícula.

2.2.2 Modelo de Boyd

O modelo dado por BOYD *et al.* (1947) apresenta uma boa estimativa para o coeficiente de difusão efetiva. Esse modelo é dado pela Equação 4:

$$F = \frac{q_t}{q_e} = 1 - (6/\pi^2)\exp(-Bt) \qquad (04)$$

Sendo:
F – fração do soluto adsorvido no instante t;
Bt – parâmetro da função F;
q_t – capacidade de adsorção em um instante de tempo t (mmol/g);
q_e – capacidade de adsorção no equilíbrio (mmol/g).

A Equação 4 pode ser reescrita como na Equação 5:

$$Bt = -0{,}4977 - \ln(1 - F) \qquad (05)$$

A representação gráfica dos parâmetros Bt em função do tempo permite avaliar a etapa limitante de transferência de massa. Quando o comportamento linear da curva passa pelas coordenadas (0,0) a etapa determinante é de difusão intrapartícula. Quando não passam pela origem, o processo é controlado pelo transporte externo.

Com o coeficiente angular α obtido por esse gráfico, GUPTA e ALI (2001) propuseram uma relação para o cálculo do coeficiente de difusão eficaz Di, dado em cm^2/min, mostrada na Equação 6:

$$\alpha = \frac{\pi^2.Di}{r^2} \qquad (06)$$

Sendo r o raio médio da partícula (cm), assumindo a esfericidade desta.

2.2.3 Modelo de Resistência à transferência de massa em filme externo

O modelo de resistência à transferência de massa em filme externo assume que a transferência de massa entre a solução e o filme formado na superfície do sólido adsorvente é determinante para a cinética do processo.

Para o desenvolvimento desse modelo, algumas hipóteses foram tomadas, como a esfericidade das partículas, superfície uniforme e volume do sistema constante, e de acordo com o desenvolvimento matemático realizado por PURANIK *et al.* (1999), tem-se a Equação 7:

$$\frac{dC_I(t)}{dt} = \frac{V.K_{TM}}{m.q_m.K_L}.[1 + K_L.C_I(t)]^2.[C(t) - C_I(t)] \qquad (07)$$

Sendo: C – concentração do adsorbato na solução (mmol/L); C_I – concentração do adsorbato no filme adjacente à superfície (mmol/L); K_{TM} – coeficiente de transferência de massa da fase líquida (min^{-1}); t – tempo (min); V- volume constante; m - massa de adsorvente; q_m - coeficiente de Langmuir que representa a quantidade máxima do adsorbato removida pelo adsorvente (mmol/g); K_L – coeficiente de Langmuir que representa a razão entre as taxas de adsorção e dessorção (L/mmol).

Os parâmetros q_m e K_L foram obtidos por meio de um estudo de equilíbrio utilizando a isoterma de Langmuir para a temperatura de 20°C. Os valores são 0,8312 mmol/g e 0,3872 L/mmol, respectivamente.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os modelos cinéticos de Difusão intrapartícula, Boyd e Resistência à transferência de massa em filme externo foram ajustados aos dados experimentais a fim de se compreender a cinética de remoção de Cd^{2+} por partículas de sericina/alginato. Os resultados encontram-se nas Figuras 1 (Difusão Intrapartícula), 2 (Boyd) e 3 (Resistência à transferência de massa em filme externo).

A Figura 1 apresenta o gráfico q *versus* $t^{0,5}$ e indica os pontos que correspondem à etapa de difusão intrapartícula. Esses valores estão marcados pela reta tracejada e foram ajustados linearmente para obter os valores da constante k_i e da aproximação da espessura da camada limite (c).

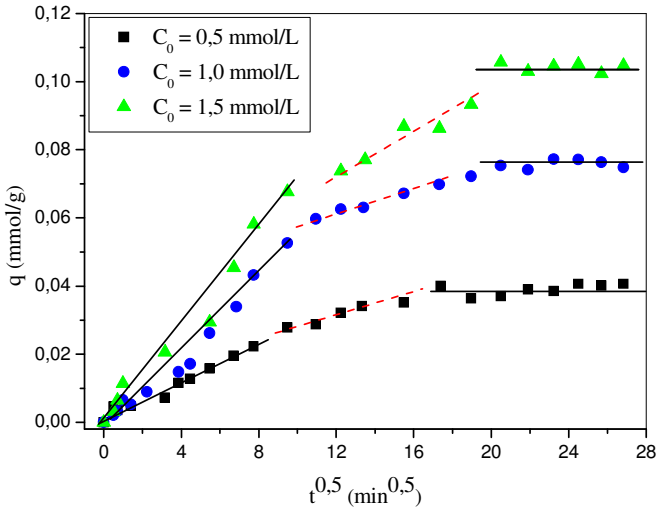


Figura 1. Ajuste do modelo de Difusão intrapartícula para adsorção de Cd^{2+} em partículas de sericina/alginato.

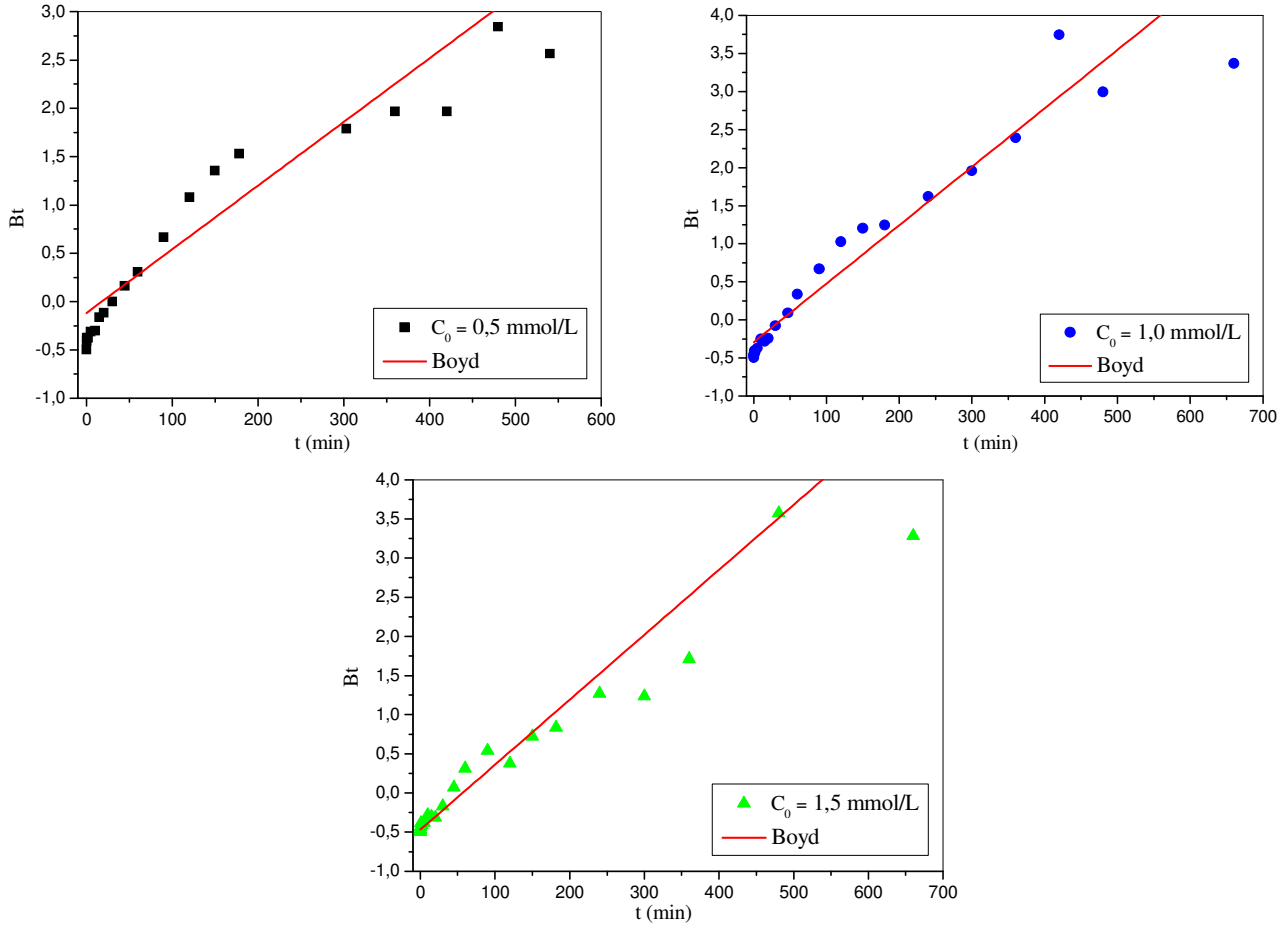


Figura 2. Ajuste do modelo de Boyd para adsorção de Cd^{2+} em partículas de sericina/alginato.

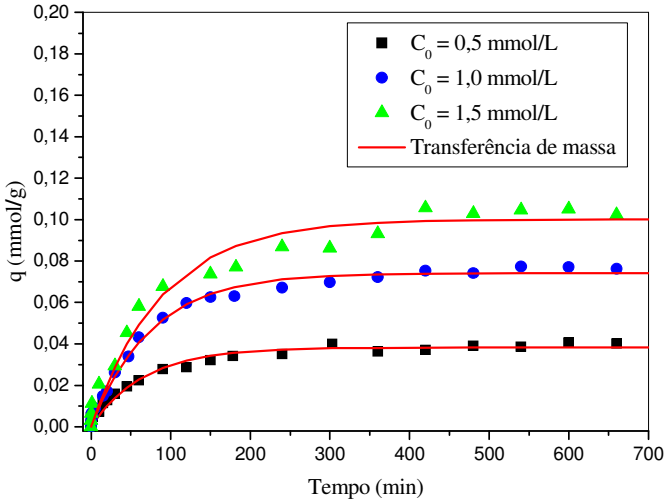


Figura 3. Ajuste do modelo de Resistência à transferência de massa em filme externo para adsorção de Cd^{2+} em partículas de sericina/alginato.

Os parâmetros e constantes obtidos por meio do ajuste dos modelos propostos, assim como os valores do coeficiente de determinação R^2 e do Desvio Médio Relativo (DMR), que indicam a adequação do modelo aos dados experimentais, estão sumarizados na Tabela 1.

Tabela 1. Parâmetros obtidos com os ajustes das curvas cinéticas para as concentrações de cádmio avaliadas.

Modelo	Parâmetro		Concentração inicial (mmol.l^{-1})		
			0,5	**1,0**	**1,5**
Difusão Intrapartícula	k_i (mmol.g^{-1}.min$^{-0.5}$)	*Etapa 1*	0,0026	0,0055	0,0068
		Etapa 2	0,0013	0,0016	0,0028
		Etapa 3	0,00028	0,00037	-0,00015
	c (mmol.g^{-1})		0,0149	0,0403	0,0426
	R^2		0,9197	0,9849	0,9284
	DMR (%)		2,2415	0,5586	1,7001
Boyd	D_i (cm^2.min^{-1})		1,0808.10^{-5}	1,2596.10^{-5}	1,3613.10^{-5}
	R^2		0,7967	0,9368	0,8962
Resistência à transferência de massa em filme externo	K_{TM} (min^{-1})		0,0089	0,0077	0,0061
	R^2		0,9921	0,9974	0,9888
	DMR (%)		19,3100	18,6272	22,6426

A fim de estudar os efeitos de difusão intrapartícula para esse processo de adsorção, o modelo de WEBER e MORRIS (1963) foi aplicado aos dados experimentais. Como mostrado na Figura 1, o gráfico de difusão intrapartícula apresenta a mesma característica geral de multilinearidade, não havendo uma distribuição linear dos dados experimentais, o que indica que a difusão intrapartícula não é a única etapa que controla a taxa de adsorção e que as três fases estão envolvidas nesse processo. A primeira seção representa a adsorção na superfície externa; a segunda fase descreve a adsorção gradual de Cd^{2+} nas partículas de sericina/alginato e na qual a difusão intrapartícula é o mecanismo limitante do processo de adsorção. A última etapa é o estado de equilíbrio dinâmico entre a adsorção e dessorção do íon metálico. Ou seja, no início a adsorção foi devido à difusão na camada limite, mas na fase posterior, a adsorção foi devido à difusão intrapartícula.

Os valores de k_i e c foram estimados a partir do ajuste da seção indicada pela reta tracejada para cada concentração do íon metálico, por meio dos coeficientes angular e linear, respectivamente. Os valores estão listados na Tabela 1 e verifica-se que ambos aumentaram com o incremento da concentração inicial. O aumento do valor de c reflete o acréscimo da espessura da camada limite e a diminuição da possibilidade de transferência de massa externa, de modo que a difusão no filme externo torna-se uma etapa limitante deste processo.

A natureza multilinear dos gráficos obtidos para as três concentrações iniciais indica a existência de uma difusão intrapartícula no processo de adsorção, mas que não pode ser aceita como a única etapa determinante da taxa de adsorção de cádmio em partículas de sericina/alginato. Tem-se, então, que tanto a difusão intrapartícula quanto o processo de transferência de massa em filme externo desempenham papel considerável na bioadsorção de Cd^{2+} por partículas de sericina/alginato. No entanto, não fica claro qual destes exerceu maior influência sobre a taxa de adsorção do íon metálico. A fim de identificar a etapa limitante da adsorção de íons Cd^{2+} pelo material em estudo, os modelos cinéticos de Boyd e

Resistência à transferência de massa em filme externo foram aplicados aos dados cinéticos.

A Figura 2 mostra que os gráficos de Boyd não passam pela origem, afirmando assim que a transferência de massa externa é o processo que mais influencia na taxa de adsorção de íons Cd^{2+} pelo bioadsorvente. Tem-se pela Tabela 1, que os valores do coeficiente Di aumentaram com o aumento da concentração de metal na solução e de acordo com MICHELSEN *et al.* (1975) , um valor de D da ordem de 10^{-11} cm^2/min, é indicativo que a difusão intrapartícula é a etapa limitante da taxa de adsorção. Neste estudo, o valor de D (ordem de 10^{-5} cm^2/min) é seis ordens de magnitude maior, o que confirma que a difusão intrapartícula não é a única etapa determinante da taxa de adsorção. KIRUBA *et al.* (2014) estudaram a adsorção de íons cádmio em sementes de eucalipto quimicamente modificadas e encontraram valor de difusividade de $2{,}0578.10^{-11}$ cm^2/min para a concentração inicial de cádmio de 20 mg/L.

O valor de Di sugere que a velocidade de transferência de massa de cádmio nas partículas de sericina/alginato é rápida o suficiente para usar este adsorvente para o tratamento de águas residuais contaminadas com cádmio.

Em relação ao modelo de Resistência à transferência de massa em filme externo, tem-se para esse modelo os maiores valores de R^2, o que indica que esse modelo cinético foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais, apesar de o modelo de Difusão intrapartícula apresentar os menores valores de DMR, o que provavelmente ocorreu porque o ajuste por este modelo é realizado para uma faixa pequena de pontos que foram linearizados, o que fez com que os valores calculados e experimentais se tornassem mais próximos uns dos outros.

O fato de o modelo de Resistência à transferência de massa em filme externo ter apresentado bons resultados confirma o apresentado pelo modelo de Boyd de que a cinética é controlada principalmente pela transferência externa. O ajuste para esse modelo pode ser verificado na Figura 3. A diminuição da possibilidade de transferência de massa externa com o aumento da concentração inicial pode ser verificada pelos valores de K_{TM}, que diminuem ao aumentar a concentração inicial de cádmio, confirmando o encontrado pelo modelo de Difusão intrapartícula, uma vez que a espessura da camada limite e a constante de difusão intrapartícula k_i aumentam. Sendo assim, este modelo descreve adequadamente a remoção de Cd^{2+} utilizando as partículas de sericina/alginato em estudo.

3.1. Avaliação de Área superficial e Porosidade

A Tabela 2 apresenta os resultados de Área superficial e Porosidade obtidos para as partículas de sericina/alginato antes e após o processo de adsorção com íons cádmio.

Tabela 2. Propriedades físicas das partículas de sericina/alginato.

Propriedade	Partícula de Sericina/Alginato	Partícula adsorvida com íons cádmio
Área Superficial ($m^2.g^{-1}$)	3,702	3,243
Porosidade (%)	9,974	6,279

Verificou-se que a área superficial e a porosidade das partículas diminuíram após o processo de adsorção, o que pode ser explicado pelo preenchimento dos poros pelos íons metálicos durante esse processo, justificando o menor volume de poros na partícula após a adsorção.

A área é maior do que a encontrada por CHEN *et al.* (2011) para o pó da sericina que foi de 1,5 $m^2.g^{-1}$. Além disso, a área superficial de micropartículas de alginato com uma estrutura não porosa é de 0,0276 m^2/g com base no tamanho médio, volume e densidade do polímero de alginato (TU *et al.*, 2005). Verifica-se, então, que as partículas formadas pela sericina com o alginato possui uma maior área superficial, o que pode favorecer o aumento da capacidade adsortiva desse material.

4. CONCLUSÕES

Em relação aos modelos avaliados, o modelo de Resistência à transferência de massa em filme externo foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais, o que indica que a cinética é

controlada principalmente pela transferência externa, considerando que a difusão intrapartícula também desempenha papel considerável na bioadsorção de Cd^{2+} por partículas de sericina/alginato, uma vez que o gráfico de difusão intrapartícula apresentou uma característica multilinear.

Em relação à caracterização, a área superficial (3,702 $m^2.g^{-1}$) e a porosidade (9,974%) das partículas diminuíram após o processo de adsorção, provavelmente devido ao preenchimento dos poros pelos íons de cádmio.

Este material se mostrou eficiente e apresentou potencial de aplicação para a remoção de íons de cádmio de soluções aquosas.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGRAWAL, A.; SAHU, K. K. *J. Hazard. Mater.,* v.137, p.915-924, 2006.

AZOUAOU, N.; SADAOUI, Z.; DJAAFRI, A.; MOKADDEM, H. *J. Hazard. Mater.*, v.184, p.126-134, 2010.

BOYD, G. E.; ADAMSON, A. E.; MEYERS, L. S. *J. A. Chem. Soc.*, v.69, p.2836-2848, 1947.

CHEN, X.; LAM, K. F.; MAK, S. F.; YEUNG, K. L. *J. Hazard. Mater.*, v.186, p.902-910, 2011.

GUPTA, V. K.; ALI, I. *Wat. Res.*, v.35, p.33-39, 2001.

KIRUBA, U. P.; KUMAR, P. S.; PRABHAKARAN, C.; ADITYA, V. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, v.45, p.2957-2968, 2014.

MICHELSEN, L. D.; GIDEON, P. G.; PACE, E. G.; KUTAL, L. H. *Water Res. Technol.*, v 14, 1975.

PURANIK, P. R.; MODAK, J. M.; PAKNIKAR, K. M. *Hydrom.*, v.52, p.189-197, 1999.

SILVA, T. L.; SILVA JUNIOR, A. C.; RIBANI, M.; VIEIRA, M. G. A.; GIMENES, M. L.; SILVA, M. G. C. *Chem. Eng. Trans.*, v.38, p.103-108, 2014.

TU, J.; BOLLA, S.; BARR, J.; MIEDEMA, J.; LI, X.; JASTI, B. *Inter. J. Pharm.*, v.303, p.171–181, 2005.

VOLESKY, B. Biosorption of heavy metals. Florida: CRC Press, 1990. Cap. 1.2: Removal and recovery of heavy metals by biosorption, p. 8-40.

WEBER, W. J.; MORRIS, J. C. *J. Sanit. Eng. Div.*, v. 89, p. 31-60, 1963.

ZHANG, Y-Q. *Biotec. Adv.*, v.20, p.91-100, 2002.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a FAPESP (Proc. 2011/51824-8) e ao CNPq (Proc. 470615/2013-3) pelo suporte financeiro para a realização da pesquisa e a BRATAC pelo fornecimento dos casulos.

ESTIMAÇÃO DOS PARÂMETROS DA ADSORÇÃO DE Cr(VI) DE SOLUÇÃO AQUOSA USANDO ARGILA ORGANOFÍLICA

J. C. T. Rezende[1], T. F. Souza[1], V. H. S. Ramos[1], R. M. P. B. Oliveira[2], E. Jesus[1]

1- Laboratório de Química Industrial - Departamento de Engenharia Química– Universidade Federal de Sergipe
Avenida Marechal Rondon, sn – CEP: 49100-000 – São Cristóvão - SE – Brasil
Telefone: (79) 2105-6676 – Email: edilsonjs@ufs.br
2- Departamento de Ciência e Engenharia de Materiais – Universidade Federal de Sergipe.
Avenida Marechal Rondon, sn – CEP: 49100-000 – São Cristóvão - SE – Brasil
Telefone: (79) 2105-6676 – Email: rosaneboliveira@gmail.com

RESUMO: O presente trabalho objetivou determinar por programação matemática não linear a isoterma ótima na remoção de Cr(VI) usando como adsorvente argila organofílica. O software GAMS (General Algebraic Modelling System) foi usado na estimação dos parâmetros das isotermas. A função objetivo HYBRID (hybrid fractional error) e as isotermas de Langmuir e Freundlich foram utilizadas. A determinação de Cr(VI) foi feita por espectrofotometria UV-vis através da complexação com 1,5-difenilcarbazida, medindo a absorbância no comprimento de onda de 540 nm. Foram realizados experimentos no pH inicial igual 2, concentração inicial de Cr(VI) de 5,0 a 20,0 mg L^{-1}, agitação 150 rpm e tempo de contato de 6 horas A capacidade máxima de adsorção da argila organofílica foi de 17,24 mg g^{-1}.

PALAVRAS-CHAVE: argila organofílica, adsorção, Cr(VI), programação matemática

ABSTRACT: This study aimed to determine the optimal isotherm in removing Cr(VI) using organophilic clay by nonlinear mathematical programming. The software GAMS (General Algebraic Modeling System) was used to estimate the parameters of the isotherms. The objective function HYBRID (hybrid fractional error) and the isotherms of Langmuir and Freundlich were used. Cr(VI) determination was conducted by ultraviolet-visible spectrophotometry, using complexation with 1,5-diphenylcarbazide. Absorbance was measured at the wavelength of 540 nm. Initial experiments were performed at pH 2, initial Cr(VI) concentration of 5.0 to 20.0 mg L^{-1}, agitation of 150 rpm and contact time of 6 h. The maximum adsorption capacity of the organophilic clay was 17.24 mg g^{-1}.

KEYWORDS: organophilic clay; adsorption; Cr(VI); nonlinear mathematical programming

1. INTRODUÇÃO.

Os problemas ambientais, nos últimos anos, tornaram-se cada vez mais críticos e frequentes, sendo que um dos principais fatores é o aumento da atividade industrial e a contaminação das águas através de seus efluentes com concentrações de metais pesados acima do estabelecido pela Legislação vigente.

Um dos metais que exige bastante controle pela sua alta toxidade é cromo, em especial o Cr(VI). O Cr(III) é considerado como essencial para o metabolismo humano, sendo responsável pela degradação de açúcares, gorduras e proteínas. Já o Cr(VI) é considerado tóxico e cancerígeno devido ao seu elevado potencial de oxidação, mobilidade e capacidade de penetração e acumulação nas membranas biológicas, segundo

Adriá-Cerezo *et al*. (2000). Por este motivo é muito importante a utilização de processos de tratamento para reduzir ou eliminar este metal presente em efluentes industriais.

Existem várias operações unitárias para a remoção de metais pesados de efluente, sendo que a adsorção é bastante utilizada devido sua eficiência e por apresentar características vantajosas a exemplo do baixo custo, a alta eficiência, além de simplicidade e facilidade de execução. Na busca de um processo de adsorção economicamente viável e eficiente no tratamento de efluentes, várias pesquisas industriais e institucionais têm avaliado diferentes materiais que possam ser utilizados como adsorventes. Dentre esses, os argilominerais, que se apresentam como promissores, em virtude de sua alta disponibilidade, custo de obtenção baixo, boas propriedades de adsorção e grande potencial de troca iônica (Karaoglu *et al.*, 2010).

Os cátions trocáveis presentes no espaço interlamelar conferem às argilas propriedades de troca catiônica, isto é, os cátions podem ser trocados por outros cátions presentes em solução aquosa sem que a estrutura cristalina da argila se modifique, dando à argila propriedades de adsorção. A propriedade hidrofílica da argila, assim pode ser modificada pela troca de cátions interlamelares cátions orgânicos como, por exemplo, surfactantes, modificando seu caráter para hidrofóbica, o que origina a argila organofílica (Silva *et al*., 2011; Lopes *et al*., 2011; Dantas *et al*., 2015).

Considerando o exposto, este trabalho teve por finalidade utilizar argila organofílica na remoção Cr(VI) de solução aquosa, sendo que a argila organofílica foi preparada a partir de argila da formação geológica Calumbi do município de Nossa Senhora do Socorro (SE).

2. MATERIAIS E MÉTODOS

No desenvolvimento deste trabalho foram aplicadas as seguintes etapas.

2.1. Preparação da Argila Organofílica: 8 g de argila foram sendo adicionada aos poucos e sob agitação mecânica constante, em um Becker de 500 mL contendo 152 mL água destilada. Em seguida, foi acrescentado a essa dispersão 0,424 g de carbonato de sódio, mantendo agitação constante por 24 horas à temperatura ambiente. Em seguida, a dispersão foi aquecida a 80 °C por 30 minutos. Após o resfriamento foram adicionadas 4,08 g de sal quaternário de amônio (brometo de hexacetiltrimetilamônio). Após adição, foi feita a filtração sendo a argila seca a 60˚C por 48 horas em estufa.

2.2. Adsorção de Cr(VI): Curva de Equilíbrio: As soluções padrões de Cr(VI) foram preparadas pela diluição apropriada da solução estoque de Cr(VI). Uma quantidade de 0,05 g da argila organofílica foi transferida para erlenmeyer juntamente com 100 mL da solução de Cr(V), variando-se a concentração inicial em 5; 10; 15 e 20 mg L^{-1}, pH 2 ajustado com HCl 1,0 mol L^{-1} e levados ao shaker orbital (MSM 130/PGA/ESP da M. S. MISTURA) a uma velocidade de agitação de 150 rpm durante 6 horas à temperatura ambiente (25±1°C) em erlenmeyers cobertos. A determinação do Cr(VI) foi feita por espectrofotometria (SP-220 da BIOSPETRO) pelo método de complexação com 1,5-difenilcarbazida em meio ácido, medindo a absorbância no comprimento de onda de 540 nm.

2.3. Espectroscopia de Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR): Foi realizada a espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier das amostras do adsorvente antes e após a adsorção. As amostras foram analisadas na forma de pastilha prensada com KBr em um espectrotômetro VARIAN 640-IR, na região de 4000 a 400 cm^{-1} no Laboratório de Corrosão e Nanotecnologia do Núcleo Regional de Competência em Petróleo, Gás e Biocombustíveis de Sergipe (NUPEG), UFS.

2.4. Estimação dos Parâmetros de Adsorção por Programação não linear: Na estimação dos parâmetros de equilíbrio de adsorção foi utilizada a função objetivo HYBRID (hybrid fractional error function), dada pela Equação 1.

$$\frac{1}{m-P}\sum_{i=1}^{m}\left|\frac{Q_{e,exp}-Q_{e,calc}}{Q_{e,exp}}\right|_i \times 100 \qquad (01)$$

em $Q_{e,exp}$ (mg g^{-1}) é a quantidade adsorvida no equilíbrio experimental, $\overline{Q}_{e,exp}$ (mg g^{-1}) é o valor médio de $Q_{e,exp}$, $Q_{e,calc}$ (mg g^{-1}) a quantidade adsorvida no equilíbrio calculada através do modelo, P o número de parâmetros presentes na isoterma utilizada e m o número de pontos experimentais.

As expressões matemáticas das isotermas de Langmuir e Freundlich são ilustradas nas Equações (2) e (3), respectivamente:

$$Q_e = \frac{Q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \qquad (02)$$

$$Q_e = K_f C_e^{1/n} \qquad (03)$$

em que Q_e (mg g^{-1}) é a a quantidade de Cr(VI) adsorvida por quantidade de biossorvente, C_e é concentração de equilíbrio do Cr(VI) em solução (mg L^{-1}), respectivamente, Q_m e K_L são definidos, respectivamente, como a capacidade máxima de adsorção (mg g^{-1}). Os parâmetros K_f e n são definidos, respectivamente, como a constante de Freundlich (mg g^{-1})(L mg^{-1})$^{1/n}$ e o expoente de Freundlich.

A validade das isotermas de equilíbrio foi avaliada a partir do coeficiente de determinação dado pela Equação 4 (r^2). A otimização das funções objetivo foi realizada no software GAMS (General Algebraic Modelling System) e solver CONOPT via programação não linear (NLP) (Ho *et al.*, 2006)

$$r^2 = \frac{\sum_{i=1}^{m} (Q_{e,calc} - \overline{Q}_{e,exp})_i^2}{\sum_{i=1}^{m} \left(Q_{e,calc} - \overline{Q}_{e,exp}\right)_i^2 + \sum_{i=1}^{m} \left(Q_{e,calc} - Q_{e,exp}\right)_i^2} \qquad (04)$$

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A representatividade dos modelos de Langmuir e Freundlich com seus parâmetros ótimos de equilíbrio Cr(VI) de soluções aquosas em argila organofílica foi determinada a partir do estudo do coeficiente de determinação (r^2). O valor da função r^2 varia entre 0 e 1. Quanto mais próximo de 1 for r^2 mais representativo é o modelo. Modelos que apresentam $r^2 < 0,7$ são considerados não representativos. O procedimento de maximização da função r^2 foi realizado para os modelos de Freundlich e Langmuir. Os valores obtidos foram 0,871 usando isoterma de Freundlich e 0,997 para a isoterma de Langmuir. Portanto, ambos os modelos são representativos, sendo que a isoterma de Langmuir representou melhor os dados experimentais da remoção usando argila organofílica. A Figura 1 mostra o ajuste dados experimentais aos modelos usados.

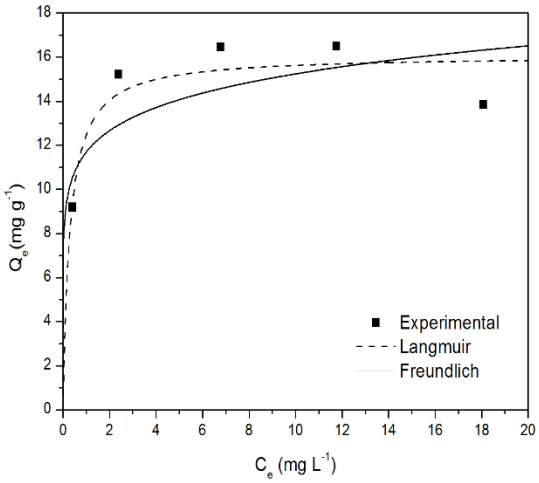


Figura 1. Dados experimentais e modelos de biossorção não-linear de Cr(VI).

A Tabela 1 fornece os parâmetros estimados das isotermas utilizadas. Nota-se que a isoterma de Langmuir foi o modelo que melhor ajustou os dados experimentais. A argila organofílica mostrou uma capacidade máxima de adsorção de 17,0 mg

Tabela 1. Parâmetros dos modelos de Langmuir e Langmuir-Freundlich ajustados aos dados experimentais.

Parâmetro	Langmuir	Freundlich
Q_m (mg g^{-1})	17,24	
K_L (L mg^{-1})	2,789	-
K_F [(mg g^{-1}) (L $mg^{-1})^{1/n}$]	-	11,56
R_L		
n	-	5,872
r^2	0,9970	0,8711

Em que Q_m e K_L são definidos, respectivamente, como a capacidade máxima de adsorção (mg g-1) e constante de Langmuir (L mg-1) ração inicial máxima de Cr(VI) utilizada. Os parâmetros K_f e n são definidos, respectivamente, como a constante e expoente de Freundlich.

A banda a cerca de 3700 e 3400 cm^{-1} são características de alongamentos de vibração do grupo OH. O pico a cerca de 2360 cm^{-1} pode ser atribuído ao CO_2 atmosférico (Goes *et al*., 2014). A banda a 1656 cm^{-1} pode-se atribuir à presença de água adsorvida na argila (Lopes *et al*, 2011). A banda de absorção próxima a 1430 cm^{-1} está relacionada com a vibração da calcita (Goes *et al*., 2014). A banda atribuída a Si-O ocorre na região 1032 cm^{-1} (Paiva *et al*., 2008), enquanto que entre 920 e 910 cm^{-1} sugere a vibração de deformação Al-OH-Al (Goes *et al*., 2014). Picos de quartzo, com diferentes vibrações de Si-O e Si-O-Al, foram detectados próximo 790 e 690 cm^{-1} e as bandas próximas de 540 e 470 cm^{-1} indicam o estiramento típico da ligação Si-O-Al (Goes *et al*., 2014). Nos espectros da argila organofílica foram observadas bandas aproximadas nas regiões de 2920 e 2850 cm^{-1} que correspondem aos estiramentos assimétricos e simétricos, respectivamente, dos grupos CH_2 provenientes da cadeia orgânica do sal quaternário incorporado à argila (Silva *et al.*, 2011 e Goes *et al*., 2014). A Figura 2 mostra o espectro FTIR obtido para a argila organofílica antes e após a adsorção. Na argila organofílica, nota-se que uma diminuição considerável nos picos 2914 e 2844 cm^{-1}. Nota-se ainda uma redução no pico 1463 cm^{-1} referente à vibração da calcita, provavelmente indicando a interação do carbonato presente na mesma com o Cr(VI). Nota-se que não houve aparecimento de banda nova decorrente da presença de cromo na argila, havendo somente mudança na intensidade das bandas.

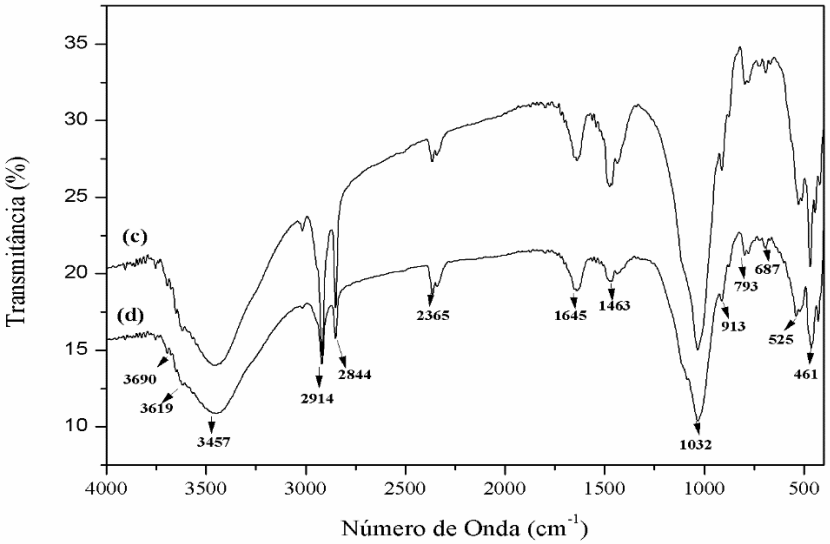


Figura 2. Espectros FTIR organofílica antes (a) e após (b) da adsorção.

4. CONCLUSÕES

A partir dos parâmetros ótimos obtidos e do coeficiente de determinação, pode-se concluir que o processo de adsorção de Cr(VI) é favorável e que ambos os modelos são representativos para este processo, sendo o modelo de Langmuir o mais adequado para representar o processo. A capacidade máxima de adsorção da argila organofílica foi de 17,24 mg g^{-1}, sendo o processo favorável, apresentado fator de separação adimensional ou parâmetro de equilíbrio, R_L, igual 0,018.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a UFS e FAPITEC pelo apoio financeiro.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADRIÁ-CEREZO, D. M.; LLOBAT- ESTELLÉS, M.; MAURÍ-AUCEJO, A. R. *Talanta*, v. 51, n. 3, p. 531-536, 2000.

DANTAS, S. L. A.; MARQUES, K. A.; FERREIRA, H. S. *Cerâmica*, v. 61, p. 199-205, 2015.

GOES, J. R.; AZEVEDO, T. F.; DUTRA, T. X. C.; SANTOS, V. B.; SEVERO JUNIOR, J. B.; BARRETO, L. S. *Cerâmica*, v. 60, p. 211-217, 2014.

HO, Y. S. *Polish Journal of Environmental Studies*, v. 15, n. 1, p. 81-86, 2006.

KARAOGLU, M. H.; DOGAN, M.; ALKAN, M. . *Desalination*, v. 256, n. 3, p. 154-156, 2010.

LOPES, C. W.; PENHA, F. G.; BRAGA, R. M.; MELO, D. M. A.; PERGHER, S. B. C.; PETKOWICZ, D. I. *Química Nova*, v. 34, n. 7, p. 1152-1156, 2011.

PAIVA, L. B.; MORALES, A. R.; DÍAZ, F. R. V. *Cerâmica*, v. 54, p. 213-226, 2008.

SILVA, M. M.; PATRÍCIO, A. C. L.; LIMA, W. S.; LABORDE, H. M.; RODRIGUES, M. G. F. *Scientia Plena*, v. 7, n. 9, 2011.

MODIFICAÇÃO TÉRMICA DE ARGILA BRASGEL VISANDO SUA UTILIZAÇÃO NA ADSORÇÃO DE NÍQUEL EM SISTEMA DE BANHO FINITO

J. D. Mota*; R. S. S. Cunha; P. N. M. Vasconcelos
M. G. F. Rodrigues

Departamento de Engenharia Química – Universidade Federal de Campina Grande
Av. Aprígio Veloso 882, Bloco CX, – CEP: 58109-970 – Campina Grande- PB – Brasil
Telefone: (83) 3310-1115 – Fax: (83) 3310-1114 – Email: joseanemota2006@hotmail.com

RESUMO: O processo de adsorção pode ser efetivamente usado na remoção de metais pesados de efluentes. As argilas vêm surgindo como excelentes materiais alternativos no processo de adsorção, isso devido às suas características físico-químicas, sua fácil obtenção e seu consequente baixo custo. O objetivo deste trabalho foi modificar termicamente à 500°C a argila Brasgel e caracterizá-la por meio das técnicas de difração de raios X e adsorção física de nitrogênio, além da realização de ensaios de banho finito em determinadas condições de pH e concentração no sentido de avaliar e comparar a melhor eficiência da argila na remoção de níquel. Foi utilizado um planejamento experimental fatorial 2^2+3, avaliando o percentual de remoção (%Rem) e a capacidade de remoção (q_{eq}). Observou-se que a argila Brasgel pertence ao grupo das esmectíticas. Os resultados mostraram-se promissores no processo de remoção de metal, com remoção de até 90% de níquel pela argila natural.

PALAVRAS-CHAVE: Argila; modificação térmica; níquel; Adsorção.

ABSTRACT: The adsorption process can be effectively used in removing heavy metals from wastewater. Clays have emerged as excellent alternative materials in the adsorption process, that due to its physical and chemical characteristics, its easy to obtain and its consequent low cost. The objective of this study was to modify heat to 500 ° C to Brasgel clay and characterize it by the techniques of diffraction of X and nitrogen adsorption rays, in addition to performing finite bath testing under certain conditions of pH and concentration towards to evaluate and compare the best clay efficiency in nickel removal. A factorial experimental design was used 22 + 3, evaluating the removal percentage (% Rem) and removal capacity (q and q). It was observed that the Brasgel clay belongs to the smectite group. The results have shown promise in the metal removal process, removing up to 90% nickel by natural clay.

KEYWORDS: Clays; thermal modification; nickel; Adsorption.

1. INTRODUÇÃO

É cada vez maior a preocupação da população e dos órgãos ambientais com a contaminação da água por metais pesados provenientes de efluentes industriais. Em virtude dessa problemática, busca-se estudar e desenvolver processos de remoção de metais pesados mais eficientes. Conhecidos por sua toxicidade, seu vasto emprego e sua importância, alguns desses metais pesados são: níquel, cromo, cobre, chumbo, manganês, mercúrio, cádmio, zinco, antimônio.

Dessa forma, no sentido de reduzir os problemas ambientais no que se diz respeito à poluentes orgânicos e inorgânicos, as argilas vêm surgindo como adsorventes de baixo custo, com características físico-químicas favoráveis na remoção destes poluentes.

As argilas esmectíticas possuem um alto potencial de adsorção, como também a possibilidade de ativação quando submetida a processos que promovam melhorias de suas propriedades. As esmectitas são largamente usadas numa gama de aplicações devido a sua capacidade de troca de cátions, capacidade de expansão, alta área específica e por possuírem fortes capacidades de adsorção/absorção (Abreu, 1973).

Este estudo, assim como outros trabalhos que vem sendo desenvolvidos no Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais (LABNOV) (Lima, 2011; Lima et al., 2011; Mota et al., 2011; Rodrigues, 2003), foi realizado para caracterizar a argila Brasgel na sua forma natural e modificada termicamente a 500ºC no sentido de utilizá-la como adsorvente no processo de remoção de níquel por meio de ensaios de banho finito. A argila Brasgel foi caracterizada por meio das técnicas de difração de raios X (DRX) e adsorção física de nitrogênio, além de ensaios de banho finito.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

A argila utilizada neste trabalho foi a argila Brasgel, fornecida pela empresa BENTONISA – Bentonita do Nordeste S.A., situada no município de Boa Vista/PB. A mesma foi caracterizada por meio das técnicas de difração de raios X (DRX) e adsorção física de nitrogênio.

2.1 Caracterização da Argila

2.1.1 Difração de raios X (DRX): Os dados foram coletados utilizando o método do pó empregando-se um difratômetro Shimadzu XRD-6000 com radiação CuKα, tensão de 40 KV, corrente de 30 mA, tamanho do passo de 0,020 2θ e tempo por passo de 1,000s, com velocidade de varredura de 2º(2θ)/min, com ângulo 2θ percorrido de 5º a 50º.

2.1.2 Adsorção Física de Nitrogênio: Na obtenção das isotermas de adsorção de N_2 a -196ºC para argila Brasgel utilizou-se um aparelho ASAP 2020 da Micromeritics, onde a amostra inicialmente foi pesada e levada à secagem a 300°C por 24 horas sob vácuo. Logo após, a amostra foi novamente pesada e assim iniciou-se a análise, para a obtenção de isotermas de adsorção de N_2 a -196°C (77K), em diferentes pressões parciais de N_2.

2.2 Planejamento Experimental

Foi adotado o planejamento experimental fatorial, pois possibilita analisar os efeitos de dois tipos de fatores no experimento. O objetivo foi verificar se existe efeito significativo entre a concentração inicial e o pH, além das interações entre estes fatores, através da análise de variância – ANOVA utilizando o Software Minitab 15.0 (Minitab, 2006).

Na realização deste trabalho foi adotado o planejamento fatorial 2^2 com triplicata no ponto central. Os efeitos adotados foram concentração (10, 30 e 50 ppm) e pH (3, 4 e 5). A matriz de entrada de dados e os sinais para os efeitos fatoriais estão apresentados na Tabela 1, totalizando 7 experimentos. A partir do planejamento, foi possível identificar as melhores respostas dos fatores.

Tabela 1: Matriz de ensaios do planejamento fatorial 2^2 incluindo o ponto central.

Ensaio	Fator C_i (ppm)	Fator Ph	Nível do fator C_i (ppm)	Nível do fator pH
1	10	3	-	-
2	50	3	+	-
3	10	5	-	+
4	50	5	+	+
5	30	4	0	0
6	30	4	0	0
7	30	4	0	0

A triplicata do ponto central (0) permite obter uma estimativa independente do erro a ser obtido, ou seja, não repercutem nas estimativas usuais dos efeitos em um planejamento fatorial 2^2 (Montgomery, 1996).

2.2.1 Preparação das soluções e ensaios de banho finito: As soluções de efluentes sintéticos foram preparadas a partir do reagente nitrato de níquel hexahidratado ($Ni(NO_3)_2.6H_2O$) nas seguintes concentrações: 10, 30 e 50 $mg.L^{-1}$. Para ajustar o pH das soluções para os respectivos valores estabelecidos (3, 4 e 5), foram utilizadas soluções diluídas a 3% de ácido clorídrico (HCl) e hidróxido de sódio (NaOH).

Os ensaios de banho finito, constaram da dispersão de 0,5 g de argila em 50 mL dos efluentes sintéticos com as concentrações de 10, 30 e 50 $mg.L^{-1}$ e pH de 3, 4 e 5, os quais foram definidos partindo-se de um teste de precipitação de níquel. O pH da solução foi controlado a cada hora e com agitação constante de 200 rpm durante 5 horas utilizando o equipamento *shaker*. Ao final deste período, foi realizada uma filtração e o filtrado seguiu para análise.

Na determinação da quantidade de metal foi utilizado o método de espectrofotometria de absorção atômica para a determinação do teor de metal presente na fase líquida das soluções preparadas e submetidas aos respectivos experimentos. A tecnologia de espectrofotometria de absorção atômica foi usada por ser relativamente precisa rápida e ainda pelo fato de se utilizar pequenas quantidades de amostra.

A percentagem de remoção (%Rem), bem como a capacidade de remoção foram obtidas através das equações, 01 e 02, respectivamente:

$$\%Rem = \left(\frac{C_i - C}{C_i}\right) * 100 \qquad (01)$$

em que:
%Rem é a percentagem de metal removido;
C_i é a concentração inicial ($mg.L^{-1}$);
C é a concentração final ($mg.L^{-1}$).

$$q_{eq} = \frac{V}{m}\left(C_i - C_{eq}\right) \qquad (02)$$

em que:
q_{eq} é a capacidade de remoção no equilíbrio (mg de metal/g de adsorvente);
V é o volume do adsorbato (mL);
m é a massa de adsorvente (g);
C_{eq} é a concentração no equilíbrio ($mg.L^{-1}$).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

As Figuras 1 e 2 apresentam os difratogramas de raios X da argila Brsagel natural e modificada termicamente a 500ºC, respectivamente.

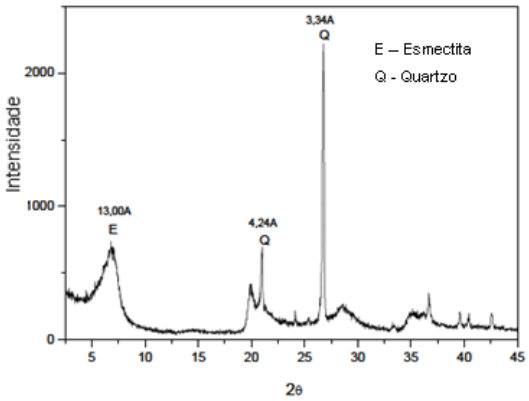


Figura 1. Difratograma de raios X da argila Brasgel natural.

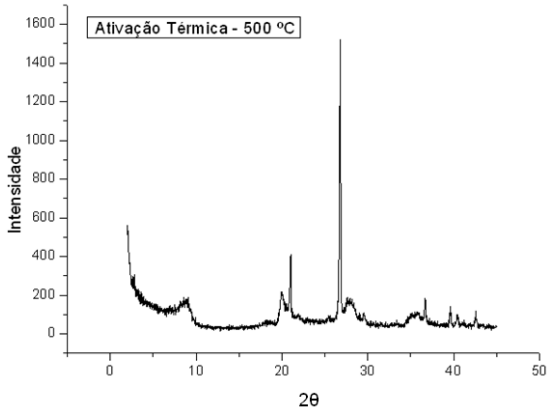


Figura 2: Difratograma de raios X da argila Brasgel modificada termicamente a 500°C.

Os difratogramas de raios X apresentam a composição mineralógica da argila Brasgel.

Analisando o difratograma da argila Brasgel natural apresentado na Figura 2, observa-se o aparecimento do pico a uma distância interplanar de (d=1,300 nm), que segundo Souza Santos (1989) é característico do grupo da esmectita. Observou-se também a presença do quartzo, caracterizado pelas distâncias interplanares de d=0,424 nm e d=0,334 nm (Souza Santos, 1989).

Analisando os difratogramas (Figuras 1 e 2), foi possível verificar que após a ativação térmica ocorreram de fato modificações estruturais. Os picos referentes às argilas esmectitas foram afetados, este fato foi evidenciado pela diminuição da intensidade do pico característico da esmectita.

Qualitativamente, a argila ativada termicamente a 500 ºC apresenta elevado teor de argilomineral esmectítico. No entanto, verifica-se também a de quartzo em todas as amostras. Estes resultados estão em concordância com os encontrados na literatura (Rodrigues, 2003).

Os resultados obtidos para a área específica da amostra de argila Brasgel natural e modificada termicamente a 500°C encontra-se na Tabela 2.

Tabela 2: Propriedades texturais da argila Brasgel natural.

Argila Brasgel	Área (BET) (m^2/g)	Volume microporos (cm^3/g)	Volume mesoporos (cm^3/g)
Natural	73	0,009913	0,07259
500 ºC	66	0,0080	0,0853

Observa-se que valor de microporos (0,009913 cm^3/g) é bem inferior ao valor de mesoporos (0,07259 cm^3/g) estando em concordância com a literatura (Bergaya et al., 2006), onde na argila esmectítica existem mais quantidade de mesoporos que microporos.

Os resultados das propriedades texturais mostram que a área superficial específica praticamente permaneceu inalterada (pois os valores das áreas superficiais específicas estão dentro dos 10% da faixa de erro do equipamento). Existe também um aumento do volume mesoporoso com o aumento da temperatura. De acordo com Bojemueller et al., (2001), para longos períodos de calcinação (superior a 12 h) e altas temperaturas (superior a 400 ºC) existem modificações nas bordas com desintegração de várias folhas, criando mesoporos e liberando íons alumínio ou cátions hidroxialumínio.

A isoterma de adsorção de Nitrogênio da argila Brasgel natural e modificada termicamente a 500°C encontra-se nas Figuras 3 e 4, respectivamente.

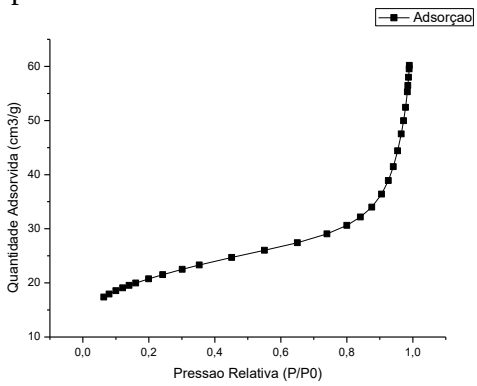


Figura 3: Isoterma de adsorção de Nitrogênio da argila Brasgel natural.

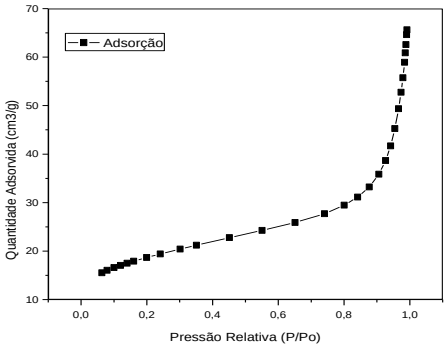


Figura 4: Isoterma de adsorção de Nitrogênio da argila Brasgel natural.

As Figuras 3 e 4 mostram a forma clássica de uma isoterma de adsorção. Na região de baixa pressão, de P/P0 = 0 a 0,2, a adsorção ocorre na superfície externa das partículas e a superfície de microporos, se tais poros (diâmetro 0-2 nm) existem. Em altas pressões relativas (0,4 < P/P0 < 0,95), a adsorção da segunda e terceira camada ocorre acompanhada pela condensação em mesoporos (4-40 nm). Finalmente, às pressões relativas > 0,95, a condensação em macroporos (40 nm) ocorre (Bergaya et al., 2006).

Os resultados obtidos para a percentagem de remoção (%Rem) e capacidade de remoção (qeq), através do planejamento fatorial 2^2 com triplicata no ponto central para o sistema de remoção simples de níquel estão apresentados na Tabela 3.

TABELA 3. Resultados obtidos do planejamento experimental 2^2 + 3 pontos centrais para a argila Brasgel na remoção de níquel.

Variáveis			**Brasgel Natural**		**Brasgel Modificada**	
Ensaio	C_i (mg.L^{-1})	pH	% Rem	q_{eq} (mg. g^{-1})	% Rem	q_{eq} (mg. g^{-1})
1	10	3	49,45	0,36	52,33	0,32
2	50	3	49,16	1,75	34,78	1,20
3	10	5	75,08	**2,67**	63,77	**2,20**
4	50	5	**90,00**	0,66	**63,88**	0,39
5	30	4	73,61	1,59	44,33	0,86
6	30	4	67,92	1,47	20,62	0,40
7	30	4	74,68	1,61	46,39	0,90

De acordo com as análises dos teores de níquel, verificou-se que os maiores percentuais de remoção foram nos ensaios 4, com porcentagens de 90%, para uma concentração inicial de 50 mg.L^{-1} e pH de 5. Enquanto que as melhores capacidades de remoção foram alcançadas nos ensaios 3 com valore de 2,67 de metal/g de argila para os menores valores de concentração de 10 (mg.L^{-1}) e pH 5. A argila Brasgel modificada termicamente a 500 °C seguiu o mesmo comportamento da argila natural, onde os melhores resultados são vistos para o nível mais elevado de pH (pH = 5). A mesma removeu até 63,88% de níquel, com uma concentração inicial (C_i) igual a 50 mg.L^{-1} (nível mais alto de concentração).

Fases de hidróxidos (íons dos metais pesados) podem formar-se como precipitados sobre a superfície dos argilominerais, especialmente quando as concentrações dos íons dos metais pesados são mais elevadas do que aquelas encontradas em águas naturais, e o pH está próximo ao neutro ou alcalino. No entanto, como Tiller (1996) referenciou é difícil explicar os resultados das interações sólido - solução em termos de precipitação. O pH, muitas vezes, tem uma forte influência sobre o grau de adsorção porque afeta a natureza do cátion do metal pesado (Jackson, 1998; Garcia et al.,, 1999). Geralmente, o pH elevado favorece a adsorção através da produção de cátions hidroxilas (Jackson, 1998). Com o pH elevado também pode resultar em maior especificidade dos argilominerais dos íons de metais pesados em relação aos íons de metais alcalino-terrosos, provavelmente por causa da tendência muito maior dos íons de metais pesados para hidrolisar (McBride, 1991).

4. CONCLUSÕES

Dessa forma, conclui-se de acordo com os resultados de caracterizações, que a argila pertence ao grupo das esmectitas possuindo assim, caráter que lhes conferem propriedades específicas e favoráveis frente aos processos adsortivos. Foi visto ainda, que a modificação térmica a 500°C da argila Brasgel provocou algumas alterações estruturais.

Os resultados relacionados ao percentual de remoção e capacidade de remoção de níquel para as duas argilas estudas foram satisfatórios, tendo em vista que a argila natural removeu 90% de níquel. As condições que apresentaram melhores resultados foram os maiores níveis estudados de concentração inicial e pH (50 $mg.L^{-1}$ e 5). A argila Brasgel natural apresentou maior eficiência na remoção de níquel, quando comparada a argila Brasgel modificada termicamente a 500 ºC, o que a torna promissora, tendo em vista de não haver necessidade de sua modificação tornando todo o processo viável técnico e economicamente.

REFERÊNCIAS

ABREU, S. F. *Recursos minerais do Brasil*. Edgard Blücher Ltda, Ed. vol.1 p 324. São Paulo, 1973.

BERGAYA, F.; THENG, B. K. G.; LAGALY, G. Handbook of Clay Science. Elsevier, 2006.

BOJEMUELLER, E.; NENNEMANN, A.; LAGALY, G. Enhanced pesticide adsorption by thermally modified bentonites. Applied Clay Science, v. 18, p. 277-284, 2001.

CHOY, J. H.; KWAK, S.Y.; HAN, Y.S.; KIM, B.W. New organo-montmorillonite complexes with hydrophobic and hydrophilic functions. *Mat. Let.*, v.33, p.143-147 1997.

GARCIA SANCHEZ, A.; ALASTUEY, A.; QUEROL, X. Heavy metal adsorption by different minerals: application to the remediation of polluted soils. Science of the Total Environment, v. 242, p. 179-188, 1999.

JACKSON, T. A. The biogeochemical and ecological significance of interactions between colloidal minerals and trace elements. In: PARKER, A.; RAE, J. E. (Eds.). Environmental Interactions of Clays. Berlin: Springer-Verlag, 1998. p. 93-205.

KAYA, A.; ÖREN, A. H.; ADSORPTION OF ZINC AQUEOUS SOLUTIONS TO BENTONITE. *J. Hazard. Mater*. v.125, p.183-189, 2005.

LIMA, W. S. Estudo da aplicação de argilas para atenuação de metais pesados destinadas à aplicação em aterro de resíduo industrial. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química, Universidade Federal de Campina Grande – UFCG; Campina Grande – PB, 2011.

LIMA, W. S.; RODRIGUES, M. G. F.; BRITO, A. L. F.; PATRÍCIO, A. C. L.; MOTA, M. F. *26º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental*, 2011, Porto Alegre – RS, 2011.

McCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOT, P. Unit operations of chemical engineering. 6. ed. McGraw-Hill Book Company, 2000. p. 816-817.

MINITAB Inc. Statistical Software Data Analysis Software. Version 15, 2006.

MONTGOMERY, D. C.; Desing and Analysis of Experiments, *Jonh Wiley & Sons*, New York, EUA, 1996.

MOTA, M. F.; Silva, J. A.; QUEIROZ, M. B.; LABORDE, H. M. y RODRIGUES, M. G. F. *Braz. J. Petr. G.*, p 097-107, 2011.

PEREIRA, K. R. O. Estudo, em escala de laboratório, do uso de argilas do tipo Bofe na obtenção de argilas organofílicas e ativadas. 2008, 140p. Tese (Doutorado de Engenharia Metalúrgia e de Materias) Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

RODRIGUES, M. G. F. Physical and catalytic characterization of smectites from Boa-Vista, Paraíba, Brazil. Cerâmica, v.49, p 146-150, 2003.

SOUZA SANTOS, P. *Ciência e Tecnologia de Argilas*. 2ª ed., Ed. Edgard Blücher Ltda., v. 1-3, 1992.
SOUZA SANTOS, P. Ciência e tecnologia de argilas. 2. ed. São Paulo, SP: Edgard Blücher, 1989. v. 1.

TILLER, K. G. Soil contamination issues: past, present and future, a personal perspective. In: NAIDU, R.; KOOKANA, R. S.; OLIVER, D. P.; ROGERS, S.; MCLAUGHLIN, M. J. (Eds.). Contaminants and the Soil Environment in the Australasia-Pacific Region. Dordrecht: Kluwer, 1996. p. 1-27.

AGRADECIMENTOS
Os autores agradecem a Petrobras, a CAPES pelas bolsas concedidas e a Bentonisa pelo fornecimento da argila.

KINETIC STUDY ON ADSORPTION OF TRIVALENT CHROMIUM BY SERICIN-ALGINATE PARTICLES PREPARED FROM SILKWORM COCOONS *Bombyx mori*.

J. R. de Andrade[1]; M. G. C. da Silva[2]; M. L. Gimenes[1]; M. G. A. Vieira[2]

1-Chemical Engineering Department – State University of Maringá
Colombo Avenue, 5790 – ZIP: 87020-900 – Maringá- PR – Brazil
Telephone: +55 (44) 3011-4745 – Email: julia_randrade@hotmail.com
2-School of Chemical Engineering – University of Campinas
Albert Einstein Avenue, 500 – ZIP: 13083-852 – Campinas- SP – Brazil
Telephone: +55 (19) 3521-3900 - Fax: +55 (19) 3521-3910 – Email: melissagav@feq.unicamp.br

ABSTRACT: Sericin is a natural protein extracted from *Bombyx mori* cocoons in the silk processing and mainly discarded in the effluents. If blended with alginate, the properties of sericin can be improved. In this study, the potential use of sericin-alginate particles as alternative adsorbent of Cr(III) at low concentrations in aqueous solution was evaluated. The removal of Cr(III) is interesting, because these ions are carcinogenic and cause skin allergies in case of long-term exposure. In the adsorption kinetic tests, the effects of initial Cr(III) concentration and time were evaluated. The adsorption mechanism was investigated using rate models, namely, pseudo-first-order, pseudo-second-order and intraparticle diffusion. The results showed that the pseudo-second-order model better represented the kinetic data with correlation coefficient as high as 0.985. Finally, the intraparticle diffusion could not be considered as the only rate-limiting step, being that the adsorption process is controlled by a variety of mechanisms.

KEYWORDS: adsorption; sericin; alginate; trivalent chromium.

1. INTRODUCTION

The United States Environmental Protection Agency (USEPA) lists 126 priority and significant pollutants, including thirteen metals: antimony, arsenic, beryllium, cadmium, chromium, copper, lead, mercury, nickel, selenium, silver, thallium and zinc (USA, 2012). Metallic species stand out among the most dangerous pollutants, because they are not biodegradable and when released into the environment tend to last indefinitely, circling and eventually accumulating through the food chain (Volesky and Holan, 1995). Consequently, the discharge control and removal of toxic metals from wastewater are one of the biggest challenges of 21th century (Volesky, 2001).

Chromium is widespread employed in various industries, such as electroplating, metal finishing, pigments, leather tanning, chemical manufacturing and catalysis. Therefore, chromium compounds are discharged in those industrial effluents into the environment, leading to a considerable increase of this metal concentration in the waters (Mohan and Pitman Jr., 2006). Trivalent chromium [Cr(III)] and hexavalent chromium [Cr(VI)] are the most common oxidation states of chromium in the environment (Kótas and Stasicka, 2000). Cr(III) is an essential trace element in mammalian metabolism and is responsible, in addition to insulin, for reducing blood glucose levels. Although Cr(VI) compounds are up to 500 times more toxic than Cr(III), allergic skin reactions and cancer can be caused by a long-term exposure to Cr(III) (Yun *et al*., 2001). As a result, the National Council for Environment from Brazil (Conselho Nacional de Meio Ambiente -

CONAMA) establishes the guideline for Cr(III) concentration in effluents as 1 mg L^{-1} (CONAMA, 2011).

In order to conform to the increasingly stringent legislation on the purity of drinking water, several methods are employed to remove chromium from water and wastewater, such as coagulation, chemical precipitation, ion-exchange, membrane separation, electrolysis and electrodialysis (Tan *et al.*, 2015). However, huge energy consumption, considerable toxic waste generation and high cost are some of the drawbacks of these methods that limit their application (Mohan and Pitman Jr., 2006).

Adsorption is an effective and economic technology in the treatment of effluents containing toxic metals and offers flexibility in design and operation. Bio adsorbents derived from non-living, algal and microbial biomass are inexpensive and have been proven as highly efficient promising materials for the removal of heavy metals, especially from dilute wastewater (Fu and Wang, 2011). Amongst the alternative adsorbents that have been evaluated for chromium adsorption are included: brown algae (Bertagnolli *et al*., 2014); red mud (Gupta *et al*., 2001); organo-clay minerals (Dultz *et al*., 2012); sawdust (Karthikeyan *et al*. 2005); rice husks (Bishnoi *et al*., 2004). In recent years, the affinity of sericin for metal ions has been evaluated. Chen *et al*. (2011) achieved 99.5 % gold recovery employing silk sericin powder as bio adsorbent. Kwak *et al*. (2013) investigated Cr(VI) removal by sericin beads and obtained a maximum adsorption capacity of 33.76 mg g^{-1} at pH 2. Additionally, 73.19 % of the adsorbed Cr(VI) could be detached from the sericin beads in the desorption tests with NaOH solution.

Silk sericin is a natural, macromolecular and hydrophilic protein that constitutes from 20 to 30 % of the total mass of the *Bombyx mori* (*B. mori*) cocoons (Wu *et al*., 2007). Sericin conglutinates the twin silk filaments of fibroin and maintains the structural integrity of the fibers and of the cocoons (Chen *et al*., 2012). Sericin consists of 18 kinds of amino acids and has molecular mass ranging from 10 to 310 kDa (Wu *et al*., 2007). However, it exhibits undesirable properties for adsorption processes, such as fragility and high solubility in water, (Dash *et al*., 2009). In order to enhance the adsorption efficiencies of low cost materials like sericin, encapsulation in calcium alginate beads is one of the most promising possibilities (Sillerová *et al*., 2015). The cross-linking, blending and copolymerization of sericin with other polymers, such as sodium alginate, is possible due to its polar side chain made of hydroxyl, carboxyl and amino groups (Dash *et al*., 2009).

Alginate is a natural linear polysaccharide that may comprise up to 40 % of the dry weight of brown algae from which it is primarily extracted. Alginate is composed of 1,4´-linked β-D-mannuronic acid and α-L-guluronic acid residues arranged in blocks along the chain (Gombotz and Wee, 1998). The alginate gelation phenomenon takes place in the presence of divalent cations, as Ca^{2+}, Sr^{2+} or Zn^{2+}, and can be explained by the so-called egg-box model, in which the cation binds to two carboxyl groups on the adjacent alginate molecules (Wantanasiri *et al*., 2014). Calcium alginate beads are formed by the dropwise extrusion of sodium alginate solution into a cross-linking solution of $CaCl_2$ (Sillerová *et al*., 2015).

In this sense, da Silva *et al*. (2015) studied the production and properties of particles from the blend between sericin and sodium alginate submitted to ionic and thermal cross-linking. The promising results and good percentage removal of Cu^{2+} and Zn^{2+} from aqueous solutions that were obtained by the authors motivates further studies on metal ions removal by adsorption on sericin-alginate particles. The main objective of this paper was to determine the kinetics of adsorption of Cr(III) on sericin-alginate particles and to investigate the adsorption mechanisms. For this purpose, experimental data were tested by pseudo-first order model, pseudo-second order model and intraparticle diffusion model.

1.1. Pseudo-first-order and Pseudo-second-order Models

The pseudo-first-order model of Lagergren (1898) is the earliest known model describing the adsorption rate based on the adsorption capacity (Ho, 2006). It can be expressed as in Equation 1:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 t \qquad (1)$$

where q_t and q_e (mmol g^{-1}) are the amount of Cr(III) adsorbed at time t (min) and at equilibrium respectively, and k_1 is the rate constant of the pseudo-first-order adsorption (min^{-1}).

The pseudo-second-order equation is also based on the adsorption capacity, but it admits a nonlinear driving force. It is given by Equation 2:

$$\frac{1}{q_e - q_t} = \frac{1}{q_e} + k_2 t \qquad (2)$$

where k_2 is the rate constant of the pseudo-second-order adsorption (g mmol^{-1} min^{-1}).

1.2. Intraparticle Diffusion Model

The pseudo-first-order and pseudo-second-order kinetic models cannot identify the diffusion mechanism. Therefore, the intraparticle diffusion model was tested to consider this phenomenon.

The intraparticle diffusion model proposed by Weber and Morris (1963) suggests that the amount of metallic ions adsorbed is proportional to the square of the contact time, according to Equation 3:

$$q_t = k_i t^{1/2} + C \qquad (3)$$

where k_i is the intraparticle diffusion rate constant (mmol g^{-1} min$^{-0.5}$) and C is the intercept of the plot of q_t versus $t^{1/2}$.

2. MATERIALS AND METHODS

2.1. Preparation of Sericin-Alginate Particles

The methodology employed in this work is based on those from da Silva *et al*. (2015) and Lima *et al*. (2015). *B. mori* silkworm cocoons provided by Bratac Silk Mills Company (Brazil) were manually cleaned and cut into pieces of about 1 cm². The pieces were washed with tap water, rinsed three times with deionized water and dried overnight at 50 °C in a continuous flow oven. In the degumming process, sericin solution (SS) was extracted by immersing the cocoons in deionized water in the proportion of 40:1 w/V (g L^{-1}) and submitting the suspension to 120 °C (1 kgf cm^{-2}) for 40 min in autoclave (Phoenix Luterco, AV-18). The still hot extracted SS was passed through a paper filter to remove the silk fibers, and stored in sealed container maintained at least for 12 h at room temperature to stabilize the hydrogel. The SS was cryo-concentrated by freezing in conventional freezer for at least 24 h and then thawing at room temperature. The higher molecular mass sericin that precipitated was separated using paper filter, solubilized by heating in autoclave (120 °C, 10 min) and had its concentration adjusted by dilution to 25 g L^{-1}. In order to obtain the blend between sericin and alginate, sodium alginate powder (Sigma-Aldrich, United Kingdom) was incorporated to the SS in proportion of 20 g L^{-1} using Ultra Turrax (IKA, T18). The sericin-alginate particles where produced by ionic gelation process, in which the blend was dripped, with a peristaltic pump (Masterflex L/S, 7518-10), in aqueous solution of $CaCl_2$ (30 g L^{-1}) magnetically stirred. To complete the ionic cross-linking, the particles were continuously agitated in $CaCl_2$ solution at 60 rpm for 12 h in Jar Test (Milan JT-203). The particles were dried in a continuous flow oven at 50 °C and, posteriorly, thermal crosslinked at 100 °C for 24 h to enhance mechanical properties.

2.2. Chemical Speciation

Chemical speciation indicates the individual concentrations of the various chemical forms of an element (Kotás and Stasicka, 2000). The speciation diagrams relate the pH with the chemical forms present in solution; hence, they specify the pH ranges in which there is solid compounds formation. These pH ranges have to be avoided in metal adsorption studies, as precipitation leads to misconceptions in the determination of adsorption capacity. In this work, the software Visual MINTEQ ver. 3.1 (Gustafsson, 2013) was used to simulate chromium speciation in aqueous solution. The simulation concentrations of Cr(III) and NO_3^- were set as 1 and 3 mmol L^{-1}, respectively, the temperature was set as 25 °C, and the pH ranged from 1 to 13 with the step length of 0.5.

2.3. Adsorption Experiments

All chemicals used were of analytical grade. A stock solution of 0.1 mol L^{-1} of Cr(III) was prepared by dissolving $Cr(NO_3)_3.9H_2O$ in ultrapure

water (Mili-Q Millipore System). Required test solutions were obtained by diluting the stock solution. Batch experiments were conducted in 1 L Becker magnetically agitated at room temperature for 12 hours to reach equilibrium. 5 g of sericin-alginate particles were added into 0.5 L bearing solutions of Cr(III) with initial concentrations of 1×10^{-3}, 1.5×10^{-3} and 2×10^{-3} mol L^{-1}. The pH of solution was adjusted before and during the experiments with HNO_3 solution. Aliquots of 1.5 mL were taken at definite time intervals and were centrifuged for 10 min at 4,000 rpm (Centurion Scientific, C2041). As the volume of aliquots taken did not surpass 8 % of the total volume of metallic solution, the ratio between adsorbent and solution was not affected (Silva et al., 2014). The residual Cr(III) concentrations were determined by atomic absorption spectroscopy (Shimadzu, GFA-7000A). Aiming the investigation of ion exchange occurrence, the release of Ca^{2+} during the kinetic tests was also measured.

The amount of Cr(III) adsorbed at time t, q_t (mmol g^{-1}), was calculated by Equation 4:

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{m} \tag{4}$$

where C_0 and C_t (mmol L^{-1}) are the initial and concentration at certain time t, respectively; V is the solution volume (0.5 L); and m is the amount of sericin-alginate particles (5 g).

The adsorption capacity Q (mmol g^{-1}) of Cr(III) was calculated by Equation 4 by substituting C_t by C_f, which represents the final concentration of Cr(III). In addition, the removal efficiency R (%) was calculated for each run as follows:

$$R = \frac{C_0 - C_f}{C_0} \times 100 \tag{5}$$

The applicability of the kinetic models applied to test the experimental data was compared by judging the correlation coefficient, R^2, and the mean absolute percentage deviation, $\%D$, calculated by Equation 6:

$$\%D = \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N}\left|\frac{q_{exp} - q_{pred}}{q_{exp}}\right| \times 100 \tag{6}$$

where N is the number of kinetic data points, q_{exp} and q_{pred} (mmol g^{-1}) are the experimental and predicted amount of Cr(III) adsorbed, respectively.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Chromium Speciation

According to Figure 1, Cr(III) speciation strongly varies with pH. Although the composition of the metal salt employed experimentally has been adopted, the formation of nitrogen compounds was insignificant; hence, it is not shown in the speciation diagram. One can observes that Cr(III) is soluble at low pH, occurring the precipitation if the form of $Cr(OH)_3$ when the pH is higher than 5.5. Hence, during the kinetic tests, the pH was controlled and maintained bellow 5.5, avoiding the formation of precipitates.

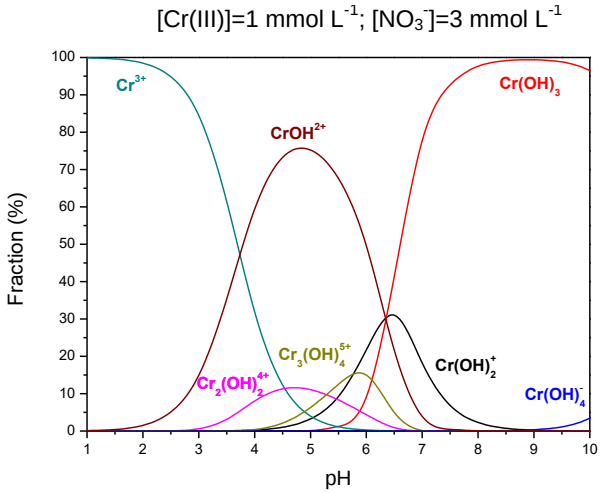


Figure 1. Speciation of Cr(III) in aqueous solution, simulated by Visual MINTEQ ver. 3.1.

3.2. Effect of Initial Cr(III) Concentration and Contact Time

Adsorption time and initial solution concentration are very important factors that affect the adsorption process. The initial concentration effects can be noted in Figure 2, which presents the adsorption capacity and removal efficiency for the initial concentrations evaluated (1; 1.5 and 2

mmol L^{-1}). The results showed that the higher the Cr(III) concentration the higher the adsorption capacity, since as the concentration of Cr(III) increases more and more ions combine with the active groups of the adsorbent. Nevertheless, the removal efficiency decreased with an increase in the initial ion concentration. This can be attributed to the saturation of the adsorbent surface that prevents further removal. The removal efficiency and adsorption capacity were as high as 82.21% and 0.162 mmol g^{-1}, respectively.

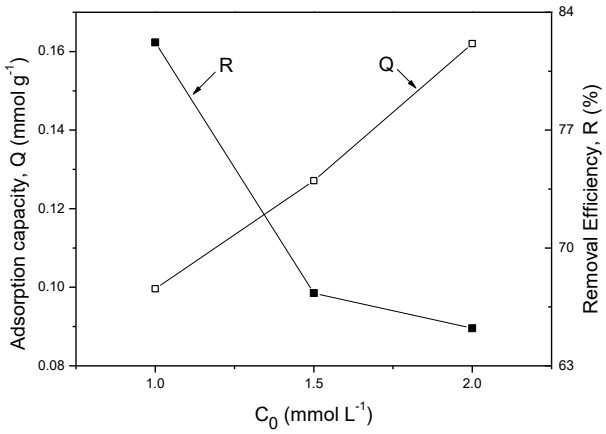


Figure 2. Effect of initial Cr(III) concentration on adsorption by sericin-alginate particles (m=5 g; T=25 °C; pH<5.5; contact time=720 min).

The influence of time and initial solution concentration on the Cr(III) removal by adsorption on sericin-alginate particles are shown in Figure 3.

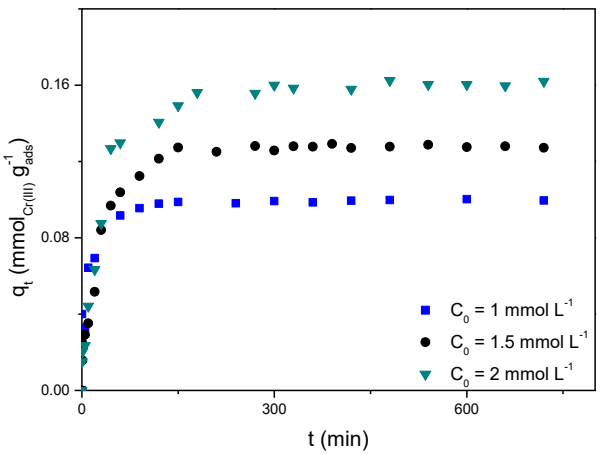


Figure 3. Effect of contact time on Cr(III) adsorption for different initial metal ion concentrations (m=5 g; T=25 °C; pH<5.5).

Regardless the initial concentration, the results indicate that the amount of Cr(III) adsorbed increases with the increase of contact time, but do not fit a linear relationship. Initially, there is a rapid adsorption stage in which the Cr(III) concentration difference causes a fast mass transfer onto the external surface of the particles. Then, the rate of adsorption becomes slower due to the accumulation of Cr(III) ions that reduces the number of active adsorption sites available until the equilibrium is reached, when no further considerable adsorption rate is found. In the course of time, there was an increase in the amount of Cr(III) adsorbed up to approximately 210 min; thereafter it was nearly constant for all the different initial concentrations evaluated.

3.3. Adsorption Kinetics

The adsorption mechanism, as well as potential rate controlling steps, were investigated by kinetic models, namely, pseudo-first-order, pseudo-second-order and intraparticle diffusion.

3.3.1. Pseudo-first-order and pseudo-second-order equations: Figure 4 shows the adjustment of the pseudo-first-order equation (solid line) and of the pseudo-second-order equation (dash-dot) to the experimental data from Figure 3. Table 1 lists the coefficients for the equations and the correlation values. It can be observed that for both models the amount of Cr(III) adsorbed on sericin-alginate particles at equilibrium increased with the increasing Cr(III) concentration. The R^2 values presents a widely variation for the pseudo-first-order model; hence, the adsorption data do not meet this model. In the case of pseudo-second-order model, the R^2 values ranged from 0.911 and 0.985 and the $\%D$ did not exceed 12%; therefore, this mechanism is predominant. The better fitting of pseudo-second-order model suggests that chemisorption is the rate-limiting step of the process, once this model assumes that the controlling-step may be a chemical sorption involving valence forces through sharing or exchange of electrons between adsorbent and adsorbate (Taty-Costodes *et al.*, 2003). The adsorption of Cr(III) has also been reported to follow the pseudo-second-order model on lignin (Wu *et al.*, 2008) and shells of cooked red shrimp (Fabbricino *et al.*, 2013).

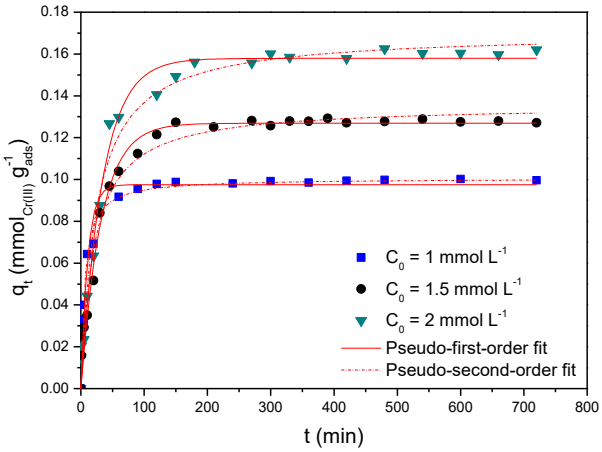


Figure 4. Plots of pseudo-first-order and pseudo-second-order models for the adsorption kinetics of Cr(III) on sericin-alginate particles.

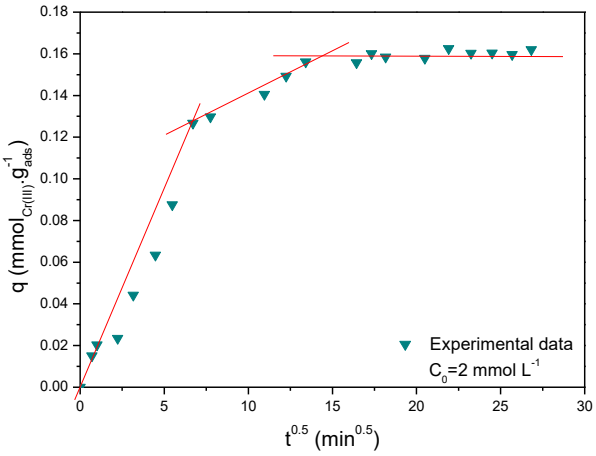


Figure 5. Plot of intraparticle diffusion model for the adsorption kinetics of Cr(III) on sericin-alginate particles (C_0=2 mmol L^{-1}).

Table 1. Coefficients and correlation values for the kinetic models fitted to the experimental data.

Kinetics	Parameters	Initial Concentration (mmol L^{-1})		
		1.0	1.5	2.0
Pseudo-first-order	k_1	0.0943	0.0303	0.0292
	q_e	0.0975	0.1271	0.1579
	R^2	0.8842	0.9867	0.9874
	$\%D$	13%	11%	11%
Pseudo-second-order	k_2	1.6667	0.3369	0.2404
	q_e	0.1006	0.1361	0.1703
	R^2	0.9109	0.9634	0.9852
	$\%D$	11%	11%	12%
Intraparticle diffusion	k_i	0.0047	0.0061	0.0043
	C	0.0503	0.0538	0.0968
	R^2	0.9545	0.9814	0.9758
	$\%D$	3%	3%	1%

3.3.2. Intraparticle diffusion model: For all initial concentrations, 1, 1.5 and 2 mmol L^{-1}, the plots of q_t versus $t^{1/2}$ presented multilinearity. As illustration, Figure 5 shows the curve relative to the initial concentration of 2 mmol L^{-1}. The multilinearity indicates three stages in the adsorption process. The first sharper stage corresponding to the external diffusion or instantaneous adsorption; the second stage being the gradual adsorption, in which the intraparticle diffusion is the rate controlling step; and the final stage, in which the intraparticle diffusion starts to slow down because of the very low solute concentration in the solution (Baccar *et al.*, 2010). The values of k_i and C and of R^2 were determined for the second stage and are listed in Table 1. The correlation coefficient R^2 is as high as 0.981. As the initial concentration increased, higher intercept values given by C were obtained. Taking into account that the coefficient C provides an approximation of the boundary layer width, the higher concentration of Cr(III) represents a greater resistance to the transference of external matter. Additionally, since the results of fitting do not pass through the origin, intraparticle diffusion is not the only rate-limiting step in the adsorption of Cr(III) onto sericin-alginate particles.

3.4. Cation Release

During the ionic reticulation process with $CaCl_2$ to form the sericin-alginate particles, Ca element can adhere to the material as cations Ca^{2+}. These Ca^{2+} are exchangeable with soluble cations present in the metallic solution, mainly Cr(III) and H^+. There is an excessive presence of the later in solution, as the kinetic tests were carried out at acidic environment with pH maintained fewer than 5.5. In order to investigate Cr(III) adsorption mechanisms on the sericin-alginate particles, the variation in the concentration of cations Ca^{2+} was measured during the kinetic tests, as shown in Figure 6 for the Cr(III) initial concentrations of 1.5 and 2 mmol L^{-1}. It can be noticed that until the reaching of Cr(III) adsorption equilibrium, at about 210 min of contact time, there is a great release of Ca^{2+} in the Cr(III) solution. Moreover, the concentration of released Ca^{2+} increased with the increasing initial Cr(III) concentration from 1.5 to 2 mmol L^{-1}, indicating that ion exchange is another main adsorption route in the present case. After the reaching of Cr(III) adsorption equilibrium time, Ca^{2+} remains to be released in the solution, but in lower amounts, due to the exchange with H^+ present in excess in the solution.

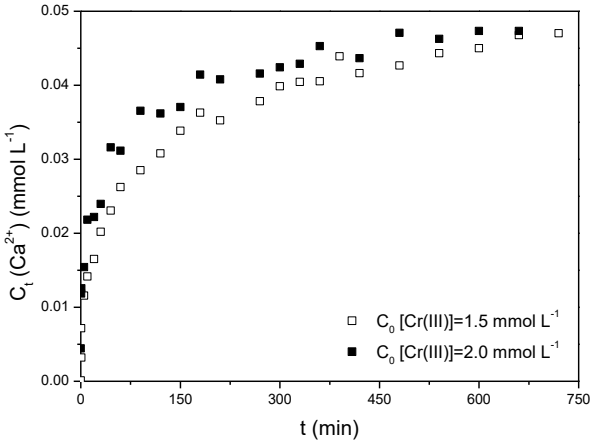


Figure 6. Ca^{2+} release during the adsorption kinetic tests of Cr(III) on sericin-alginate particles (C_0=1.5 and 2 mmol L^{-1}; m=5 g; T=25 °C; pH<5.5).

4. CONCLUSIONS

The sericin-alginate particles produced from the blend between extracted sericin from *B. mori* cocoons and sodium alginate, submitted to ionic and thermal reticulation, were successfully used for the remediation of Cr(III) from aqueous solutions. Chromium adsorption increased with increase in the initial Cr(III) concentration and the equilibrium of adsorption was reached after about 210 min. Efficiency of removal as high as 82.21% was obtained. The rate of chromium adsorption was explained by the pseudo-second-order kinetic model, which is based in the assumption that chemisorption between the adsorbent and adsorbate is the rate-controlling step. The exchange of cations was confirmed by the measurements of Ca^{2+} release. Although the intraparticle diffusion is rate-limiting, other steps can control the adsorption mechanism, which proved to be rather complex. Finally, the sericin-alginate particles have been proven effective and with potential for further applications as Cr(III) adsorbent.

5. REFERENCES

BACCAR, R. *et al*. *Chem. Eng. J.*, v. 165, n. 2, p. 457-464, 2010.

BERTAGNOLLI, C.; SILVA, M. G. C.; GUIBAL, E. *Chem. Eng. J.*, v. 237, p. 362-371, 2014.

BISHNOI, N. R. *et al*. *Bioresour. Technol.*, v. 91, p. 305-307, 2004.

CHEN, F.; PORTER, D.; VOLLRATH, F. *Mater. Sci. Eng., C*, v. 32, p. 772-778, 2012.

CHEN, X. *et al*. *J. Hazard. Mater.*, v. 186, n. 1, p. 902-910, 2011.

CONAMA. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolution n. 430, 13th May 2011. *Diário Oficial da União*, Brasília, DF, Brazil, 16th May. 2011. n. 87. p. 89.

DA SILVA, T. L. *et al*. *J. Cleaner Prod.*, (in press), v. xxx, p 1-9, 2015.

DASH, B. *et al*. *J. Biotechnol.*, v. 144, n. 4, p. 321-329, 2009.

DULTZ, S.; AN, J.; RIEBE, B. *Appl. Clay Sci.*, v. 67-68, p. 125-133, 2012.

FABBRICINO, M. *et al. J. Environ. Manage.*, v. 117, p. 1-6, 2013.

FU, F.; WANG, Q. *J. Environ. Manage.*, v. 92, p. 407-418, 2011.

GOMBOTZ, W. R.; WEE, S. F. *Adv. Drug Delivery Ver.*, v. 31, p. 267-285, 1998.

GUPTA, V. K.; GUPTA, M.; SHARMA, S. *Water Res.*, v. 35, p. 1125-1134, 2001.

GUSTAFSSON, J. P. *Visual MINTEQ ver. 3.1*. 2013.

HO, Y. S. *J. Hazard. Mater.*, v. 136, p. 681–689, 2006.

KARTHIKEYAN, T.; RAJGOPAL, S.; MIRANDA, L. R. *J. Hazard. Mater.*, v. 124, p. 192-199, 2005.

KOTAŚ, J.; STASICKA, Z. *Environ. Pollut.*, v. 107, n. 3, p. 263-283, 2000.

KWAK, H. *et al*. *Int. J. Ind. Entomology*, v. 26, n. 1, p. 47-53, 2013.

LIMA, J. O. *et al*. In: *CONGRESSO BRASILEIRO DE SISTEMAS PARTICULADOS*, 37., 2015, São Carlos. Anais eletrônicos... São Carlos: UFSCar, 2015.

MOHAN, D.; PITTMAN JR., C. U. *J. of Hazardous Materials*, v. 137, p. 762-811, 2006.

SILLEROVÁ, H. *et al*. *Int. J. Biol. Macromol.*, v. 80, p. 260-270, 2015.

SILVA, L. B.; ALMEIDA NETO, A. F.; DA SILVA, M. G. C. In: *Congresso Brasileiro de Engenharia Química*, 20., 2014, Florianópolis. Anais eletrônicos... São Carlos: UFSC, 2014.

TAN, C. *et al*. *Bioresour. Technol.*, v. 190, p. 388-394, 2015.

TATY-COSTODES, V.C. *et al. J. Hazard. Mater.*, v. 105, p. 121–142, 2003.

UNITED STATES OF AMERICA. *Title 40 - Code of Federal Regulations*. Washington: National Archives and Records Administration, 2012. v. 29. chap. 1. Seção 423. p. 653-654.

VOLESKY, B. *Hydrometallurgy*, v. 59, p. 203-216, 2001.

VOLESKY, B.; HOLAN, Z. R. *Biotechnol. Prog.*, v. 11, p. 235-251, 1995.

WANTANASIRI, P. *et al*. *J. Electrostatics*, v. 72, n. 1, p. 22-27, 2014.

WEBER, W. J.; MORRIS, J. C. *J. Sanitary Eng. Division*, v. 89, p. 31-60, 1963.

WU, Y. *et al. Bioresour. Techol.*, v. 99, p. 7709-7715, 2008.

WU, J.; WANG, Z.; XU, S. *Food Chem.*, v. 103, n. 4, p. 1255-1262, 2007.

YUN, Y.; PARK, D.; PARK, J. M.; VOLESKY, B. *Environ. Sci. Technol.*, v. 35, p. 4353-4358, 2001.

6. ACKNOWLEDGMENTS

The authors thank Bratac Silk Mills Company for providing the silkworm cocoons and CAPES, CNPq (Proc. 470615/2013-3) and FAPESP (Proc. 2011/51824-8) for the financial support.

ESTUDOS DE CINÉTICA DE ADSORÇÃO DO CORANTE TEXTIL INDIGO CARMINE UTILIZANDO CARVÕES ATIVADOS COMO ADSORVENTES

M. K. S. Oliveira[1]; G. C. Lima[1]; G. A. Magalhães Júnior[1]; M. S. Oliveira[1]; R. R. Portela[1]

1-Departamento de Graduação em Química – Instituto Federal do Ceará. IFCE, Av. José de Freitas Queiroz, 5000 – CEP: 63902-580 – Quixadá- CE – Brasil. Telefone: (88) 3412-0149 – Email: karolinacastelo@hotmail.com.

RESUMO: O trabalho teve por objetivo estudar a capacidade de remoção do corante índigo carmine, utilizando como adsorvente carvão comercial e carvão produzido, fazendo alterações de concentração. Foi feito um estudo e análise cinética, a modelagem foi realizada para as equações de lagergren de pseudo primeira e segunda ordem, para verificar em qual caso houve melhor correlação dos dados obtidos. Os resultados mostraram que o carvão comercial apresenta melhor desempenho ao adsorver o corante índigo carmine em ambas as concentrações utilizadas, a remoção foi de 71% para a de 25ppm e q_e 6,304mg/g, 94% para a de 10ppm e q_e 2,865mg/g e 98,8% para a de 5ppm e q_e 1,445mg/g.

PALAVRAS-CHAVE: remoção; índigo carmine; carvão.

ABSTRACT: The study aimed to study the indigo carmine dye removal capacity using as adsorbent commercial coal and coal produced , making changes in concentration. A study and kinetic analysis was made , modeling was performed to the equations of Lagergren pseudo first and second order , to check , in which case there was a better correlation of the data obtained . The results showed that the commercial carbon outperforms the indigo carmine dye adsorb on both the concentrations used , the removal was 71 % for the 25ppm and q 6,304mg / g, 94 % for the 10ppm and q 2,865mg / g 98.8 % to 5ppm and q 1,445mg / g.

KEYWORDS: removal; indigo carmine; charcoal.

1. INTRODUÇÃO.

As indústrias têxteis possuem um elevado consumo de água e descarte de resíduos pouco biodegradáveis como os corantes. Diversos problemas estão ligados às características dos efluentes têxteis, especialmente a dificuldade de remoção da cor intensa causada pela presença de corantes que resulta dos processos de lavagem após tingir o material.

Os corantes indigóides são os de maior uso na indústria têxtil, com aplicações também na indústria de papel e celulose e indústria alimentícia. Esses tipos de corantes possuem uma estrutura molecular complexa, o que o torna mais estável quimicamente e mais resistente aos processos de biodegradação e de remoção mais comumente utilizados para tratamento de efluentes. (CHAVES E MONTEIRO, 2008).

Assim, é indispensável a remoção da cor deste efluente e uma das técnicas que tem se destacado, devido a sua eficiência e versatilidade, é a adsorção desses corantes em carvão ativado. Processos de adsorção são largamente utilizados para remoção de cor, odores ou gosto no tratamento e purificação de

águas, óleos, produtos farmacêuticos e efluentes de processos industriais.

A adsorção pode ser definida como sendo o acúmulo ou a concentração de substâncias em uma superfície ou interface. O processo pode ocorrer em uma interface entre duas fases, tais como, líquido-líquido, gás-sólido ou líquido-sólido. O material concentrado ou adsorvido é chamado de adsorbato e a fase que adsorve é chamada de adsorvente (ROUQUEROL et al., 1999; SALLEH et al., 2011).

Segundo Lu e Sorial (2007) a adsorção é uma manifestação de complicadas interações entre três componentes: o adsorvente, o adsorbato e o solvente. Normalmente, a afinidade entre o adsorvente e o adsorbato é governada por uma força física que controla a adsorção. Entretanto, a afinidade entre o adsorbato e o solvente também pode interferir nesse processo.

A interação entre o adsorbato e a superfície do adsorvente resulta da existência de forças atrativas não compensadas na superfície do adsorvente. Conforme a natureza das forças de ligação envolvidas, a adsorção pode ser classificada em: adsorção física (fisissorção) e adsorção química (quimissorção) (LEE e YANG, 1997; MURANAKA, 2010).

Diante disso, o presente estudo teve por objetivo avaliar a capacidade de remoção do índigo carmim, a partir de uma solução aquosa sintética, utilizando carvão comercial ativado quimicamente e carvão obtido a partir do pó do bagaço do coco, bem como a influência de tratamentos químicos sobre a cinética do processo adsortivo.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Adsorvente

O pó do bagaço do coco e o carvão comercial foram fornecidos pela empresa EMBRAPA/CE. O pó do bagaço do coco foi inicialmente lavado com água, seco ao sol e peneirado. Após, para o tratamento químico, o pó foi lavado com solução de HCl 1,0 M, em seguida, filtrado a vácuo, lavadas com 100ml de água destilada e 70ml de solução tampão de ácido acético e acetato de sódio com pH 5,0 e deixado para secar ao sol.

2,0 g de pó de bagaço tratado foram levados a um forno mufla e carbonizados a 250°C, permanecendo por cerca de 10 min. Após esse processo, o material foi peneirado e usado para os estudos adsortivos.

O carvão comercial, passou por um processo de ativação novamente, com HCL 1,0 M sob agitação por 24 horas, em seguida lavado com água destilada cerca de 200ml, para queimar em forno mufla à 250ºC.

2.1.1 Estudo do efeito da dosagem do adsorvente

Experimentalmente foram avaliadas três massas de adsorvente a fim de verificar um desempenho ótimo e de menor custo para aplicação em experimentos futuros. Em um *shaker* com rotação orbital de 200 rpm, sob temperatura ambiente (28ºC +- 2º) e período de agitação de 2 horas, foram utilizados Erlenmeyeres de 125 mL contendo 50, 75 e 100 mg de cada adsorvente celulósico e 25 mL da solução do corante índigo carmine (5 mg/L, 10mg/L e 25 mg/L), correspondentes a dosagens de 2; 3 e 4 g/L em pH natural (6,0 ± 0,2).

2.2. Adsorbato

O adsorbato utilizado foi o corante índigo carmine, fornecido pela empresa Sigma-Aldrich, São Paulo, Brasil. Foram preparadas soluções com água destilada nas concentrações de 25 mg/L, 10 mg/L e 5 mg/L para realizar os estudos, os quais foram conduzidos em pH natural.

2.3. Procedimento experimental

Para os estudos cinéticos, realizados em triplicata e a temperatura de 28ºC ± 2º, foram

adicionados em erlenmeyers de 125 ml, 75 mg de carvão comercial ativado com 5 ml de água destilada, mantidas sob agitação no *shaker* a 200 rpm por 5 min para a formação de uma suspensão, em seguida foram adicionados 20 ml de solução de corante 6,3, 12,5 e 31,3 ppm previamente preparadas, resultando em uma solução final de 5, 10 e 25 ppm (pH = 6,0 ± 0,2). Foram mantidas as condições de agitação e temperatura por 90 min, tempo necessário para o sistema atingir o equilíbrio. Foram retiradas alíquotas de 1,5 ml, de erlenmeyers diferentes, em intervalos de tempos pré-determinados (1; 2,5; 5; 10; 15; 20; 30; 45; 60; 90 minutos), visando a avaliação da capacidade adsortiva.

Com o carvão produzido a partir do bagaço, foram realizados testes com 75 mg, que foram adicionados a erlenmeyers de 125 ml com 25 ml de solução do corante com concentração de 5, 10 e 25, e foram mantidos nas mesmas condições de agitação, tempo de contato e temperatura citadas acima, seguindo os mesmos procedimentos.

As alíquotas retiradas foram filtradas e analisadas em espectrofotômetro UV-Vis Thermo Evolution 300, no comprimento de onda de máxima absorção do corante (610 nm).

A capacidade de adsorção do corante sobre os adsorventes foi calculada a partir da equação abaixo:

$$q = \frac{V(Co - Cf)}{M} \qquad (1)$$

Onde, V (L) é o volume da solução de corante, Co (mg/L) é a concentração inicial da solução de corante, Cf (mg/L) é a concentração final da solução de corante obtida após um tempo t e M (g) é a massa de carvão utilizada.

Os resultados obtidos foram modelados a partir de dois modelos cinéticos distintos, o de Lagergren de pseudo primeira ordem (equação 02) e Lagergren de pseudo segunda ordem (equação 03). Em seguida, verificou-se qual a melhor correlação dos dados obtidos.

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \qquad (1)$$

$$q_t = \frac{t}{\frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}} \qquad (2)$$

Onde: q_e é a quantidade de adsorbato no equilíbrio (mg/g), q_t (mg/g) é a quantidade adsorvida em um tempo *t*, k_1 e k_2 são as constantes de velocidade de pseudo primeira e segunda ordens, respectivamente.

3. RESULTADOS

A dosagem de adsorvente é um parâmetro importante na determinação da capacidade de adsorção e percentagem de adsorção (eficiência de remoção). Os resultados indicaram que a melhor dosagem em termos de custos e rendimento foi a de 3 g/L. Na dosagem de 4 g/L houve um decréscimo no percentual de remoção indicando que isto pode ser atribuído ao fato de um grande número de sítios de adsorção permanecerem não ocupados durante o processo de adsorção, ou seja, há um excesso de massa do adsorvente que não interage, indicando que o equilíbrio já fora atingido anteriormente, conforme verificado por Anbia e Salehi (2012).

Os resultados obtidos a partir dos estudos cinéticos estão descritos a seguir. Nas figuras de 1 e 2 estão os decaimentos das absorbâncias com o tempo de contato com os adsorventes utilizados.

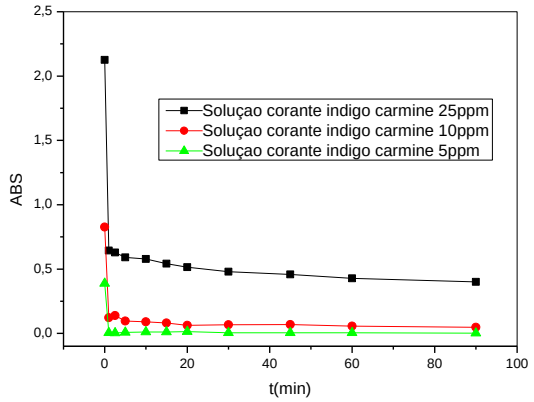


Figura 1. Decaimento da absorbância com o tempo de contato com carvão comercial (T = 28°C; pH = 6,0 e massa adsorvente = 75mg) IFCE, 2016.

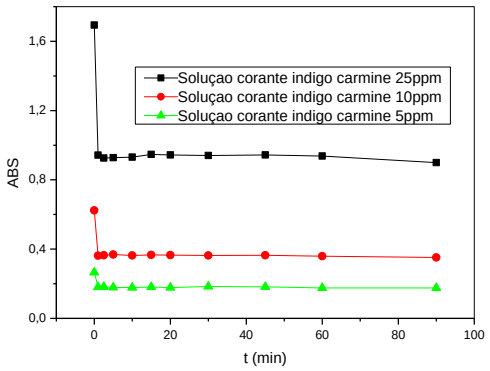


Figura 2. Decaimento da absorbância com o tempo de contato com o carvão produzido ativado. IFCE, 2016.

Foi possível observar o decaimento da absorbância no comprimento de onda medido, assim como observado para o experimento apresentado na Figura 1. Este decaimento se deve pela redução da concentração do corante estudado, uma vez que o mesmo foi adsorvido na superfície do carvão comercial.

Ainda foi possível observar que a solução de 5 ppm apresentou uma remoção mais eficiente, isto pode ser evidenciado pelo fato de que em maiores concentrações ocorre a subtração dos sítios de adsorção do adsorvente diminuindo o rendimento da remoção.

O carvão comercial apresentou percentuais de remoção de 71%, 94% e 98,8%, para as concentrações de corante em solução de 25ppm, 10ppm e 5ppm, respectivamente, mostrando que houve uma remoção quase total da solução de 5ppm. Já o carvão produzido (Figura 2) apresentou percentuais de remoção de 17,2%, 10,2% e 7,8% para as concentrações de 25ppm, 10ppm e 5ppm, respectivamente.

Para o carvão produzido, observou-se ainda que a maior eficiência de adsorção foi obtida para a a solução de 5 ppm, entretanto, a curva de decaimento se estabilizou em valores maiores que os alcançados para o carvão comercial. Isto pode ser atribuído a um menor número de sítios do carvão produzido em relação ao carvão comercial.

As Figura 3 e 4 mostram a cinética de adsorção para o corante índigo carmine em contato com o carvão comercial e o carvão produzido ativado, segundo os modelos de pseudo primeira e segunda ordem. IFCE, 2016.

A partir destas Figuras, foram obtidos os parâmetros da cinética de adsorção do corante sobre os adsorventes, que estão apresentados nas Tabelas 1 e 2.

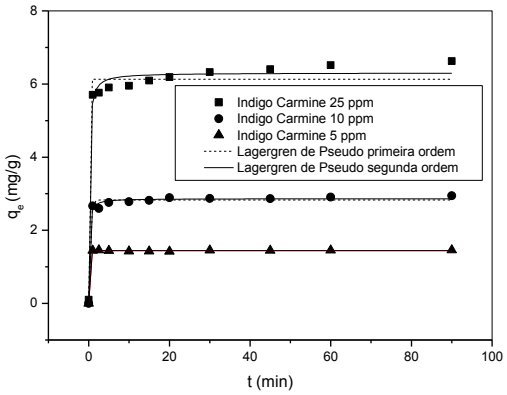


Figura 3. Cinética de adsorção do corante índigo carmine em contato com carvão comercial.

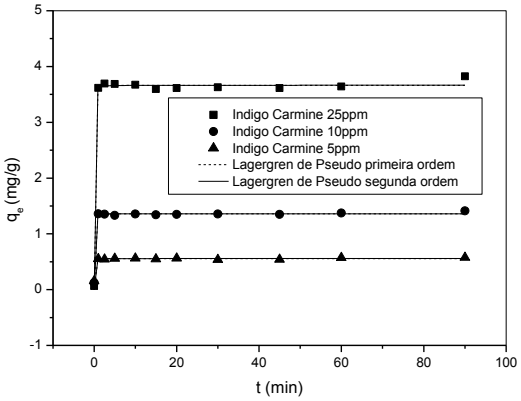


Figura 4. Cinética de adsorção do corante índigo carmine em contato com carvão produzido ativado.

	Parâmetros	25mg/L	10mg/L	5mg/L
	q_{eexp}(mg/g)	**6,625**	**2,945**	**1,461**
Pseudo primeira ordem	**q_e (mg/g)**	6,128	2,827	1,445
	k_1 (L/min)	6,205	0,654	13,85
	R^2	0,969	0,986	0,998
Pseudo segunda ordem	**q_e (mg/g)**	6,304	2,865	1,445
	k_2 (L/min)	1,112	3,195	7,850
	R^2	0,986	0,993	0,998

Tabela 1. Parâmetros cinéticos de adsorção do corante índigo carmine com carvão comercial.

	Parâmetros	25mg/L	10mg/L	5mg/L
	q_{eexp}(mg/g)	**3,822**	**1,412**	**0,576**
Pseudo primeira ordem	**q_e (mg/g)**	3,663	1,357	0,556
	k_1 (L/min)	1,018	119,13	1,151
	R^2	0,996	0,984	0,812
Pseudo segunda ordem	**q_e (mg/g)**	3,664	1,359	0,557
	k_2 (L/min)	30,684	133,65	120,9
	R^2	0,995	0,984	0,812

Tabela 2. Parâmetros cinéticos de adsorção do corante índigo carmine com carvão produzido ativado.

Como observado nas figuras 3 e 4, o tempo necessário para atingir o equilíbrio foi de aproximadamente 5min em todos os sistemas estudados.

Pôde-se estimar, para os sistemas em estudo, que a capacidade adsorvida no equilíbrio para as concentrações iniciais de 5, 10 e 25 mg/L, foi respectivamente de 0,576, 1,412 e 3,822 mg/g.

Além disso, pode-se observar nas figuras 3 e 4 e confirmar com as tabelas 1 e 2, que o modelo que melhor se ajustou aos dados experimentais, tanto no carvão comercial quanto do carvão produzido ativado, foi o de pseudo 2ª ordem, tendo em vista que obteve os melhores valores de coeficiente de correlação, $R^{2,}$ e mais se aproximou dos valores de q_{eexp}.

Diante dos resultados obtidos, pôde-se observar que o carvão comercial apresentou o melhor desempenho para a adsorção do corante estudado.

4. CONCLUSÕES

Analisando os dados o carvão comercial foi o que obteve o melhor desempenho quando comparado com o carvão produzido ativado. O carvão comercial apresentou uma remoção de 98%, enquanto o carvão ativado produzido a partir do bagaço do coco apresentou remoção de apenas 17,2%. O modelo que melhor se ajustou aos dados experimentais foi o de pseudo segunda ordem para ambos os experimentos.

5. REFERÊNCIAS

Ambiente Brasil, A Cobrança pelo uso dos Recursos Hídricos como instrumento estadual de Política Macroeconômica. Disponível em: http://ambientes.ambientebrasil.com.br/agua/artigos_agua_doce/a_cobranca_pelo_uso_dos_recursos_hidricos_como_instrumento_estadual_de_politica_macroeconomica*.html. Acesso em:20/06/2015.

CARVALHO, T.E.M; Adsorção de corantes aniônicos de solução aquosa em cinza leve de carvão e zeólita de cinza leve de carvão. São

Paulo, Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do grau de mestre em ciências na área de tecnologia nuclear – materiais, 110 pg, 2010.

CHAVES, K.O.; MONTEIRO, C.R.L.; Adsorção de índigo carmim em biomassas mortas de aspergillus Níger. CE: Fortaleza, dez/2008.

DALLAGO, R.M.; SMANIOTTO, A. Resíduos sólidos de curtumes como adsorventes para a remoção de corantes em meio aquoso. Química nova, 2004.

LEE, S. H.; YANG, J. W. Removal of Copper in Aqueous Solution by Apple Wastes. Separation.*Scienc. Technol.*, v. 32, p. 1371 - 1387, 1997.

ROUQUEROL, F.; ROUQUEROL J.; SING, K. Adsorption by powders & porous solids. principles, methodology and application. Ed. Academic Press, 1999.

SOUZA, C.R.L de. Degradação de corantes reativos e remediação de efluentes têxteis por processos avançados envolvendo ferro metálico. Curitiba, Programa de Pós Graduação em Química, setor de ciências exatas, Universidade Federal do Paraná, Dissertação de mestrado, 82 pg, 2006.

ADSORÇÃO DE BENZOTIOFENO UTILIZANDO Co10/SBA-15 E Co10/SBA-15 MODIFICADA COM FLUORETO DE AMÔNIA

L.M. Correia[1*]; F.M.T. de Luna[1], E. Vilarrasa-García[2]; J. A. Cecilia[2]; E. Rodríguez-Castellón[2], R.S. Vieira[1]*

1-Grupo de Pesquisas em Separações por Adsorção, Departamento de Engenharia Química – Universidade Federal do Ceará - Campus do Pici – Fortaleza- CE – Brasil
Telefone: (85) 3366-9611 – Fax: (85) 3217-1662 – *Email: rodrigo@gpsa.ufc.br/lmcleleufc@gmail.com
2-Departamento de Química Inorgánica, Cristalografía y Mineralogía, Facultad de Ciencias, Universidad de Málaga, 29071 Málaga, Spain.

RESUMO: O processo de tratamento por hidrodessulfurização não é eficaz para baixas concentrações de S, sendo utilizado técnicas de acabamento como a adsorção, devido a um aumento nas restrições ambientais. Essa situação tem levado a uma necessidade de maiores pesquisas na área de remoção de sulfurados nos combustíveis (gasolina e diesel). Assim, busca-se desenvolver metodologias para preparar e caracterizar novos adsorventes com elevada capacidade de remoção de enxofre. Adsorção de benzotiofeno (molécula modelo contida na gasolina, diesel e querosene de aviação) foi investigada utilizando sílicas mesoporosas do tipo SBA-15 e SBA-15/NH_4F impregnadas com cobalto. Os experimentos foram feitos batelada, em diferentes concentrações iniciais de BT entre 100-500 mg S/L, massa do adsorvente fixa de 50 mg, e temperaturas (30 ºC, 40 ºC e 50 ºC). Os resultados demonstram que os adsorventes são promissores para o processo de dessulfurização por adsorção em fase líquida, especialmente o adsorvente de Co10/SBA-15/NH_4F utilizando 50 mg de adsorvente, temperatura de 30 ºC, concentração do benzotiofeno de 500 mg S/L e agitação magnética de 55 rpm.

PALAVRAS-CHAVE: SBA-15, SBA-15/NH_4F e benzotiofeno.

ABSTRACT: The desulfurization treatment process is not effective for low concentration of S being used for finishing techniques such as adsorption due to an increase in environmental restrictions. This situation has led to a need for further research on sulfur removal area in fuels (gasoline, diesel and jet fuel). Thus, search to develop methodologies to prepare and characterize new adsorbents with high sulfur removal capacity. Adsorption of benzothiophene (model molecule contained in gasoline diesel and jet fuel) was investigated using mesoporous silica type SBA/15 impregnated cobalt. The experiments were made in a batch reactor at different initial concentrations of BT between 100-500 mg S/L, variable mass of adsorbent between 50-200 mg, and temperatures (30 ºC, 40 ºC to 50 ºC). The results show that the adsorbents are promising for the desulfurization process by adsorption in the liquid phase, especially the adsorbent Co10/SBA-15/NH_4F.

KEYWORDS: SBA-15, SBA-15/NH_4F and benzothiophene.

1. INTRODUÇÃO

Os compostos de enxofre estão presentes em combustíveis de origem fóssil como o diesel e a gasolina na forma de enxofre elementar, mercaptanas, sulfetos, tiofeno, benzotiofeno (BT), dibenzotiofeno (DBT) e seus derivados alquilícos (FARAG, 2007), o que provoca corrosão nos equipamentos e grande poluição ambiental devido a grave emissão dos compostos de SO_x durante o processo de combustão, os quais são a principal fonte das chuvas ácidas (YU *et al*., 2013).

Os compostos de enxofre podem ser removidos por diversas tecnologias industriais, dentre elas: o método convencional de hidrodessulfurização (HDS), dessulfurização oxidativa (HDO) e dessulfurização por adsorção (HDA).

O processo de tratamento por HDS é muito eficiente para remoção de certos tipos de compostos sulfurados, tais como os tióis (mercaptanas) e sulfetos, contudo é menos eficaz para a classe dos tiofenos (TAKAHASHI *et al*., 2002). Todavia, não é eficaz para baixas concentrações de S, sendo utilizado técnicas de acabamento como a adsorção, devido a um aumento nas restrições das leis ambientais em relação aos teores de enxofre emitidos para o meio ambiente.

A resolução da ANP 50/2013 a qual trata da redução da concentração máxima de enxofre presente no diesel para 10 ppm e na gasolina para 50 ppm foram verificadas a necessidade desenvolvimento de novos métodos para a remoção de compostos sulfurados no diesel e na gasolina. Dentre esses métodos destaca-se a adsorção, que além da possibilidade de ser utilizada em condições ambiente, o que apresenta menores custos em relação ao HDS.

Uma técnica alternativa para processos de HDA, está na utilização de materiais mesoporosos, devido a sua elevada área superficial, grande tamanho de poros e estabilidade térmica (TEYMOURIA, 2013).

As desvantagens do processo convencional de HDS para remoção de sulfurados na gasolina e diesel seria o consumo elevado de hidrogênio (H_2) e perda no número de octanas devido a saturação das olefinas, uma vez que a dessulfurização adsortiva pode se tornar uma alternativa viável para redução dos custos no processo e ganho na produção dos combustíveis mais limpos.

Pesquisas recentes tem se preocupado em buscar novos adsorventes com elevadas áreas superficiais e que seja seletivo a determinados compostos aromáticos como os da classe dos tiofenos para se ter grande capacidade de adsorção dos sulfurados com anéis benzênicos (CHENG *et al*., 2015).

Neste trabalho foi sintetizada sílicas mesoporosas conforme a metodologia descrita por GÓMEZ-CAZALILLA *et al*., 2007 e modificada com um sal inorgânico de NH_4F, logo após foram impregnadas com cobalto. O NH_4F foi utilizado com o objetivo de provocar um desordenamento da estrutura da sílica mesoporosa ordenada e evitar problemas difusionais de interação entre os adsorventes sintetizados e a molécula a ser adsorvida de benzotiofeno.

Os suportes e os adsorventes sintetizados foram caracterizados por difração de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de transmissão (MET) e isotermas de adsorção e dessorção de N_2 a -196 ºC.

O objetivo geral deste trabalho foi utilizar os adsorventes a base das sílicas mesoporosas impregnadas com cobalto para dessulfurização por adsorção em experimentos de adsorção em batelada em fase líquida utilizando a molécula modelo de benzotiofeno em soluções sintéticas de n-octano.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Reagentes e soluções

O solvente utilizado foi n-octano (Sigma Aldrich com pureza de 99 %) que é um dos hidrocarbonetos representativos das parafinas presentes na gasolina, diesel e querosene de aviação. O adsorbato de benzotiofeno (BT) da marca SIGMA ALDRICH com pureza de 99% tem características importantes que justificam a escolha deste como composto sulfurado de referência. Além de compor os três principais combustíveis de

transporte (gasolina, diesel e querosene de aviação), o BT pertence ao grupo dos compostos para os quais a hidrodessulfurização não possui uma boa eficácia de remoção. O NaOH (99,6 % de pureza da marca Recptapur), Silicato de sódio ($Na_2Si_3O_7$ com 26,5 v/v % SiO_2 + 14 % v/v NaOH da marca Sigma-Aldrich), Ácido Sulfúrico (H_2SO_4 com 95 % v/v de pureza da marca Recptapur). E o Fluoreto de amônia (NH_4F com 98 % de pureza da marca Sigma-Aldrich).

2.2. Síntese das sílicas mesoporosas e impregnação com cobalto

A síntese do suporte do tipo SBA-15 foi realizada conforme descrito pelo método por GÓMEZ CAZALILLA *et al*., 2007. O método consiste na mistura de 1000 mL de uma solução de ácido sulfúrico (0,4 mol.L^{-1}) com 25 g de P123 (Plurónico). A dissolução de P123 com H_2SO_4 é deixada a temperatura ambiente de 30 ºC com agitação magnética de 400 rpm durante 24 horas, decorridos as 24 h, coloca-se vagarosamente gotejando a solução de silicato de sódio em 920 mL de água Milli-Q. A mistura resultante com forma de gel, deixa-se agitando durante 120 h (5 dias). Filtra-se o material, lavando-o várias vezes com água Milli-Q. O material sólido foi obtido lavado 3 vezes com água destilada. Em seguida, o material sólido foi seco em estufa a 75 ºC/12h. Finalmente, o material foi calcinado a 550 ºC/6h com uma rampa de temperatura de 2 ºC/minutos. A composição do gel de síntese formado foi de P123/SiO_2/H_2SO_4/NaOH/H_2O=1/189.1/92.8/48.9.

Na síntese da SBA-15 modificada com NH_4F (sal inorgânico) foi adicionado logo após a dissolução do P123 com a solução de H_2SO_4. A composição do gel de síntese formado foi de P123/SiO_2/H_2SO_4/NaOH/NH_4F/H_2O=1/189.1/92.8/5.8/48.9.

Os adsorventes sintetizados de Co10/SBA-15 e Co10/SBA-15/NH_4F foram obtidos mediante maceração conjunta em almofariz com pistilo com de 1.68 g $Co(NO_3)_3{\cdot}6H_2O$ do sal de cobalto com 3 g de SBA-15 e SBA-15/NH_4F separadamente, seguido de aquecimento a 70 ºC/12h, e em seguida os adsorventes sintetizados foram calcinados em forno mufla com 400 ºC/4h a uma taxa de aquecimento de 2ºC/min.

2.4. Adsorção em batelada

Os experimentos de adsorção em batelada foram conduzidos com 50 mg de cada adsorvente sintetizado em 10 mL de solução de adsorbato (benzotiofeno em solução de n-octano) em concentrações diferentes de enxofre (100, 200, 300, 400 e 500 mg S/L), e temperaturas distintas de 30 ºC, 40 ºC e 50 ºC). O sistema de adsorção foi deixado em contato por 12 h, sob agitação de 55 rpm. Logo após alcançado o equilíbrio de adsorção, a fase líquida foi separada da fase sólida por centrifugação, o material sólido foi seco em estufa a temperatura de 70 ºC por 3 h. Por fim, o sólido foi analisado e quantificado pela técnica de análise elementar (C, H, N e S).

2.5. Quantificação do enxofre (S)

A quantidade de enxofre foi quantificada pela análise elementar, o qual se baseia na oxidação completa e instantânea da amostra por combustão com oxigênio (O_2) puro em atmosfera controlada com temperatura de 1050 °C. Os produtos resultantes da combustão (CO_2, H_2O, N_2 e SO_2) são quantificados por FTIR com sensores de condutividade térmica. Os resultados obtidos dos elementos (C, H, N, S) são expressas em % p/p em relação ao peso da amostra pesada. No entanto, os resultados obtidos de % p/p de S foram transformados em mg S/L de solução de benzotiofeno em n-octano.

2.6. Cálculo da capacidade de adsorção

A capacidade de adsorção foi calculada pela Equação 01, onde: q* é a capacidade de adsorção em mg S/g de adsorvente, C_o é a concentração inicial do enxofre em mg S/L em solução de n-octano na fase líquida e C_f é a concentração em equilíbrio em mg S/L na fase sólida w é massa do adsorvente em mg e V é o volume da solução do benzotiofeno em mL de solução de n-octano. Os resultados obtidos de q* pela Equação 1 foram representados como gráfico de q* versus C_e, a curva obtida é chamada de isoterma de adsorção a uma dada temperatura.

$$q * = \frac{Co - Cf}{w} \; x \; V \qquad \text{(Equação 01)}$$

2.7. Modelo de Langmuir

A Equação 02 representa o modelo proposto por Langmuir, e é uma das equações mais utilizadas para representação dos processos de adsorção. Por sua vez, apresenta os seguintes pressupostos: (1). Existem um número definido de sítios de adsorção; (2). Os sítios têm energia equivalente e as moléculas adsorvidas não interagem umas com as outras; (3). A adsorção ocorre em uma monocamada e (4). Cada sítio pode comportar apenas uma molécula adsorvida. (LANGMUIR, 1916).

$$q * = \frac{qmáx * KL * Ce}{1 + KL * Ce} \qquad \text{(Equação 02)}$$

Onde: q* é a capacidade de adsorção de S no equilíbrio em mg S/g adsorvente, $q_{máx}$ é a capacidade máxima de adsorção do adsorvente em mg S/g adsorvente, C_e é a concentração do adsorbato (benzotiofeno) no equilíbrio em mg S/L de solução em n-octano e K_L é a constante de Langmuir em L/mg.

2.8. Parâmetros termodinâmicos

Os parâmetros termodinâmicos de adsorção, tais como energia livre de Gibbs (ΔG^o), entalpia padrão (ΔH^o) e entropia padrão (ΔS^o) de adsorção foram calculadas de acordo com as Equações 03, 04 e 05.

$$\ln K_L/dT = \Delta H^o/RT^2 \qquad \text{(Equação 03)}$$

$$\Delta G^o = -R \times T \times \ln (K_L) \qquad \text{(Equação 04)}$$

$$\Delta G^o = \Delta H^o - T\,\Delta S^o \qquad \text{(Equação 05)}$$

Os valores de entalpia padrão (ΔH^o) foram obtidas a partir do gráfico de ln K_L versus 1/T (Van't Hoff).

Os valores de K_L é um dos parâmetros da Equação 02 do modelo de Langmuir, as unidades de cada parâmetro termodinâmico de adsorção são: ΔH^o ($KJ.mol^{-1}$), ΔS^o ($J.mol^{-1}.K^{-1}$) e ΔG^o ($KJ.mol^{-1}$), sendo a temperatura expressa em Kelvin (K).

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1. Caracterização dos materiais

3.1.1. Difração de Raios-X

As Figuras 1 (a) e 1 (b) apresentam o DRX em baixo ângulo para os suportes de SBA-15 e SBA-15 NH_4F. O difratrograma da SBA/15 mostra três planos cristalográficos característicos da sílica mesoporosa 2D-hexagonal em (100), (110) e (200) com grupo espacial P6mm (ZHAO *et al.*, 1998). A SBA-15 NH_4F apresenta o difratrograma em um plano cristalográfico de (100), o que indica uma simetria hexagonal P6mm característico de SiO_2 (RODRIGUEZ *et al.*, 2013).

Nas Figuras 2 (a) e 2 (b) mostram o padrão de DRX em alto ângulo para os adsorventes de Co10/SBA-15 e Co10/SBA-15/NH_4F, os quais mostram que têm a presença do espinélio de Co_3O_4 que é cristalino (referência do cartão de ICDS), o qual foi formado durante o processo de calcinação a 400 ºC/4h.

Figura 1: Padrão de DRX da SBA-15 (a) e SBA-15 NH_4F (b).

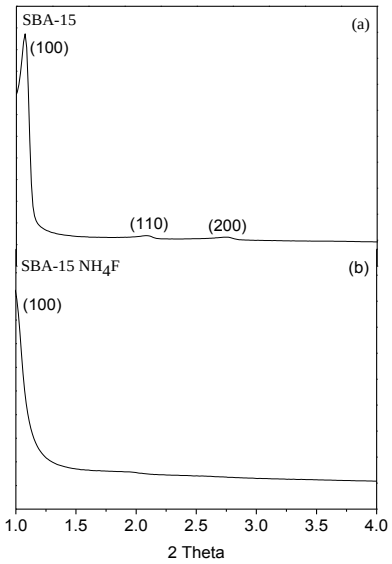
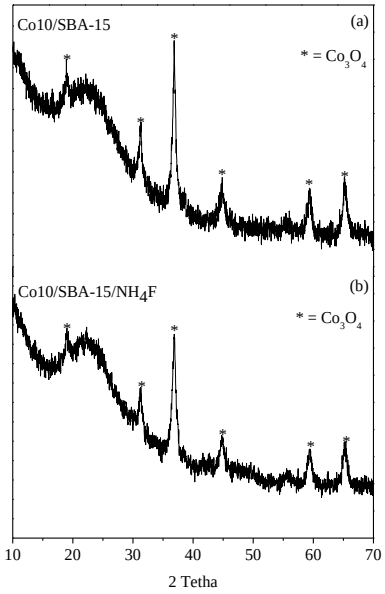


Figura 2: Padrão de DRX da 10Co/SBA-15 (a) 10Co/SBA-15/NH_4F (b).



3.1.2. Propriedades Texturais (S_{BET}, V_P and D_p)

Na Tabela 1 foi apresentada as propriedades texturais de área superficial, diâmetro médio dos poros e volume médio dos poros para os suportes (SBA-15 e SBA-15/NH_4F) e foram impregnados com cobalto. As sílicas mesoporosas (SBA-15 e SBA-15 NH_4F) impregnadas com Co em relação ao volume médio dos poros e a área superficial diminuem com a adição do metal incorporado nas mesmas (Tabela 1). Para ambos os adsorventes sintetizados (10Co/SBA-15 e 10Co/SBA-15/NH_4F) foi visto que o diâmetro médio dos poros foi ligeiramente modificado, conforme mostrado na Tabela 1. Os parâmetros texturais de S_{BET}, V_P e D_p sugerem que o cobalto foi bem disperso nos suportes (SBA-15 e SBA-15/NH_4F)

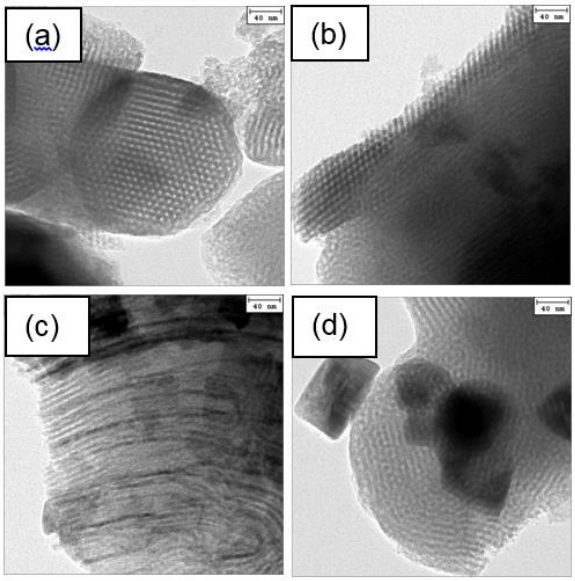
Tabela 1. Propriedades texturais dos materiais estudados para adsorção do benzotiofeno.

Materiais	S_{BET}[a] ($m^2.g^{-1}$)	V_p[b] ($cm^3.g^{-1}$)	D_p[c] (Å)
SBA-15	704	0.58	33
SBA-15/NH_4F	628	0.57	36
Co10/SBA-15	388	0.34	35
Co10/SBA-15/NH_4F	379	0.40	42

3.1.2. Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

As imagens de MET da SBA-15 e SBA-15 NH_4F são mostradas na Figuras 2 (a) e 2 (b). Os resultados confirmam que a SBA-15 tem uma estrutura mesoporosa regular, apresentando arranjos hexagonais típico de SBA-15, porém a SBA-15/ NH_4F seu arranjo hexagonal é de baixa ordenação. Para os suportes impregnados com Co10 foi visto que as imagens de MET para o adsorvente de Co10/SBA-15/NH_4F mostram a presença de Clusters, isto é, o aparecimento da fase cristalina de Co_3O_4, o que foi confirmado pelo DRX mostrado nas Figuras 2 (a) e 2 (b).

Figura 2: Imagens de MET na escala de 40 nm, SBA-15 (a), SBA-15 NH_4F (b), Co10/SBA-15 (c), e Co10/SBA-15/NH_4F (d).



3.2. Isotermas de equilíbrio de adsorção

As isotermas de adsorção de enxofre para as sílicas mesoporosas impregnadas com cobalto foram mostradas nas Figuras 3 (a) e 3 (b).

As isotermas experimentais de adsorção foram ajustadas pelo modelo de Langmuir, os coeficientes de correlação são mostrados na Tabela 2, assim como os valores de K_L mostram a interação

da afinidade entre as duas espécies envolvidas no processo de adsorção de enxofre (adsorbato e o adsorvente).

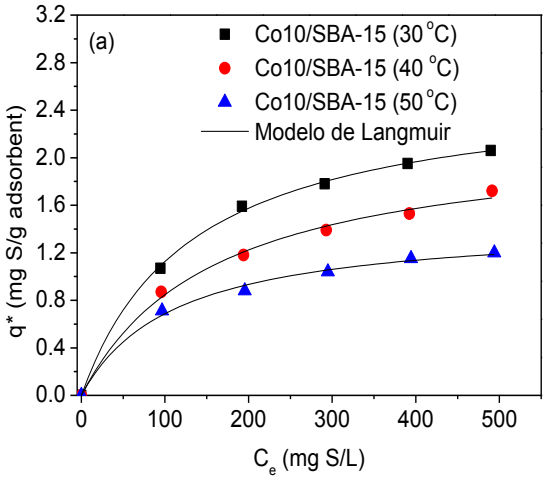
Tabela 2. Resultados dos parâmetros termodinâmicos (ΔH^o, ΔS^o e ΔG^o) de adsorção do benzotiofeno obtido a partir do modelo de Langmuir.

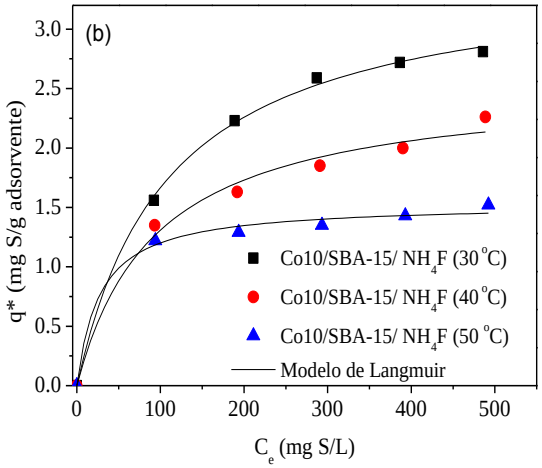
Adsorventes	T (K)	$q_{máx}$ (mg S/g)	K_L (L/mg S)	R^2	ΔG^o (KJ.mol^{-1})	ΔH^o (KJ.mol^{-1})	ΔS^o (J.mol^{-1})
Co10/SBA-15	303	2.46 ± 0.05	0.0074 ± 0.0004	0.999	-13.78	13.58	90.30
	313	2.18 ± 0.11	0.0064 ± 0.0009	0.995	-13.85	13.58	87.65
	323	1.73 ± 0.05	0.0053 ± 0.0012	0.995	-13.79	13.58	84.74
Co10/SBA-15/NH_4F	303	3.24 ± 0.07	0.0146 ± 0.0006	0.998	-15.48	18.13	110.90
	313	3.21 ± 0.15	0.0125 ± 0.0024	0.988	-15.60	18.13	107.75
	323	2.64 ± 0.05	0.0093 ± 0.0109	0.993	-15.05	18.13	103.48

Os adsorventes estudados Co10/SBA-15 e Co10/SBA-15/NH_4F apresentaram $q_{máx}$ significativo, principalmente, o adsorvente de Co10/SBA-15/NH_4F, o qual apresentou $q_{máx}$ de 3.24 mg S/g adsorvente, esse foi o adsorvente mais eficiente para remoção de enxofre em solução de benzotiofeno em n-octano (Tabela 2).

A explicação foi dada ao fato de que ao introduzir o NH_4F na sílica mesoporosa provoca uma desordenação na estrutura da sílica e assim evita problemas no processo de adsorção do enxofre a partir da molécula de benzotiofeno, isto é, a difusão na interação entre o adsorvente e a molécula a ser adsorvida.

Figura 3: Isoterma de adsorção do benzotiofeno (a) (a) Co10/SBA-15 e (b) Co10/SBA-15/NH_4F nas temperaturas de 30 ºC, 40 ºC e 50 ºC.





3.2. Parâmetros termodinâmico de adsorção

Na Tabela 2 foram mostrados os valores obtidos dos parâmetros termodinâmicos de adsorção (ΔH^o, ΔS^o e ΔG^o) para todos os adsorventes estudados na adsorção do BT. Os valores positivos de ΔH^o confirma a natureza endotérmica do processo de adsorção. Os valores de ΔG^o indicam que houve uma viabilidade e espontaneidade do processo de adsorção do BT com $\Delta G^o < 0$ (espontâneo). Os valores positivos de ΔS^o indicam que houve um aumento da aleatoriedade da molécula do adsorbato, devido ao aumento no grau de liberdade das moléculas do BT na interface sólido-soluto, e

principalmente, no adsorvente de Co10/SBA-15 NH_4F com $q_{máx}$ igual a 3.24 mg S/L.

4. CONCLUSÃO

Pode-se concluir que neste trabalho foi estudado o processo de adsorção de benzotiofeno, uma molécula sulfurada aromática encontrada nos combustíveis fósseis da gasolina e diesel. Os dados experimentais foram representados pelo modelo de Langmuir, e de acordo com os resultados o material que mostrou melhor eficiência foi a Co10/SBA-15/NH_4F, onde foi obtido $q_{máx}$ de até 3.24 mg S/g de adsorvente para uma temperatura de 30 ºC, 55 rpm, massa do adsorvente de 50 mg e concentração inicial de benzotiofeno de 500 mg S/L em solução de n-octano. Desta forma pode-se inferir que os materiais são promissores para o processo de dessulfurizarão por adsorção.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

CHENG J.; JIN S.; ZHANG R.; SHAO X.; JIN M. MICROPOR. MESOPOR. MAT, v 212, p.137-145, 2015.

GÓMEZ-CAZALILLA M.; MÉRIDA-ROBLES J. M.; GURBANI A.; RODRÍGUEZ-CASTELLÓN E.; JIMÉNEZ-LÓPEZ A. J. SOLID. STATE. CHEM, v 180, p.1130-1140, 2007.

HAMDY F. J. COLLOID. INTERF. SCI, v 307, p.1-8, 2007.

LAGMUIR I. J. AM. CHEM. SOC, p.2221-2295, 1916.

RODRIGUES A.K.O.; RAMOS J.E.T.; CAVALCANTE JR C.L.; RODRÍGUEZ-CASTELLÓN E.; AZEVEDO D.C.S. FUEL, v 126, p. 96-103, 2014.

TAKAHASHI A.; YANG F.H.; YANG R. T. IND. ENG. CHEM. RES, v 41, p.2487-2496, 2002.

TEYMOURIA M.; SAMADI-MAYBODI A.; VAHID A.; MIRANBEIGI A. FUEL. PROC. TECN, v 116, p.257-264, 2013.

YU C.; FAN X.; YU L.; BANDOSZ T J.; ZHAO Z.; QIU J S. ENERG. FUEL, v 27, p.1499-1505.

ZHAO D.; FENG J.; HUO Q.; MELOSH N.; FREDRICKSON G.H.; CHMELKA B.F.; STUCKY G.D. SCIENCE, v 279, p.548 -552, 1998.

6. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao apoio financeiro concedido pela Fundação Cearense de Apoio ao Desenvolvimento Científico e Tecnológico (FUNCAP) pela bolsa de Doutorado Pleno concedida, mas também pela Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo Processo: PDSE 99999.002602/2014-08 pela bolsa de Doutorado Sanduíche na Universidad de Málaga (UMA/Espanha) e pelo Ministério de Economia y Competitividade fundos do projeto CTQ 2012-37925-C03-03.

ADSORÇÃO DE TOLUENO EM FASE LÍQUIDA POR ARGILA ORGANOFÍLICA EM SISTEMA DINÂMICO DE LEITO FIXO

L. F. de Lima[1]; D. S. Benedetti[1]; M. G. C. DA Silva[1], M. G. A. Vieira[1]

1- Departamento de Desenvolvimento de Processos e Produtos – Faculdade de Engenharia Química – Universidade Estadual de Campinas
Avenida Albert Einstein, 500 – CEP: 13083-852 – Campinas-SP – Brasil
Telefone: (19) 3521-0358 – Email: melissagav@feq.unicamp.br

RESUMO: É possível encontrar diversos contaminantes nas águas subterrâneas e, devido ao despejo de efluentes industriais ou vazamentos em postos de combustíveis, compostos orgânicos como o tolueno podem poluir o corpo hídrico, tornando necessário aplicar seu tratamento por remoção ou destruição. A adsorção é bastante eficaz no propósito de remoção deste poluente. Neste trabalho o objetivo foi a aplicação da argila organofílica em sistema dinâmico de leito fixo para a adsorção de tolueno. O estudo fluidodinâmico foi realizado com vazões de 5, 10 e 20 $mL.min^{-1}$ e, a partir da vazão ótima de operação, foram realizados ensaios com concentrações iniciais de adsorbato de 0,6, 1,2 e 1,6 $mmol.L^{-1}$. A modelagem matemática foi efetuada empregando-se o modelo de Thomas. Os resultados mostraram que a melhor condição fluidodinâmica foi obtida para uma vazão de alimentação de 5 $mL.min^{-1}$, resultando em uma quantidade total removida de 1,132 $mmol.g^{-1}$ para uma concentração inicial de adsorbato de 1,6 $mmol.L^{-1}$.

PALAVRAS-CHAVE: adsorção; argila organofílica; tolueno; leito fixo

ABSTRACT: Several contaminants may be found in groundwater and, due to discharge of industrial effluents or gas station leaking, organic compounds such as toluene may pollute the water body, rising the necessity to apply some techniques to remove it. Adsorption is quite effective for such purpose. In the present work, the objective was the application of organoclay in a dynamic system of fixed bed for toluene adsorption. The fluid dynamic study was conducted using flow rates of 5, 10 and 20 ml/min and, adopting the optimal operating flow rate determined, experiments were performed using concentrations of 0,6, 1,2 and 1,6 $mmol.L^{-1}$. The mathematical modeling was accomplished by Thomas model. The outcomes showed that the best fluid dynamic condition was obtained from a feed flow rate of 5 $mL.min^{-1}$, resulting in a total quantity of 1,132 $mmol.g^{-1}$ for an initial concentration of adsorbate of 1,6 $mmol.L^{-1}$.

KEYWORDS: adsorption; organoclay; toluene; fixed bed.

1. INTRODUÇÃO

A contaminação de aquíferos em decorrência de vazamentos em postos de combustível é uma grande preocupação, pois os compostos provenientes destes combustíveis que se dissolvem na água podem ser muito agressivos à saúde humana. O tolueno, por exemplo, quando em contato com o ser humano pode ser irritante para os olhos, nariz e garganta, causar náusea, vômito, dor de cabeça, tontura, dificuldade respiratória ou perda da consciência (CETESB, 2012). A gasolina comercial tipo A pode conter até 3,24% (v/v) de tolueno em sua composição (CARVALHO e DANTAS FILHO, 2014) e seu limite máximo permitido em água subterrânea é de 170 µg/L

(CONAMA, 2008). Portanto, é imprescindível que sejam aprimoradas tecnologias para remover contaminantes como o tolueno.

Dentre as principais tecnologias para remoção de compostos orgânicos voláteis (COVs), como o caso do tolueno, existem aquelas que destroem as moléculas, como oxidação e biofiltração, e outras que objetivam a remoção e/ou recuperação como adsorção, condensação ou separação por membranas (SILVA e ROCHA, 2011). A adsorção leva destaque pelo seu baixo custo e sua elevada seletividade molecular, permitindo a separação de vários componentes com baixo consumo energético (SILVA *et al*., 2007).

A adsorção consiste em um processo que ocorre na fronteira entre duas fases: uma fase denominada adsorvato, a qual será removida e outra que remove o contaminante, denominada adsorvente (RUTHVEN, 1984). Quando aplicado em sistema dinâmico de leito fixo, um dos aspectos importantes de se analisar um projeto de uma coluna de adsorção é a determinação da curva de ruptura na coluna de adsorção, a partir da avaliação da zona de transferência de massa e das curvas de equilíbrio. Ela é obtida com a determinação da concentração de adsorvato na saída da coluna e representa o movimento progressivo da zona de transferência de massa no leito (McCABE, SMITH e HARRIOT, 1993).

Os custos de aplicação desta técnica podem ser reduzidos com a utilização de adsorventes alternativos, os quais possuem grande disponibilidade e baixo custo. Diversos destes materiais vem sendo aplicados em processos de adsorção como, por exemplo, Moura *et al.* (2011) testaram a organosílica mesoporosa para adsorver compostos aromáticos BTX, constatando a capacidade de adsorção deste material superior a 60% para remover tolueno da fase fluida, além disso Souza (2013) aplicou a lama vermelha para remover compostos aromáticos e, para o tolueno, foi verificado capacidade adsortiva de 0,283 $mmol.g^{-1}$ usando o material bruto e 0,268 $mmol.g^{-1}$ para a lama calcinada.

O material adsorvente empregado neste estudo é a argila organofílica Spectrogel comercial tipo C. Apesar de ser um material convencionalmente hidrofílico é possível transformá-la em um composto organofílico através da adição de moléculas orgânicas no meio de suas camadas (PAIVA *et al*., 2008). Desta forma, a afinidade dela por compostos orgânicos fica evidente e se torna bastante viável para remoção de poluentes orgânicos como é o caso do tolueno.

Neste contexto, este trabalho visa contribuir com o estudo da adsorção de tolueno em fase líquida em sistema de leito fixo empregando-se uma argila organofílica Spectrogel comercial tipo C como adsorvente alternativo.

2. MODELAGEM MATEMÁTICA

Para aplicar os estudos laboratoriais de adsorção em escalas industriais é fundamental que seja realizada uma modelagem matemática a fim de se descrever o comportamento do sistema nas condições aplicadas.

Neste trabalho, utilizou-se o modelo matemático proposto por Thomas (1944) para o ajuste aos dados experimentais de curva de ruptura da adsorção de tolueno em argila organofílica. A Equação 1 expõe o balanço de massa geral do adsorvato e a Equação 2 mostra a equação geral para o modelo de Thomas, a qual une-se com o balanço de massa para descrever o comportamento do leito.

$$\frac{\partial C(t,z)}{\partial t} + \frac{\rho_B}{\varepsilon}\frac{\partial \overline{q}(t,z)}{\partial t} + u_0\frac{\partial C(t,z)}{\partial z} = 0 \qquad (01)$$

$$\frac{\partial \overline{q}(t,z)}{\partial t} = k_{a1}(q_{\max} - \overline{q}(t,z))C - \frac{k_{a1}}{b}\overline{q}(t,z) \qquad (02)$$

Sendo a incógnita C a concentração do adsorvato na fase líquida ($mmol.L^{-1}$), $\overline{q}$ é concentração média do adsorvato adsorvido no material adsorvente ($mmol.g^{-1}$), k_{a1} é a constante cinética de adsorção do modelo de Thomas ($L.mmol^{-1}.min^{-1}$), q_{max} é o parâmetro da isoterma de Langmuir ($mmol.g^{-1}$), b é parâmetro da isoterma de Langmuir ($L.mmol^{-1}$), ρ_B é a densidade do leito ($g.L^{-1}$), ε é a fração de vazio da coluna e u_0 é a velocidade intersticial da fase fluida ($cm.min^{-1}$).

A modelagem matemática aos dados experimentais utilizando-se o modelo de Thomas (1944) foi implementada numericamente, devido à flexibilidade em se utilizar soluções numéricas, por meio do método de diferenças finitas implementado em linguagem Python 2.7.3.

3. MATERIAL E MÉTODOS

O adsorvente empregado neste estudo foi a Argila Organofílica comercial Spectrogel, tipo C, cedida pela empresa SpectroChem. Seu preparo foi feito através de peneiramento com peneiras com #24 e #28 mesh, as quais, conferiram a granulometria média de 0,655 mm conforme estabelecido pelo estudo de Stofela (2014).

Após a preparação do material adsorvente, a primeira etapa realizada foi o estudo fluidodinâmico, o qual consistiu em, fixando um valor de concentração inicial de tolueno em solução, diversos ensaios foram efetuados em leito fixo aplicando-se diferentes valores de vazão de alimentação, a fim de se verificar a melhor vazão, dentro da faixa estudada.

O aparato experimental utilizado está exposto na Figura 1.

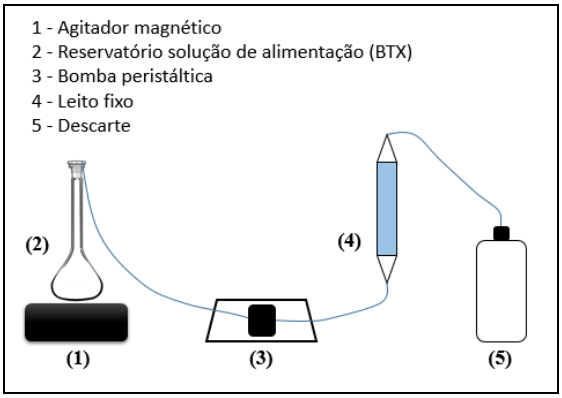


Figura 1. Esquema da configuração experimental.

Uma solução de tolueno com concentração inicial de 1,2 mmol.L^{-1} foi alimentada por meio de uma bomba peristáltica até a base do leito. Para mantê-la homogênea, o balão foi submetido à agitação e, com auxílio da bomba peristáltica, a solução foi conduzida até a parte inferior da coluna para, através de fluxo ascendente, percorrer todo o leito e ser descartado.

As concentrações de tolueno foram monitoradas na entrada (dentro do reservatório) e na saída da coluna até a sua saturação. As amostras coletadas na saída do leito foram filtradas em filtros de membrana milex hydrophilic para análise em cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) com coluna C18, fase móvel de 28% de acetonitrila, 35% de metanol e 37% de água mili-Q, com comprimento de onda de 206 nm, de forma a determinar a concentração do adsorvato. As vazões de alimentação avaliadas nessa etapa foram inicialmente de 5, 10 e 20 mL.min^{-1} e os ensaios foram realizados à temperatura ambiente.

Após determinar a vazão ótima de operação, ou seja, a vazão para cujo ensaio em leito apresentou os melhores resultados dos parâmetros de eficiência e transferência de massa. Após definida esta vazão, foram realizados ensaios com diferentes concentrações iniciais de tolueno em solução: 0,6, 1,2 e 1,6 mmol.L^{-1}. Os parâmetros de eficiência de remoção calculados foram a quantidade total de adsorvato removida (q_t) durante o ensaio e a quantidade útil removida até o ponto de ruptura (q_u), conforme expressas nas Equações 3 e 4, respectivamente.

$$q_t = \frac{C_0.Q}{m}\int_0^{\infty}\left(1-\frac{C}{C_0}\right)dt \qquad (03)$$

$$q_u = \frac{C_0.Q}{m}\int_0^{tr}\left(1-\frac{C}{C_0}\right)dt \qquad (04)$$

Sendo que C_0 é a concentração inicial do adsorvato em solução (mmol.L^{-1}); Q é a vazão do sistema (L.min^{-1}); m é a massa de adsorvente que foi inserida na coluna (g); C é a concentração do adsorvato no instante t; tr é o tempo de ruptura obtido experimentalmente (min).

Outro parâmetro importante é a Zona de Transferência de Massa (ZTM), a qual está relacionada aos efeitos da transferência de massa, a qual poderá ser quantificada pela Equação 5, onde H_L é a altura do leito.

$$ZTM = \left(1 - \frac{q_u}{q_t}\right).H_L \qquad (05)$$

O último indicador, a Porcentagem de Remoção Total no Leito (%Rem), consiste na fração de adsorvato retida no adsorvente, considerando toda solução utilizada no experimento. A %Rem foi calculada pela equação 6, onde $q_{entrada}$ é quantidade total de adsorvato que entrou no leito durante todo o ensaio.

$$\%Rem = \left(\frac{q_t.m}{q_{entrada}}\right).100 \qquad (06)$$

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Estudo fluidodinâmico para definição da vazão de operação

Inicialmente, foi realizado um estudo fluidodinâmico experimental, em que a concentração inicial de tolueno foi fixada e os valores de vazões para passagem da solução pelo leito foram variados. Após a obtenção das curvas de ruptura, os parâmetros de eficiência de remoção e de transferência de massa foram calculados e analisados, a fim de que a melhor vazão de operação pudesse ser determinada, dentre da faixa avaliada neste estudo.

A Figura 2 compara as curvas de ruptura para essas três vazões a uma mesma concentração inicial de solução de tolueno a 1,2 mmol.L^{-1}.

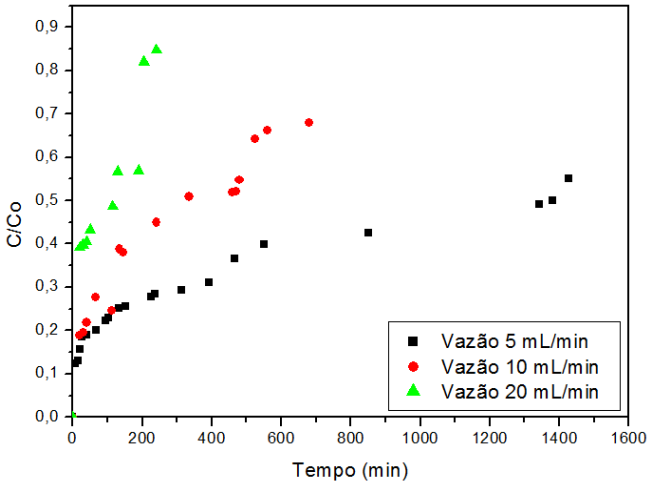


Figura 2. Estudo Fluidodinâmico para diferentes vazões.

Para construir as curvas de ruptura foram graficados os valores entre a razão entre a concentração de tolueno no efluente (C) e a concentração na alimentação (Co) pelo tempo. Quanto maior a vazão do ensaio, mais rapidamente se atingiu altos valores de C/Co, entretanto, não se verificou um valor constante de saturação do leito conforme esperado da literatura. Logo, o tempo final de processo foi considerado como sendo aquele no qual não se constatou mais alteração na concentração de saída do leito. Brinques (2005) em seu trabalho de adsorção de tolueno também verificou que a curva de ruptura não atingia o valor máximo, assim como Chatzopoulos e Varna (1995), os quais conferem este fato a pontos dentro do leito que o fluido não consegue acessar. Após a montagem da curva de ruptura foram determinados os parâmetros de eficiência e de transferência de massa (qt, qu, ZTM e %Rem), os quais se encontram na Tabela 1.

Tabela 1. Parâmetros q_t, q_u, ZTM e %Rem para o estudo fluidodinâmico da adsorção de tolueno em argila organofílica.

Vazão ($mL.min^{-1}$)	**5**	**10**	**20**
q_t ($mmol.g^{-1}$)	0,951	0,991	0,952
q_u ($mmol.g^{-1}$)	0,010	0,034	0,026
ZTM (cm)	3,514	4,188	5,330
%Rem (%)	19,15	27,98	33,24

A quantidade total removida foi de 0,951, 0,991 e 0,952 $mmol.g^{-1}$ para as vazões de 5, 10 e 20 $mL.min^{-1}$, respectivamente. Tais valores são bem próximos. Todavia, quando comparados os valores de quantidade útil removida e ZTM é possível determinar em qual dos ensaios se obteve melhor resultado. Sendo assim, como o menor valor de ZTM foi obtido a uma vazão de 5 $mL.min^{-1}$, esta foi considerada a vazão ótima dentro da faixa estudada para os demais ensaios de adsorção a diferentes concentrações iniciais de adsorvato.

4.2. Avaliação do efeito da concentração inicial do tolueno

Posteriormente, a fim de se avaliar o efeito da concentração de alimentação nos parâmetros de eficiência de remoção e de transferência de massa foram obtidas curvas de ruptura a diferentes concentrações iniciais de tolueno, mantendo-se a vazão de alimentação de 5 $mL.min^{-1}$. Os ensaios foram realizados nas concentrações iniciais de tolueno de 0,6 e 1,6 $mmol.L^{-1}$, conforme também avaliado por Stofela (2014) em sistema de banho finito. Os resultados estão mostrados na Figura 3, comparando-se estas duas com a curva obtida para a concentração inicial de tolueno de 1,2 $mmol.L^{-1}$.

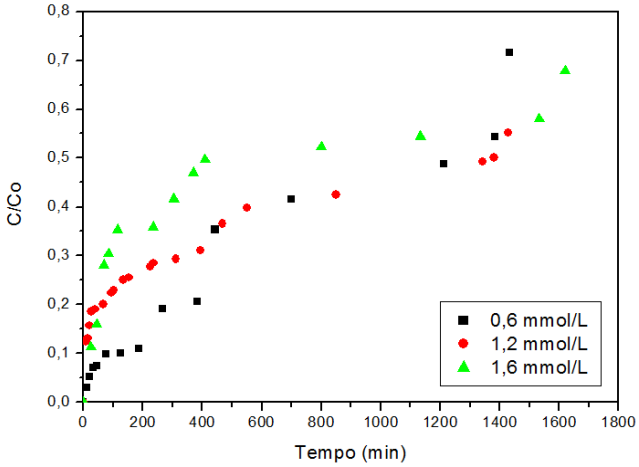


Figura 3. Curvas de ruptura para as três concentrações iniciais de tolueno testadas.

Para os ensaios com vazão de alimentação de 5 $mL.min^{-1}$ também foram calculados os parâmetros de eficiência e de transferência de massa (q_t, q_u, ZTM e %Rem), conforme apresentado na Tabela 2.

Tabela 2. Parâmetros q_t, q_u, ZTM e %Rem para os ensaios com concentrações iniciais de tolueno diferentes.

Concentração inicial ($mmol.L^{-1}$)	**0,6**	**1,2**	**1,6**
q_t ($mmol.g^{-1}$)	0,945	0,951	1,132
q_u ($mmol.g^{-1}$)	0,015	0,010	0,039
ZTM (cm)	4,556	3,514	4,185
%Rem (%)	37,32	19,15	24,17

Analisando os resultados da Tabela 2 verifica-se que no ensaio com concentração de 1,2 $mmol.L^{-1}$ obteve-se o melhor valor de ZTM frente aos outros dois ensaios. Para esta vazão, portanto, o uso desta concentração é mais favorável ao processo de remoção de tolueno, onde também se obteve uma maior quantidade total removida para a concentração de 1,6 $mmol.L^{-1}$, com um valor de 1,132 $mmol.g^{-1}$.

4.3. Modelagem matemática das curvas de ruptura

Devido à complexidade de um sistema dinâmico de leito fixo e objetivando uma melhor descrição do comportamento de uma coluna de adsorção, foi utilizado o modelo de Thomas (1944) que busca representar o comportamento das curvas de ruptura.

O modelo foi resolvido numericamente com método de diferenças finitas com esquema *upwind* e as Figuras 4, 5 e 6 mostram os resultados obtidos, bem como na Tabela 3 estão os parâmetros encontrados no ajuste deste modelo.

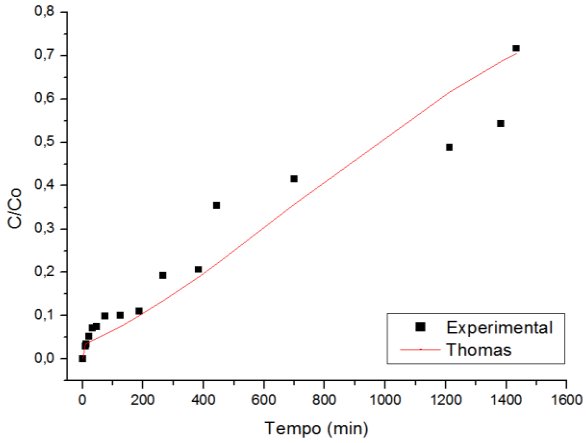


Figura 4. Ajuste do modelo de Thomas aos dados experimentais de a remoção de tolueno à concentração inicial de 0,6 mmol.L^{-1}.

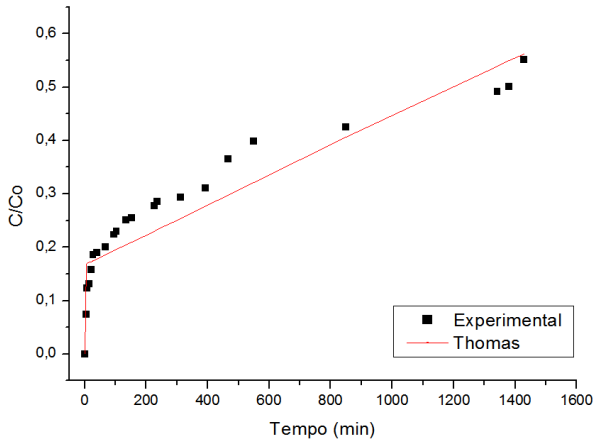


Figura 5. Ajuste do modelo de Thomas aos dados experimentais de a remoção de tolueno à concentração inicial de 1,2 mmol.L^{-1}.

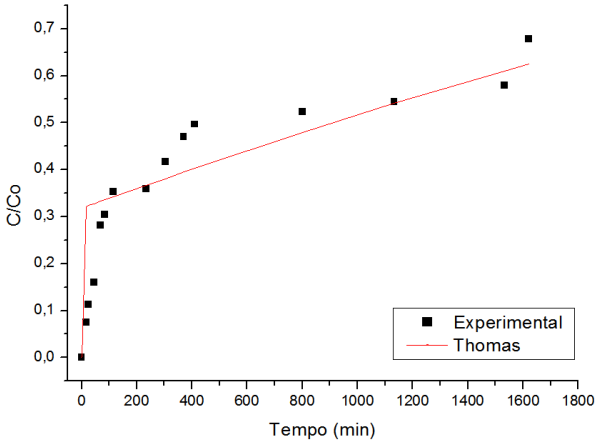


Figura 6. Ajuste do modelo de Thomas aos dados experimentais de a remoção de tolueno à concentração inicial de 1,6 mmol.L^{-1}.

Tabela 3. Parâmetros obtidos no ajuste do modelo de Thomas aos dados experimentais de a remoção de tolueno às concentrações iniciais de 0,6, 1,2 e 1,6 mmol.L^{-1}.

Concentrações iniciais (mmol.L^{-1})	**0,6**	**1,2**	**1,6**
b	0,3	0,6	0,6
k (L.mmol^{-1}.min^{-1})	0,0008	0,00041	0,00022
DMR (%)	21,59	18,71	47,99
R^2	0,9283	0,9052	0,4878

O parâmetro k representa a taxa de remoção do adsorvato, sendo assim, de acordo com a Tabela 4, observa-se que quanto menor a concentração de tolueno na solução, maior a taxa de remoção.

Tendo em vista que os modelos são aplicados com o intuito de se descrever o comportamento de dados experimentais, quanto mais próximos os dados teóricos estiverem dos dados experimentais, melhor será o ajuste. Neste ajuste do modelo Thomas, não houve uma boa aproximação dos dados teóricos e experimentais, constatado com o cálculo do desvio médio relativo (DMR), no qual estas diferenças entre os dados foram de 21,59%, 18,71%

e 47,99% para as concentrações de 0,6, 1,2 e 1,6 mmol.L^{-1}, respectivamente.

Além do DMR, o valor do R^2 possibilita a confirmação do distanciamento entre experimento e modelo. Verifica-se, então, ajustes satisfatórios do modelo de Thomas aos dados experimentais dos ensaios realizados a vazão de alimentação de 5 mL.min^{-1}, às concentrações iniciais de tolueno de 0,6 e 1,2 mmol.L^{-1}.

5. CONCLUSÃO

A argila organofílica Spectrogel apresentou boa adequação ao sistema dinâmico de leito fixo, viabilizando a realização dos testes experimentais de adsorção.

Com o estudo fluidodinâmico do processo de adsorção de tolueno foi possível avaliar parâmetros de eficiência e de transferência de massa de tolueno no leito de argila. Verificou-se que o ensaio na vazão de alimentação de 5 mL.min^{-1} forneceu os melhores resultados para remoção de tolueno, apresentando uma remoção total de 19,15% e uma ZTM de 3,514 cm para a concentração inicial de tolueno de 1,2 mmol.L^{-1}. Os ensaios realizados com esta vazão de alimentação e concentrações iniciais de tolueno diferentes resultaram em uma quantidade total removida de 1,132 mmol.g^{-1} para uma concentração inicial de adsorvato de 1,6 mmol.L^{-1}.

O modelo de Thomas foi aplicado no ajuste aos dados de curvas de ruptura, descrevendo de forma satisfatória os dados experimentais dos ensaios realizados a vazão de alimentação de 5 mL.min^{-1}, às concentrações iniciais de tolueno de 0,6 e 1,2 mmol.L^{-1}.

6. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq (Proc. 300986/2013-0), à Capes pelo auxílio concedido em bolsas e à empresa SpectroChem por fornecer gentilmente a argila utilizada neste estudo.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BOHART, G. S.; ADAMS, E. Q. Some aspects of the behavior of charcoal with respect to chlorine. *Journal of the American Chemical Society*. v. 42 (3), p. 523-544, 1920.

BRINQUES, G. B. **Adsorção de tolueno de solução aquosa em leito de carvão ativado em planta piloto.** Dissertação (Mestrado). Departamento de Engenharia Química. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2005.

CARVALHO, F. I. M.; DANTAS FILHO, H. A. Estudo da qualidade da gasolina tipo a e sua composição química empregando análise de componentes principais. *Química Nova*, v. 37, n. 1, 33-38, 2014.

CETESB. Tolueno. Ficha de informação toxicológica. 2012. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/userfiles/file/laboratorios/fit/TOLUENO.pdf> Acessado em: março de 2015.

CHATZOPOULOS, D.; VARMA, A. Aqueous-phase adsorption and desorption of toluene in activated carbon fixed beds: experimental and model. *Chemical Engineering Science*. New York, US, v.50, n.1, p.127-141, 1995.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente – Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). RESOLUÇÃO N° 396, 2008.

CORSEUIL, H. X.; ALVAREZ, J. J. P. Natural bioremediation perspective for BTX-contaminated groundwater in Brazil: effect of ethanol. *Water Sci. and Technol.*, v.34, p.311-318, 1996.

MALKOK, E.; NIHOGLU, Y. Removal of NI(II) ions from aqueous solutions using waste of tea factory: Adsorption on a fixed-bed column. *Journal of Hazardous Materials*, v. 135, p. 328–336, 2006.

McCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOT, P. ***Unit Operations of Chemical Engineering***. 5th edition, McGraw-Hill, New York, 1993.

MOURA, C. P.; VIDAL, C. B.; BARROS, A. L.; COSTA, L. C.; VASCONCELLOS, L. C. G.;

DIAS, F. S.; NASCIMENTO, R. F. Adsorption of BTX (benzene, toluene, o-xylene, and p-xylene) from aqueous solutions by modified periodic mesoporous organosilica. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 363, p. 626–634, 2011.

PAIVA, L. B.; MORALES, A. R.; DÍAZ, F. R. V. Argilas organofílicas: características, metodologias de preparação, compostos de intercalação e técnicas de caracterização. **Cerâmica**, v. 54, n. 330, p. 213-226, 2008.

RUTHVEN, D. M. ***Principles of Adsorption and Adsorption Processes.*** New York, 1984.

SILVA, A. G.; PONTES, L. A. M.; DOS SANTOS, E. G.; LIMA, R. F.; PARANHOS, T. S. **Adsorção da parafina C12 em coluna de leito fixo de zeólita 5A.** 4º PDPETRO. Campinas, 2007.

SILVA, V. P.; ROCHA, F. W. **Comparação entre as técnicas dos compostos orgânicos voláteis**. VII Encontro Internacional de Produção Científica. Maringá, 2011.

SOUZA, R. S. **Avaliação da Lama Vermelha na Remoção de Derivados de Petróleo – Benzeno, Tolueno e Xileno (BTX).** Tese (Doutorado). Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 2013.

STOFELA, S. K. F. **Remoção de compostos BTX em argila organofílica por adsorção em fase líquida.** Dissertação (Mestrado). Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 2014.

THOMAS, H. C. Heterogeneous ion exchange in a flowing system. *Journal of the American Chemical Society*. v. 66, p. 1664-1666, 1944.

ESTUDO COMPARATIVO ENTRE AS ARGILAS POLICATIÔNICA (VERDE DURA) E SÓDICA (BSN 02) NA REMOÇÃO DE CORANTE EM SISTEMA DE BANHO FINITO

E. L. da Silva; I.N. Araújo; L.A. de Oliveira; E.G. Lima*; J.D. Mota, M.G.F. Rodrigues

Unidade Acadêmica de Engenharia Química – Universidade Federal de Campina Grande - Rua Aprígio Veloso, 882, Bodocongó – CEP: 58429-970 – Campina Grande - PB – Brasil - Telefone: (83) 2101-1488 – Email: erigenuino@hotmail.com

RESUMO: Este trabalho tem como objetivo avaliar e comparar o desempenho da argila policatiônica verde dura e da argila sódica BSN-02, para remoção do corante amarelo reativo utilizando o sistema de banho finito. A metodologia se baseou em fixar o tempo de agitação e a massa de argila e variar o pH de cada solução a fim de se analisar qual terá o melhor desempenho quanto a porcentagem de remoção. As argilas foram caracterizadas através das técnicas de difração de raios X, espectroscopia na região do infravermelho e adsorção física de nitrogênio pelo método de BET. Após a remoção de cor, as amostras foram caracterizadas pelo espectrofotômetro de UV visível e os resultados mostraram que dentro da escala de pH de 1 a 7, observou-se que as argilas possuem a capacidade de remover corante em efluentes e essa remoção ocorre com maior eficiência em pH igual a 1.

PALAVRAS-CHAVE: argila, remoção de corantes, adsorção.

ABSTRACT: This work aims to evaluate and compare the performance of hard green polycationic clay and sodium clay BSN-02, for removal of the reactive yellow dye using the finite bath system. The methodology is based on setting the stirring time and the mass of clay and varying the pH of each solution to be analyzed which have the best performance and the percentage removal. The clays were characterized using the techniques of X-ray diffraction, spectroscopy in the infrared region and nitrogen adsorption by the BET method. After the removal of color, the samples were characterized by visible UV spectrophotometer and the results showed that within the pH range of 1 to 7, it was observed that the clays have the ability to remove dye effluents and such removal occurs with greater pH efficiency equal to 1.

KEYWORDS: clay, removing dyes, adsorption.

1. INTRODUÇÃO

Com o crescimento industrial e populacional acentuado nas últimas décadas, os problemas ambientais tem se agravado, sendo eles evidenciados no solo, no ar e na água (Alencar *et al*, 2014).

Nesse cenário, as indústrias têxtis são responsáveis por boa parte dessa contaminação ambiental. Isso porque, durante o processo de tingimento, cerca de 50% da quantidade de corantes fica disponível nos efluentes que, quando não tratados de forma adequada antes do descarte, são extremamente prejudiciais a vida aquática devido a sua toxidade, inibição de penetração da luz solar na água (processo de fotossíntese) além de trazer danos à natureza estética da água (Messina e Schulz, 2006).

Na tentativa de minimizar esses impactos ambientais, vários métodos físicos, químicos e biológicos tem sido aplicados tais como a coagulação, oxidação avançada, irradiação ultravioleta no entanto, a adsorção tem sido o método mais utilizado devido a alta eficiência na remoção (Yagub *et al*, 2014). O carvão ativado tem sido o adsorvente mais utilizado pelas indústrias, porém fatores como alto custo tem estimulado o estudo de adsorventes alternativos de baixo custo nos últimos anos. Alta disponibilidade na natureza, baixo custo e alta capacidade de adsorção, são qualidades que tem colocado a argila em um lugar de destaque dentre os adsorventes já estudados e conhecidos (Mota *et al.* 2014).

A adsorção é uma operação de transferência de massa do tipo sólido-fluido, na qual se explora a habilidade de certos sólidos em concentrar, em suas superfícies, determinadas substâncias existentes em solução líquidas ou gasosos (Gomide,1988). Panda e De (2015) utilizando dois estágios de nanofiltração a partir de membranas de polisulfona (PSF) e polietilenoglicol (PEG) visando a remoção de corantes reativos amarelo, cibracom vermelho, preto e azul básico, conseguiu remoção superiores a 88%.

Esse trabalho teve como objetivo caracterizar as argilas Verde-dura e BSN-02, bem como avaliar e comparar suas potencialidades de remoção do corante amarelo reativo através da técnica de banho finito.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

As argilas utilizadas como adsorventes foram as argilas Verde dura e Bentonita sódica - BSN 02, ambas sem tratamento e com granulometria 200 *mesh* .

2.1. Técnicas de Caracterização

2.2.1.Difração de raios x (DRX): As amostras foram analisadas utilizando o método do pó empregando-se um difratômetro Shimadzu XRD-6000 com radiação CuKα, tensão de 40 KV, corrente de 30 mA, tamanho do passo de 0,020 2θ e tempo por passo de 1,000s, com velocidade de varredura de 2º(2θ)/min, com ângulo 2θ percorrido de 0º a 50º. Realizada por equipamento Shimadzu, modelo XRD-6000.

2.2.2.Adsorção Física de Nitrogênio: Método denominado BET (Brunauer, Emmett, Teller), permite estabelecer parâmetros de volume de poros e microporos, distribuição de tamanho de poros, tamanho máximo de poros e superfície específica, para valores progressivos de pressão relativa por adsorção de nitrogênio. Realizada por meio do equipamento Micromeritics – análise de área superficial e de porosidade, modelo ASAP 2020.

2.2.3. Espectroscopia de fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (FRX-ED): Essa técnica permite identificar e quantificar a composição química global de um sólido em pó. A análise foi efetuada utilizando-se um equipamento de Espectroscopia de Raios X - Shimadzu (modelo 720).

2.2. Análise de Adsorção de Corante por Sistema de Banho Finito

Realizando-se experimentos em sistema de banho finito, foi possível avaliar o potencial das duas argilas em estudo, como adsorventes do corante amarelo reativo. As argilas foram preparadas seguindo o mesmo método utilizado por Silva (2012), na qual foram realizados sete experimentos para cada argila, utilizando soluções com concentrações de 50 $mg.L^{-1}$ do corante. Fixou-se a massa de adsorvente (0,50 g de argila) e variou-se o pH do meio reacional de 1 a 7. O pH desejado foi controlado e alcançado pela adição da solução de ácido clorídrico (HCl) a uma concentração

de 0,25 M e de solução de hidróxido de sódio (NaOH) com uma concentração também de 0,25 M. As amostras em recipientes *erlenmeyer*, foram submetidas a agitação de 200 rpm durante 5 horas, em mesa agitadora (*shaker*). Após o período de agitação as soluções foram filtradas e analisadas por espectrofotômetro UV-1600 Pró-Análise.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

De acordo com os difratogramas apresentados na Figura 1 foi possível verificar que as argilas apresentaram reflexão do grupo das esmectitas (E) que aparece em aproximadamente 5,4-5,95º que corresponde ao espaçamento basal (d_{001}) de 7,60 Å equivalente a 0,760 nm para a argila Verde dura classificada como uma montmorilonita policatiônica e (d_{001}) de 14,9 Å correspondendo a 1,49 nm, para a argila BSN 02, sendo caracterizada como uma montmorilonita sódica. Observam-se também outros picos que são referentes ao mineral não esmectítico como o quartzo que se apresenta como componentes de algumas substâncias presentes na argila (SOUSA Santos, 1992; Oliveira *et al.*, 2012; Cunha, 2013).

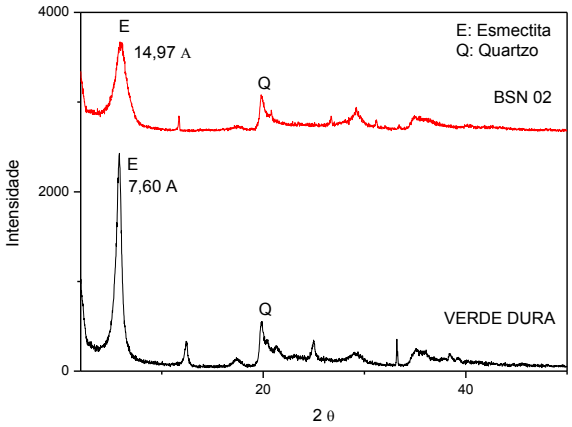


Figura 1. Difratogramas de raios X das argilas esmectitas Verde dura e BSN 02.

Na Tabela 1 estão apresentados os resultados obtidos das medidas de adsorção física de N_2, para as argilas Verde dura e BSN 02.

Tabela 1. Medidas de superfície das argilas Verde dura e BSN 02.

Argila	Área BET ($m^2.g^{-1}$)
Verde dura	80
BSN 02	78

Os valores de área superficial especifica encontrados foram de 80 $m^2.g^{-1}$ e 78 $m^2.g^{-1}$, respectivamente, valores que se apresentam dentro da faixa de área determinada por Sousa Santos (1992) que é correspondente ao intervalo de 5 $m^2.g^{-1}$ (caulins) a 200 $m^2.g^{-1}$ (montmorilonitas). Mota et. al. (2012) caracterizando a Chocolate B e Lima et. al. (2012) a Brasgel, obteve valores semelhantes, 82 $m^2.g^{-1}$ e 73 $m^2.g^{-1}$, respectivamente.

A análise química das argilas utilizadas pode ser observada na Tabela 2. As argilas (Verde dura e BSN 02) apresentaram uma maior quantidade de óxido de silício (SiO_2) e elementos metálicos, como o óxido de alumínio (Al_2O_3), totalizando um percentual cerca de 86%. Os demais óxidos apresentados na tabela são característicos dos argilominerais nas suas formas naturais. Pode-se verificar que: (i) O conteúdo de SiO_2 é devido à sílica livre, que é proveniente do quartzo; (ii) O Al_2O_3 existente está em sua maior parte combinado formando os argilominerais, geralmente caulinita; (iii) O Fe_2O_3 presente nas amostras está possivelmente relacionado ao ferro presente na estrutura cristalina do argilomineral do grupo da esmectita conforme encontrados na literatura (Souza Santos, 1992; Cunha, 2013).

Tabela 2. Análise Química das argilas Verde dura e BSN 02.

Composição Química	Argila Verde dura (%)	Argila BSN 02 (%)
SiO_2	52,70	58,65
Al_2O_3	30,26	27,57
MgO	3,84	6,23
Fe_2O_3	11,39	2,65
CaO	0,38	2,45
Na_2O	-	2,44
TiO_2	0,53	-
BaO	0,41	-
Cr_2O_3	0,16	-
NiO	0,15	-
SO3	0,07	-
CuO	0,03	-
ZnO	0,02	-
Outros	0,06	-
TOTAL	100	100

Nas figuras 2 e 3 pode-se observar os resultados dos testes de remoção do corante amarelo reativo com as argilas Verde dura e BSN 02 pelo método do banho finito.

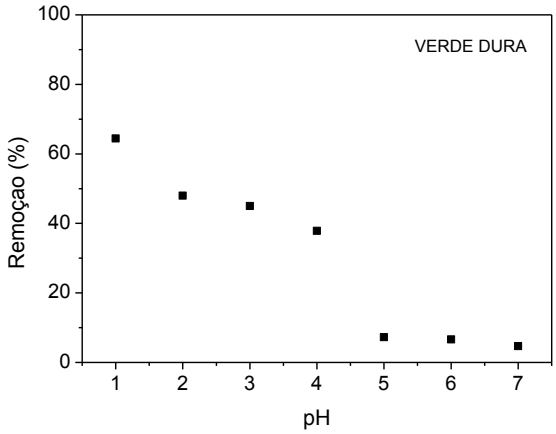


Figura 2. Análise de adsorção do corante amarelo com a argila Verde dura.

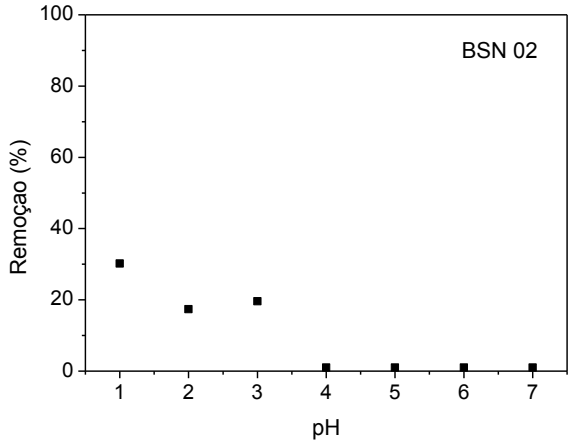


Figura 3. Análise de adsorção do corante amarelo com a argila BSN 02.

Pela análise dos dados referentes aos testes de remoção verifica-se a forte influência do parâmetro pH no processo de remoção do corante amarelo reativo, apresentando no menor valor de pH o melhor resultado de remoção. Observou-se que no pH igual a 1 as argilas obtiveram o máximo de remoção, sendo de 64,42% para a argila verde dura e 30,22% referente a BSN 02.

Segundo Lima et al (2014) isto pode ser correlacionado a propriedade do ácido de protonar alguns grupos funcionais do adsorvente (corante) propiciando interação

entre eles, ocasionando assim uma maior adsorção em pH ácido.

4. CONCLUSÃO

Com relação as argilas estudadas, conclui-se que as mesmas pertencem ao grupo das esmectitas com fases características do grupo, apresentado em sua composição fases de quartzo e caulinita, provenientes dos demais compostos que formam a argila. No estudo da remoção com o corante amarelo, dentro da escala de pH de 1 a 7, observou-se que as argilas possuem a capacidade de remover corante em efluentes e essa remoção ocorre com maior eficiência em pH igual a 1. O maior percentual de remoção foi obtido pela argila verde dura, fator este explicado, possivelmente, pela maior quantidade de componentes químicos presentes na sua constituição.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALENCAR, J.M.; OLIVEIRA, F.J.V.E.; AIROLDI, C.; FILHO, E.C.S. *J. Chem. Eng.*, v. 236, p. 332-340, 2014.

CUNHA, R.S.S. Obtenção de argila organofílica visando o processo de descontaminação de águas oleosas. 2013, 102p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Federal de Campina Grande, UFCG/PB, Paraíba.

GOMIDE, L. *Princípios das Operações Unitárias*. Rio de Janeiro: Editora LTC, 1988.

LIMA, W.S., BRITO, L.F., RODRIGUES, M.G.F. *Sci. Plena*, v. 8, n. 4, p.1-13, 2012.

LIMA, L. A; PAULA, G. M, MOTA, M. F, RODRIGUES, M. G. F, Síntese da peneira molecular SBA-15 e sua utilização como adsorvente na remoção de corantes. In XXIV CONGRESSO IBEROAMERICANO DE CATALISIS, 2014, Medellin – Colômbia.

MESSINA, P.V.; SCHULZ, P.C. *J. Colloid Interface Sci.*, v. 299, p. 305-320, 2006.

MOTA, J.D.; RODRIGUES, M.G.F.; LIMA, W.S.; SOUZA, R.S. Caracterização de adsorvente (Argila Chocolate B) visando a remoção de Cádmio. In. 56º CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 2012, Curitiba – Brasil.

MOTA, M.F.; RODRIGUES, M.G.F.; MACHADO, F. *Appl. Clay Sci.*, v. 99, p. 237-245, 2014.

OLIVEIRA, G.C.; MOTA, M.F.; SILVA, M.M.; RODRIGUES, M.G.F.; LABORDE, H.M. *Braz. J. Pet. Gas*. v. 6, n. 4, p. 171-183, 2012.

PANDA, S.R.; DE, S. *J. Env. Chem. Eng.*, v. 3, p. 1678-1690, 2015.

SILVA, M.M.F.; OLIVEIRA, M.M.; AVELINO, M.C.; FONSECA, M.G.; ALMEIDA, R.K.S.; FILHO, E.C.S. *J. Chem. Eng.*, v. 203, p. 259-268, 2012.

SOUZA SANTOS, P. Ciência e Tecnologia de Argilas. 2a Ed; São Paulo: Edgard Blücher. v. 2, 1992.

YAGUB, M.T.; SEN, T.K.; AFROZE, S.; ANG, H.M. *Adv. Colloid Interface Sci.*, v. 209, p. 172-184, 2014.

6. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o apoio financeiro a PETROBRAS e a CAPES.

REMOÇÃO DO CORANTE VERMELHO BF-4B EM SISTEMA CONTÍNUO UTILIZANDO ARGILAS ESMECTÍTICAS

Luana do Nascimento Rocha [1]; Antonielly dos Santos Barbosa [2]; Meiry Gláucia Freire Rodrigues [3]

1,2,3 Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciência e Tecnologia, Unidade Acadêmica de Engenharia Química, Av. Aprígio Veloso – 882, Bodocongó, 58109 – 970, Campina Grande – PB, Brasil
*Email: luanarocha.ce@gmail.com

RESUMO: Devido ao grande impacto ambiental causado a partir da enorme quantidade de efluentes lançados no ambiente sem tratamento prévio, este trabalho teve por objetivo, avaliar a eficiência das argilas Branca e Vermelha na remoção de dois corantes reativos (vermelho BF-4B). Os materiais adsorventes foram caracterizados por Difração de Raios X (DRX), Fluorescência de Raios X por Energia Dispersa (FRX – ED), Adsorção Física de Nitrogênio. Ensaios de remoção foram realizados ensaios em sistemas de banho finito, com o intuito de avaliar a influência do pH na solução modelo a fim de se determinar a melhor condição de remoção para cada corante. Para uma concentração inicial de 50 $mg.L^{-1}$, a argila Vermelha apresentou o melhor desempenho de remoção, em torno de 100% para o corante vermelho. Já na presença da argila Branca a eficiência de remoção foi um pouco menor, 54,34% para o corante vermelho.

PALAVRAS-CHAVE: argilas; corantes reativos; banho finito.

Abstract: Due to the large environmental impact caused by the huge amount of effluent released into the environment without prior treatment, this study aimed to evaluate the efficiency of White and Red clays in the removal of one reactive dye (red BF-4B). The adsorbent material was characterized by X-Ray Diffraction (XRD), X-Rays Fluorescence for energy Disperses (FRX-ED) and Nitrogen adsorption of Physics. Removal trials were carried out tests on systems of a finite bath, in order to evaluate the influence of pH in solution model to determine the best condition of removal for each dye. For an initial concentration of 50 $mg.L^{-1}$, Red clay removal showed the best performance, around 100% of the red dye. In the presence of White clay removal efficiency was slightly lower, 54.34% of the red dye.

KEYWORDS: clays; reactive dyes; bath finite.

1. INTRODUÇÃO

Em 1950, O impacto ambiental causado devido a quantidade de efluentes lançados no ambiente sem tratamento prévio é cada vez maior. Anualmente, um milhão de toneladas de corantes são produzidos em todo o mundo (HARRELKAS et al., 2009), e 10-15% deles são descarregados pela indústria têxtil (NCIBI et al., 2007).

A indústria têxtil, no cenário nacional, é uma das que consome maiores quantidades de água e esse fator se deve em sua maior parte ao tingimento dos tecidos, no qual adiciona-se corantes a água com o objetivo de colorir os tecidos. Uma quantidade significante de rejeitos é eliminada por esse tipo de indústria juntamente com as águas, onde estes corantes são bastantes resistivos a processos químicos, pois são fabricados para tingir os fios com alta eficiência, objetivando uma coloração duradoura do tecido, já que é isso que os clientes aspiram e a indústria quer satisfazê-los. A indústria têxtil possui um grande destaque, a razão

disso está relacionada a seu parque industrial gerar um grande volume de efluentes. Esses efluentes, quando não são tratados de uma forma correta, tem o poder de causar sérios problemas de contaminação ambiental (KUNZ et al., 2002).

1.1. Corantes

Os corantes e pigmentos orgânicos podem ser definidos como substâncias intensamente coloridas que, quando aplicadas a um material, lhe conferem cor. (CARVALHO, 2010)

A resistência de corantes para degradação torna a sua remoção dos efluentes têxteis complicada, porque é difícil de degradar as misturas (corantes e químicos adicionais) por processos convencionais de tratamento biológico (CHEN et al, 2003; RAJAMOHAN E RAJASIMMAN, 2013). Além disso, preocupa o fato de corantes reativos apresentarem alta toxicidade e serem bastante alérgicos (MOREAU E GOSSENS, 2005) carcinógenos e mutagênicos (TOOR et al., 2006).

Para dar resposta a um mercado cada vez mais exigente, a indústria tem investido no desenvolvimento de corantes mais económicos, com propriedades específicas para obter boa fixação da cor e que ofereçam elevada resistência aos agentes que desencadeiam a descoloração dos tecidos (ZANONI e CARNEIRO, 2001).

Atualmente, as correntes de efluentes que contêm corantes são um dos maiores problemas de despejos industriais tóxicos. Diversos tipos de corantes são utilizados nos mais variados processos industriais, como: têxtil, papel e celulose, tintas, etc. Estes efluentes são altamente coloridos e causam poluição das águas (PURKAIT et al. 2004).

Há diversas tecnologias utilizadas para o tratamento de águas residuais têxteis. Os métodos mais eficientes são tecnologias baseadas na adsorção de água em carvão ativado, que parecem ser o melhor método de eliminação de corante. No entanto, este processo é caro e difícil de regenerar após o uso. Portanto, adsorventes alternativos de baixo custo e eficazes são necessários, e muitos estudos têm se dedicado a esta pesquisa (NOROOZI E SORIAL, 2013). As argilas, por serem um material de baixo custo e de grande capacidade de adsorção, tem se destacado nesse campo de estudo.

1.2. Argilas

O conceito de argila reúne uma grande quantidade de definições, mas, de forma geral, é considerada como sendo um produto natural, terroso, constituído por componentes de grão muito fino, entre os quais se destacam, por serem fundamentais, os minerais argilosos. Em uma definição mais científica, é considerada uma rocha essencialmente constituída por minerais argilosos, que podem ser encontrados com outros minerais, tais como quartzo, feldspato, mica, calcita e também material orgânico e outras impurezas. Pode ser caracterizada fisicamente por possuir elevado conteúdo de partículas com diâmetro esférico equivalente (d.e.e) menor ou igual a 2μm. Ao serem pulverizadas e misturadas com água em quantidade adequada tornam-se plásticas e após secagem, tornam-se consistentes e rígidas. As argilas em temperaturas elevadas, acima de 1000°C, adquirem grande dureza (GOMES, 1988).

Este trabalho teve como objetivo avaliar e comparar a adsorção das argilas branca e vermelha em um corante reativo.

2. METODOLOGIA

O presente trabalho foi desenvolvido no Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais (LABNOV), pertencente à Unidade Acadêmica de Engenharia Química, localizado no Centro de Ciências e Tecnologia da Universidade Federal de Campina Grande (UAEQ/CCT/UFCG).

Os adsorventes utilizados foram as argilas branca e vermelha proveniente do município de Parelhas-RN, região com abundante jazida deste tipo de argilomineral. A argila foi fornecida pela Armil Mineração do Nordeste. O corante utilizado foi o corante Vermelho reativo BF-4B fornecido pela Texpal, da linha de Corantes Reativos bifuncionais Texpal que é composta com um sistema de cromóforos, ligados a dois sistemas reativos: um grupamento vinil sulfona e outro grupamento cloro triazina.

2.1. Caracterização

2.1.1. Difração de Raios X (DRX): Neste trabalho foi utilizado o método de varredura que consiste na incidência dos raios X sobre a amostra

em forma de pó, compactada sobre um suporte. O aparelho utilizado é da marca Shimadzu XRD-6000 com radiação CuKα, tensão de 40 KV, corrente de 30 mA, tamanho do passo de 0,020 em 2Θ e tempo por passo de 1,0 s, com velocidade de varredura de 2º(2θ)/min, com ângulo 2θ percorrido de 2 a 50º.

2.1.2. Adsorção Física de Nitrogênio: Esse método baseia-se no fenômeno de adsorção de um gás inerte (normalmente o Nitrogênio líquido) a uma dada pressão relativa P/P_0 formando uma monocamada de cobertura na superfície do material adsorvente. Tal método permite estabelecer uma relação entre energia de adsorção na primeira camada adsorvida e a magnitude das interações adsorvente/adsorbato. Assim, quanto maior a quantidade de gás adsorvido, maior será a área superficial do adsorvente sob análise. Na obtenção das isotermas de adsorção e dessorção de Nitrogênio utilizou-se o aparelho ASAP-2020 da Micromeritics. A análise foi realizada no Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais (LABNOV) na Unidade Acadêmica de Engenharia Química (UAEQ/UFCG).

2.1.3. Fluorecência de Raios X por Energia Dispersa (FRX-ED): Esse ensaio consiste em determinar a composição química do material em termos qualitativos e semiquantitativos. As composições das amostras foram analisadas em um espectrômetro EDX-700 Shimadzu. A amostra analisada foi homogeneizada, peneirada em peneira 200 mesh (ABNT) com abertura de 0,075 mm.

2.2. Banho Finito

Foi preparada uma solução a 1000 mgL^{-1} do corante Vermelho reativo BF-4B a partir da qual foram realizadas diluições, cujas absorbâncias foram analisadas em um aparelho espectrofotométrico para obtenção da curva de calibração. Em seguida, diluiu-se a solução-mãe para uma concentração de 50 mgL^{-1} e realizou-se ensaios em banho finito.

Nos ensaios foram utilizados frascos de erlenmeyer, previamente identificados com a massa e o tempo de remoção do corante, mantendo constante o volume de 50 ml da solução de corante com concentração de 50 mgL^{-1}. Para cada frasco de erlenmeyer corrigiu-se o pH para 1, em concordância com sua identificação. As amostras foram mantidas sob agitação, à temperatura de 25 °C, em um shaker TE-420 da tecnal, a 200 rpm durante 1, 2 e 3 hrs de acordo com sua identificação.

Após isso as amostras foram filtradas objetivando a retirada da matéria sólida e o filtrado levado à análise espectrofotométrica visível para avaliar a quantidade de corante removido por grama de argila.

Foram realizados ensaios com as argilas propostas e a percentagem de remoção do corante foi calculada pela equação 1:

$$\%\,\mathrm{Re}\,m = \left(\frac{C_0 - C_{eq}}{C_0}\right) * 100 \qquad (01)$$

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1.Difração de Raios X (DRX)

As Figuras 1 e 2 mostram os difratogramas de raio X das amostras das Argilas Branca e Vermelha, respectivamente.

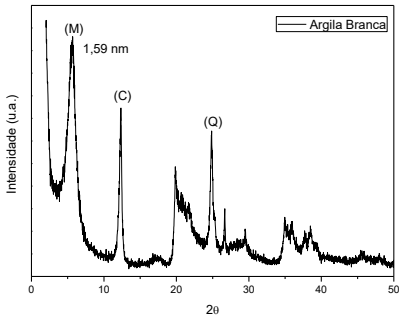


Figura 1. Difratograma da Argila branca

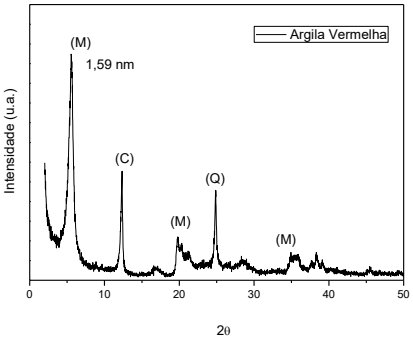


Figura 2. Difratograma da Argila Vermelha

É possível verificar, a partir das Figuras 1 e 2, que as argilas Branca e Vermelha evidenciam a intensidade mais alta dos picos característicos da argila do tipo esmectíticos, como a montmorrilonita (M) em 1,59 nm, presente em ambas, e se encontram dentro da faixa apresentada pelos argilominerais do tipo esmectíticos como apresentado pela ABNT (1986).

3.2. Adsorção Física de Nitrogênio

As figuras 3 e 4 mostram as isotermas de adsorção para as argilas Branca e Vermelha, respectivamente.

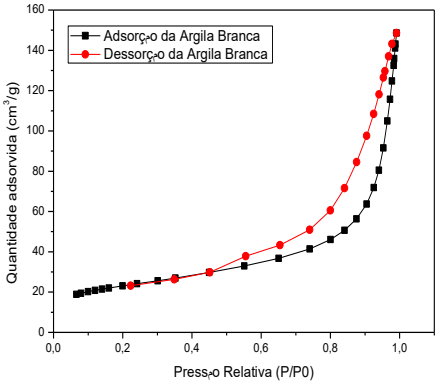


Figura 3. Isoterma da Argila Branca

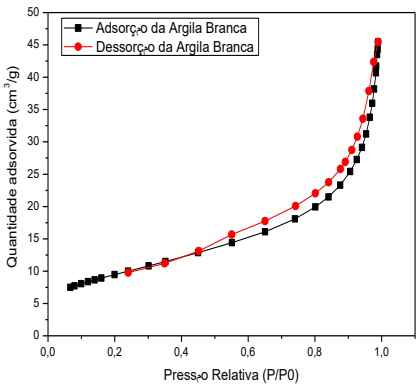


Figura 4. Isoterma da Argila Vermelha

Tanto a isoterma para a argila branca (Figura 3) quanto a isoterma para a argila vermelha (Figura 4) se mostraram semelhantes as isotermas do tipo IV. A parte inicial desta isoterma é atribuída à adsorção mono-multicamada, na parte não porosa ou mesoporosa do adsorvente. As isotermas do tipo IV são características de adsorventes mesoporosos industriais, características de argilas bentonitas (MELLO, 2013).

3.3. Fluorescência de Raios X por Energia Dispersa (FRX-ED)

Na tabela 1 estão representados os resultados das composições químicas das argilas Branca e Vermelha, respectivamente.

Tabela 1. Composição Química das argilas Branca e Vermelha.

Compostos	Argila Branca (%)	Argila Vermelha (%)
SiO_2	51,83	59,99
Al_2O_3	36,64	30,49
Fe_2O_3	5,26	4,80
MgO	2,47	2,16
TiO_2	1,51	0,70
CaO	1,48	-
K_2O	0,59	1,33
V_2O_5	0,06	-
SO_3	0,03	0,10

A partir dos resultados apresentados na Tabela 1, observa-se que os componentes abundantes na argila branca em sua forma natural são SiO2 (51,83%) e Al2O3 (36,64%), que provavelmente são provenientes dos minerais argilosos Esmectita, Caulinita e sílica livre. A amostra apresenta valores de Al2O3 inferior a 46% que segundo a ABNT(1986), classifica o material como sílico-aluminoso. Para as amostras da argila vermelha, em sua forma natural, foi possível constatar a presença de grande quantidade de SiO2 (59,99%) e Al2O3 (30,49%) e quantidade inferior de Fe2O3 (4,80%) quando comparadas com a argila branca. Ainda sim, são semelhantes aos valores apresentados por argilas bentonitas segundo a ABNT (1986).

3.4. Banho Finito

Os resultados obtidos para a percentagem de remoção (%Rem), através da variação do pH pelas argilas Branca e Vermelha são apresentados nas Tabelas 2 e 3 para a argila Branca.

Tabela 2. Resultados obtidos do planejamento experimental 2^2 com três pontos centrais para o corante vermelho reativo BF-3R em um sistema de banho finito (adsorção em batelada) para a argila Branca.

Ensaio	Massa (g)	Tempo (h)	C. inicial (mg/L)	C.Final (mg/L)	V. solução (L)	% REM	Q_{eq}
1	0,50	1	50	22,83	0,05	54,34	2,72
2	2,00	1	50	24,92	0,05	50,16	0,63
3	0,50	3	50	37,06	0,05	25,88	1,29
4	2,00	3	50	38,1	0,05	23,80	0,30
5	1,25	2	50	39,01	0,05	21,98	0,44
6	1,25	2	50	37,47	0,05	25,06	0,50
7	1,25	2	50	32,53	0,05	34,94	0,70

Tabela 3. Resultados obtidos do planejamento experimental 2^2 com três pontos centrais para o corante vermelho reativo BF-3R em um sistema de banho finito (adsorção em batelada) para a argila Vermelha

Ensaio	Massa (g)	Tempo (h)	C. inicial (mg/L)	C.Final (mg/L)	V. solução (L)	% REM	Q_{eq}
1	0,50	1	50	5,71	0,05	88,58	4,43
2	2,00	1	50	0,09	0,05	99,82	1,25
3	0,50	3	50	15,79	0,05	68,42	3,42
4	2,00	3	50	0,18	0,05	99,64	1,25
5	1,25	2	50	0,17	0,05	99,66	1,99
6	1,25	2	50	0,64	0,05	98,72	1,97
7	1,25	2	50	0,25	0,05	99,50	1,99

A partir dos dados obtidos nas tabelas 2 e 3, referentes a avaliação da percentagem remoção do corante reativo vermelho BF-4B, é possível observar que a argila Vermelha obteve praticamente o dobro de remoção quando comparada com a argila Branca, tendo ela uma remoção de praticamente 100 % na maior parte dos ensaios.

Gomes (2012) obteve resultados de até 93,63 % de remoção para a argila Vermelha, em relação ao corante vermelho BF-4B.

4. CONCLUSÃO

A partir das técnicas: DRX, Adsorção Física de Nitrogênio e FRX-ED, foi possível caracterizar as argilas e confirmar a classe de ambas as argilas.

Em relação ao Sistema de banho finito, foi possível observar que a argila vermelha obteve um desempenho quase duas vezes superior quando comparada com a argila Branca na remoção do corante vermelho BF-4B.

5. REFERÊNCIAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT) NBR 6457. Rio de Janeiro, 1986.

CARVALHO, T. E. M. Dissertação. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2010.

GOMES. C. F. *Argilas: o que são e para que servem.* Fundação Galouste Gulbenkian, Lisboa, Portugal, 457, 1988.

HARRELKAS, F.; AZIZI, A.; YAACOUBI, A.; BENHAMMOU, A.; PONS, M. N. *Desalination, v* 235, p. 330-339,2009.

KUNZ, A.; PERALTA-CAMORA, P.; MORAES, S. G. DURÁN, N.; *Química nova.* V. 25: 78, 2002.

MELLO, V.F.B.; GAMA, J.M.; BARAUNA, O.S.; JUCÁ, J.F.T.; MOTTA SOBRINHO, M.A. *Revista matéria*, v.18, nº 04, pp.1467-1482, 2013.

MOREAU, L.; GOSSENS, A; *Contact Dermatitis*, p. 53-150, 2005.

NCIBI, M. C.; MAHJOUB, B.; SEIFEN, M. Hazard. *Mater*.p. 280 – 285, 2007.

NOROOZI, B., SORIAL, G.A. *Environ. Sci., v* 5, p.419 e 429, 2013.

OLIVEIRA, T. F.; BEZERRA, N. S.S; LEITÃO, N. M. C. S.; SILVA, M. L. P.; GOMES, K. K. P. Encontro Brasileiro de Adsorção, 2012

PURKAIT, M. K., DASGUPTA, S. e DE, S. *Technology*, v37, p. 81-92, 2004.

RAJAMOHAN, N., RAJASIMMAN, M. *Eng. Technol. Appl. Sci*. Res., v3, p. 387-390, 2013

TOOR, A. P.; VERMA, A.; JOTSHI, C. K.; BAJPAI, P. K.; SINGH, V. *Dyes Pigm.*, p. 53-68, 2006.

ZANONI, M. V.; CARNEIRO, P. A.; *Ciência Hoje*, v. 29, n. 174, p.61-64, 2001.

REMOÇÃO DE BENZOTIOFENO DE MISTURA MODELO UTILIZANDO CARVÃO ATIVADO DE LIGNINA

L. M. G. A. de Almeida[1]; J. C. S Lima[1], J. H. L. Santos[1], M. M. M. B. Duarte[1], C. M. B. M. Barbosa[1]

1-Departamento de Engenharia Química – Universidade Federal de Pernambuco
Av. Prof. Artur de Sá s/n - Cidade Universitária - 50740-521 - Recife - PE. – Brasil
Telefone: (81) 2126-7227 – Email: jean.lsantos@ufpe.br

RESUMO: A redução do teor de enxofre em combustíveis líquidos ainda é uma preocupação ambiental na indústria do petróleo. A hidrodessulfurização (HDS) é o principal processo de remoção de enxofre utilizado no refino dos combustíveis. Porém, o alto consumo de hidrogênio e altas temperaturas ocasionam custo elevado no processo. Os processos de adsorção vêm apresentando resultados promissores na remoção de compostos sulfurados presentes no diesel e na gasolina após o processo HDS. Este trabalho investigou a adsorção do benzotiofeno pelo carvão ativado oriundo da lignina do bagaço de cana-de-açúcar (CA_L). A adsorção do benzotiofeno em iso-octano foi avaliada através de estudo cinético e de equilíbrio em sistema de banho finito. Resultados mostram que o sistema atingiu o equilíbrio a partir de 180 min e obteve um q_{max} igual a 13,65 $mg.g^{-1}$, considerado satisfatório quando comparado com os trabalhos que também utilizaram carvão ativado como adsorvente para compostos sulfurados.

PALAVRAS-CHAVE: adsorção, benzotiofeno, carvão ativado, lignina.

ABSTRACT: Reducing the sulfur content of liquid fuel is still an environmental concern in the petroleum industry. The hydrodesulfurization (HDS) is the principal sulfur removal process used in the refining of fuels. However, high consumption of hydrogen and high temperatures cause high costs in the process. Adsorption processes have been presenting promising results in the removal of sulfur compounds present in diesel and gasoline after HDS process. This study investigated the adsorption of benzothiophene by activated carbon derived from the lignin from sugarcane bagasse (CAL). The adsorption of benzothiophene in iso-octane was assessed by equilibrium and kinetic study finite bath system. Results show that the system reached equilibrium at 180 min and obtained a q_{max} equal to 13.65 $mg.g^{-1}$, satisfactory when compared with work also used activated carbon as an adsorbent for sulfur compounds.

KEYWORDS: adsorption, benzothiophene, activated carbon, lignin.

1. INTRODUÇÃO

Os compostos orgânicos de enxofre estão geralmente presentes em quase todas as frações de destilação do óleo cru, e a presença destes compostos nos combustíveis é uma das principais causas de poluição do ar, deterioração nos motores a combustão, entre outros problemas. Com isso, vários países regulamentaram diminuições nos níveis de enxofre nos combustíveis (Jung e Jhung, 2015).

No Brasil, o diesel contendo 10 ppm ($mg.L^{-1}$) de teor de enxofre (S) já está sendo comercializado desde janeiro de 2013 e para a gasolina comum o limite do teor de enxofre é de 50 ppm conforme a Resolução da Agência Nacional de Petróleo - ANP (Brasil, 2015).

A remoção de compostos orgânicos contendo enxofre é uma importante operação no refino de petróleo. E o processo de hidrodessulfurização (HDS) é um método eficiente na remoção do enxofre na gasolina e em diesel, e é utilizado em todo o mundo. A desvantagem do processo HDS é que opera em condições de alta temperatura (300-340 ˚C) e pressão de H_2 (20-100 atm de H_2), consumindo uma elevada quantidade de hidrogênio e gerando perda significativa no número de octanas. Após o processo de HDS, os compostos orgânicos residuais na gasolina contendo enxofre são: tiofeno, benzotiofeno, dibenzotiofeno e derivados alquilados de tiofeno (Xue *et al*., 2005).

Porém, com o advento de novas especificações mais rigorosas para os combustíveis líquidos, exigindo-se níveis de 10 ppm de enxofre, tornou-se necessário o uso de processos complementares ao HDS (Tian *et al*., 2015).

Vários métodos têm sido aplicados para a remoção de compostos contendo enxofre em combustíveis. E a dessulfurização por adsorção tem sido visto como um processo promissor complementar ao HDS. Alguns adsorventes foram avaliados para remoção de compostos sulfurados presentes em combustíveis, tais como: Cu/ZrO2 (Baeza et al., 2008); NaY (Zhang *et al*., 2008); MCM-22 (Delitala et al., 2009); Pd/Si (Rodrigues *et al*., 2014) e HKUST-1 (Tian *et al*., 2015).

O processo de Adsorção apresenta vantagens tais como: menores custos operacionais e menor complexidade do que os processos tradicionais de hidrocraqueamento. Além de ser capaz de reduzir o teor de enxofre a menos de 1 ppm e operar em temperatura ambiente, e não fazer o uso de H_2 (Ahmed e Jhung, 2016).

Estudos têm sido desenvolvidos para se obter materiais adsorventes de baixo custo e/ou oriundo de resíduos, dentre eles, destacam-se as biomassas. Kumagai *et. al*. (2010) estudaram o uso da biomassa como adsorvente para remoção de dibenzotiofeno utilizando carvão ativado da fibra do coco.

Assim, como a biomassa, o Carvão ativado (CA) tem sido estudado como um adsorvente seletivo na remoção de compostos de S, a partir de frações de gasolina e diesel (Han *et al*., 2014).

Uma alternativa importante para a geração de materiais de alto valor agregado seria a obtenção de carvões ativados a partir da biomassa da cana-de-açúcar que apresenta alto teor de carbono (Fraga, 2013). Um dos constituintes da cana-de-açúcar é a lignina, biomassa que é a segunda macromolécula de origem vegetal em maior abundância na natureza depois da celulose (Laurito-Friend *et al.*, 2015). O Brasil é um dos maiores produtores de cana-de-açúcar do mundo.

Diante do exposto, este trabalho teve como objetivo a preparação de um carvão ativado oriundo da lignina, extraído do bagaço de cana-de-açúcar, visando sua aplicação na remoção de compostos orgânicos contendo enxofre, neste caso o benzotiofeno.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Mistura Modelo

A mistura modelo de gasolina foi composta pelo benzotiofeno, na concentração de 250 $mg.L^{-1}$, representando o contaminante sulfurado, e o iso-octano representando os hidrocarbonetos constituintes da gasolina. O composto de enxofre benzotiofeno (95%) e o reagente químico iso-octano (99%) usados para fazer a solução modelo da gasolina foram obtidos da Sigma-Aldrich.

As soluções antes e após os estudos de adsorção foram analisadas em um Cromatógrafo a Gás modelo - Varian CP 3800. Com detector tipo FID e coluna dimetilpolisiloxano (30 m x 0,25 mm x 0,25 µm).

2.2. Adsorventes

O resíduo utilizado para preparar os carvões ativados, foi o bagaço da cana-de-açúcar referente as entres safras 2014-2015, cedido pela Usina Bom Jesus S.A., localizada no município do Cabo de Santo Agostinho-PE. No pré-tratamento do bagaço foi realizado uma lavagem com água aquecida em torno de 40°C para a remoção da areia e outras impurezas e seco numa estufa à 80°C.

A obtenção da lignina oriundo do bagaço foi realizada a partir de uma adaptação das metodologias aplicadas por Godoy; Candido e

Gonçalves (2012) e Baudel (1999), que são as etapas de hidrólise do bagaço com ácido sulfúrico e deslignificação alcalina.

2.2.1. Hidrólise do bagaço de cana-de-açúcar com ácido sulfúrico

Amostras de 500 g de bagaço foram colocadas em uma autoclave (REGMED) juntamente com 1,6 L de H_2SO_4 por 1 hora nas condições apresentadas na Tabela 1. Após o resfriamento da autoclave o material foi filtrado para a separação do licor negro e o material sólido obtido foi lavado com água destilada, em seguida foi seco em estufa por 72 h em 50ºC.

2.2.2. Deslignificação alcalina

O material seco obtido na etapa de tratamento com o ácido foi colocado na autoclave com 1,6 L de NaOH por 1 hora nas condições apresentadas na Tabela 1. Seguindo o mesmo procedimento da etapa anterior.

Tabela 1. Condições operacionais das etapas de hidrolise ácida e deslignificação alcalina.

CA_L	$[H^+]$ (v/v)	[OH] (v/v)	T (^{0}C)
1	8%	8%	80
2	12%	8%	80
3	8%	12%	80
4	12%	12%	80
5	8%	8%	120

2.2.3. Preparação do carvão ativado

A massa resultante da etapa de deslignificação foi moída em moinho de faca (artesanal) e classificados para 20 mesh.

A carbonização foi realizada em um forno bipartido (Lindberg blue M 1200) com auxilio de um reator de quartzo. A vazão de alimentação do N_2 foi de 40 mL.min^{-1}. O aquecimento do sistema foi realizado com uma rampa de 10ºC.min^{-1} até atingir a temperatura de 600ºC, permanecendo nesta temperatura por 3 horas.

Em seguida, foi realizada a ativação do material elevando-se a temperatura para 750ºC, com uma rampa de 10ºC.min^{-1} com substituição do N_2 por CO_2 com vazão de 20 mL.min^{-1}, com um patamar de 3 horas após atingir a temperatura. Ao termino do processo, o forno foi esfriado naturalmente até a temperatura ambiente e foi retirado o material.

Foram avaliados as características texturais dos carvões preparados pelo método de caracterização textural (Brunauer, Emmett, Teller (BET)).

2.3. Processo de adsorção

Os estudos cinéticos e de equilíbrio de adsorção formam realizados em sistema de banho finito.

2.3.1. Estudo cinético de adsorção

O estudo cinético foi realizado com o carvão preparado a partir da lignina que apresentou maior área superficial total e volume de poros na caraterização por BET, que foi denominado de carvão ativado de lignina (CA_L),

Os ensaios foram realizados em erlenmeyer de 250 mL com tampa de teflon contendo 80 mL de uma solução de 250 mg.L^{-1} de benzotiofeno em iso-octano e 1,6 g de adsorvente, que foi mantido sob agitação por 6 horas a temperatura ambiente.

Foram retiradas alíquotas de 0,5 mL nos intervalos de 1a 360 minutos.

2.3.2. Estudo de equilíbrio de adsorção

Com o resultado do teste cinético, foi realizado o estudo de equilíbrio.

Os testes foram realizados em erlenmeyers de 50 mL, a temperatura de 28°C sob agitação constante de 250 rpm contendo 20 mL da mistura (benzotiofeno/ iso-octano) e 0,2 g do adsorvente. As concentrações iniciais utilizadas foram de 50, 100, 150, 200 e 250 mg.L^{-1} de enxofre, a partir do benzotiofeno.

A capacidade de adsorção (q) foi calculada usando a Equação 1:

$$q = \frac{(C_0 - C_e)}{m} \times V \qquad (1)$$

em que V é o volume da fase líquida, C_0 a concentração da solução inicial, C_e a concentração final da solução e m é a massa (g) do adsorvente.

Para avaliar os dados de equilíbrio existem vários modelos de isoterma (Ruthven, 1984) e os utilizados neste trabalho são descritos a seguir:

Modelo de Langmuir

A isoterma de Langmuir e um dos modelos mais simples para representação das isotermas de adsorção. A expressão matemática que representa a isoterma de Langmuir e dada pela Equação 2.

$$q_e = \frac{q_{\max} K_L C_{eq}}{1 + K_L C_{eq}} \qquad (2)$$

sendo C_{eq} a concentração de adsorvato presente na fase liquida em equilíbrio (mg.L^{-1}), q_e a quantidade adsorvida em equilibrio com C_{eq} (mg.g^{-1}), q_{max} a quantidade máxima adsorvida por unidade de massa (mg.g^{-1}) e K_L a constante de equilibrio de adsorção (L.mg^{-1}).

Modelo de Freundlich

A equação empírica de Freundlich baseada na adsorção em uma superfície heterogênea e dada pela Equação 3:

$$q_e = K_F C_{eq}^{1/n} \qquad (3)$$

em que K_F e n são as constantes de Freundlich para o sistema, as quais são indicadores da capacidade e intensidade de adsorção, respectivamente.

Modelo de Langmuir-Freundlich

Esse modelo une a equação de Langmuir com o modelo de Freundlich, para tentar representar da melhor forma os dados experimentais e, normalmente, se ajusta melhor em casos cujo adsorvente apresenta superfície heterogênea. O modelo de Langmuir-Freundlich é dado pela Equação 4:

$$q_e = \frac{q_{\max} K_{LF} C_{eq}^{1/n}}{1 + K_{LF} C_{eq}^{1/n}} \qquad (4)$$

sendo q_e a quantidade de soluto adsorvido sobre a superfície do adsorvente no equilíbrio e K_{LF} a constante de afinidade de adsorção (L.mg^{-1}).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Método de caracterização textural (Brunauer, Emmett, Teller (BET)).

Foram preparados 5 adsorventes com tratamentos de deslignificação diferentes conforme o item 2.2, e os resultados da caracterização textural por adsorção de nitrogênio pode ser visualizado na Tabela 2.

Tabela 2. Resultados de análise BET do carvão ativado

CA_L	Área superf. total (mg.g^{-1})	Vol. Poros (cm^3.g^{-1})	Diâmetro de poros (nm)
1	105	0,15	5,5
2	63	0,10	3,1
3	56	0,12	2,6
4	54	0,10	2,2
5	77	0,12	4,3

Observa-se, na Tabela 2, que os valores da área superficial total e do volume de poro para os adsorventes preparados diminuem à medida que se aumenta a concentração do ácido e da base utilizada no processo de deslignificação, o que é um indicativo de que os aumentos dessas concentrações proporcionaram um ataque à

estrutura da lignina, e com isso, resultando em baixa área superficial.

No entanto se comparado ao estudo de Adriano (2013) que obteve em seu trabalho um carvão com área superficial de 740 $mg.g^{-1}$ e volume de poros igual a 0,2661 $cm^3.g^{-1}$, porém partiu já do resíduo de lignina oriundo do processo de produção de álcool de 2ª geração, o adsorvente CA_L apesar de baixa área superficial, obteve um volume de poros satisfatório tendo em vista ter sido submetido a tratamentos químicos.

Como pode ser observado na Tabela 2, os materiais apresentaram diâmetro do poro entre 2-50 nm que, segundo a IUPAC (Thommes *et al.*, 2015), indicando que se trata de materiais mesoporosos.

3.2. Processo de adsorção

3.2.1. Estudo cinético de adsorção

A evolução cinética da mistura modelo de benzotiofeno/iso-octano com o adsorvente está apresentada na Figura 1.

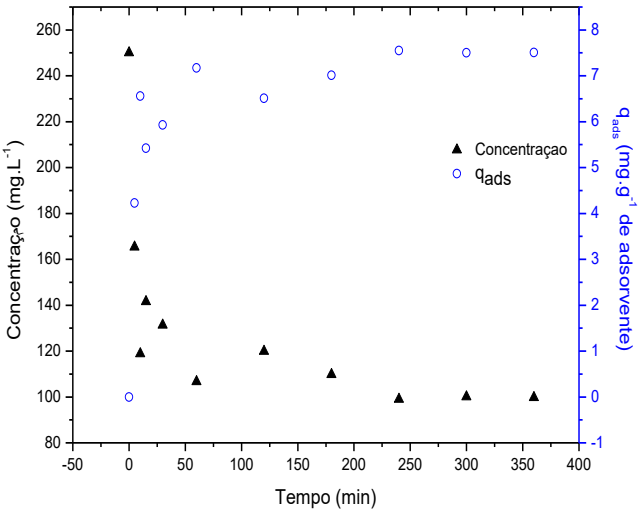


Figura 1. Perfis da concentração do benzotiofeno e da capacidade adsortiva com o tempo.

Na Figura 1, observa-se um aumento da quantidade de benzotiofeno adsorvida com o tempo, apresentando uma evolução cinética rápida, em 70 minutos alcançando a maior parte de sua remoção. A partir de 240 minutos verificou-se que a capacidade de adsorção para o CA_L foi de 7,5 $mg.g^{-1}$ de adsorvente, que equivale a uma remoção de 60% do benzotiofeno.

Os resultados de adsorção para o CA_L corroboram com Fujiki e Furuya (2016) que estudaram a adsorção de benzotiofeno em sílica gel e obtendo 8 $mg.g^{-1}$ e por Montazerolghaem *et al.* (2010) que obtiveram remoção de 40 a 80% de tiofeno em iso-octano utilizando adsorventes como NaY e Ce-Y respectivamente.

Já Jung e Jhung (2015) que estudaram a adsorção do benzotiofeno em carvões ativados modificados, tendo seu melhor resultado de remoção para benzotiofeno igual 69,9 $mg.g^{-1}$ de adsorvente com o adsorvente HNO_3-AC. Porém o mesmo tinha área superficial de 891 $m^2.g^{-1}$, volume de poros de 0.46 $cm^3.g^{-1}$.

3.2.2 Estudo de equilíbrio

Os modelos de Langmuir (Equação 2), Freundlich (Equação 3) e Langmuir-Freundlich (Equação 4) foram ajustados aos dados experimentais da adsorção do benzotiofeno conforme a Figura 2. Todos os resultados experimentais dos compostos sulfurados foram ajustados pelo *Software Origin* 8.0, através de ajustes não lineares.

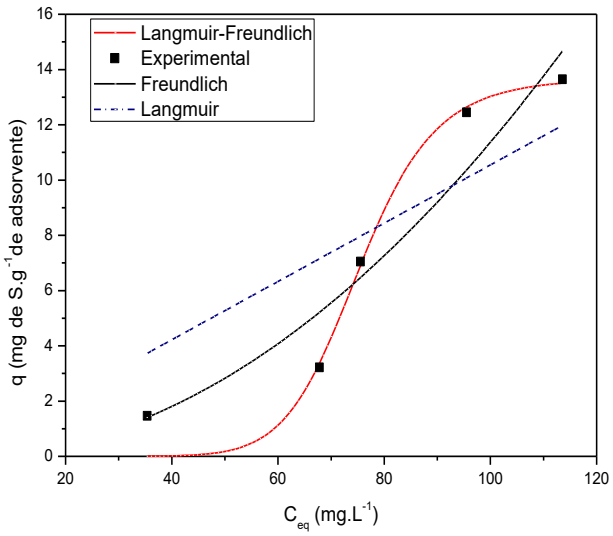


Figura 2. Modelos ajustados para a isoterma do benzotiofeno utilizando o adsorvente CA_L.

De acordo com Figura 2, pode-se confirmar que dos modelos testados, o modelo de Langmuir-Freundlich foi o que se ajustou melhor aos dados experimentais. A capacidade máxima adsortiva foi de 13,6 $mg.g^{-1}$ de adsorvente no equilibrio.

Pela Figura 2 também verifica-se a existência da isoterma de equilíbrio com comportamento do tipo IV, indicando a presença de mesoporos, corroborando com o resultado do diâmetro do poro apresentado na Tabela 2.

Os parâmetros obtidos para o ajuste do modelo de equilibrio de adsorção de de Langmuir-Freundlich para o benzotiofeno/ iso-octano estão dispostos na Tabela 3.

Tabela 3. Parâmetros do modelo de Langmuir-Freundlich ajustado aos dados experimentais.

Parâmetro	Langmuir-Freundlich
q_{max} (mg. g^{-1})	13,7 ± 1,1
K_{LF} (L.mg^{-1})	$1{,}6x10^{-2}$
n	0,10 ± 0,01
R^2	0,965

O valor obtido para o coeficiente de correlação confirma que o modelo de Langmuir-Freundlich apresentou bom ajuste aos dados experimentais.

O valor de q_{max} obtido mostra uma afinidade de adsorção para o benzotiofeno, sugerindo que a adsorção do sulfurado é favorável.

4. CONCLUSÃO

Diante do exposto, os estudos de adsorção mostraram que a remoção do benzotiofeno pelo carvão ativado de lignina foi satisfatória em relação aos encontrados na literatura, demonstrando a viabilidade técnica da utilização de carvão preparado a partir de biomassa residual, abundante no Brasil como é o caso do bagaço de cana-de-açúcar.

5. REFERÊNCIAS

AHMED, I.; JHUNG, S. H. *J. Hazard. Mater.* 301,259–276, 2016.

BAEZA, P; AGUILA, G.; GRACIA, F.; ARAYA, P. *Catal. Commun.*, v. 9, 751-755, 2008.

BAUDEL, H. M. *Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Pernambuco,* Recife-PE, 128p, 1999.

BRASIL, *Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis* . 2015. Disponível em: http://www.anp.gov.br/?pg=75150&m=diesel%20s500&t1=&t2=diesel%20s500&t3=&t4=&ar=0&ps=1&1456325247185, acessado em 14/01/2016.

DELITALA, C.; CADONI, E.; DELPIANO, D.; MELONI, D.; ALBA, M.D.; BECERRO, A. I.; FERINO, I. *Microporous Mesoporous Mater*, V.118, 11-20, 2009.

FRAGA, A. C. *Dissertação de Mestrado Profissional, Universidade Federal do Rio de Janeiro*, UFRJ, fls. 234, 2013.

FUJIKI, J.; FURUYA, E. *Fuel*, 164, 180–185, 2016.

GODOY, G. G.; CANDIDO, R. G.; GONÇALVES, A. R. *Congresso Brasileiro de Engenharia Química, ISSN 2178-3659,* Búzios-RJ, 2012.

HAN, X.; LIN, H.; ZHENG, Y. *Sep. Purif. Technol.*, 133, 194–203, 2014.

JUNG, B. K.; JHUNG, S. H. *Fuel*., 145, 249–255, 2015.

KUMAGAI, S.; ISHIZAWA, H; TOIDA, Y. *Fuel*, v. 89, 365-371, 2010.

LAURITO-FRIEND, D. F.; MENDES, F. M.; REINOSO, F. M.; FERRAZ, A.; MILAGRES, A. M. F. *Biomass Bioenerg*, 75, 65-74, 2015.

MONTAZEROLGHAEM, M.; RAHIMI, A.; SEYEDEYN-AZAD, F. *Appl. Surf. Sci*. 257, 603–609, 2010.

RODRIGUES, A. K. O.; RAMOS, J. E. T.; CAVALCANTE JR., C. L.; RODRÍGUEZ-CASTELLÓN, E.; AZEVEDO, D. C. S. *Fuel*. v. 126, 96-103, 2014.

RUTHVEN, D. M. *Principles of adsorption and adsorption process*. New York: John Wiley and Sons, 1984.

TIAN, F.; FU, Z.; ZHANG, H., ZHANG, J.; CHEN, Y; JIA, C. *Fuel*, v. 158, 200-206, 2015.

THOMMES, M.; KANEKO, K.; NEIMARK, A. V.; OLIVIER, J. P.; RODRIGUEZ-REINOSO, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. S. W. (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem*., v. 87, 1051–1069, 2015.

XUE, M.; CHITRAKAR, R.; SAKANE, K.; HIROTSU, T.; OOI, K.; YOSHIMURA, Y; FENGC, Q; SUMIDA, N. J. *Colloid Interface Sci*, 285, 487–492, 2005.

ZHANG, Z. Y.; SHI, T.B.; JIA, C.Z.; JI, W.J.; CHEN, Y.; HE, M.Y. *Appl. Catal., B*., v. 82, 1-10, 2008.

ETHANOL-WATER ADSORPTION BY RENEWABLE ADSORBENT OF HIGH SELECTIVITY: EXPERIMENTAL DATA AND EMPIRICAL MODELS FOR ENRICHMENT, PRODUCTIVITY AND ENERGY EFFICIENCY AT VARIOUS STAGES OF SEPARATION.

M. J. Carmo[1]; M. L. K. Barros[1]; S. H. S. Saraiva[2]

1-Departamento de Engenharia Química – Universidade Federal do Ceará
Rua Humberto Monte, s/n – CEP: 60.455-760 – Fortaleza- CE – Brasil
Telefone: (85) 3366-9611 – Fax: (85) 3366-9610 – Email: marcelojose.carmo@bol.com.br
2-Departamento de Engenharia de Alimentos – Universidade Federal do Ceará
Rua Humberto Monte, s/n – CEP: 60.455-760 – Fortaleza- CE – Brasil
Telefone: (85) 33669752 – Fax: (85) 33669752 – Email: sarahssaraiva@gmail.com

ABSTRACT: The energy optimization of industrial processes is undoubtedly the relentless pursuit of the main branches of engineering. In the case of ethanol-water separation by conventional distillation, the total cost of energy expended as heat, either in the heating step to generate ethanol enriched vapor or the cooling phase, to recover the more concentrated liquid ethanol is very high, especially higher concentrations of this product. From that fact, the present work is based on use of adsorption in the ethanol-water separation at various stages in the concentration range (50-90 % by volume of ethanol). Thus, the process of adsorption at room temperature, using a low-cost and high selectivity of adsorbent was used. All experiments were organized by a three level factorial design which allowed fitting of second order models from a reduced number of experimental points, accomplishing interactions among the variables and linear and quadratic terms of each inlet variable. An investigation was carried out on ethanol-water separation employing a batch process with starch as the adsorbent. The process under the following operating variables: mass of starch (5, 20 and 35 g), volume of water (20, 30 and 40 ml) and time of adsorption (5, 10 and 15 min).

KEYWORDS: ethanol; enrichment; energy.

1. INTRODUCTION

Ethanol is an important alternative energy source since it is one of the only clean fuels that can properly replace petroleum. Obtained from a natural process, alcohol is the product of the conversion of carbohydrates to sugars fermentable and subsequently converted to ethanol. Several plants can promote this fermentation for ethanol production from starch or sugar, however, sugarcane features higher productivity relative to the amount of biomass and quantity of ethanol produced per unit area, is as providing more option advantageous.

Alcohol as a fuel began to gain importance in the late 1920s, blended with gasoline, using American technology of flex-flue vehicles developed the Corporate Average Fuel Economy (CAFE). However, the addition of ethanol to gasoline, ethanol must be dehydrated. Therefore, the optimization of separation processes of these two components is of fundamental importance.

In typical fermentations to produce solutions with ethanol of concentration in around 10% is it necessary to fractional distillation. However, this process separation often has a negative energy balance for high concentrations ethanol, since the energy expended for the production of anhydrous ethanol exceeds the energy obtained in their combustion. An alternative to distillation process is

the use of adsorption to separate this mixture.

Adsorption consists of a physical phenomenon of attraction and retention of certain molecular species of a fluid for a finite time, when it is brought into contact with a solid. The possibility of alcohol dehydration by adsorptive processes has been studied since the 70's.

In a first line of studies, analyzed the selective adsorption of water preferably ethanol, using materials possessing hydrophilic properties that solved this separation by molecular sieve effect.

Westgate and Ladisch (1993) studied the separation of water from an ethanol-water mixture in vapor phase, using starch and pure cellulose. They concluded that these materials have the ability to absorb water. They explained this fact by associating the concentration of amylopectin present in each material used.

Starch is a mixture of polysaccharides, which have in their composition two types of glucose polymers: amylose and amylopectin, linked together by hydrogen bonds to form crystalline areas radially arranged. Among these crystalline areas there are amorphous regions where the molecules do not have a particular orientation. The crystalline areas keep the bead structure and control the behavior of starch in water, causing the starch granules absorb a limited amount of water. The maize starch is about 25% amylose and 75% amylopectin. The adsorbent used in this project, cassava starch, amylopectin contains a higher percentage (about 18% amylose and 82% amylopectin), thus absorb more water than corn starch, according Lee et al. (1991).

Thus, this project aims to study the selectivity of starch cassava front of pure water and ethanol in order to prove its high adsorption capacity of water, and get basic experimental data of adsorption for the system ethanol / water starch, in order to analyze the following variables: mass of starch, volume of water and time of adsorption in the concentrations in which the distillation increases energy costs, indicating that its replacement by this alternative process is shown to be feasible.

Several studies are found in the literature on the issue of separation ethanol-water adsorption, but these studies have been done mainly in close proximity ethanol concentrations of azeotropic point, the justification of the conventional separation failure from this point, Carmo and Gubulin (1997 a, b). The use of non-conventional adsorbents for this purpose has been the subject of more recent studies, in order to increase capacity and selectivity of the adsorbent, thus helping to optimize the overall cost of the process energy. In various excerpts from literature can be found this issue, Wong et al. (2010). This work, therefore, studies the ethanol-water separation in various concentrations of ethanol from 50% to 90% by volume alcohol, using starch as the adsorbent in order to replace or be an adjunct to conventional distillation process.

2. MATERIALS AND METHODS

Manioc starch spherical pellets, commercially obtained in 500g packages with diameters ranging from 2.00 to 4.00 mm, were used. They are constituted basically of amylopectin and amylose, have a hard structure, and do not swell in the experimental concentration range. Physical characterization if this material can be found in the work of Carmo et al. (2004), and is summarized in the Table 1

Table 1. Manioc Starch physical parameters.

Mean diameter (mm)	Tyler/Mesh (mm)	Mean mass (g)
2.19	2.00-2.38	0.0101
2.60	2.38-2.83	0.0131
3.09	2.83-3.36	0.0201
3.68	3.36-4.00	0.0302
Apparent density (g/ml)	Real density (g/ml)	Porosity pore diameter (μm)
1.157	1.558	0.257 0.350

The experiments were conducted using static method, which consists at adding a specific

amount, M_S (g), of adsorbent, and a specific volume, (V_B) according to Eq (1), of aqueous alcohol solution with a well-known initial concentrations, C_o (% by volume of ethanol) to a 250 ml flask. Several initial concentrations were used in order to obtain the experimental data for the inside hermetic vials of 250 ml varying mass (Ms) of adsorbent in contact with certain volume of aqueous solution of ethanol in initial concentrations of (50%, 60%, 70%, 80% and 85%. by volume of ethanol), aiming to obtain the enrichments (E) according to Eq (2), productivity (P) according to Eq (3) and energy efficiency (q) according to Eq (9) in the learning stages.

$$V_B = \frac{C_0 V_A}{(1 - C_0)} \quad (1)$$

$$E = \frac{V_B}{V_P} \quad (2)$$

$$P = \frac{V_p}{tM_S} \quad (3)$$

$$q_C = P^*[H_V - H_L] \quad (4)$$

$$P^* = PM_S \quad (5)$$

$$H_V = EH_{V,B} + (1 - E)H_{V,A} \quad (6)$$

$$H_L = EH_{L,B} + (1 - E)H_{L,A} \quad (7)$$

$$q_A = \frac{(V_A + V_B - V_P)H_{V,A}}{t} \quad (8)$$

$$q = q_c - q_A \quad (9)$$

The Eqs (4)-(8) were used to predict the theoretical energy consumed in distillation and drying processes of starch.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1 Experimental Data.

The values of the variables for the experiments are in the tables 2, 3 and 4, for the enrichment, productivity and energy efficiency, respectively. The results are shown in function of the volume of water and time of adsorption, at a fixed mass of starch (35 g).

Table 2. Results for enrichment of the fluid phase.

V_A (ml)	t (min)	E_1 (%)	E_2 (%)	E_3 (%)	E_4 (%)	E_5 (%)
20	5	61.1	70.6	77.6	84.4	89.4
20	10	61.1	71.0	78.2	84.5	89.7
20	15	60.5	70.6	78.2	84.4	90.5
30	5	58.8	66.9	76.5	83.6	88.0
30	10	59.4	67.9	76.7	84.0	89.7
30	15	59.7	68.4	76.3	84.0	89.5
40	5	56.3	65.4	75.6	82.6	87.5
40	10	58.8	66.5	75.9	83.5	88.5
40	15	58.4	67.0	76.1	83.6	89.7

Table 3. Results for productivity of the ethanol.

V_A (ml)	t (min)	P_1 (l/h)	P_2 (l/h)	P_3 (l/h)	P_4 (l/h)	P_5 (l/h)
20	5	0.39	0.51	0.72	1.14	1.53
20	10	0.19	0.26	0.36	0.57	0.76
20	15	0.13	0.17	0.24	0.38	0.50
30	5	0.61	0.81	1.09	1.44	2.32
30	10	0.30	0.40	0.54	0.86	1.14
30	15	0.20	0.26	0.37	0.57	0.76
40	5	0.86	1.09	1.48	2.32	3.11
40	10	0.41	0.54	0.74	1.15	1.54
40	15	0.27	0.36	0.49	0.77	1.01

Table 4. Results for energy efficiency in adsorption

V_A (ml)	t (min)	q_1 (J/s)	q_2 (J/s)	q_3 (J/s)	q_4 (J/s)	q_5 (J/s)
20	5	70.4	111	150	224	271
20	10	35.2	54.8	73.2	111	133
20	15	24.5	37.0	48.8	74.6	85.5
30	5	130	201	240	288	432
30	10	61.3	95.5	118	171	199
30	15	39.6	61.9	80.8	114	134
40	5	217	290	335	488	591
40	10	86.7	137	165	233	282
40	15	60.1	88.9	109	155	177

The results for the enrichment in each stage can be seen in figures (1)-(3) as a function of adsorption time for each volume of water used in the experiments.

3.2 Discussion for enrichment, productivity and energy efficiency.

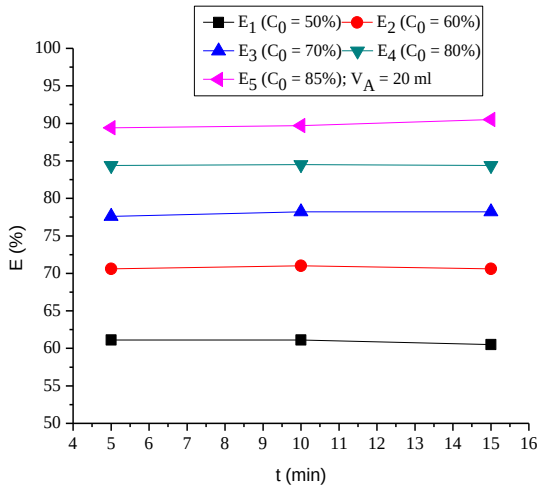


Figure 1. Enrichment in function of the time (20 ml)

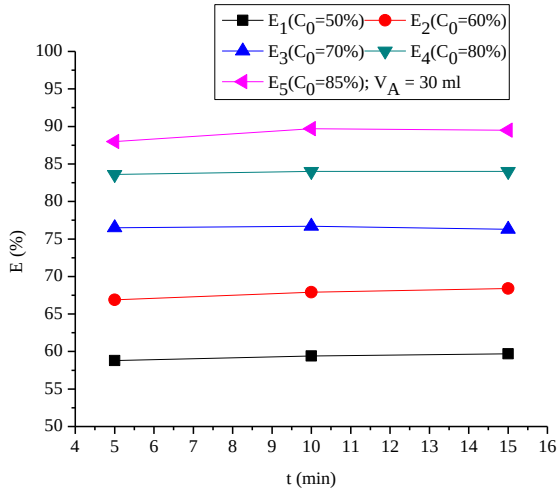


Figure 2 Enrichment in function of the time (30 ml)

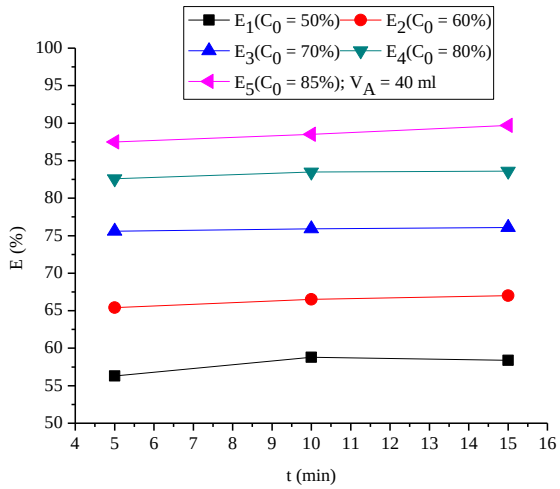


Figure 3. Enrichment in function of the time (40 ml)

It is observed that the enrichment reaches equilibrium in about 5 minutes, particularly for small volumes of water at all stages studied. The results for the productivity in each stage also can be seen in figures (4)-(6) as a function of adsorption time for each volume of water used in the experiments.

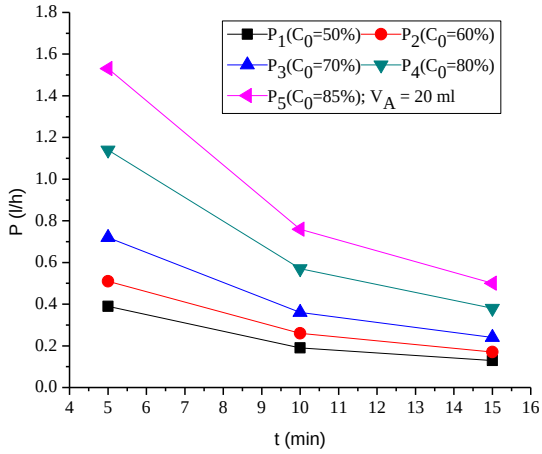


Figure 4. Productivity in function of the time (20 ml)

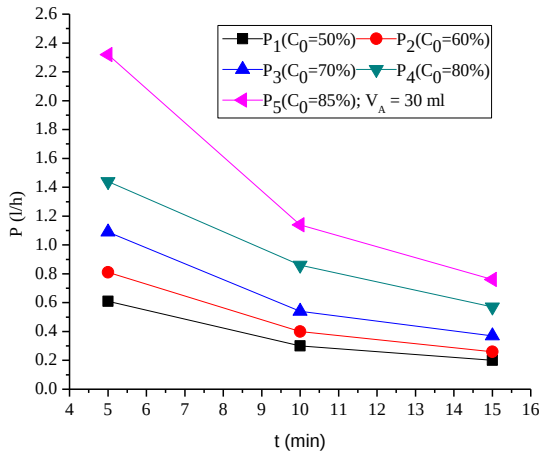


Figure 5. Productivity in function of the time (30 ml)

It is observed that the productivity decreases as time increases for all studied volumes of water, this was due to the variable time has more effect on the calculation of the productivity than in enrichment. The results for the energy efficiency in each stage also can be seen in figures (7)-(9) as a function of adsorption time for each volume of water used in the experiments.

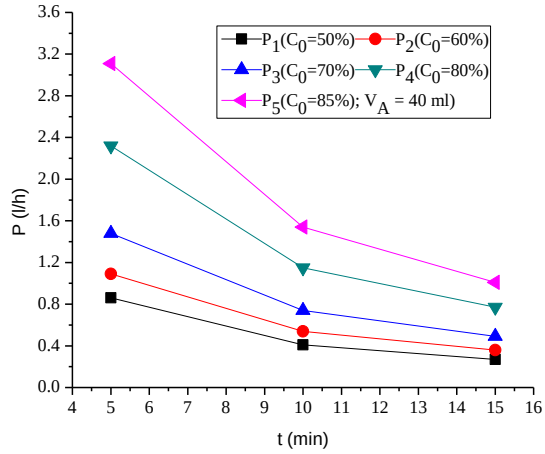


Figure 6. Productivity in function of the time (40 ml)

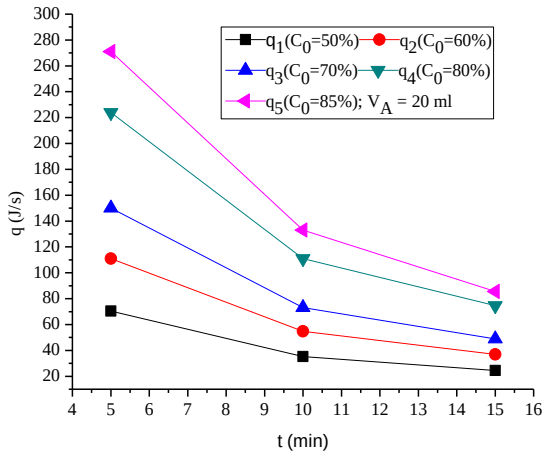


Figure 7. Energy efficiency in function of the time (20 ml)

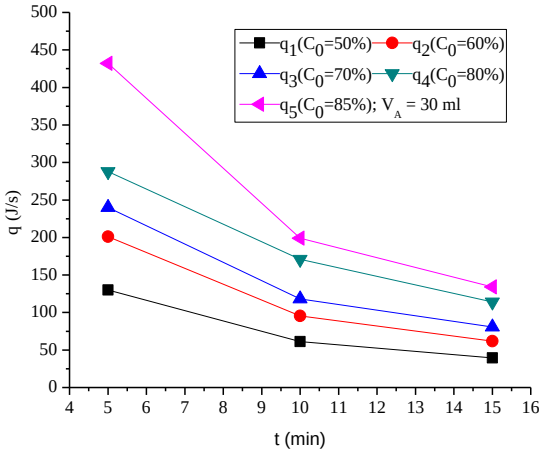


Figure 8. Energy efficiency in function of the time (30 ml)

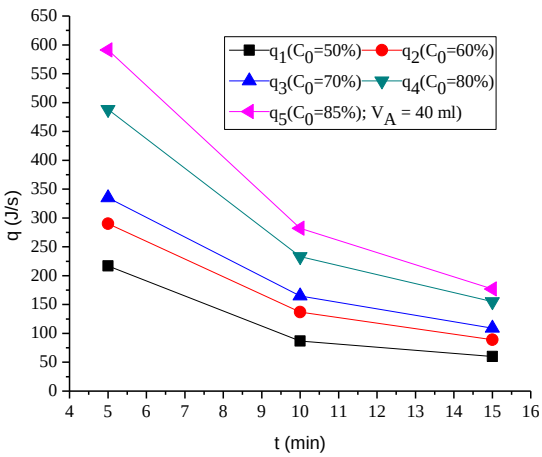


Figure 9. Energy efficiency in function of the time (40 ml)

Finally, the energy efficiency decreases as time increases for all volume of water studied. These results observed are the same for the productivity, due to variables of the process used to calculate the energy in adsorption and distillation are dependents of the productivity.

3.3 Empirical models for enrichment, productivity and energy efficiency.

The results obtained for the enrichment were analyzed from the fitted empirical models according to Eqs. (10)-(14) in function of the volume of the water, at a given fixed adsorption time (5 min).

$$E_1^* = 65.9 - 0.26V_A + 6.7.10^{-4}V_A^2 \quad (10)$$

$$E_2^* = 82.0 - 0.73V_A + 7.8.10^{-3}V_A^2 \quad (11)$$

$$E_3^* = 83.3 - 0.36V_A + 4.3.10^{-3}V_A^2 \quad (12)$$

$$E_4^* = 85.8 - 0.06V_A - 3.3.10^{-4}V_A^2 \quad (13)$$

$$E_5^* = 92.3 - 0.18V_A + 1.5.10^{-3}V_A^2 \quad (14)$$

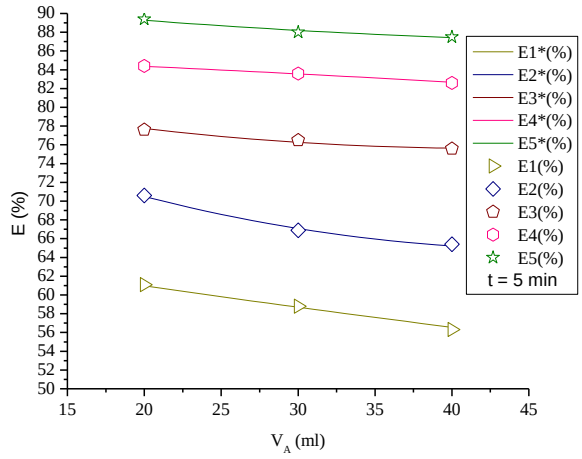


Figure 10 Empirical models for enrichment (5 min)

It can be seen in figure 10 that an increase in the volume of the water led to a decrease in the enrichment of the product, for all the operation stages. This happened due the greater presence of water in relation to the same amount of starch.

Similarly the results obtained for the productivity were analyzed from the empirical models according to Eqs (15)-(19) in function of the volume of the water, at a given fixed adsorption time (5 min). These results can be seen in figure 11.

$$P_1^* = 8.0.10^{-4} + 0.02V_A + 5.0.10^{-5}V_A^2 \quad (15)$$

$$P_2^* = -2.8.10^{-2} + 0.03V_A - 1.7.10^{-5}V_A^2 \quad (16)$$

$$P_3^* = 6.1.10^{-2} + 0.03V_A + 5.0.10^{-5}V_A^2 \quad (17)$$

$$P_4^* = 0.78 - 3.4.10^{-3}V_A + 9.8.10^{-4}V_A^2 \quad (18)$$

$$P_5^* = 0.10 + 0.07V_A + 1.7.10^{-5}V_A^2 \quad (19)$$

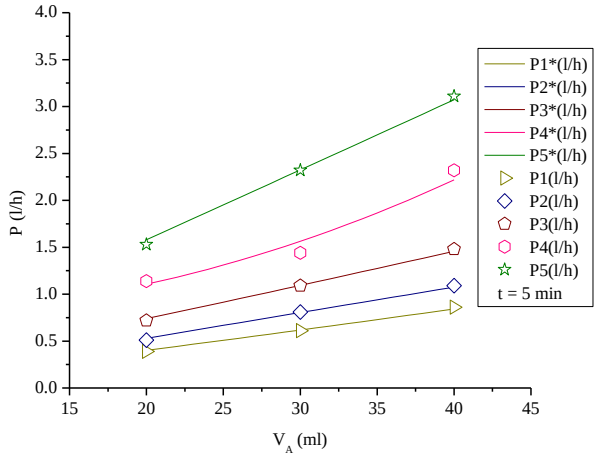


Figure 11 Empirical models for productivity

In contrast, the productivity does no have a similar behavior as the enrichment. In other words, an increase in the volume of the water led to an increase in the productivity. This fact can be explained by the increase in the total volume of the collected product.

In order to compare the energy costs between distillation and adsorption processes, theoretical empirical models for energy efficiency have been developed and are represented by de following Eqs (20)-(24). The curves corresponding to these models are plotted in figure 12.

$$q_1^* = -16.38 + 3.46V_A + 5.0.10^{-2}V_A^2 \quad (20)$$

$$q_2^* = -48.57 + 8.20V_A + 3.2.10^{-3}V_A^2 \quad (21)$$

$$q_3^* = -15.71 + 8.37V_A + 5.7.10^{-3}V_A^2 \quad (22)$$

$$q_4^* = 156.5 - 1.59V_A + 0.23V_A^2 \quad (23)$$

$$q_5^* = -7.09 + 14.1V_A + 0.016V_A^2 \quad (24)$$

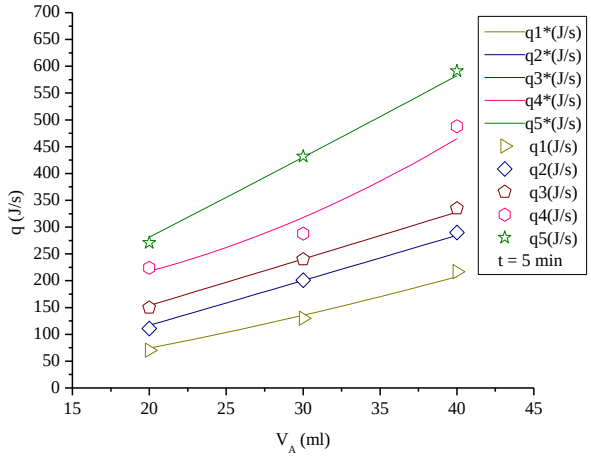


Figure 12 Empirical models for energy efficiency

The energy efficiency had a similar behavior as the productivity and increases as the separation stage is richer in ethanol, due to increased in energy in relation to the distillation unfavorable vapor-liquid equilibrium for the ethanol-water mixture.

Analyzing all the results obtained and imposing specific conditions for the enrichment of each separation stage, operating optimal conditions could be determined and are described in the table 5.

Table 5. Optimal values of the variables.

Stage i	$C_{0,i}$ (%)	E_i (%)	M_S (g)	t (min)	$V_{A,i}$ (ml)	$V_{B,i}$ (ml)
1	50	60	35	5	24	24
2	60	70	35	5	21	31.5
3	70	80	35	5	10	23.5
4	80	85	35	5	12	48
5	85	90	35	5	9.5	54

4. CONCLUSIONS

The results confirm that the starch has affinity for water in the presence of ethanol. In

terms of adsorption capacity of the starch it adsorbs water in the proportion of 15% of its mass at 25 °C. The methodology employed was shown to be satisfactory in obtaining the experimental adsorption data in the separation ethanol-water. It was produced ethanol purified using specific values of variables and all variables showed to be influent in this process. The methodology was organized by three level factorial design (mass of starch M_S, volume of water V_A and time of adsorption t), allowed fitting of second order models from a reduced number of experimental points in the ethanol-water adsorption. The empirical models proposed by enrichment, productivity and efficiency were shown satisfactory and the obtained adjusts were significant. In the model proposed by the enrichment with fixed mass and time, as volume of water increases the enrichment decreases, at fixed mass and volume of water. In the models proposed for the productivity at fixed mass, the increases of volume of water increases the productivity and at fixed mass and volume of water, the increases time decreases at productivity. For the models of energy efficiency, the results are same. The volume of water is proportional at energy efficiency and the time is inversely proportional. The analysis of the empirical models was effective to obtaining the optimal independent variable response. The optimal conditions for each stage were: stage 1 (M_S = 35 g ; t = 5 min and V_A:= 24 ml), stage 2 (M_S = 35g; t = 5 min and V_A= 21 ml); stage 3 (Ms = 35 g ; t = 5 min and V_A:= 10 ml), stage 4 (Ms = 35 g ; t = 5 min and V_A: = 12 ml) stage 5 (Ms = 35 g ; t = 5 min and V_A: = 9.5 ml). The results were: enrichment: 60%, 70%., 80%, 85% and 90%, respectively in each stage. Finally the data obtained can be confirming .that the process of adsorption is more economic in energy compared to the distillation process, at the same productivity.

5. REFERENCES

CARMO, M. J.; ADEODATO, M. G.; MOREIRA, A.M.; PARENTE JR, E.J.S.;.VIEIRA, R.S. *Adsorption*, v.10, p. 211-218, 2004.

CARMO, M. J.; GUBULIN, J.C. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v 14, p. 225-231, 1997.

CARMO, M. J.; GUBULIN, J.C. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v 14, p.217-224, 1997.

WONG, Y.; GONG, C.; SUN, J.; GAO, H.; ZHENG, S.; XU, S. *Bioresource Technology*, v 101, p. 6170-6176, 2010.

LEE, J.Y.; WESTGATE, .P.J.; LADISCH, M.R. *AlChE Journal*, v 37, p. 1187-1195, 1991.

WESTGATE, .P.J.; LADISCH, M.R. *industrial e engineering chemistry research*, v 32, p. 1676-1680, 1993.

CARVÃO ATIVADO GRANULAR DE COCO DE BABAÇU NA REMOÇÃO DE NITRATO EM SOLUÇÃO AQUOSA

R. M. Paixão[1]; N. C. Homem[1]; I. M. Reck[2]; M. F.Vieira[1]; R. Bergamasco[1]; A. M. S. Vieira[3]

1- Departamento de Engenharia Química - Universidade Estadual de Maringá – Av. Colombo, 5790. CEP 87020900- Maringá – PR- Brasil. Telefone:(44) 3011-4748. e-mail: rebeccapaixao@gmail.com.; natalia.homem@outlook.com, marcelofvieira@hotmail.com; ro.bergamasco@hotmail.com
2- Programa de Pós-Graduação em Ciência de Alimentos Universidade Estadual de Maringá – Av. Colombo, 5790. CEP 87020900- Maringá – PR- Brasil, Telefone:(44) 3011-4748. e-mail: isabelareck@hotmail.com
3- Departamento de Engenharia de Alimentos Av. Colombo, 5790. CEP 87020900- Maringá – PR- Brasil - Telefone:(44) 3011-4511 e-mail: amsvieira@em.br

RESUMO: O íon nitrato, NO_3^-, quando presente na água, pode causar sérios problemas à saúde humana, como câncer e metaemoglobinemia. A adsorção na remoção deste íon é um método alternativo ao tratamento de água convencional, que apresenta baixo custo e simplicidade operacional. Neste contexto, o presente estudo propõe a remoção do nitrato em solução aquosa por adsorção utilizando carvão ativado granular (CAG) de coco de babaçu como adsorvente. Soluções contendo 100 mg/L de nitrato (NO_3^-) foram preparadas e submetidas a ensaios em batelada em incubadora refrigerada; para tanto, foi determinado o tempo do equilíbrio e também avaliada a influência da massa de adsorvente e do pH na remoção do poluente. O CAG em estudo, demonstrou boa remoção do nitrato, atingindo um equilíbrio no tempo de contato de 3 horas, sendo que houve aumento na capacidade adsortiva quando se trabalhou com menor massa de adsorvente e pH ácido.

PALAVRAS-CHAVE: nitrato; adsorção; coco de babaçu.

ABSTRACT: The nitrate ion, NO_3^-, when present in the water, can cause eutrophication and also cause serious human health problems such as cancer and metaemoglobinemia. The adsorption on the removal of this ion is an alternative method to conventional water treatment, which features low cost and operational simplicity. In this context, this paper proposes the removal of nitrate in aqueous solution by adsorption using granular activated carbon (GAC) of babassu coconut as adsorbent. Solutions containing 100 mg/L of nitrate (NO_3) were prepared and tested in batch in a refrigerated incubator; so, it was determined the equilibrium contact time and it was also evaluated the influence of adsorbent mass and pH in removing the pollutant. The GAC demonstrated good removal of nitrate, reaching an equilibrium contact time of 3 hours, and there was increase in the adsorptive capacity when using smaller adsorbent mass and acidic pH.

KEYWORDS: nitrate; adsorption; babassu coconut.

1.INTRODUÇÃO

O consumo de água contaminada por nitrato e nitrito pode levar a riscos à saúde humana, à exemplo da síndrome do bebê azul, além de

câncer (Aghaii et al., 2013; Knobeloch et al., 2000). Essa contaminação pode ocorrer principalmente pelo descarte de efluentes sem tratamento adequado e pelo uso de fertilizantes na agricultura (Jain et al., 2015).

Apesar da remoção de nitrato em água poder ser realizada por troca iônica, osmose reversa e redução química e biológica, a adsorção é a técnica mais atrativa devido ao baixo custo e simplicidade operacional (Fanning, 2000; Ota et al., 2013).

O coco de babaçu é um subproduto agrícola não-tóxico, renovável e modificável, que pode ser reaproveitado na forma de CAG e utilizado na adsorção para remoção de poluentes (Vieira et al., 2010).

Portanto, o presente estudo teve o objetivo de reduzir quantidades do íon nitrato em solução aquosa sintética, por meio da adsorção com CAG de coco de babaçu, além de determinar o tempo de equilíbrio em ensaios em batelada, determinar o ponto de carga zero e verificar a influência dos parâmetros de pH e massa de adsorvente.

2.MATERIAIS E MÉTODOS

2.1.Adsorvente

O material adsorvente utilizado no estudo foi o carvão ativado granular (CAG) de coco de babaçu fornecido pela empresa Tobasa – Tocantins Babaçu S/A, da região de Cinelândia/RJ.

2.2.Preparo e caracterização da água contaminada

Uma solução com concentração de 100 mg/L de nitrato foi preparada a partir do nitrato de sódio ($NaNO_3$) e de água deionizada. E sua determinação foi realizada a partir da metodologia proposta pelo Instituto Adolfo Lutz (2004), com leitura da absorbância por espectrofotometria UV (UV-VIS HACH DR 5000) em 205 nm. O método baseia-se na acidificação de 100 mL da amostra com 1 mL de ácido clorídrico (HCl) 1 mol/L, e comparação com curva padrão previamente estabelecida.

2.3.Ensaios de adsorção

No estudo de adsorção, foram avaliados os parâmetros: tempo de contato, pH e massa de adsorvente. Os ensaios foram realizados em batelada e em triplicata, em incubadora refrigerada com agitação, modelo Tecnal (TE-421), fixando um volume de solução de 50 mL em frascos de plástico de tampa rosqueável com capacidade de 100 mL.

2.3.1.Cinética de adsorção: Para avaliar o tempo de contato, foi fixado a massa de 0,2 g de adsorvente, temperatura de 25ºC, pH 5,5 (sem ajuste) e agitação de 100 rpm, adaptado de Ota et al. (2013). As amostras foram coletadas em intervalos de tempo pré-determinados (10 a 600 minutos), filtradas em membranas de celulose a 0,45 µm e quantificadas em espectrofotômetro.

A quantidade adsorvida de nitrato foi determinada conforme a Equação 1:

$$q_e = \frac{(C_i - C_e)}{m} xV \quad (1)$$

Em que q_e é a concentração de nitrato no equilíbrio (mg/g), V é o volume de solução (L), C_i a concentração inicial de nitrato na solução (mg/L), C_e a concentração de nitrato no equilíbrio (mg/L), e m a massa de adsorvente (g).

As cinéticas de equilíbrio foram ajustadas conforme modelo de pseudo-primeira-ordem (Lagergren, 1898) e pseudo-segunda-ordem (Ho e Mckay, 1998), respectivamente, conforme Equações 2 e 3.

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (2)$$

$$q_t = q_e \frac{(q_e k_2 t)}{(q_e k_2 t + 1)} \quad (3)$$

Em que q_t é a concentração de nitrato no tempo t (mg/g), k_1 a constante da taxa de adsorção do modelo de pseudo-primeira-ordem (min^{-1}), *e* k_2 a constante da taxa de adsorção do modelo de pseudo-segunda-ordem (g/mg min).

2.3.2.Efeito do pH: Para avaliar o efeito do pH, utilizou-se 9 variações de pH. O pH das soluções de nitrato foram ajustados nos pHs 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 e 10 com soluções de ácido clorídrico (HCl) e hidróxido de sódio (NaOH). O experimento foi conduzido com massa de adsorvente de 0,2 g, temperatura de 25ºC, velocidade de agitação de

100 rpm e tempo de contato de 3 horas. Após o processo, as amostras foram filtradas em membranas de celulose a 0,45 µm e quantificadas em espectrofotômetro.

Também foi realizada a análise do Ponto de Carga Zero (pH_{PCZ}), o qual é definido como o pH em que a superfície do carvão possui carga neutra. Sua determinação foi realizada de acordo com a metodologia denominada "experimento dos 11 pontos" (Regalbuto e Robles, 2004). Para tanto, 0,05 g do CAG foram adicionados a 50 mL de solução aquosa, sob diferentes condições de pH inicial (1, 2, 3, 4, 5, 6, 8, 9,10, 11 e 12) e colocados em incubadora refrigerada na temperatura de 25ºC por 24 horas de equilíbrio. Após esse período, o pH final foi medido e confrontado graficamente com o pH inicial.

2.3.3.Efeito da massa de adsorvente: Para avaliar o efeito da massa de adsorvente, o experimento foi conduzido fixando o pH em 5,5 velocidade de agitação de 100 rpm, tempo de contato de 3 horas e massa variando de 0,05-1,5 g. Após o processo, as amostras foram filtradas em membranas de celulose a 0,45 µm e quantificadas em espectrofotômetro.

3.RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1.Cinética de adsorção

A cinética de adsorção do nitrato em CAG de coco de babaçu, bem como os ajustes dos dados experimentais dos modelos cinéticos de pseudo-primeira-ordem e pseudo-segunda-ordem são apresentados na Figura 1.

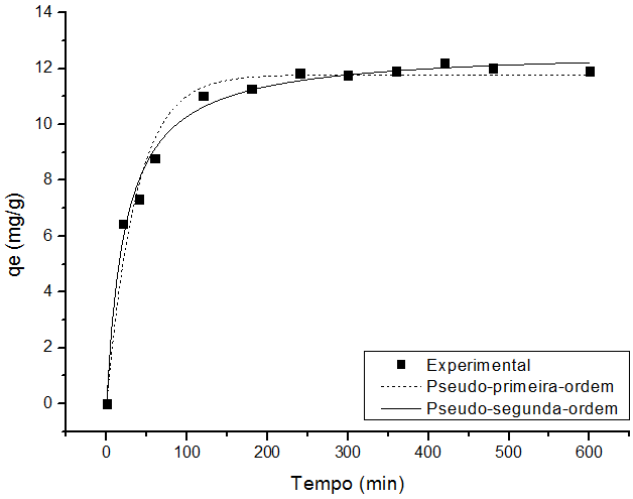


Figura 1. Ajuste dos dados experimentais aos modelos cinéticos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordens.

Por meio da Figura 1 observa-se que o equilíbrio da adsorção foi atingido a partir de 120 minutos. Tanto o modelo cinético de pseudo-primeira-ordem e pseudo-segunda-ordem se ajustaram aos dados experimentais, com um coeficiente de correlação de 0,973 e 0,990, respectivamente. Os valores da quantidade adsorvida de nitrato foram 11,77 e 12,70 mg/g, respectivamente, valor próximo ao que foi encontrado experimentalmente, $q_{eq\ experimental}$ = 11,90±0,3 mg/g.

Observa-se que para o modelo de pseudo-segunda-ordem houve um melhor coeficiente de correlação. Os processos que seguem este modelo apresentam como característica a quimiossorção como etapa limitante (Debrassi, Tonelli e Rodrigues, 2011).

3.2.Efeito do pH

Na Figura 2, está demonstrado o comportamento da adsorção do nitrato em diferentes valores de pH.

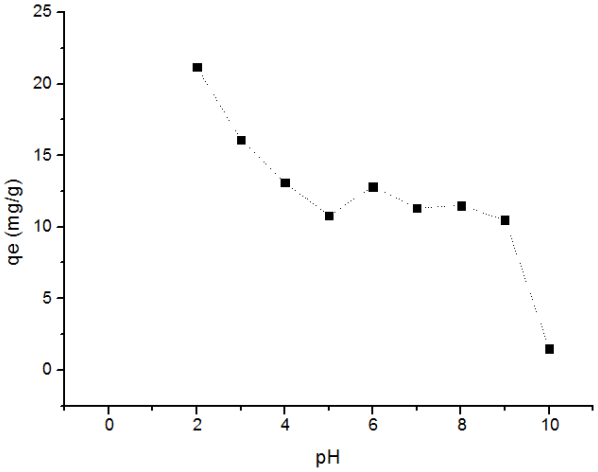


Figura 2. Influência do pH na quantidade adsorvida de nitrato.

O valor de $q_{eq\ experimental}$=21,18 mg/g foi encontrado para o pH 2, comprovando que a eficiência da adsorção do nitrato foi aumentada com a diminuição do pH, resultando em uma remoção de 84,72%. Aguaii et al. (2013) explica que em pH ácido (2-5) a concentração de H_3O^+ aumenta e esse íon irá interagir com o íon NO_3^-.

Na Figura 3 esta apresentada a relação entre o pH inicial e o final das soluções. O pH_{PCZ} foi calculado a partir da média aritmética dos pontos que se apresentaram constantes para o pH final.

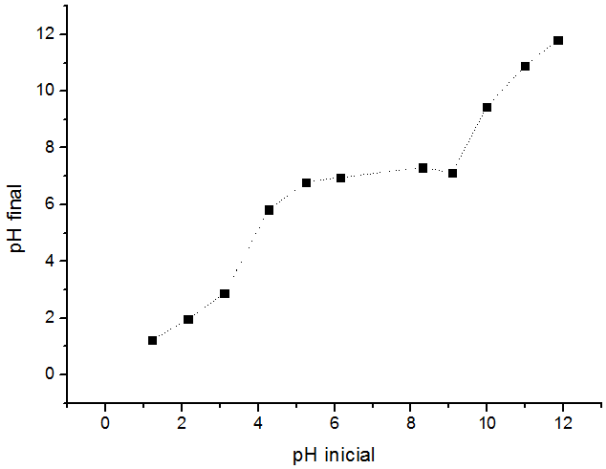


Figura 3. pH_{PCZ} do CAG de coco de babaçu.

Com base na Figura 3, e calculando o pH_{PCZ} a partir da média aritmética dos pontos que se apresentaram constantes para o pH final, o valor encontrado para o adsorvente foi de 6,8±0,3.

Quando o adsorvente entra em contato com uma solução líquida abaixo do pH_{PCZ}, a superfície do mesmo é carregada positivamente, e um grande número de ânions é adsorvido para balancear as cargas positivas (Silva et al., 2010). Neste caso, o CAG de coco de babaçu é mais eficiente na remoção de íons aniônicos, favorecendo a adsorção do nitrato (NO_3^-).

3.3.Efeito da massa de adsorvente

Na Figura 4, está demonstrado o comportamento da adsorção do nitrato em diferentes valores de massa de adsorvente.

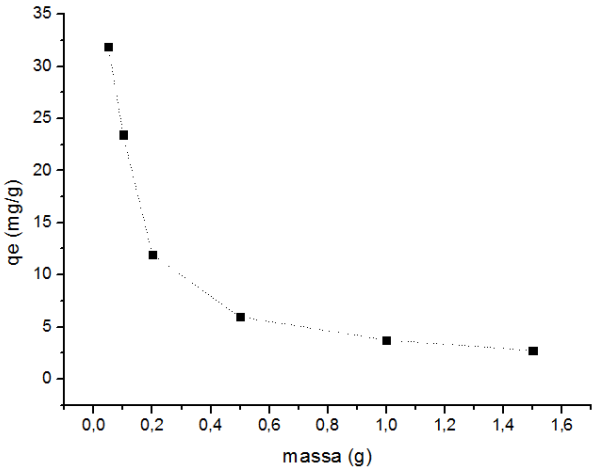


Figura 4. Influência da massa de adsorvente na quantidade adsorvida de nitrato.

Pode-se observar que a quantidade de nitrato adsorvido decresce com o aumento da massa de adsorvente, sendo que a massa de 0,05g de adsorvente resultou no $q_{eq\ experimental}$=31,88 mg/g.

4.CONCLUSÃO

A adsorção demonstrou um tempo de equilíbrio de 120 minutos, sendo que a cinética foi melhor representada pelo modelo de pseudo-segunda-ordem. O pH foi um fator que influenciou na adsorção do nitrato, e que melhores remoções são atingidas em pH ácido. Quanto a massa de adsorvente, a quantidade de nitrato adsorvido decresce com o aumento da massa de adsorvente, e 0,05 g são suficientes para obter elevados qe experimental.

O presente estudo demonstrou que a remoção de nitrato de águas sintéticas, utilizando o CAG de coco de babaçu é viável, e uma solução aos problemas ambientais e na saúde dos seres humanos, devido à presença deste íon em água.

5.REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGUAII, M. D.; PAKIZEH, M.; AHMADPOUR, A. Synthesis and characterization of modified UZM-5 as adsorbent for nitrate removal from aqueous solution. *Separation and Purification Technology*, v.113, p.24–32, 2013.

DEBRASSI, A.; TONELLI, M. C.; RODRIGUES, C. A. Adsorção do corante vermelho congo por derivados da *o*-carboximetilquitosana hidrofobicamente modificados. *Quim. Nova*, v.34, n.5, p.764-770, 2011.

FANNING, J. C. The chemical reduction of nitrate in aqueous solution. Coordination Chemistry Reviews, v.199, p.159-179, 2000.

HO, Y.S.; McKAY, G. Kinetic models for the sorption of dye from aqueous solution by wood. *Trans IChemE*, v.76B, p.183-191, 1998.

IAL-INSTITUTO ALDOFO LUTZ. *Métodos físico-químicos para análise de alimentos*. 4. ed. São Paulo, 2004.

JAIN, S.; BANSIWAL, A.; BINIWALE, R. B.; MILMILLE, S.; DAS, S.; TIWARI, S.; ANTONY, P. S. Enhancing adsorption of nitrate using metal impregnated alumina. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v.3, p.2342–2349, 2015.

KNOBELOCH, L.; SALMA, B.; HOGAN, A.; POSTLE, J.; ANDERSON, H. Blue babies and nitrate-contaminated well water. *Environmental Health Perspectives*, v.108, p.675-678, 2000.

LAGERGREN, S. Zur theorie der sogenannten adsorption gelösterstoffe. Bihang TillKungligaSvenskaVetenskaps-akademiens. *Handlingar*, Band, 24, afd.II, n.4, p.1-39, 1898.

OTA, K.; AMANO, Y.; AIKAWA, M.; MACHIDA, M. Removal of nitrate ions from water by activated carbons (ACs) – Influence of surface chemistry of ACs and coexisting chloride and sulfate ions. *Applied Surface Science*, v.276, p.838-842, 2013.

SILVA, F. M.; SANTANA, S. A. A.; BEZERRA, C. W. B.; SILVA, H. A. S. Adsorção do corante têxtil Azul de Remazol R por pseudocaule da bananeira (*Musa sp*). *Cad. Pesq*., v.17, n.3, 2010.

VIEIRA, A. P.; SANTANA, S. A. A.; BEZERRA, C. W. B.; SILVA, H. A. S.; MELO, J. C. P.; FILHO, E. C. S.; AIROLDI, C. Copper sorption from aqueous solutions and sugar cane spirits by chemically modified babassu coconut (*Orbignya speciosa*) mesocarp. *Chemical Engnineering Journal*, v.161, p.99-105, 2010.

AGRADECIMENTOS

O desenvolvimento do trabalho contou com o apoio da Universidade Estadual de Maringá e com o suporte financeiro oferecido pela Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES e CNPq.

REMOÇÃO DE NITRATO UTILIZANDO CARVÃO ATIVADO MODIFICADO COM NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDOS DE COBRE SINTETIZADAS POR MÉTODO VERDE

J. Peternela[1]; M. F. Silva[1]; M. F. Vieira[1]; R. Bergamasco[1]; A. M. S. Vieira[1]

Departamento de Pós-Graduação em Engenharia Química – Universidade Estadual de Maringá
Avenida Colombo, 5790 – CEP: 87020-900 – Maringá - PR – Brasil
Telefone: (44) 3011-4782 – Email: josiane_peternela@hotmail.com

RESUMO: Considerando que o uso de materiais adsorventes sem nenhum tratamento prévio geralmente é ineficaz para a adsorção do íon nitrato, este trabalho teve como principal objetivo o desenvolvimento de um processo não poluente de síntese e impregnação de nanopartículas de compostos de cobre em carvão ativado para a melhoria do desempenho do carvão na remoção de nitrato. Para a síntese verde das nanopartículas utilizou-se extrato de folhas de romã como agente redutor e de estabilização. Os carvões modificados foram caracterizados textural, estrutural e composicionalmente. Após a caracterização, os carvões foram avaliados na remoção de nitrato da água. Realizou-se os estudos da cinética e isoterma de adsorção. As análises de caracterização mostraram que o método verde de síntese e impregnação de nanopartículas de óxidos de cobre foi eficiente e que a impregnação das nanopartículas aumentou a eficiência na remoção de nitrato pelo carvão ativado puro em mais de quatro vezes.

PALAVRAS-CHAVE: síntese verde, nanopartículas, nitrato.

ABSTRACT: Whereas the use of adsorbent materials without previous treatment is generally ineffective for the adsorption of nitrate ion, this study aimed to develop a non-polluting process of synthesis and impregnation of copper compounds nanoparticles on activated carbon to improve coal performance in the removal of nitrate. It was used pomegranate leaf extract as reducing and stabilizing agent to the green synthesis of nanoparticles. The modified carbons were characterized textural, structural and compositionally. After the characterization, the coals were evaluated in removing nitrate from water. Adsorption kinetic and isotherm studies were performed. The characterization analyzes showed that the green synthesis method of impregnation copper oxide nanoparticles was efficient and the impregnation of the nanoparticles increased the efficiency of nitrate removal by activated carbon pure more than four times.

KEYWORDS: green synthesis, nanoparticles, nitrate.

1. INTRODUÇÃO

A contaminação por nitrato em águas superficiais e subterrâneas tornou-se um problema cada vez mais importante em todo o mundo. Embora o nitrato seja encontrado em concentrações moderadas na maioria das fontes de águas naturais, níveis mais elevados de nitrato na água são resultantes principalmente do despejo não controlado de resíduos urbanos e industriais e do uso excessivo de fertilizantes na agricultura. O nitrato é extremamente solúvel em água e pode se mover facilmente através do solo até os corpos hídricos fontes de água potável (Mishra e Patel, 2009).

Altas concentrações de nitrato na água potável estão relacionadas com a ocorrência da meta-hemoglobinemia, ou síndrome do bebê azul,

que afeta bebês menores de seis meses de idade, e com casos de disfunções na tireóide, malformações congênitas em recém-nascidos e até mesmo câncer (Kumar et al., 2014; Suthar et al., 2009; Tajtáková et al., 2006).

Diversos métodos são utilizados para a desnitrificação da água potável, no entanto, a adsorção é considerada a alternativa mais viável, pois apresenta menor custo, baixo consumo de energia, fácil manipulação e capacidade de regeneração do material utilizado (Jain et al., 2015; Schoeman e Steyn, 2003).

Dentre os materiais utilizados para a adsorção, o carvão é o mais utilizado devido à suas características especiais, como elevada área superficial e elevada porosidade. Apesar disso, para determinados poluentes, é necessária a modificação na estrutura superficial do carvão a fim de melhorar a interação adsorvente/adsorbato no processo de adsorção. A nanotecnologia associada aos processos de adsorção pode melhorar consideravelmente o desempenho de materiais adsorventes já conhecidos. O carvão impregnado com nanopartículas metálicas apresenta uma alternativa promissora para a remoção de íons nitrato da água, visto que interações entre este ânion e metais depositados na superfície do carvão podem favorecer a adsorção deste poluente. Trabalhos relacionados com a remoção de nitrato utilizando carvão ativado geralmente fazem o uso de reagentes químicos para funcionalizar a superfície do carvão e/ou impregnar algum metal na superfície, principalmente zinco (Demiral e Gündüzoğlu, 2010; Hosseini et al., 2015; Khan et al., 2011; Ogata et al., 2015; Patil e Kulkarni, 2012).

A síntese verde é uma técnica que vem apresentando excelentes resultados na síntese de nanopartículas metálicas. Esta técnica utiliza produtos naturais como extrato de plantas, algas ou microrganismos na redução dos íons metálicos. Os agentes naturais atuam também como agentes protetores das nanopartículas, impedindo o crescimento excessivo e a aglomeração. Além disso, não existem diferenças entre as nanopartículas produzidas por meio químico/ físico ou pelo método verde. Desta forma, este método vem recebendo grande destaque, pois se trata de um método simples, de baixo custo e que não utiliza produtos químicos tóxicos, o que o caracteriza como ambientalmente correto (Ahmed et al., 2015; Kharissova et al., 2013; Parsons et al., 2007).

A romã (*Punica granatum)* é reconhecida por ser uma boa fonte de antioxidantes, incluindo os polifenóis, que são considerados agentes redutores naturais. Além disso, esta é uma planta perene e resistente à diversas condições climáticas (Silva et al., 2013).

Sendo assim, o intuito deste trabalho é desenvolver um método verde de síntese e impregnação de nanopartículas de cobre sobre carvão ativado utilizando extrato de folhas de romã como agente redutor e utilizar este material na remoção de nitrato da água.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Síntese, Impregnação e Caracterização das Nanopartículas e Carvões Impregnados

Para a síntese e impregnação das nanopartículas de óxido de cobre foi utilizada metodologia adaptada de Wang et al., 2014. Foram utilizadas soluções de sulfato de cobre a 0,5%, 1% e 1,5% de Cu em relação à massa de carvão utilizada e extrato de folhas de romã a 60 g/L. Adicionou-se ao carvão ativado vegetal de coco de dendê, a uma proporção de 2:1, o extrato vegetal e a solução de metal. Agitou-se os materiais preparados em shaker (TE-421 TECNAL), por 12h/160 rpm a 25°C, e posteriormente secou-os em estufa (SXCR/42 STERILIFER) a 50°C.

A caracterização dos materiais obtidos consistiu nas análises das imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) acoplado com análise do espectro de energia dispersiva (EDS) em microscópio eletrônico de varredura SS-550 SUPERSCAN SHIMADZU, determinação da área superficial por adsorção de N_2, utilizando o aparelho Quanta Chrome – Nova 1000 series, cujo funcionamento baseia-se no método B.E.T. (Brunauer-Emmet-Teller) e análise por difratometria de raios-x (DRX) em Difratômetro D6000 Shimadzu.

Os diâmetros das nanopartículas de óxido de cobre foram estimados a partir da equação de Scherrer utilizando os picos de difração mais intensos relacionados aos compostos de cobre.

2.2. Ensaios de Adsorção de Nitrato

Os ensaios de adsorção de nitrato foram realizados em batelada seguindo metodologia de Oztürk e Bektaş (2004). Primeiramente avaliou-se o efeito da concentração de cobre impregnada sobre a superfície dos carvões ativados na remoção de nitrato. Para isto foram realizados experimentos em incubadora refrigerada com agitação a 25ºC, 140 rpm, durante 4 h, utilizando 25 mL de uma solução de nitrato de sódio 100 mg L^{-1} e 0,25 g de cada carvão. Ao término deste período, as amostras foram filtradas e analisadas em espectrofotômetro UV-vis HACH DR 5000 a 205 nm, conforme metodologia do Instituto Adolfo Lutz (2008).

A partir deste teste, foi selecionado o carvão que obteve o melhor resultado na adsorção do nitrato para seguir com os testes de cinética e isoterma de adsorção. A cinética foi realizada sob as mesmas condições do experimento anterior, na qual foram retiradas amostras nos intervalos de tempo de 0, 2, 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 60, 90, 120, 150, 180 e 240 min. As equações dos modelos de pseudo primeira (1) e pseudo segunda-ordem (2) foram ajustadas aos dados experimentais.

$$q_t = q_e \cdot (1 - e^{(-k_1 t)}) \qquad (1)$$

$$q_t = \frac{k_2 \cdot t \cdot q_e^2}{(1 + k_2 \cdot q_e \cdot t)} \qquad (2)$$

Em que, q_t e q_e são as quantidades de nitrato na fase sólida no tempo t e no equilíbrio, respectivamente (mg g^{-1}), e k_1 (min^{-1}) e k_2 (g mg^{-1} min^{-1}) são as constantes das taxas de adsorção dos modelos de pseudo primeira e pseudo segunda-ordem, respectivamente.

O estudo da isoterma de adsorção foi realizado a 25°C, variando-se a concentração inicial da solução de nitrato de 10 a 100 mg L^{-1} e mantendo-se fixas as demais condições experimentais, as quais foram as mesmas utilizadas nos demais testes. Foram utilizadas as equações de Langmuir (3) e Freundlich (4) para o estudo do equilíbrio de adsorção do nitrato.

$$q_e = \frac{q_{max} \cdot b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e}$$

Em que q_{max} é a capacidade máxima de adsorção do adsorvente (mg g^{-1}), b é a constante de equilíbrio de adsorção de Langmuir (L mg^{-1}), K_F é a constante de Freundlich ($mg^{1-1/n}$ g^{-1} $L^{1/n}$) e 1/n é a constante relacionada à heterogeneidade da superfície.

O erro médio relativo (EMR) foi calculado conforme a equação (5):

$$EMR = \frac{100}{n} \sum_{1}^{n} \frac{|q_{exp} - q_{obs}|}{q_{obs}} \qquad (5)$$

Em que, q_{exp} e q_{obs} são os valores das quantidades adsorvidas de nitrato por massa de carvão obtidos experimentalmente e através das equações ajustadas dos modelos, respectivamente.

3. RESULTADOS E DICUSSÃO

A Figura 1 apresenta os resultados dos espectros de DRX para as amostras de carvões puro e impregnados com cobre, nos quais foi possível verificar a presença de picos característicos de substâncias cristalinas sobre a matriz amorfa do carvão.

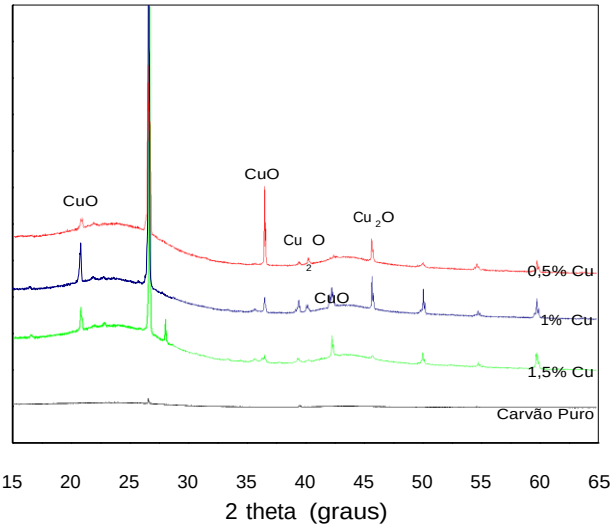
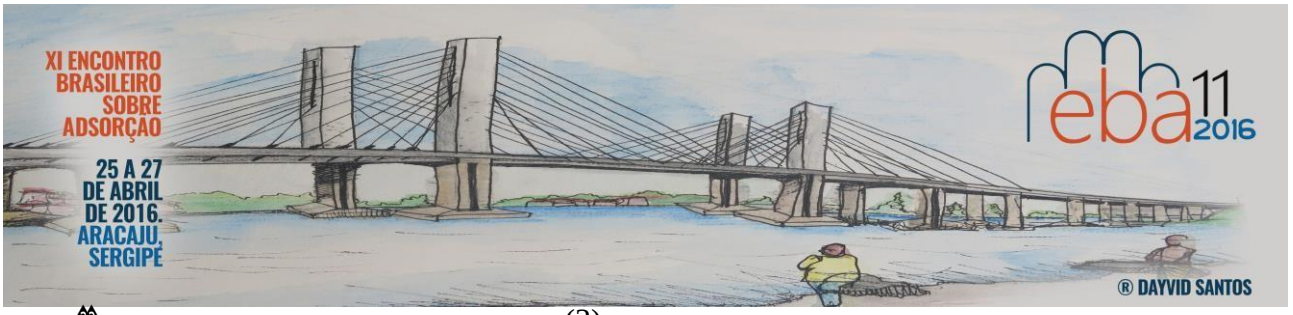


Figura 1. DRX dos carvões puro e impregnados.



$$\theta = \frac{}{1+\theta\theta} \quad (3)$$

$$\theta = \theta\theta^{1/n} \quad (4)$$

Analisando a Figura 1 nota-se que a curva do carvão puro é aparentemente linear

em relação às outras amostras, devido a intensidade dos picos cristalinos que surgiram com a impregnação do cobre. O pico observado em $2\theta \cong 27°$ é proveniente de uma interferência causada pelo quartzo presente no porta amostra do equipamento.

Utilizando o banco de dados disponível no software MDI Jade 5 XRD encontrou-se picos relacionados ao cobre na forma de compostos de cobre nas amostras de carvão impregnado. Óxido de cobre II (CuO) foi detectado nas angulações de 2 theta de 20,76º; 36,49º e 42,48º (JCPDS 44-0706) enquanto que óxido de cobre I (Cu_2O) foi encontrado em 2 theta igual a 40,20º e 45,72º (JCPDS 35-1091 e JCPDS 05-0667). O diâmetro médio das nanopartículas de CuO e Cu_2O foi estimado por meio da equação de Scherrer (01), a partir dos picos de difração de 20,76º e 45,72º, respectivamente, que são mais intensos. Os resultados estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Diâmetro estimado das nanopartículas.

Amostra de carvão	CuO	Cu_2O
0,5% Cu	47 nm	104 nm
1% Cu	47 nm	158 nm
1,5% Cu	40 nm	147 nm

Verifica-se na Tabela 1 que o tamanho estimado das nanopartículas de óxido cúprico (CuO) está entre 40 e 47 nm, enquanto que as nanopartículas de óxido cuproso (Cu_2O) medem de 104 a 147 nm.

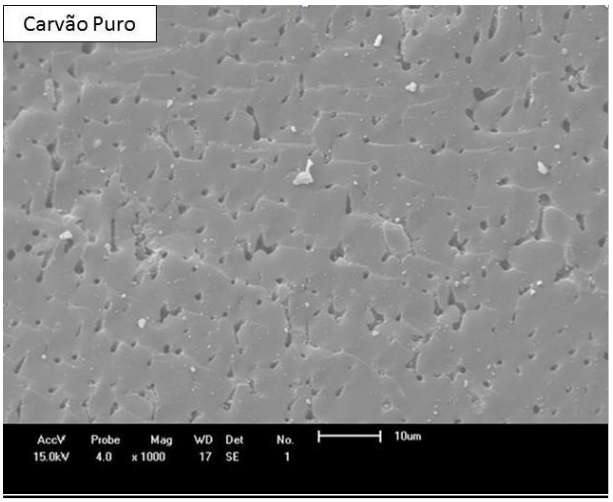
Na análise textural de BET foi possível observar como a impregnação das nanopartículas afetou a área superficial do carvão ativado, como mostra a Tabela 2.

Tabela 2. Parâmetros da caracterização textural dos carvões modificados.

Amostra de carvão	S_{BET} (m^2 g^{-1})	S_{micro} (m^2 g^{-1})	D_p (Å)
Puro	696	423	9,7
0,5% Cu	596	391	10,5
1% Cu	619	371	9,9
1,5% Cu	604	353	10,8

Por meio da Tabela 2, pode-se observar que a área superficial específica (S_{BET}) e a área de microporos (S_{micro}) do carvão ativado diminuiu com a adição de cobre utilizado na modificação dos carvões, devido ao fato de alguns poros serem cobertos com as nanopartículas de óxidos de cobre depositadas. No entanto, a diferença no tamanho do diâmetro de poros entre os carvões não foi expressiva, isso mostra que a impregnação não bloqueia significativamente a entrada e o canal dos poros (Park e Jang, 2003).

A Figura 2 apresenta a análise morfológica de MEV do carvão ativado puro e impregnado com 0,5% de Cu, visto que na menor concentração do metal já foram detectadas nanopartículas de compostos de cobre como mostrado na análise de DRX.



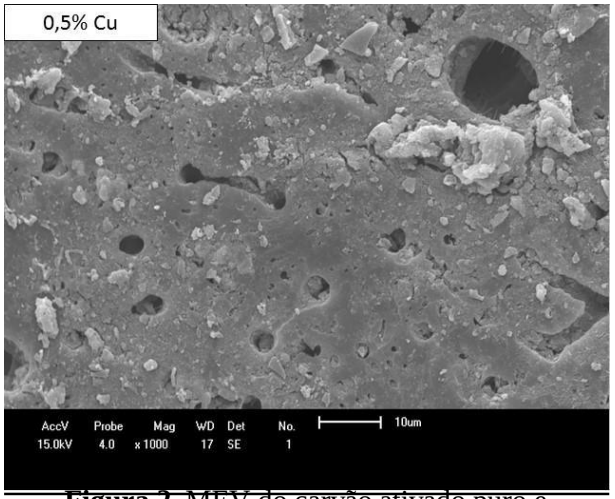
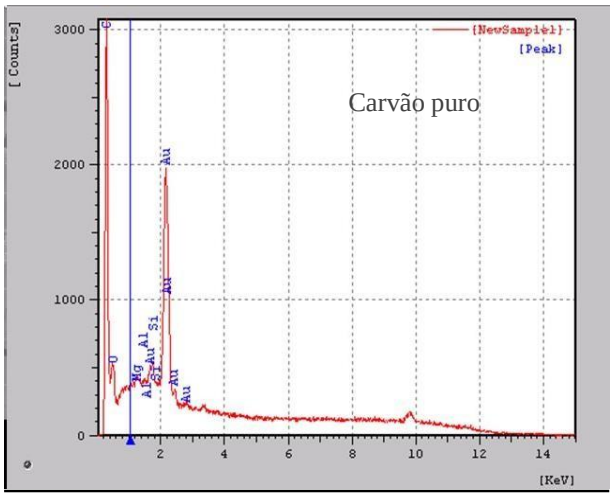


Figura 2. MEV do carvão ativado puro e impregnado com 0,5% de Cu.

Por meio da fotomicrografia obtida por MEV do carvão puro, verificou-se que sua estrutura superficial é lisa e porosa, com poros distribuídos uniformemente ao longo da matriz carbonácea. Após a modificação dos carvões, observou-se uma estrutura superficial heterogênea, com a presença de diferentes tamanhos de poros distribuídos ao longo da superfície e houve o surgimento de pequenas partículas sobre a matriz do carvão, possivelmente as nanopartículas de óxidos de cobre.

A Figura 3 apresenta as imagens dos espectros EDS para o carvão ativado puro e impregnado com 0,5% de cobre.



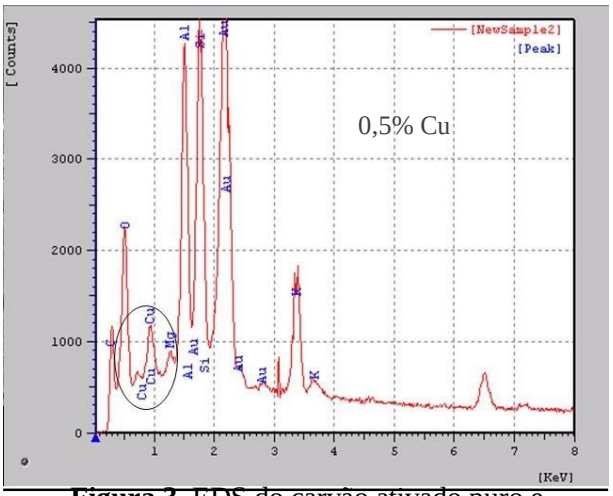


Figura 3. EDS do carvão ativado puro e impregnado com 0,5% de cobre.

Os espectros de EDS obtidos comprovam a presença do elemento cobre nas amostras de carvão ativado impregnado com o metal. O mesmo elemento não foi detectado na amostra de carvão ativado puro, na qual foram encontrados picos de carbono, oxigênio, ouro (devido ao recobrimento da amostra para análise), além dos metais Al, Si e Mg, característicos de biomassa, visto que o carvão ativado foi produzido a partir do coco de dendê.

3.2. Avaliação da Remoção do Nitrato

Na Figura 4 estão apresentados os resultados dos testes de remoção de nitrato utilizando o carvão ativado puro e impregnado com as três concentrações de cobre.

Por meio desta, observa-se que a quantidade de nitrato removida da água é diretamente proporcional a quantidade de cobre presente no carvão ativado, onde o carvão impregnado com 1,5% de Cu removeu mais de 40% de nitrato, enquanto que o carvão puro removeu menos que 10%. Isso se deve ao fato do nitrato, sendo um ânion, se ligar por forças eletrostáticas às nanopartículas de óxido de cobre presentes na superfície do carvão, levando a valores maiores de remoção dos íons nitrato da solução. Sendo assim, realizou-se os testes de cinética e isoterma com o carvão impregnado com 1,5% de Cu, pois este

apresentou o melhor desempenho na remoção de nitrato.

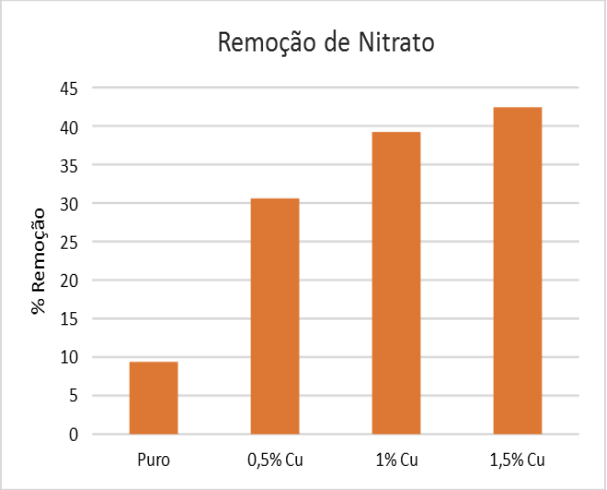


Figura 4. Avaliação da quantidade de nitrato removida pelos carvões estudados.

Para a avaliação da cinética de adsorção foi realizado um estudo da quantidade adsorvida (q_t) em função do tempo (t), como mostra a Figura 5. Os modelos de pseudo primeira e pseudo-segunda ordem foram ajustados aos dados experimentais.

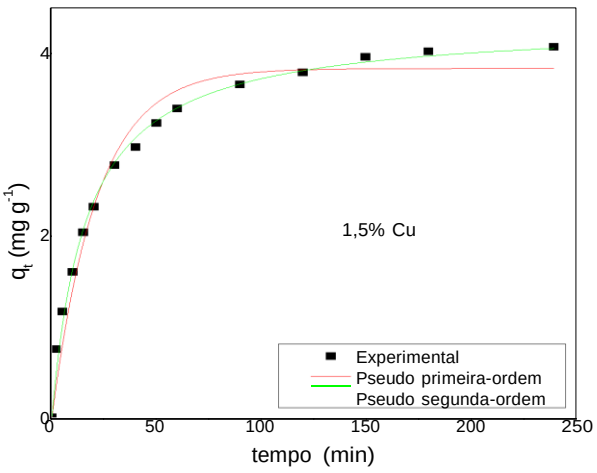


Figura 5. Cinética de adsorção do nitrato com o carvão impregnado com 1,5% de Cu.

Por meio da Figura 5 verifica-se que a capacidade de adsorção aumenta rapidamente nos primeiros 60 min e depois disso, a velocidade de adsorção vai diminuindo até atingir o equilíbrio. Os parâmetros dos modelos cinéticos de pseudo primeira e pseudo segunda-ordem estão apresentados na Tabela 3 a seguir.

Tabela 3. Parâmetros dos modelos cinéticos ajustados aos dados experimentais.

Parâmetro	Pseudo 1ª-ordem	Pseudo 2ª-ordem
q_e (mg g^{-1})	3,850	4,351
k_1 (min^{-1})	0,046	-
k_2 (g mg^{-1} min^{-1})	-	0,014
R^2	0,971	0,994

Analisando a Tabela 3 verifica-se que ambos os modelos forneceram um bom ajuste aos dados experimentais, porém o modelo de pseudo segunda-ordem foi o que apresentou o melhor coeficiente de correlação linear ($R^2 > 0,99$). O modelo de pseudo segunda-ordem se baseia no pressuposto de que a quimissorção é a etapa limitante da velocidade da adsorção (Kumar e Kirthika, 2009). No entanto, ainda que a quimissorção seja considerada a etapa limitante do processo de adsorção, não se pode desprezar as forças eletrostáticas envolvidas entre o cobre e o nitrato, ainda que essas ligações estejam englobadas na fisissorção.

A Figura 6 apresenta os resultados do estudo do equilíbrio de adsorção utilizando os modelos de Langmuir e Freundlich ajustados aos dados experimentais.

Pode-se observar que a capacidade de adsorção do carvão impregnado aumentou com o aumento da concentração inicial, isto pode ser explicado devido ao elevado gradiente de concentração que atuou como uma força motriz diminuindo a resistência à transferência de massa entre a solução e a superfície do adsorvente (Srivastava et al., 2006).

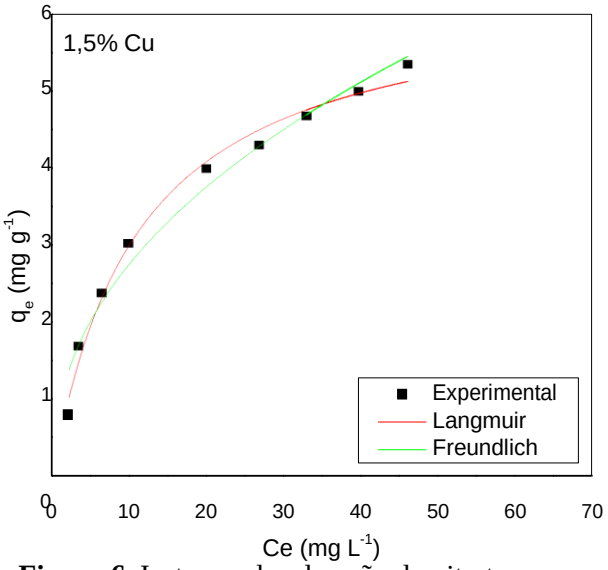


Figura 6. Isoterma de adsorção do nitrato com o carvão impregnado com 1,5% de Cu

Na Tabela 4 estão apresentados os valores dos parâmetros dos modelos de isotermas de adsorção do nitrato.

Tabela 4. Parâmetros dos modelos de Langmuir e Freundlich ajustados aos dados experimentais.

Parâmetro	Langmuir	Freundlich
q_m (mg g^{-1})	6,41 ± 0,2	-
b (mol L^{-1})	0,088	-
K_F ($mg^{1-1/n}$ g^{-1} $L^{1/n}$)	-	0,981
1/n	-	0,448
R^2	0,988	0,971
EMR	6,02	8,59

Através da Tabela 4, verifica-se que ambos os modelos de isoterma se ajustaram bem aos dados experimentais, com um coeficiente de correlação linear maior que 0,97. Analisando os valores do erro médio relativo observa-se que o modelo de Langmuir foi um pouco melhor do que o de Freundlich na representação dos dados experimentais.

4. CONCLUSÃO

Como foi possível observar nas análises de caracterização realizadas, o método verde de obtenção de nanopartículas de óxidos de cobre impregnadas sobre o carvão ativado utilizando extrato de folhas de romã como agente redutor e estabilizante foi eficiente, visto que as partículas obtidas medem na faixa de 40 a 147 nm, dependendo da forma do óxido sintetizado. A modificação do carvão ativado com as nanopartículas melhorou o desempenho do carvão ativado puro na remoção de nitrato em mais de quatro vezes, devido ao fato do nitrato possuir maior afinidade com o metal disposto na superfície do carvão, desta forma, esta é uma área com grande potencial de aplicação de carvões modificados com nanopartículas de compostos metálicos.

5. REFERÊNCIAS

AHMED, S.; AHMAD, M.; SWAMI, B. L.; IKRAM, S. *J. Adv. Res*, v. 7, p. 17-28, 2015.

DEMIRAL, H.; GÜNDÜZOĞLU, G. *Bioresour. technol*. v. 101. n. 6. p. 1675-1680. 2010.

HOSSEINI, S.; BAYESTI, I.; MARAHEL, E.; BABADI, F. E.; ABDULLAH, L. C.; CHOONG, T. S. *J. Taiwan. Inst. Chem. Eng*, v. 52, p. 109-117, 2015.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. Métodos físico-químicos para análise de alimentos. São Paulo: Instituto Aldolfo Lutz, 2008.

JAIN, S.; BANSIWAL, A.; BINIWALE, R. B.; MILMILLE, S.; DAS, S.; TIWARI, S.; ANTONY, P. S. *J. Environ. Chem. Eng*, v. 3, n. 4, p. 2342-2349, 2015.

KHAN, M. A.; AHN, Y. T.; KUMAR, M.; LEE, W.; MIN, B.; KIM, G; JEON, B. H. *Sep. Sci. Technol*, v. 46, n. 16, p. 2575-2584, 2011.

KHARISSOVA, O. V.; DIAS, H. R.; KHARISOV, B. I.; PÉREZ, B. O.; PÉREZ, V. M. J. *Trends Biotechnol*, v. 31, n. 4, p. 240-248, 2013.

KUMAR, P. S.; JEGATHAMBAL, P.; JAMES, E. *Appli. Water Sci*, v. 4, n. 4, p. 397-405, 2014.

KUMAR, P. S.; KIRTHIKA, K. J. *Eng. Sci. Technol*, v. 4, n. 4, p. 351-363, 2009.

MISHRA, P.; PATEL, R. *J. Environ. Manage*, v. 90, n. 1, p. 519-522, 2009.

OGATA, F.; IMAI, D.; KAWASAKI, N. *J. Environ. Chem. Eng*, v. 3, n. 1, p. 155-161, 2015.

ÖZTÜRK, N.; BEKTAŞ, T. E. L. *J. Hazard Mater*, v. 112, n. 1, p. 155-162, 2004.

PARK, S.-J.; JANG, Y.-S. *J. Colloid Interf. Sci*, v. 261, n. 2, p. 238-243, 2003.

PARSONS, J.; PERALTA-VIDEA, J.; GARDEA-TORRESDEY, J. *Dev. Environ. Sci*, v. 5, p. 463-485, 2007.

PATIL, B.; KULKARNI, K. *Int. J. Adv. Eng. Res Studies. I*, p. 109-113, 2012.

SCHOEMAN, J.; STEYN, A. *Desalination*, v. 155, n. 1, p. 15-26, 2003.

SILVA, J. A. T; RANA, T. S.; NARZARY, D.; VERMA, N.; MESHRAM, D. T.; RANADE, S. A. *Sci. Hortic*, v. 160, p. 85-107, 2013

SRIVASTAVA, V. C.; SWAMY, M. M.; MALL, I. D.; PRASAD, B.; MISHRA, I. M. *Colloids Surf. A*, v. 272, n. 1, p. 89-104, 2006.

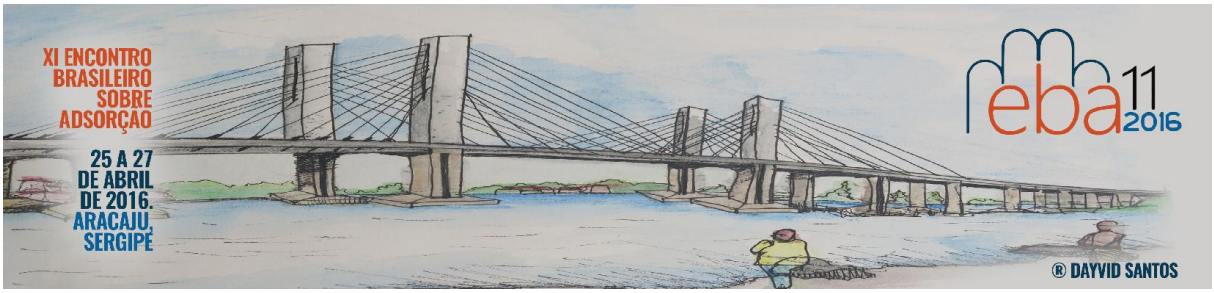
SUTHAR, S.; BISHNOI, P.; SINGH, S.; MUTIYAR, P. K.; NEMA, A. K.; PATIL, N. S. *J. Hazard. Mater*, v. 171, n. 1–3, p. 189-199, 2009.

TAJTÁKOVÁ, M.; SEMANOVÁ, Z.; TOMKOVÁ, Z.; SZÖKEOVÁ, E.; MAJOROŠ, J.; RÁDIKOVÁ, Ž.; LANGER, P. *Chemosphere*, v. 62, n. 4, p. 559-564, 2006.

WANG, T.; LIN, J.; CHEN, Z.; MEGHARAJ, M.; NAIDU, R. *J. Clean. Prod*, v. 83, p. 413-419, 2014.

6. AGRADECIMENTOS

Ao CNPq pelo apoio financeiro concedido a este projeto.



ADSORÇÃO DE ÁCIDO ACETILSALICÍLICO POR MEIO DE CARVÃO ATIVADO DE BABAÇU

M. I. Hoppen[1]; M. Coletti[1]; K. Q. de Carvalho[2]; R. C. Ferreira[3]; M. A. S. D. de Barros[3]; F. H. Passig[1]

1- Departamento Acadêmico de Química e Biologia – Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Av. Deputado Heitor Alencar Furtado, 5000 – CEP: 81280–340– Curitiba- PR – Brasil
Telefone: (41) 3279-4564 – Fax: (41) 3279-4500 – Email: mahoppen@hotmail.com; mayaracoletti.bs@gmail.com; fhpassig@utfpr.edu.br
2- Departamento Acadêmico de Construção Civil – Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Av. Deputado Heitor Alencar Furtado, 5000 – CEP: 81280–340– Curitiba- PR – Brasil
Telefone: (41) 3279-4564 – Fax: (41) 3279-4500 – Email: kaquerne@utfpr.edu.br
3- Departamento de Engenharia Química – Universidade Estadual de Maringá
Av. Colombo, 5790– CEP: 87020-900 – Maringá- PR – Brasil
Telefone: (44) 3011-4745 – Fax: (44) 9892-2726 – Email: regiane.cristina.1989@gmail.com; angelicabarros.deq@gmail.com

RESUMO: A preocupação relacionada a contaminação por fármacos no ambiente é de que os tratamentos convencionais não se mostram eficientes na remoção destes poluentes e as consequências provocadas aos seres vivos ainda é pouco conhecida. Diante disso, o objetivo deste trabalho é avaliar a adsorção do ácido acetilsalicílico por meio de carvão ativado de babaçu em pH 2, 3,5 (pKa), 6,4 (pH_{pcz}) e 10 a 25 ºC. Amostras foram caracterizadas quanto às propriedades texturais e químicas. O modelo cinético de pseudo-segunda ordem e o modelo de Langmuir se ajustaram melhor aos dados experimentais. No pH 2,0 e 3,5 verificou-se maior quantidade adsorvida para o carvão quando comparado ao pH 6,4 e 10,0, devido à repulsão eletrostática.

PALAVRAS-CHAVE: processo adsortivo; fármaco; cinética

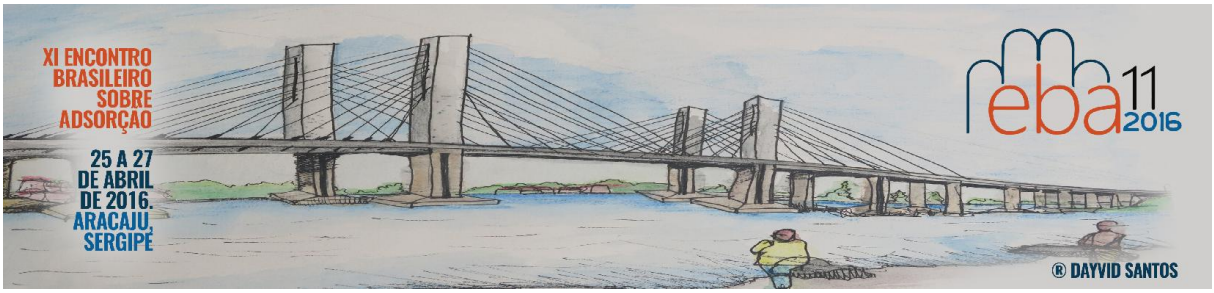
ABSTRACT: The concern related to the environment contamination by pharmaceuticals is that the conventional processes are not efficient to the removal of theses pollutants and the consequences caused to the to living being are still little known. Thus, the aim of this study is to evaluate the adsorption of acetylsalicylic acid through activated carbon of babassu at pH 2.0, 3.5 (pKa), 6.4 (pH_{pcz}) and 10 at 25 °C. Samples were characterized by textural and chemical properties. The kinetic model of pseudo-second order and the Langmuir model adjusted better to the experimental data. At pH 2.0 and 3.5 greater amount was adsorbed to the carbon compared to pH 6.4 and 10.0 due to electrostatic repulsion.

KEYWORDS: adsorption process; pharmaceutical; kinetics

1. INTRODUÇÃO

Os fármacos tem sido identificados em águas residuárias, estações de tratamento de água e esgoto, solo e corpos hídricos. A preocupação relacionada a presença destes micropoluentes emergentes no ambiente é de que os tratamentos convencionais não se mostram eficientes para remoção.

Diante disso, o problema envolvido no descarte e na ineficiência de tratamento destes micropoluentes, é que mesmo conhecendo-se sua



variedade de classes, ainda não são claros os riscos à saúde pública e efeitos ambientais (Kümmerer, 2010; Tonucci, 2014; Rivera-Utrilla et al., 2013).

A adsorção mostra-se eficiente, e estudos investigativos sobre a capacidade e eficiência de novos adsorventes são cada vez mais comuns (Basta, Ondrey e Moore , 1994).

O objetivo deste trabalho é apresentar o comportamento cinético da adsorção do ácido acetilsalicílico através do carvão ativado de babaçu em diferentes valores de pH.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Adsorvato

O ácido acetilsalicílico adquirido da empresa Sigma-Aldrich, com pureza de 99% foi utilizado como adsorvato (Figura 1). As soluções de ácido acetilsalicílico foram preparadas com metanol (10%) e água deionizada (90%), na concentração de 50 mg L^{-1}.

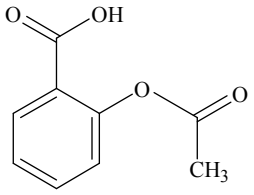


Figura 1. Estrutura molecular do ácido acetilsalicílico

2.2. Adsorvente

O carvão ativado de babaçu (CAB), utilizado como adsorvente, foi cedido pela empresa TOBASA Agroindustrial S/A. O material foi previamente lavado com água deionizada, seco em estufa a 80 ºC, moído e peneirado a 100 *mesh*.

As amostras do carvão *in natura* foram submetidas à caracterização e a ensaios de adsorção em batelada conforme descrito nas seções 2.3 e 2.4.

2.3. Caracterização

Na caracterização foram determinados teor de cinzas (ASTM D 2866-94, 1999), teor de umidade (ASTM D 2867-04 2004), massa específica aparente (ABNT NBR 12076 1991), e teor de material volátil (ASTM D 5832-98 2003). O ponto de carga zero (pH_{PCZ}) foi determinado de acordo com Park e Regalbuto (1995).

As amostras de carvão foram caracterizadas por adsorção e dessorção, utilizado o equipamento Micrometrics, modelo ASAP 2020. Foram obtidas a área superficial pelo método Brunauer–Emmett–Teller (A_{BET}), área de microporos, volume total dos poros, volume de microporos ($V_{\alpha Total}$) pelo método t-plot e o volume total dos poros (V_{Total}). O volume de mesoporos (V_{Meso}) foi calculado pela diferença entre V_{Total} e $V_{\alpha Total}$ o volume de ultramicroporos ($V\alpha_{Ultra}$) pelo método AlphaS e o volume de supermicroporos ($V_{\alpha Super}$) pela diferença entre o $V_{\alpha Total}$ e $V_{\alpha Ultra}$.

A análise elementar das amostras do carvão foi determinada através do equipamento Perkin Elmer 2400 series ii, baseado no método de Pregl-Dumas, com combustão das amostras em atmosfera com oxigênio puro, para posterior detecção através de um detector de condutividade térmica o teor de oxigênio foi determinado a partir da diferença entre C, H, N e o teor de cinzas.

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi feita no microscópio Zeiss, modelo EVO/MAI 15.

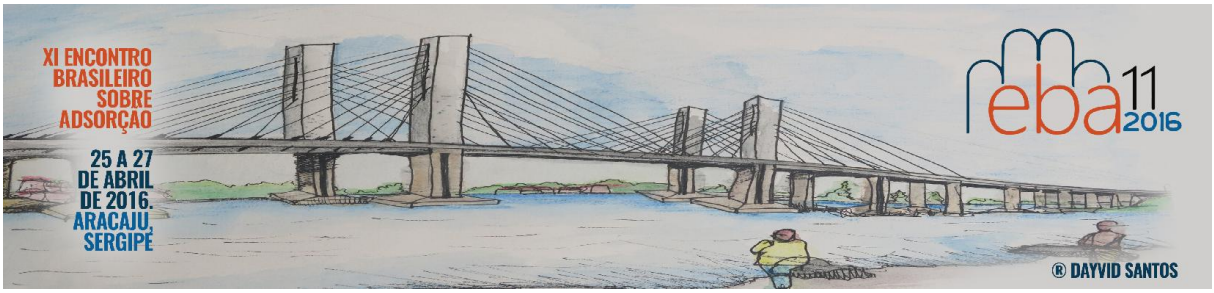
2.4. Cinética

Para o experimento cinético, a massa de material adsorvente utilizada foi de 10 mg, adicionada a erlenmeyers de 125 mL com 20 mL da solução de AAS (com concentração de 50 mg L^{-1}) em pH de 2, 3,5, 6,4 e 10.

As amostras foram colocadas em uma mesa agitadora tipo *shaker* com temperatura controlada de 25 ºC e velocidade de agitação de 150 rpm, e retiradas nos intervalos de 0,083, 0,16, 0,25, 0,5, 0,75, 1,0, 1,5, 2, 3, 4, 5, 6 e 8 horas. O adsorvente foi separado da fase líquida por filtração em papel qualitativo e efetuada a leitura da concentração remanescente do AAS da solução em um espectrofotômetro UV-Vis HACH, modelo DR/5000 com caminho de 1 cm para leitura. O comprimento de onda utilizado foi de 240 nm para pH de 2,0 e 3,5 e 237 nm para pH de 6,4 e 10.

Os ensaios foram feitos em triplicata, e a quantidade adsorvida foi calculada pela Equação 01.

$$q_t = \frac{(C_0 - C_a)V}{M} \qquad (01)$$



em que: *qt* é a quantidade adsorvida no tempo t (mg g^{-1}); C_0 e *Ca* correspondem a concentração de AAS na fase líquida inicial e no tempo t, respectivamente (mg L^{-1}); *V* é o volume da solução (L); e *M* é a massa (g) de adsorvente.

Os dados experimentais das curvas cinéticas (q_t *versus t*), foram ajustados os modelos de pseudo-primeira ordem (Lagergren S., 1898) e pseudo-segunda ordem (Ho e Mckay, 1999).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Caracterização

Na Tabela 1 são apresentadas as características físico-químicas do carvão ativado de babaçu.

Tabela 1. Propriedades físico-químicas do carvão ativado de babaçu e pH_{pcz}

Parâmetro	Valor
Teor de umidade (%)	13,5
Massa específica aparente (g mL^{-1})	0,6
Teor de material volátil (%)	56,8
pH_{pcz}	6,4

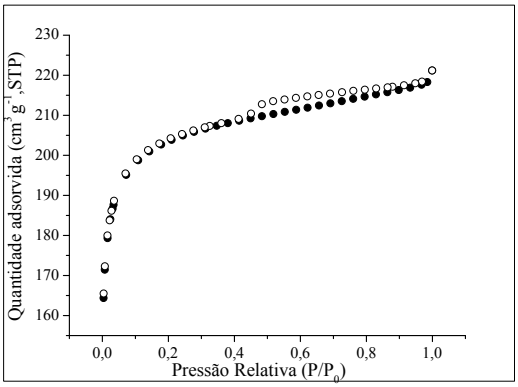
De acordo com a norma ABNT NBR 2133:1991b os carvões ativados não devem apresentar umidade superior a 8%. Fatores como a origem do material, processamento, transporte e armazenamento podem influenciar neste parâmetro.

A massa específica aparente também é um fator que influencia diretamente a capacidade de adsorção, sendo definida como a relação entre a massa do material no recipiente e o volume deste recipiente, considerando assim, os vazios entre os grãos (ABNT NBR 12076, 1991).

O teor de material volátil é definido como as substâncias que são desprendidas da madeira como gases durante a carbonização do carvão. A eliminação desse material influencia nas características físicas do carvão (Oliveira *et al.,* 1982a). Embora o CAB apresente mais de 50% destes materiais, o poder de adsorção não foi impactado.

O pH_{pcz} permite identificar em quais valores de pH o adsorbato terá maior atração ou repulsão. Uma vez que em pH < pH_{pcz}, há maior atração e em pH > pH_{pcz} o fenômeno mais comum é o da repulsão (Al-Degs *et al*., 2010).

Na Figura 1 são apresentadas as isotermas de adsorção e dessorção de N_2 para a amostra de carvão ativado estudada.



(a)

Figura 1. Isotermas de (●) adsorção e (○) dessorção de N_2 do carvão ativado.

Como pode ser observado na Figura 1, as isotermas de adsorção e dessorção de N_2 são classificadas como sendo do tipo I com histerese do tipo H4, característica de materiais microporosos com contribuição de mesoporosidade, com distribuição de poros estreita do tipo fenda (Gregg e Sing, 1982).

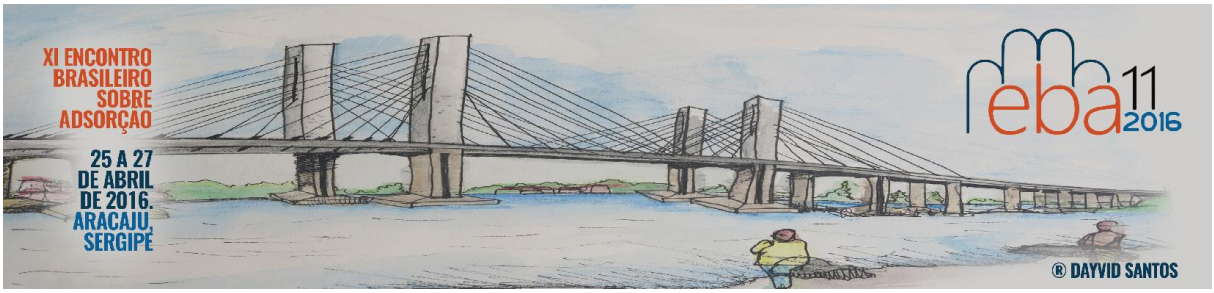
As características texturais são apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2. Propriedades texturais do carvão ativado de babaçu

Propriedade	Valor
A_{BET} (m^2 g^{-1})	625
V_{Total} (cm^3 g^{-1})	0,34
V_{Meso} (cm^3 g^{-1})	0,07
$V_{\alpha Total}$ (cm^3 g^{-1})*	0,27
$V_{\alpha Ultra}$ (cm^3 g^{-1})*	0,19
$V_{\alpha Super}$ (cm^3 g^{-1})*	0,08

*Obtido através do método α_s

O carvão ativado têm como característica ser microporoso (0,27 cm^3 g^{-1}), com contribuição de mesoporos (0,07 cm^3 g^{-1}), confirmando as isotermas de



adsorção/dessorção de N_2. O material possui desenvolvimento significativo do volume correspondente aos ultramicroporos, sendo este mais acentuado que o volume de supermicroporos.

Estudos realizados sobre a adsorção de compostos farmacêuticos em carvões ativados têm revelado que a quantidade de poluente adsorvida é normalmente diretamente proporcional ao volume de microporos (Mestre *et al.,* 2009; Cabrita, Ruiz *et al*., 2010; Couto Jr *et al*., 2015, Ferreira *et al.,* 2015).

Na Tabela 3 são apresentados os resultados da análise elementar do carvão ativado de babaçu.

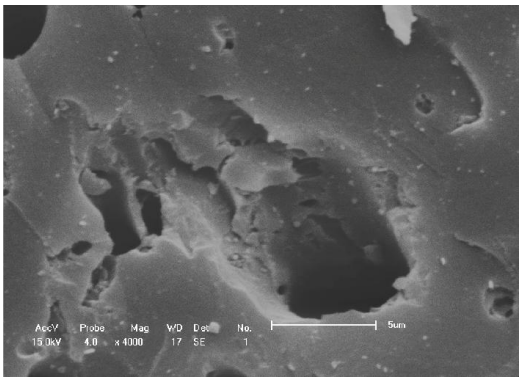
Tabela 3. Análise elementar e teor de cinzas carvão ativado de babaçu

Composto	Percentual
C (%)	77,78
H (%)	2,27
N(%)	0,18
O (%)	9,77
C/H (%)	34,26
Teor de Cinzas (%)	10

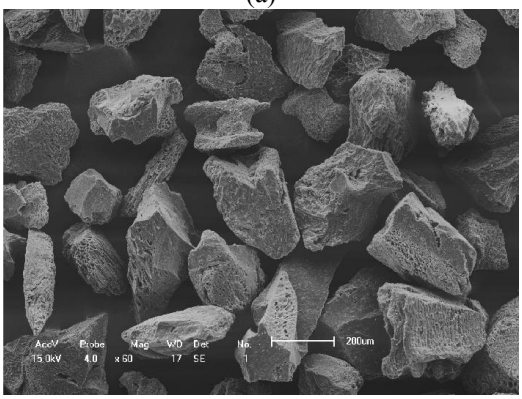
Valores elevados da relação C/H e menores valores de oxigênio indicam a extensão do processo de carbonização. Além disso, a relação C/H indica o grau de aromaticidade do carvão (Warhurst *et al.*, 1997).

O teor de cinzas é considerado um parâmetro que indica a qualidade do carvão ativado comercial (Jaguaribe *et al.*, 2005), sendo que valores superiores a 15% indicam presença de material inorgânico que pode prejudicar as interações entre adsorvente e adsorvato (Bautista-Toledo *et al.*, 2005). De acordo com Lopes *et al.*, (2013) as cinzas de carvões ativados derivados de materiais liganocelulósicos são geralmente compostas por silicatos.

Na Figura 2 são apresentadas as fotomicrografias eletrônicas de varredura do CAB.



(a)



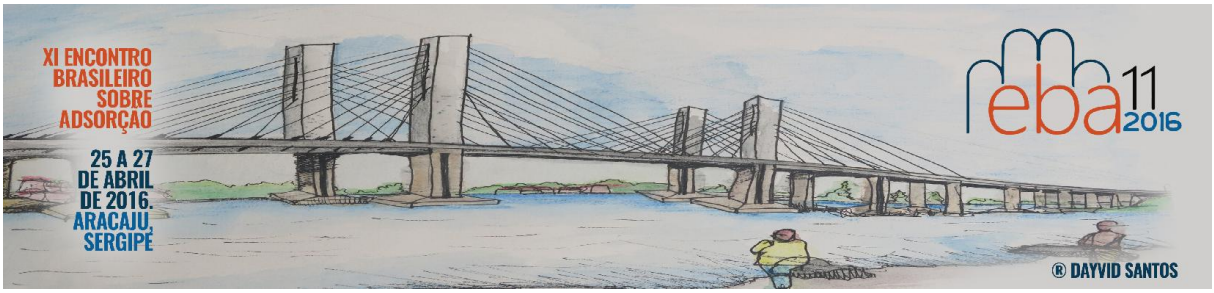
(b)

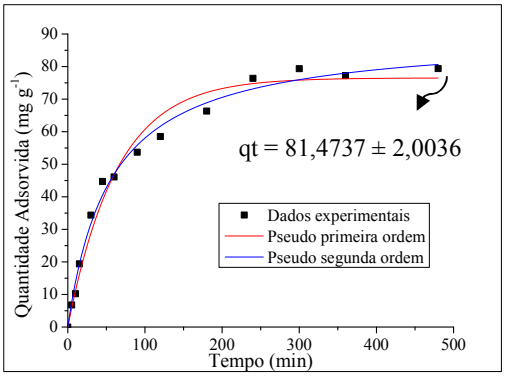
Figura 2. Fotomicrografias eletrônicas de varredura do carvão ativado de babaçu com aproximação de a) 3kX e b) 0,06 kX.

Com aumento de 3000 vezes o tamanho original da amostra observa-se a micrografia do carvão ativado e verifica-se estrutura altamente porosa com poros bem definidos, embora não possua estrutura fibrosa. Com a aproximação de 60 vezes verifica-se distribuição dos poros em toda a superfície do CAB.

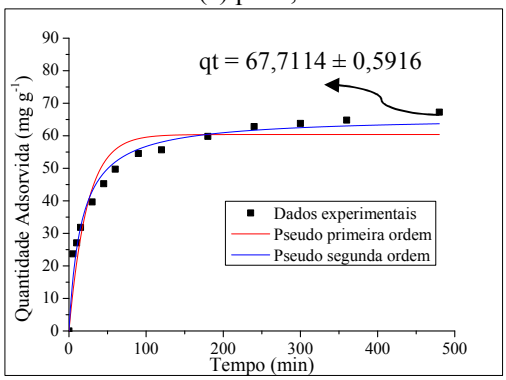
3.2. Cinética

Os dados experimentais relativos à cinética e os ajustes dos modelos são apresentados na Figura 3.

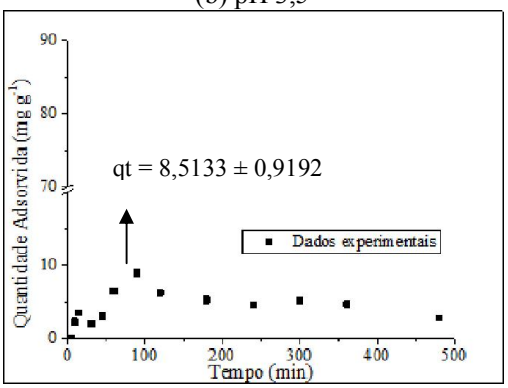




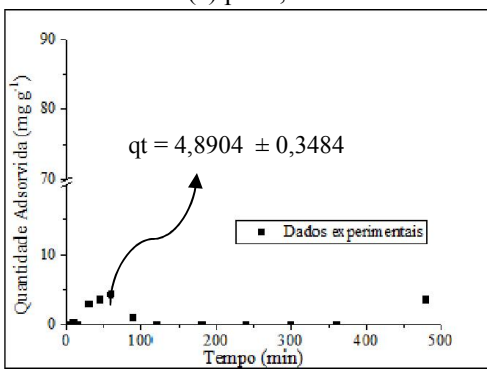
(a) pH 2,0



(b) pH 3,5



(c) pH 6,4



(d) pH 10

Figura 3. Cinética de adsorção do AAS em carvão ativado de babaçu.

Observa-se a partir dos dados cinéticos que a taxa de adsorção é mais rápida nos primeiros 60 minutos para os pHs ácidos. Após este tempo a quantidade adsorvida aumenta lentamente até o tempo de equilíbrio, de 180 minutos para as amostras. O tempo de equilíbrio foi similar ao reportado por Gomes *et al.* (2015) na adsorção de AAS em zeólitas. Jaguaribe *et al.* (2005) obtiveram tempo de equilíbrio de 50 minutos para remoção de cloro por CAB e Mphahlele *et al.* (2015) de 30 minutos para remoção de AAS através de microondas.

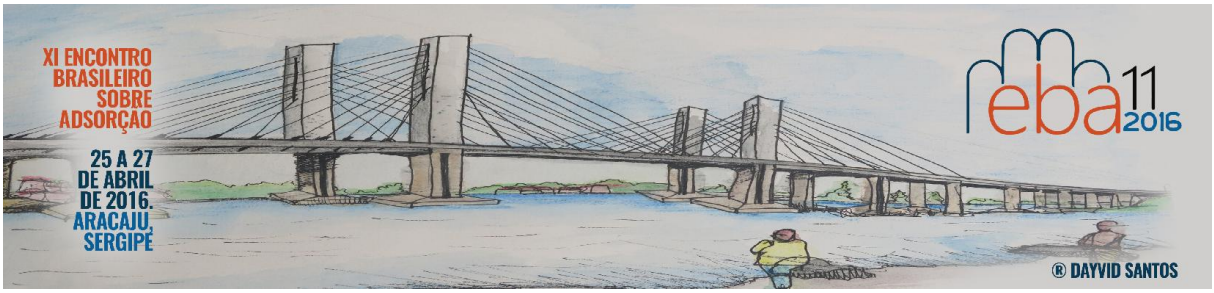
Não foi possível notar adsorção de modo significativo no pH 6,4 e 10, provavelmente devido a influência do pH na adsorção que pode estar relacionada às interações entre as cargas da superfície do carvão ativado e as moléculas do AAS. Desta maneira não há repulsão eletrostática em pH ácido, pois a molécula de AAS (pKa = 3,5) apresenta-se na forma neutra e a superfície do carvão ativado proporciona carga positiva.

No $pH=pH_{PCZ}$ e no pH 10 foi verificada repulsão eletrostática pelas cargas negativas, devido ao contato da molécula na forma aniônica do AAS e a superfície do carvão ativado carregada negativamente.

Observa-se o melhor ajuste dos dados experimentais pelo modelo de pseudo-segunda ordem, confirmado pelo R^2 da Tabela 4, que tem como característica processo quimissortivo.

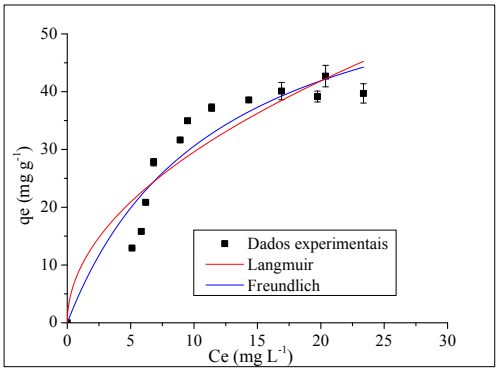
Em pH 6,4 e 10 não foi possível realizar os ajustes dos dados (Tabela 4) devido a menor eficiência de remoção do fármaco (Figura 3).

A quantidade experimental adsorvida do AAS (Figura 3) foi similar àquela obtida pelo ajuste do modelo de pseudo-segunda ordem (Tabela 4). Verifica-se que a amostra em pH 2 adsorveu maior quantidade de AAS, com maior velocidade (maior k_2). Isto pode ser atribuído a maior afinidade entre a molécula de AAS e o carvão ativado. Além disso, as moléculas de fármacos podem se acomodar melhor em microporos, assim, a fisissorção apresenta uma parcela de contribuição no processo que controla a adsorção.

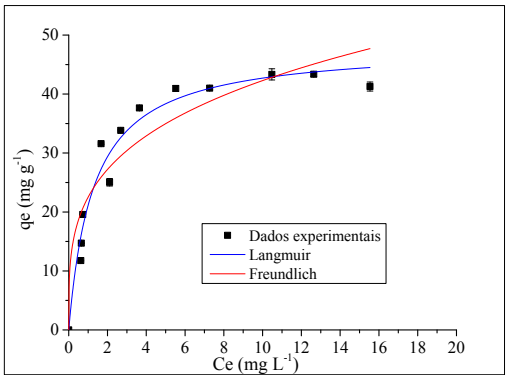


3.3. Isoterma

As curvas que representam o equilíbrio entre a quantidade adsorvida de AAS no carvão ativado em temperatura constante e as curvas obtidas pelos ajustes dos modelos de Langmuir e Freundlich são representadas na Figura 4.



(a) pH 2,0



(b) pH 3,5

Figura 4. Isotermas de adsorção do AAS em carvão CAB em pH 2,0 (a) e 3,5 (b).

O carvão CAB apresentou capacidade de adsorção de AAS de 37,644±2,146 mg g^{-1} em pH 2,0 e 41,110±1,505 mg g^{-1} em pH 3,5 valores estão próximos ao qmáx de Langmuir.

Não foi possível apresentar os resultados das isotermas para pH 6,4 e 10, pois não foi verificada adsorção eficiente. Este comportamento pode estar relacionado a repulsões eletrostáticas entre o adsorvente e o adsorvato.

As isotermas obtidas em pH 2,0 e pH=pKa para a amostra *in natura* são classificadas como isotermas favoráveis do tipo L pela classificação de Giles *et al.* (1960), ou seja, com características de sistema com afinidade entre o adsorvente e o adsorbato.

Os resultados experimentais foram ajustados aos modelos de Langmuir e Freundlich como apresentado na Tabela 5.

Pode ser observado que os resultados experimentais se ajustam melhor ao modelo de Langmuir, com maiores valores de coeficiente de correlação.

A isoterma de Langmuir está associada a formação de monocamada, característica de sistemas que apresentam quimissorção como processo que controla a adsorção. No entanto deve-se ainda verificar a contribuição da fisissorção na adsorção.

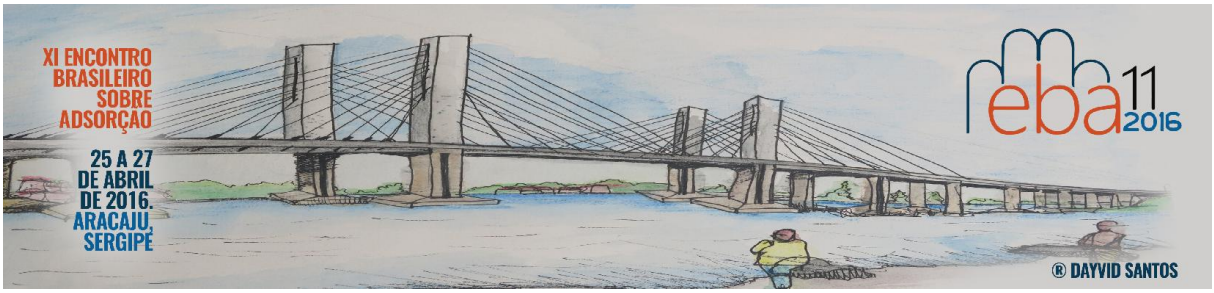
4. CONCLUSÕES

A amostra têm como característica ser predominantemente microporosa.

O modelo cinético de pseudo-segunda ordem indica a ocorrência da quimissorção.

Em pH ácido foi verificada maior quantidade adsorvida de AAS, o que não ocorre para pH 6,4 e 10,0, devido ao fato da repulsão eletrostática. Portanto, deve-se atentar aos valores de pH da solução, uma vez que, pHs básicos diminuem drasticamente a eficiência de remoção deste fármaco.

Tabela 4. Parâmetros da cinética de pseudo–primeira ordem e pseudo-segunda ordem para adsorção do AAS em carvão ativado de babaçu.



Amostra		Pseudo-primeira ordem		
		q_{eq}*	k_1**	R^2
Carvão ativado de babaçu	**2,0**	76,514 ± 2,026	0,016 ± 0,001	0,980
	3,5	60,388 ± 2,214	0,043 ± 0,007	0,911
		Pseudo-segunda ordem		
		q_{eq}	k_2***	R^2
	2,0	89,873 ± 2,186	$2{,}028 \times 10^{-4} \pm 2{,}145 \times 10^{-5}$	0,991
	3,5	65,827 ± 1,591	$9{,}475 \times 10^{-4} \pm 1{,}342 \times 10^{-4}$	0,974

* q_{eq} = mg g^{-1}; ** k_1 = min^{-1} ; *** k_2 = g mg^{-1} h^{-1}

Tabela 5. Parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich em carvão ativado *in natura* em pH 2,0 e pH = pKa.

Amostra	pH	Langmuir		
		q_{max}	k_L	R^2
CAB	**2,0**	48,162±1,966	0,782±0,121	0,961
	3,5	66,445±10,326	0,085±0,028	0,896
		Freundlich		
		k_F	*1/n*	R^2
	2,0	22,021±1,832	0,298±0,132	0,890
	3,5	9,331±2,284	0,501±0,367	0,861

5. REFERÊNCIAS

ABNT. Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 12077: Carvão ativado pulverizado – Determinação da umidade. Código Secundário: MB 3414. Rio de Janeiro, 1991.

_____. Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 2133: Carvão ativado pulverizado – Especificação. Rio de Janeiro, 1991(b).

AL-DEGS, Y.; KHRAISHEH, M. A. M.; ALLEN, S. J.; AHMAD, M. N. Effect of carbon surface chemistry on the removal of reactive dyes from textile effluent. Water Research, v. 34, p. 927-935, 2000.

ASTM. American Society for Testing and Materials. D 2867 - 04: Standard Test Method for Moisture in activated Carbon. 2004.

_____. American Society for Testing and Materials. E 1252 - 98: Standard Practice for General Techniques for Obtaining Infrared Spectra for Qualitative Analysis. 2013.

_____. American Society for Testing and Materials. D 2866 - 94: Standard Test Method for Total Ash Content of Activated Carbon. 1999.

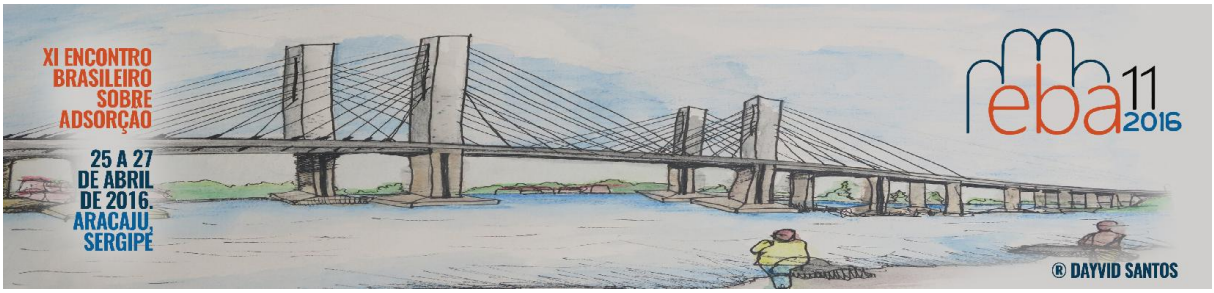
BASTA, N.; ONDREY, G.; MOORE, S. Adsorption holds its own: new sorbents and processes are breathing new life into a venerable unit operation. *Chemical Engineering*, v. 10, p. 39 – 43, 1994.

BAUTISTA-TOLEDO, I.; FERRO-GARCÍA, M. A.; RIVERA-UTRILLA, J.; MORENO-CASTILLA, C.; VEGAS FERNÁNDES, F. J. Bisphenol a removal from water by activated carbon. effects of carbon characteristics and solution chemistry. *Environmental Science Technology*, v. 39, p. 6246-6250, 2005.

BUI, T. X.; CHOI, H. Adsorptive removal of selected pharmaceuticals by mesoporous silica SBA-15. *Journal of Hazardous Materials*, v. 168, p. 602-608, 2009.

CABRITA, I. RUIZ, B.; MESTRE, A. S.; FONSECA, I. M.; CARVALHO, A. P.; ANIA, C.O. Removal of an analgesic using activated carbons prepared from urban and industrial residues. *Chem. Eng. J.*, v. 163, n. 3, p. 249–255, 2010.

COUTO JUNIOR, O. M.; MATOS, I.; DA FONSECA, I. M.; ARROYO, P. A.; DA SILVA,



E. A.; DE BARROS, M. A. S. D. Effect of solution pH and influence of water hardness on caffeine adsorption onto activated carbons. *Can. J. Chem. Eng.*, v. 93, n. 1, p. 68–77, 2015.

FERREIRA, R. C.; COUTO JUNIOR, O. M.; CARVALHO, K. Q.; ARROYO, P. A.; DE BARROS, M. A. S. Effect of Solution pH on the Removal of Paracetamol by Activated Carbon of Dende Coconut Mesocarp. *Chem. Biochem. Eng. Q.*, v. 29, n. 1, p. 9–15, 2015.

GREGG, S. J.; SING., K. S. W. Adsorption Surface Area and Porosity. 2 ed, London, p. 371, 1982.

HO, Y.; MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochem.*, v. 34, n. 5, p. 451–465, 1999.

JAGUARIBE, E. F.; MEDEIROS, L. L.; BARRETO, M. C. S.; ARAUJO, L. P. The performance of activated carbons from sugarcane bagasse, babassu, and coconut shells in removing residual chlorine. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v. 22, p. 41-47, 2005.

KÜMMERER, K. Pharmaceuticals in the Environment. *Annual Review of Environment and Resources*, v. 35, p. 57-75, 2010.

KYZAS, G. Z.; FU, J.; LAZARIDIS, N. K.; BIKIARIS, D. N.; MATIS, K. A. New approaches on the removal of pharmaceuticals from wastewaters with adsorbent materials. *Journal of Molecular Liquids,* v.209, p. 87-93, 2015.

LAGERGREN S. Zur Theorie der sogenannten Adsorption gelöster Stoffe.Kungl.Svenska vetenskapsakademiens. *Handlingar*, v. 24, p. 1–39, 1898.

LOPES, C. W.; BERTELLA, F.; PERGHER, S. B. C.; FINGER, P. H.; DALLAGO, R. M.; PENHA, F. G. Synthesis and characterization of activated carbons derived from corn cob. *Perspectiva*, v. 37, p. 27-35, 2013.

MESTRE, A. S.; PINTO, M. L.; PIRES, J.; NOGUEIRA, J. M. F.; CARVALHO, A. P. Effect of solution pH on the removal of clofibric acid by cork-based activated carbons. *Carbon*, v. 48, n. 4, p. 972-980, 2010.

MPHAHLELEA, K.; ONYANGO, M. S.; MHLANGAC, S. D. Adsorption of aspirin and paracetamol from aqueous solution using Fe/N-CNT/b-cyclodextrin nanocomposites synthesized via a benign microwave assisted method. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 3, p. 2619–2630, 2015.

OLIVEIRA, J. B. de; GOMES, P. A.; ALMEIDA, M. R. Propriedade do carvão vegetal. Carvão vegetal: destilação, carvoejamento e controle da qualidade. Fundação Centro Tecnológico de Minar Gerais - CETEC, Belo Horizonte, MG, 1982a.

PARK, J.; REGALBUTO, J. R. A simple, accurate determination of oxide PZC and the strong buffering effect of oxide surfaces at incipient wetness. *Journal of colloid and interface science*, v. 175, p. 239–252, 1995.

RIVERA-UTRILLA J.; SÁNCHEZ-POLO M.; FERRO-GARCÍA, M. A.; PRADOS-JOYA, G.; OCAMPO-PÉRES, R. Pharmaceuticals as emerging contaminants and their removal from water. A review. *Chemosphere*, v. 93, p. 1268-1287, 2013.

TONUCCI, M. C. Adsorção de diclofenaco, estradiol e sulfametoxazol em carvões ativados e nanotubos de carbono: estudos cinéticos e termodinâmicos. 2014. 109 f. Dissertação de Mestrado em Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, Minas Gerais, 2014.

WARHURST. A. M.; FOWLER, G. D.; MCCONNNACHIE, G. L.; POLLARD, J. T. Pore structure and adsorption characteristics of steam pyrolysis carbons from *Moringa oleifera. Carbon*, v. 35, p. 1039–1045, 1997.

6. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Laboratório de Adsorção e Troca Iônica (LATI) da Universidade Estadual de Maringá.

AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DA VAZÃO DE ALIMENTAÇÃO NO PROCESSO DE BIOSSORÇÃO DE ATRAZINA EM CASCAS DE *Moringa* oleifera Lam UTILIZANDO LEITO FIXO.

N. C. Homem[1]; R. M. Paixão[1]; A.M.S. Vieira[2]; R. Bergamasco[1]; M. F. Vieira[1]

1-Departamento de Engenharia Química – Universidade Estadual de Maringá
Avenida Colombo, 5790 – CEP: 87020-900– Maringá- PR – Brasil
Telefone: (44) 3011-4700 – Email: natalia.homem@outlook.com
2- Departamento de Engenharia de Alimentos – Universidade Estadual de Maringá
Avenida Colombo, 5790 – CEP: 87020-900– Maringá- PR – Brasil
Telefone: (44) 3011-4700 – Email: angelicamsalcedo@hotmail.com

RESUMO: Estudos recentes apontam que o uso maciço de pesticidas pode ocasionar problemas ambientais, como a contaminação de águas superficiais e subterrâneas. A atrazina (2-cloro-4-etilamino-6-isopropilamino-s-triazina) é um pesticida da classe dos herbicidas, utilizado em mais de 80 países. Frente a sua grande escala de utilização e potencial de contaminação, torna-se necessário o estudo de métodos eficazes para remoção deste herbicida em amostras aquosas. O objetivo deste estudo foi avaliar a influência da vazão de alimentação na biossorção de atrazina em leito fixo, utilizando como material biossorvente a casca da semente de *Moringa oleifera* Lam. Os resultados obtidos indicam que a vazão de alimentação é um parâmetro que apresenta considerável interferência no processo de biossorção da atrazina em leito fixo, pois, apresentou o comportamento esperado, sendo similar a outros trabalhos encontrados na literatura.

PALAVRAS-CHAVE: atrazina; biossorção; *Moringa oleifera* Lam; tratamento de água.

ABSTRACT: Recent studies have shown that massive pesticide use can cause environmental problems, like superficial and groundwater contamination. Atrazine (2-chloro-4-ethylamino-6-isopropylamino-s-triazine) is a pesticide from herbicide class, used in more than 80 countries. Considering his wide use and contamination potential, methods to remove this herbicide from aqueous solutions are required. The aim of this study was investigate the flow rate influence in column sorption of atrazine, using *Moringa oleifera* Lam seeds as biosorbent. The results suggest that flow rate is a parameter that interferes considerably in biosorption process of atrazine in fixed bed, because it presents the expected behavior and is similar to other studies in literature.

KEYWORDS: atrazine; biosorption; *Moringa oleifera* Lam; water treatment.

1. INTRODUÇÃO

Atrazina (ATZ; 2-cloro-4-etilamino-6-isopropilamino-s-triazina) é um herbicida pertencente ao grupo das s-triazinas (S. Cohen, 1984). Estudos realizados por Tao; Tang (2004) e Park; Sun; Ayoko et al. (2014) demonstram que o uso de pesticidas para controle de organismos podem desencadear problemas ambientais graves, especialmente pela ação da difusão e lixiviação que podem ocorrer durante a sua aplicação, contaminando águas superficiais e subterrâneas.

Nos Estados Unidos, é um dos herbicidas mais utilizados nas lavouras de milho, cana-de-açúcar e sorgo, e no Brasil, sua maior aplicação

provém das lavouras de cana-de-açúcar. Estudos apontam que, em humanos, a atrazina pode causar problemas hormonais, e uma exposição prolongada a este herbicida pode afetar principalmente os sistemas reprodutivos e de desenvolvimento. Consequentemente, esta substância foi incluída nas listas de substâncias prioritárias da Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (US EPA) e da Comissão Européia (Diretiva 2008/105/EC) (Ec, 2008; Usepa, 2003). No Brasil, a Portaria n° 2.914/2011 do Ministério da Saúde (MS), que dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade, menciona este herbicida dentre várias outras substâncias químicas que representam risco à saúde. O valor máximo permitido de atrazina para que a água se enquadre no padrão de potabilidade recomendado é de 2 µg L^{-1} (Brasil, 2011).

Para o atendimento da legislação em vigor, torna-se necessário o estudo de métodos eficazes na remoção de herbicidas em águas contaminadas. Neste sentido, destaca-se a adsorção utilizando como adsorvente carvão ativado, atuando como um dos métodos mais aplicados para tratamento de águas contendo compostos orgânicos. O carvão ativado é um adsorvente de alto custo, e quanto maior sua qualidade, mais caro ele se torna. Sua regeneração tanto térmica, quanto química é um processo dispendioso, impraticável em grande escala e ocasiona a geração de subprodutos (Aksu; Yener, 2001).

Estudos têm sido direcionados para o desenvolvimento e aplicação de adsorventes alternativos, que possuam alta eficiência, disponibilidade e baixo custo. Vários materiais têm sido testados para remoção em específico do herbicida atrazina, dentre eles podemos citar os biossorventes desenvolvidos a partir de tortas de sementes oleaginosas, minerais de argila modificados e carvão ativado desenvolvido a partir de resíduos de pneus, dentre outros (Boucher; Steiner; Marison, 2007; Gupta; Gupta; Rastogi et al., 2011; Park et al., 2014; Rambabu; Guzman; Soltan et al., 2012).

A *Moringa oleifera* Lam (MO) é uma planta de tamanho médio ou pequeno, originária da Índia. Suas sementes têm sido empregadas como agente coagulante no tratamento de água e também como biossorvente, sendo as cascas da semente um subproduto de sua utilização. Atua com alto potencial na remoção de diferentes poluentes em amostras aquosas, como metais e compostos orgânicos (Akhtar; Hasany; Bhanger et al., 2007a;2007b; Araujo; Alves; Rezende et al., 2010).

O estudo de adsorção em fase líquida pode ser conduzido em batelada ou em colunas de leito fixo. A vazão de alimentação do sistema (Q) pode influenciar na eficiência do processo de adsorção em leito fixo, especialmente devido ao tempo de contato da solução no leito. Assim, para garantir um tempo de retenção favorável dos compostos na coluna, é necessário investigar o efeito da vazão de alimentação na biossorção de atrazina.

Dentro deste contexto, o objetivo deste estudo é avaliar a influência do parâmetro vazão de alimentação na biossorção de atrazina em leito fixo, utilizando como material biossorvente a casca da semente de *Moringa oleifera* Lam.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Preparo e Análise das Soluções

Soluções sintéticas para os ensaios de biossorção foram preparadas com atrazina comercial 500 SC, cedida pela empresa NORTOX, e água de osmose. As concentrações inicial e final das soluções foram determinadas, utilizando espectrofotômetro UV-VIS, sendo as leituras realizadas no comprimento de onda 222 nm (HACH DR 5000).

2.2 Preparo do material biossorvente

As cascas do fruto de *Moringa oleifera* Lam, cedidas pela Universidade Federal de Sergipe (UFS), Brasil, foram trituradas em um liquidificador industrial, lavadas com água deionizada morna e secas em estufa a 105°C por 24 horas. Após esse procedimento, para obtenção do biossorvente com a granulometria desejada, o material foi novamente triturado, peneirado e armazenado, para posterior utilização nos ensaios de biossorção.

A Figura 1 apresenta as cascas da semente de *Moringa oleifera* Lam antes do procedimento

realizado para utilização como biossorvente (a), e após, o biossorvente pronto e na granulometria desejada (b).

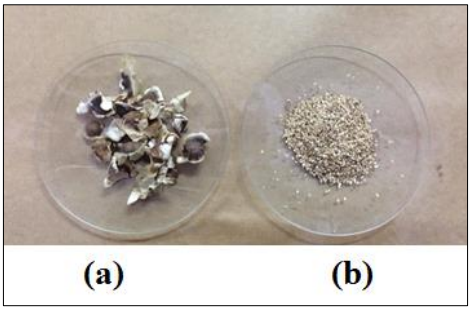


Figura 1. Material biossorvente antes (a) e após o preparo (b).

2.3 Ensaios de Biossorção em Leito Fixo

A fim de avaliar a influência do parâmetro vazão de alimentação na biossorção de atrazina em leito fixo, foram construídas curvas de ruptura a partir de ensaios conduzidos em uma coluna de vidro de 28 cm de altura e 0,9 cm de diâmetro interno. O biossorvente foi empacotado na coluna com base na metodologia "slurry method" descrita por Zach-Maor; Semiat; Shemer (2011). Para isto, inicialmente, o biossorvente foi deixado em contato com água de osmose por 12h e, após esse período, colocou-se a mistura sob agitação, em agitador magnético, por 15 minutos. Na sequência, preencheu-se ¼ da coluna (≈ 7 cm) com esferas de vidro. Em seguida, adicionou-se um pequeno pedaço de tela de poliamida, com o objetivo de separar o biossorvente das esferas de vidro, e encheu-se a coluna com água de osmose. Adicionou-se a massa adequada de biossorvente umedecido, seguido de outro pedaço de tela de poliamida, e uma camada de esferas de vidro de aproximadamente ¼ de coluna (≈ 7 cm), para garantir que a altura do leito não fosse alterada durante todo o ensaio.

Nestes ensaios, soluções aquosas contaminadas com atrazina foram alimentadas ao leito, em fluxo ascendente, por uma bomba peristáltica Masterflex. A vazão de alimentação variou entre 1, 3 e 5 mL min^{-1} e foram fixados os parâmetros altura de leito (H) em 13,5 cm (correspondente à massa de biossorvente de 3 g), a concentração inicial de alimentação (C_0) em 5 mg L^{-1} e o pH em 7.

O tempo de ruptura (t_r) foi arbitrado como o tempo onde a concentração de saída do leito (C_t) atingiu 10% da concentração de entrada do soluto (C_t/C_0=0,1). Similarmente, o tempo de saturação (ts) foi determinado como o tempo onde a concentração de saída do leito (C_t) atingiu 90% da concentração de entrada do soluto (C_t/C_0=0,9).

Amostras do efluente foram coletadas até que o ponto de saturação do leito fosse atingido (C_t/C_0 = 0,9), e analisadas imediatamente para obtenção da concentração de atrazina na saída do leito. Todos os ensaios foram realizados a temperatura ambiente (25±1°C) e em duplicata.

A capacidade de adsorção do leito, pode ser obtida pelo cálculo da área abaixo da curva de ruptura, dada pela Equação 1:

$$q_t = \frac{QA}{1000} = \frac{Q}{1000}\int_{t=0}^{t=t_{total}} C_{ad}dt \qquad (01)$$

Na qual, q_t é a quantidade total de soluto adsorvida no leito (mg); t_{total} é o tempo total de alimentação (min); Q é a vazão de alimentação (mL min^{-1}); A é a área abaixo da curva de ruptura e C_{ad} é a concentração adsorvida no leito (mg L^{-1}).

O termo "C_{ad}" apresentado na Equação 1, pode ser obtido por meio do cálculo da diferença entre a concentração de alimentação do leito e a concentração do efluente, dado pela Equação 2:

$$C_{ad} = C_0 - C_t \qquad (02)$$

Na qual C_{ad} é a concentração adsorvida no leito (mg L^{-1}) e C_0 e C_t são as concentrações de alimentação e do efluente em (mg L^{-1}).

A capacidade máxima de adsorção do leito q_e (mg g^{-1}) indica a quantidade total de soluto adsorvido (q_t) por unidade de massa de adsorvente (m) ao final do tempo total de alimentação.

$$q_e = \frac{q_t}{m} \qquad (03)$$

A quantidade total de adsorbato enviada ao leito ao final do tempo total de alimentação (W_t), pode ser calculada utilizando a Equação 4.

$$W_t = \frac{C_0 Q t_s}{1000} \qquad (04)$$

Na qual C_0 é a concentrações de alimentação (mg L^{-1}), Q é a vazão de alimentação (mL min^{-1}) e t_s é o tempo para o leito atingir a saturação (min).

Relacionando a quantidade total de adsorbato enviada ao leito ao final do tempo total de alimentação (W_t) com a quantidade máxima adsorvida (q_t) podemos obter a porcentagem total de remoção do leito (Y), apresentada pela Equação 5.

$$Y = \frac{q_t}{W_t}\ 100 \qquad (05)$$

2.4 Modelagem das Curvas de Ruptura: O Modelo de Thomas

Um projeto bem sucedido de um processo de adsorção em leito fixo requer uma previsão da curva de ruptura (Meng; Feng; Zhang et al., 2013). Vários modelos matemáticos têm sido desenvolvidos para descrever e analisar os dados de colunas em escala de laboratório (Kavianinia; Plieger; Kandile et al., 2012). O modelo de Thomas tem sido frequentemente utilizado na modelagem do processo de adsorção em sistemas contínuos, para os mais variados tipos de adsorventes (Gong; Zhang; Jiang et al., 2015; Kavianinia et al., 2012; Lim; Aris, 2014; Meng et al., 2013; Paudyal; Pangeni; Inoue et al., 2013).

Dentre as teorias que predizem a relação entre concentração e o tempo, este pode ser considerado o modelo mais utilizado para avaliação do desempenho de colunas (Meng et al., 2013). O modelo de Thomas pode ser utilizado para descrever completamente a curva de ruptura (Foo; Lee; Hameed, 2013) ou também para descrever a parte da curva de ruptura situada entre o ponto de ruptura e o ponto de saturação(Calero; Hernáinz; Blázquez et al., 2009). A Equação 6 apresenta a forma não linear do modelo de Thomas (Aksu; Gönen, 2004; Meng et al., 2013).

$$\frac{C_t}{C_0} = \frac{1}{1+\exp[(k_{TH}/Q)(q_0 m - C_0 V_{ef})]} \qquad (06)$$

Onde C_0 e C_t são as concentrações de alimentação e do efluente (mg L^{-1}), K_{TH} é o coeficiente da transferência de massa (mL mg^{-1} min^{-1}), q_0 é a capacidade de adsorção do leito (mg g^{-1}), m é a massa de adsorvente (g), Q é a vazão de alimentação (mL min^{-1}) e V_{ef} é o volume de efluente enviado à coluna (L).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Ensaios de Biossorção em Leito Fixo

As curvas de ruptura construídas a fim de avaliar a influência do parâmetro vazão de alimentação na capacidade de biossorção do leito estão demonstradas na Figura 2.

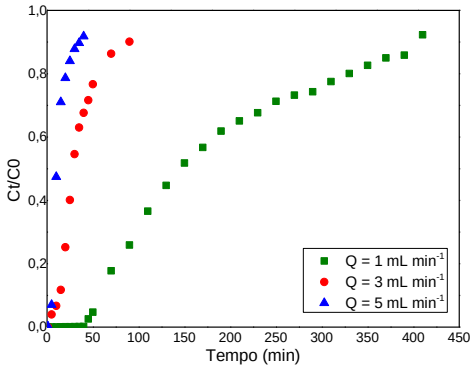


Figura 2. Curvas de ruptura para avaliação do efeito da vazão de alimentação na biossorção de ATZ em MO. Condições: C_0 = 5 mg L^{-1}; H = 13,5 cm; pH 7.

Pode-se observar na

Figura **2** que com o aumento da vazão de alimentação a curva de ruptura apresenta maior inclinação, ocorrendo uma diminuição evidente no tempo de saturação, que passou de 402 minutos em 1 mL min^{-1}, para 35 minutos em 5 mL min^{-1}. Esse resultado representa uma diminuição de 92,2% do tempo de serviço da coluna.

Com o aumento da vazão de alimentação, a quantidade adsorvida por grama de adsorvente (q_e) apresentou um declínio de 0,291 mg para 0,118 mg.

O tempo de ruptura (t_r) apresentou o mesmo comportamento, passando de 58 minutos para 5 minutos, e a eficiência de remoção (Y) também apresentou diminuição, de 46% para 38%. Estes resultados estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Resultados obtidos na análise do efeito do parâmetro vazão de alimentação.

Parâmetros	Q (mL min^{-1})		
	1	3	5
t_r (min)	58	13	5
t_s (min)	402	70	35
q_e (mg g^{-1})	0,291	0,170	0,118
Y (%)	46	40	38

Em geral é esperado que uma vazão de alimentação mais lenta forneça um maior tempo de residência e, consequentemente, um aumento na capacidade do leito (Christoforidis; Orfanidis; Papageorgiou et al., 2015).

Os resultados obtidos apresentam coerência, uma vez que a maior vazão de alimentação resultou num menor tempo de saturação, conduzindo a um baixo desempenho do leito e consequentemente, menor capacidade de adsorção. Resultados similares foram apresentados por autores que avaliaram este parâmetro ao estudar a remoção de diversos contaminantes em leito fixo (Acheampong; Pakshirajan; Annachhatre et al., 2013; Lim; Aris, 2014; Meng et al., 2013; Paudyal et al., 2013).

3.2 Ajuste do modelo de Thomas

O modelo de Thomas foi ajustado aos dados experimentais obtidos neste estudo utilizando o software Origin Pro® versão 9.0, e as curvas obtidas por meio deste ajuste estão apresentadas na Figura 3.

Os valores do coeficiente de transferência de massa (k_{TH}) e da capacidade máxima de adsorção do leito (q_0) foram determinados através do ajuste linear do modelo de Thomas aos dados experimentais e estão apresentados na Tabela 2.

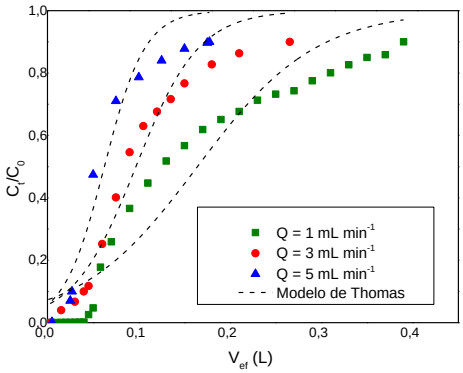


Figura 3. Modelagem das curvas de ruptura obtidas para avaliar o efeito da vazão de alimentação utilizando o Modelo de Thomas.

Tabela 2. Parâmetros obtidos a partir do ajuste do modelo de Thomas aos dados experimentais.

Q (mL min^{-1})	q_0 (mg g^{-1})	k_{th} (mL mg^{-1} min^{-1})	R^2
1	0,27366	3,095	0,92
3	0,16145	21,165	0,96
5	0,10387	44,940	0,93

Por meio da Tabela 2 pode-se verificar que o modelo apresentou bom ajuste aos dados experimentais obtidos a partir da análise da influência do parâmetro na biossorção da ATZ em MO utilizando leito fixo, pois apresentou coeficiente de correlação $R^2 > 0,9$ para as 3 curvas. Pode-se observar também que a capacidade máxima de adsorção (q_0) apresenta redução quando há aumento do parâmetro vazão de alimentação, enquanto o coeficiente de transferência de massa (k_{th}) apresenta aumento, o que sugere que em vazões mais altas o leito atinge a saturação mais rápido, sendo o tempo de residência insuficiente para que haja um bom desempenho do processo. Os valores encontrados por meio do ajuste do modelo de Thomas para q_0 se assemelham aos encontrados experimentalmente.

4. CONCLUSÃO

A influência da vazão de alimentação na biossorção de atrazina em leito fixo utilizando como material biossorvente as cascas da semente de *Moringa oleifera* Lam foi investigada neste estudo.

Os resultados obtidos sugerem que a vazão de alimentação é um parâmetro que apresenta considerável interferência no processo de biossorção da atrazina em leito fixo, pois, o aumento da vazão de alimentação acarretou numa menor capacidade de biossorção. Este fenômeno indica que o tempo de residência do adsorbato na coluna não foi o suficiente, e consequentemente, o adsorbato deixou o leito antes que o equilíbrio fosse atingido.

O modelo de Thomas foi utilizado para descrever o comportamento das curvas de ruptura obtidas experimentalmente. Por meio dos resultados obtidos pode-se concluir que o modelo reproduziu adequadamente os dados obtidos experimentalmente, apresentando valores de $R^2 > 0,9$ para os 3 casos estudados.

5. REFERÊNCIAS

ACHEAMPONG, M. A.; PAKSHIRAJAN, K.; ANNACHHATRE, A. P.; LENS, P. N. L. *J. Ind. Eng, Chem,* v. 19, n. 3, p. 841-848, 2013.

AKHTAR, M.; HASANY, S. M.; BHANGER, M. I.; IQBAL, S. *Chemosphere***,** v. 66, n. 10, p. 1829-1838, 2007a.

AKHTAR, M.; HASANY, S. M.; BHANGER, M. I.; IQBAL, S. *J. Hazard. Mater,* v. 141, n. 3, p. 546-556, Mar 22 2007b.

AKSU, Z.; GÖNEN, F. *Process Biochem,* v. 39, n. 5, p. 599-613, 2004.

AKSU, Z.; YENER, J. *Waste Manage,* v. 21, n. 8, p. 695-702, 2001.

ARAUJO, C. S. T.; ALVES, V. N.; REZENDE, H. C.; ALMEIDA, I. L. S.; DE ASSUNCAO, R. M. N.; TARLEY, C. R. T.; SEGATELLI, M. G.; COELHO, N. M. M. *Water Sci. Technol***,** v. 62, n. 9, p. 2198-2203, 2010.

BOUCHER, J.; STEINER, L.; MARISON, I. W. *Water Res,* v. 41, n. 15, p. 3209-3216, 2007.

BRASIL. *Portaria nº 2914 MS.* 2011.

CALERO, M.; HERNÁINZ, F.; BLÁZQUEZ, G.; TENORIO, G.; MARTÍN-LARA, M. A. *J. Hazard Mater,* v. 171, n. 1–3, p. 886-893, 2009.

CHRISTOFORIDIS, A. K.; ORFANIDIS, S.; PAPAGEORGIOU, S. K.; LAZARIDOU, A. N.; FAVVAS, E. P.; MITROPOULOS, A. C. *Chem. Eng, J***,** v. 277, p. 334-340, 2015.

EC. Directive 2008/105/EC of the European Parliament and of the council. *Off. J. Europ. Un,* 2008.

FOO, K. Y.; LEE, L. K.; HAMEED, B. H. *Bioresour. technol,* v. 133, p. 599-605, 2013.

GONG, J.-L.; ZHANG, Y.-L.; JIANG, Y.; ZENG, G.-M.; CUI, Z.-H.; LIU, K.; DENG, C.-H.; NIU, Q.-Y.; DENG, J.-H.; HUAN, S.-Y. *Appl. Surf. Sci,* v. 330, p. 148-157, 2015.

GUPTA, V. K.; GUPTA, B.; RASTOGI, A.; AGARWAL, S.; NAYAK, A. *Water Res,* v. 45, n. 13, p. 4047-4055, 2011.

KAVIANINIA, I.; PLIEGER, P. G.; KANDILE, N. G.; HARDING, D. R. K. *Carbohyd. Polym,* v. 90, n. 2, p. 875-886, 2012.

LIM, A. P.; ARIS, A. Z. *Biochem. Eng. J***,** v. 87, p. 50-61, 2014.

MENG, M.; FENG, Y.; ZHANG, M.; LIU, Y.; JI, Y.; WANG, J.; WU, Y.; YAN, Y. *Chem. Eng, J*, v. 225, p. 331-339, 2013.

PARK, Y.; SUN, Z.; AYOKO, G. A.; FROST, R. L. *J. Colloid Interf. Sci*, v. 415, p. 127-132, 2014.

PAUDYAL, H.; PANGENI, B.; INOUE, K.; KAWAKITA, H.; OHTO, K.; ALAM, S. *Bioresour. technol*, v. 146, p. 713-720, 2013.

RAMBABU, N.; GUZMAN, C. A.; SOLTAN, J.; HIMABINDU, V. *Chem. Eng. Technol*, v. 35, n. 2, p. 272-280, 2012.

S. COHEN, S. C., R. CARSEL, C. ENfiELD. *Treatment and Disposal of Pesticide Waste.* p. 297–325, 1984.

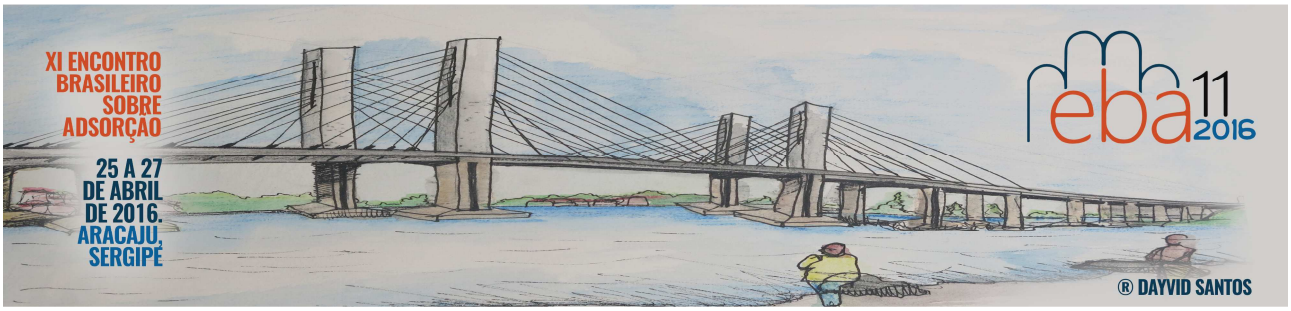
TAO, Q.-H.; TANG, H.-X. *Chemosphere*, v. 56, n. 1, p. 31-38, 2004.

USEPA. *Atrazine Interim Reregistration Eligibility Decision (IRED) Q&A's.* 2003.

ZACH-MAOR, A.; SEMIAT, R.; SHEMER, H. *Adsorption*, v. 17, n. 6, p. 929-936, 2011/12/01 2011.

6. AGRADECIMENTOS

À CAPES pelo suporte financeiro concedido em prol deste projeto.



GLICERINA INDUSTRIAL PURIFICADA POR MEIO DA ADSORÇÃO EM CARVÃO ATIVADO VEGETAL

J. F. Medeiros[1]; L. F. dos Santos[1]; M. C. S. Gomes[2]; N. C. Pereira[1]

1- Departamento de Engenharia química – Universidade Estadual de Maringá
Av. Colombo, 5790 – CEP: 87020-900 – Maringá - PR – Brasil
Telefone: (44) 3011-4776 – Email: janainafmedeiros1@hotmail.com
2- Processos Químicos – Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Rua Marcílio Dias, 635 - CEP: 86812-460 - Apucarana – PR – Brasil

RESUMO: Com o aumento da oferta de glicerina bruta no mercado, são necessárias novas formas de purificação, para agregar valor a este subproduto da produção de biodiesel. Neste sentido, o objetivo deste trabalho é o estudo da purificação da glicerina industrial, por meio do processo de adsorção. Assim foram realizados testes de velocidade de agitação nas rotações de 50, 100, 150, 200 e 235 rpm, ensaios de cinética de adsorção nos tempos de 1, 5, 10, 20, 30, 60, 90, 120, 180, 240 e 300 minutos e isotermas de adsorção com diferentes concentrações de carvão ativado (5, 10, 30, 50, 70, 100, 150 e 200 g L^{-1}). Os resultados obtidos da adsorção mostraram que o carvão ativado vegetal de pinus foi eficaz, com uma remoção máxima de cor, da glicerina industrial, de 98,7 %.

PALAVRAS-CHAVE: purificação; glicerina; adsorção.

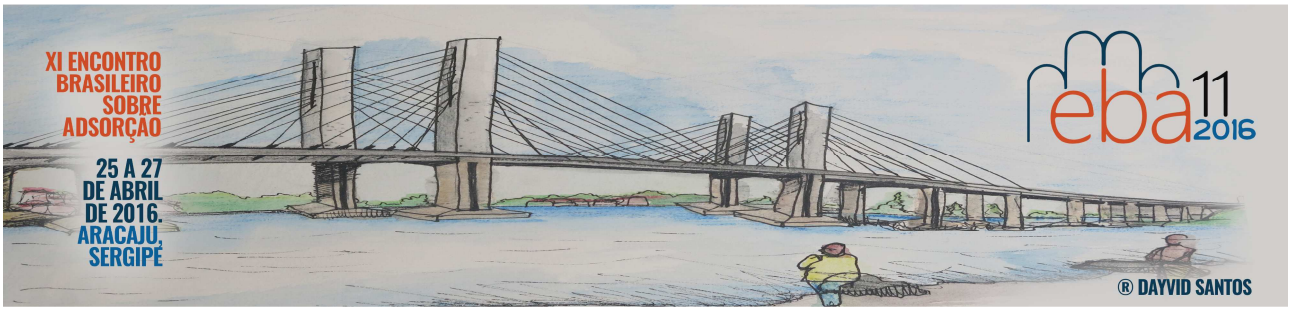
ABSTRACT: Due to increasing crude glycerin in the market, new forms of purification are required, to add value to this byproduct of biodiesel production. In this sense, the objective of this work is to study of the industrial glycerin purification by adsorption process. Thus were performed agitation speed tests at speeds of 50, 100, 150, 200 and 235 rpm, adsorption kinetics tests on times of 1, 5, 10, 20, 30, 60, 90, 120, 180, 240 and 300 minutes and at adsorption isotherms of activated carbon with different concentrations (5, 10, 30, 50, 70, 100, 150 and 200 g L-1). The results showed that the adsorption of activated carbon of pine plant was effective, with a maximum removal of color, industrial glycerin, 98.7%.

KEYWORDS: purification; glycerin; adsorption.

1. INTRODUÇÃO.

Glicerol ou propano-1,2,3-triol (IUPAC) é um composto orgânico pertencente à função álcool, sendo que na temperatura ambiente (25 °C) é um líquido viscoso, incolor, inodoro, higroscópico, com sabor doce, solúvel em água e álcool, insolúvel em éter e em clorofórmio. O termo glicerol aplica-se somente ao componente puro propano-1,2,3-triol, já o termo glicerina refere-se ao glicerol impuro. O glicerol está presente em todos os óleos e gorduras de origem animal e vegetal em sua forma combinada, ou seja, ligado a ácidos graxos, para formar a molécula de triacilglicerol (KNOTHE, 2005; APOLINÁRIO et al., 2012).

O glicerol pode ser extraído de óleos e gorduras, por meio da produção de sabão, de ácidos graxos, de ésteres e, principalmente, de biodiesel por meio da reação de transesterificação (TAN et al., 2013; MOTA et al., 2009). Sendo assim, é um subproduto da produção de biodiesel, que está contido na fase glicerina em conjunto com



outros materiais formados durante o processo (HÁJEK e SKOPAL, 2010).

O grande obstáculo da utilização da glicerina é a sua pureza, pois após a reação de transesterificação alguns resíduos do processo acabam misturados ao glicerol. O produto obtido consiste numa mistura de glicerol, álcool (metanol ou etanol), água, sais inorgânicos provenientes dos catalisadores (hidróxido de potássio ou sódio), mono, di e triglicerídeos que não reagiram completamente, ácidos graxos livres, ésteres metílicos ou etílicos e outras substâncias (ZHOU et al., 2008).

Segundo Neto e Rossi (2000), se o processo de recuperação e aproveitamento dos subprodutos da produção de biodiesel (glicerina, álcool e catalisador) for otimizado, estes agregarão valor ao processo produtivo, potencializando o uso do biodiesel no mercado.

Os processos de purificação da glicerina são compostos de três etapas. O primeiro passo envolve a remoção de substâncias não-glicerol, que podem ser obtidas por meio da precipitação, durante a neutralização, em que os ácidos graxos livres e alguns sais são removidos. O próximo passo consiste em concentrar a solução por evaporação, em que o álcool é removido da glicerina. O passo final é a purificação e refinação, podendo ser obtido o grau desejado, com uma combinação dos métodos de destilação a vácuo, troca iônica, separação por membrana e adsorção (ARDI et al., 2015).

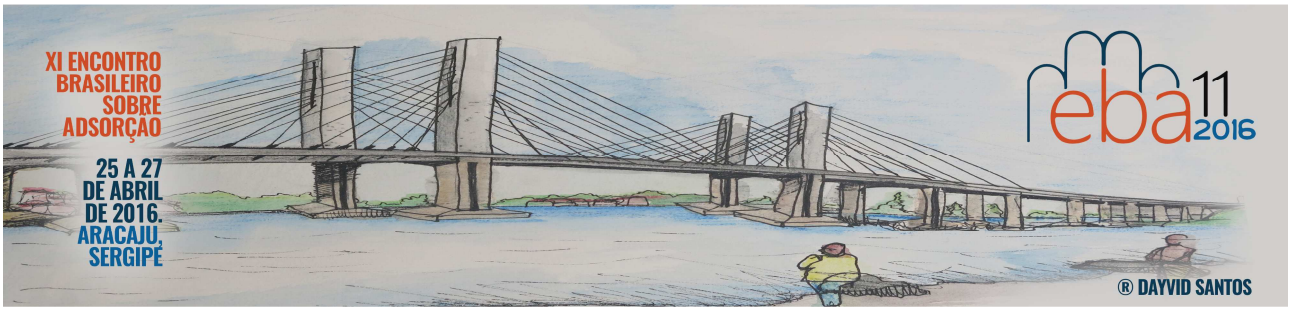
Adsorção em carvão ativado é usada, principalmente, como uma etapa final para purificar ainda mais o glicerol, reduzindo a cor, alguns ácidos graxos e outros componentes (ARDI et al., 2015). Segundo Mota et al. (2012), a adsorção desponta como uma técnica promissora para a remoção dos contaminantes presentes na glicerina, devido ao seu baixo custo, simplicidade de projeto e operação e, também, devido à seletividade de alguns adsorventes.

Mota et al. (2012), estudaram a utilização de adsorventes para a purificação da glicerina loira oriunda da produção de biodiesel. Foram avaliados três tipos de adsorventes (carvão ativado, sílica gel e alumina), nas mesmas condições de concentração (0,1 a 2 g), temperatura (40 a 80 °C) e tempo (0, 5, 10, 20, 30, 45 e 60 min). Os melhores resultados foram para carvão ativado (2 %), à 40 °C por 60 minutos, apresentando um teor de glicerol de 95,46 %. Segundo Tan et al. (2013) a utilização de adsorventes como o carvão ativado e de resinas de troca iônica proporcionam a obtenção de glicerina com alto grau de pureza.

Manosak et al. (2011), estudaram a purificação de glicerina por meio da acidificação, extração com solvente polar e adsorção em carvão ativado. Foi avaliado o efeito da variação do tipo de ácido (H_3PO_4, H_2SO_4 e CH_3COOH), do pH utilizado (1-6) , do tipo de solvente polar (CH_3OH, C_2H_5OH e C_3H_7OH), da razão de glicerol:solvente (3:1-1:3 v/v) e da adsorção com diferentes proporções de carvão ativado para glicerina (40-200 g L-1). A maior pureza da glicerina (95,74 %, em massa) foi obtida com o sequencial: acidificação para pH 2,5 com H_3PO_4 e separação de fase, seguido por extração com C_3H_7OH na razão solvente:glicerina bruta de 2:1 (v/v). Finalmente, na adsorção o aumento da quantidade de carvão ativado teve um efeito significativo na remoção de cor do glicerol. Uma redução de cor (99,7 %) foi obtida com a concentração mais alta de carvão ativado (200 g L-1). Durante esta fase, alguns dos ácidos graxos, tais como ácido láurico e ácido mirístico, foram eliminados. Apesar de outros ácidos graxos (ácido palmítico, ácido oleico, ácido esteárico) ainda estarem presentes, a glicerina refinada estava com os valores aceitáveis.

Lopes et al. (2014) estudaram a purificação de glicerina obtida em um processo de transesterificação alcalina metílica de óleos residuais de soja e óleos de origem animal. A glicerina residual obtida do biodiesel foi submetida a processos de pré-purificação por meio de lavagem com solvente, acidificação e neutralização, seguida de purificação com carvão ativado e resinas catiônicas e aniônicas. Após a purificação, o melhor resultado obtido apresentou um teor de glicerol de 94,19 ± 1,46 %, proveniente de óleo de soja residual.

Três tipos de glicerina são identificados comercialmente: glicerina bruta, com uma pureza de 80 a 88 %, glicerina de grau técnico, 97 %, e glicerina refinada (USP e FCC), de 99,7 %. Suas principais diferenças estão no teor de água e resíduos de ácidos graxos, ésteres e outros resíduos



orgânicos (POSADA-DUQUE e CARDONA-ALZATE, 2010).

Portanto o objetivo deste trabalho é a purificação da glicerina industrial por adsorção em carvão ativado, avaliando-se a remoção de cor após os estudos de velocidade de agitação, cinética e isoterma.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

A glicerina PA (grau USP) foi adquirida da marca Chemco. A glicerina industrial foi doada pela empresa produtora de biodiesel BSBIOS (Marialva, Paraná), sendo proveniente da produção de biodiesel com óleo de soja (70 %) e gordura animal (30 %). A glicerina foi pré-tratada na empresa por meio de acidificação, neutralização e secagem.

Nos ensaios de adsorção foi utilizado como adsorvente um carvão ativado de origem vegetal (pinus), doado pela empresa ALPHACARBO.

Para a adsorção das impurezas da glicerina por carvão ativado em batelada foram realizados experimentos para a determinação da velocidade de agitação, cinéticas e isotermas de adsorção.

Após cada experimento foi realizada a análise de remoção de cor em espectrofotômetro, da marca Thermo Scientific, modelo Genesys 10 UV Scanning no comprimento de onda de 380 nm.

2.1. Velocidade de agitação

Foram realizados ensaios com o objetivo de verificar a influência da velocidade de agitação do sistema na adsorção de impurezas da glicerina pelo carvão ativado. Para isso, foram preparadas amostras em erlenmeyers de 125 mL contendo, 50 mL de glicerina industrial e 2,5 g de adsorvente, que permaneceram em shaker por um período de 1 h, na temperatura de 25 °C, variando-se a velocidade de agitação em 50, 100, 150, 200 e 235 rpm (FERREIRA, 2009; VIESSER, 2010; MOTA et al., 2012; MANOSAK et al., 2011).

Ao final de cada ensaio, as amostras foram filtradas em membrana de 0,45 µm e, logo após, foi realizada a leitura de cor das amostras, para verificar as melhores condições da adsorção.

2.2. Cinética de adsorção

Após a determinação da melhor velocidade de agitação, foram realizados ensaios com a finalidade de encontrar o tempo de contato necessário para que o equilíbrio entre as fases seja atingido.

Os erlenmeyers contendo 50 mL de glicerina e 2,5 g de adsorvente foram colocados em um shaker por um período total de 5 h à 25 °C, sendo que, cada frasco, foi retirado em intervalos de tempo pré-determinados (1, 5, 10, 20, 30, 60, 90, 120, 180, 240 e 300 minutos).

Ao final de cada ensaio, as amostras foram filtradas em membrana de 0,45 µm, e, logo após, foi realizada a leitura de cor das amostras.

Os modelos de pseudo-primeira ordem de Lagergren (Equação 1) e pseudo-segunda ordem de Ho (Equação 2) foram ajustados aos dados experimentais da cinética de adsorção.

$$\frac{dq(t)}{dt} = k_1[q_e - q(t)] \qquad (01)$$

Em que, q é a quantidade de soluto adsorvido em um dado tempo (mg g^{-1}), k_1 é a constante cinética de taxa de adsorção do modelo pseudo-primeira ordem (min^{-1}), q_e é a massa de adsorvato retida por massa de adsorvente no equilíbrio (mg g^{-1}) e t o tempo (min).

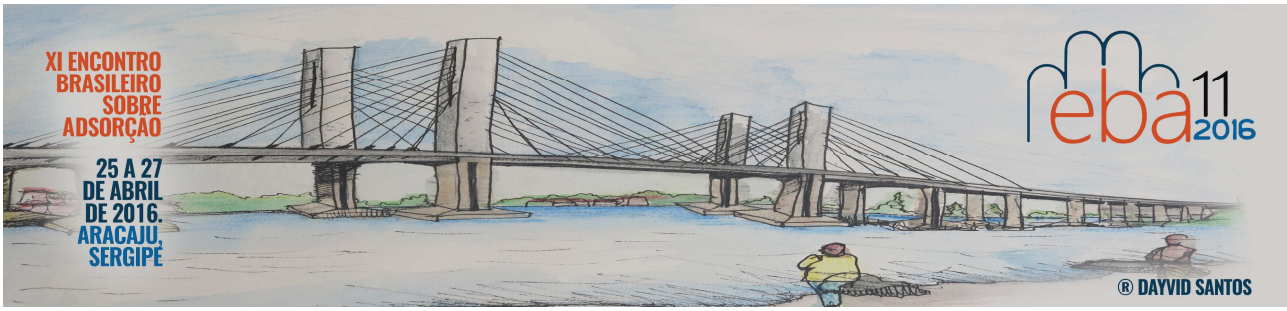
$$\frac{dq(t)}{dt} = k_2\,[q_e - q(t)]^2 \qquad (02)$$

Em que k_2 é a constante da taxa de adsorção do modelo pseudo-segunda ordem (g mg^{-1} min^{-1}).

2.3. Isoterma de adsorção

Após a determinação da melhor velocidade de agitação e do tempo de equilíbrio, foram realizados experimentos com variação das concentrações de adsorvente (entre 5 e 200 g L^{-1}), para obtenção da isoterma de adsorção.

Utilizando erlenmeyers, a massa do adsorvente foi variada em 0,25, 0,5, 1,5, 2,5, 3,5, 5, 7,5 e 10 g, mantendo-se fixo o volume de glicerina de 50 mL. A solução permaneceu no shaker a uma rotação de 200 rpm por 300 minutos, nas temperaturas de 25, 40 e 60 ºC.



Ao final de cada ensaio, as amostras foram filtradas em membrana de 0,45 µm, e, logo após, foi realizada a leitura de cor das amostras.

Os modelos de isotermas de Langmuir (Equação 3) e de Freundlich (Equação 4) foram estudados usando-se o pacote computacional de estimação não-linear do software STATISTICA® 8.0, utilizando o método simplex.

$$q_e = \frac{q_{max}.b_L.C_e}{1+b_L.C_e} \qquad (03)$$

Em que: C_e (mg L^{-1}) a concentração da solução no equilíbrio e q_e (mg g^{-1}) a quantidade adsorvida no equilíbrio por unidade de massa de adsorvente. Os parâmetros b_L (L mg^{-1}) e q_{max} (mg g^{-1}) dependem do material adsorvente e podem ser usados para comparar o desempenho da adsorção.

$$q_e = K_F.C_e^{\frac{1}{n}} \qquad (04)$$

Em que: K_F e n são constantes empíricas.

3. RESULTADOS

3.1. Velocidade de agitação

Na Figura 1, estão apresentados os resultados da remoção de cor das amostras com relação a variação da velocidade de agitação do sistema.

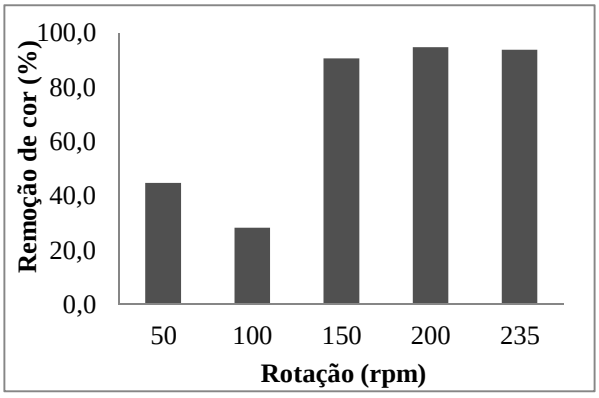


Figura 1. Efeito da velocidade de agitação.

Pode-se observar que um aumento da capacidade de adsorção com a elevação da velocidade de agitação. Este fato se deve, possivelmente, pela diminuição da resistência à transferência de massa no filme externo com o aumento da velocidade de agitação do fluido (MARIN et al., 2014).

Na Figura 2 pode-se verificar a remoção de cor das amostras, à medida que a velocidade de agitação é aumentada.

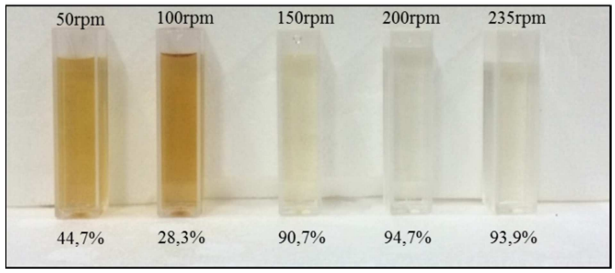


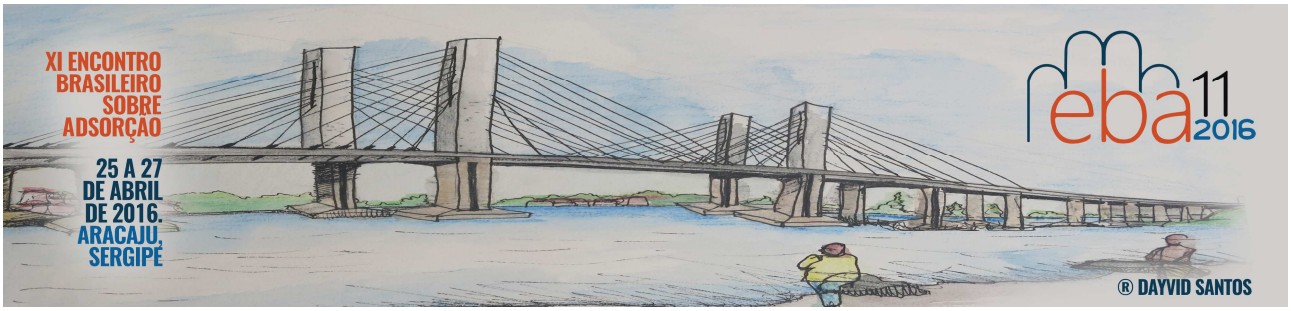
Figura 2. Remoção de cor das amostras em diferentes velocidades de agitação.

Na rotação de 200 rpm, houve a maior remoção de cor, desta maneira, fixou-se a velocidade de agitação em 200 rpm nos ensaios posteriores.

No trabalho desenvolvido por Manosak et al. (2011), os autores também utilizaram a rotação de 200 rpm no processo de adsorção em batelada para a remoção de cor da glicerina utilizando um carvão ativado comercial.

3.2. Cinética de adsorção

Na Figura 3, estão os resultados da relação de equilíbrio entre a remoção de cor e o tempo de adsorção, juntamente com o ajuste dos modelos cinéticos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem, conhecidos como os modelos de Lagergren e Ho.



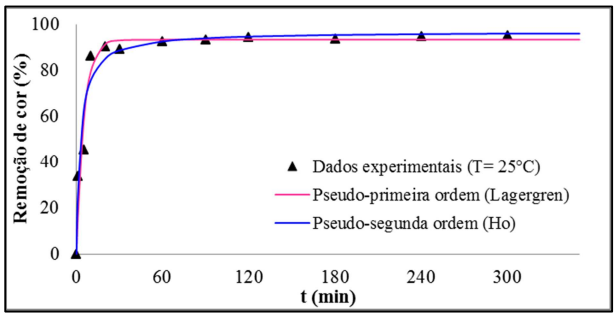


Figura 31. Cinética de adsorção e ajuste dos modelos cinéticos.

Na Figura 3, verifica-se que a remoção de cor aumenta rapidamente até um período de 30 minutos, atingindo o equilíbrio em 60 minutos de agitação e mantendo-o até 300 minutos.

Na Figura 4, mostra-se o aspecto visual dos experimentos realizados da cinética de adsorção, demonstrando que realmente a remoção de cor da glicerina ocorreu.

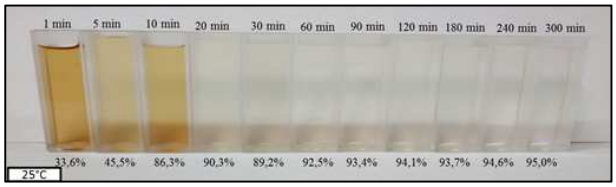


Figura 4. Remoção de cor das amostras em diferentes tempos de adsorção.

Os valores do coeficiente de determinação e das constantes cinéticas para os modelos cinéticos estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Valores dos parâmetros estimados dos modelos cinéticos de adsorção aos dados experimentais para as temperaturas avaliadas.

Modelo cinético	Parâmetros	25 °C
Pseudo 1° Ordem	q* (mg g^{-1})	93,293
	k_1 (min^{-1})	0,192
	r^2	0,976
Pseudo 2° Ordem	q* (mg g^{-1})	96,81
	k_2 (min^{-1})	0,004
	r^2	0,977

Observando-se os valores do coeficiente de determinação (r^2) na Tabela 1 verifica-se que o modelo cinético que melhor se ajustou aos dados experimentais foi o modelo de pseudo-segunda ordem.

Mota et al. (2012) avaliaram o tempo de equilíbrio entre a remoção de impurezas da glicerina e a concentração de carvão ativado, na temperatura de 40 °C. Os resultados mostraram que o tempo necessário para o sistema entrar em equilíbrio foi de 20 minutos, utilizando 2 % de carvão.

3.3. Isotermas de adsorção

Na Figura 5, está apresentada a isoterma de adsorção das impurezas da glicerina industrial.

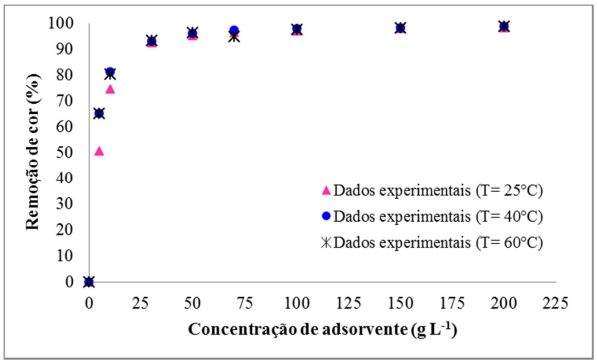
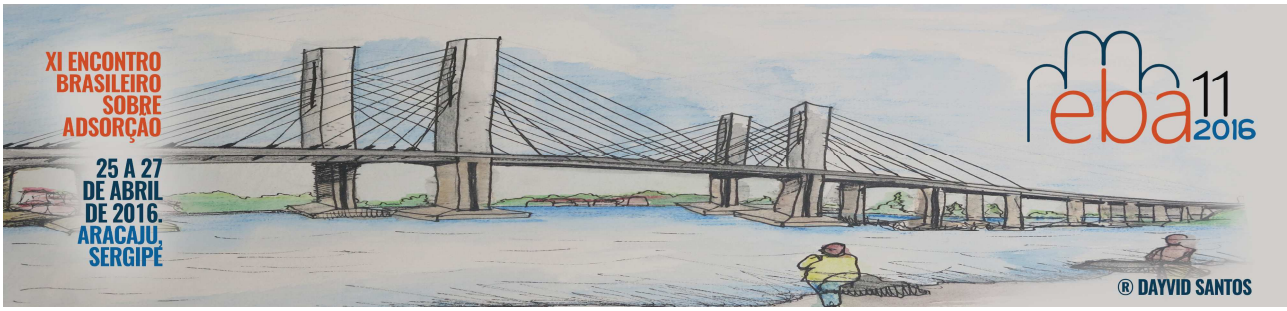


Figura 5. Isoterma de adsorção.

Na Figura 5 verifica-se que as isotermas apresentaram uma inclinação característica de isotermas do Tipo I de Brunauer (1938), que indicam que a superfície do adsorvente possui alta afinidade pelo soluto adsorvido. Segundo Mota et al. (2012), esse formato de isoterma indica uma adsorção extremamente favorável, ou seja, grandes quantidades de adsorvato podem ser adsorvidas a baixas concentrações de carvão no fluido.

Observa-se, ainda, que a capacidade de adsorção é influenciada pela temperatura apenas no início da adsorção. Caso o processo seja endotérmico, a adsorção será favorecida em altas temperaturas, elevando, portanto, a capacidade de adsorção. A elevação da temperatura pode afetar a mobilidade das impurezas, levando ao aumento na taxa de difusão das moléculas de adsorvato no seio da solução, devido à redução da viscosidade da solução. Além disso, mudanças na temperatura



podem modificar a capacidade de equilíbrio do adsorvente (WANG e ZHU, 2007).

Na Figura 5 pode-se verificar que inicialmente, em baixas concentrações de carvão, ocorre um aumento gradual da capacidade de adsorção em função da concentração de adsorvente até estabilização (aproximadamente em 70 g L^{-1}). Entretanto, a maior remoção de cor (98,7 %) encontra-se na concentração de 200 g L^{-1}, que está de acordo com o resultado encontrado por Manosak et al. (2011).

Na Figura 6, pode-se verificar o aspecto visual das amostras com a remoção de cor da glicerina, utilizando diferentes concentrações de adsorvente nas temperaturas de 25, 40 e 60 °C.

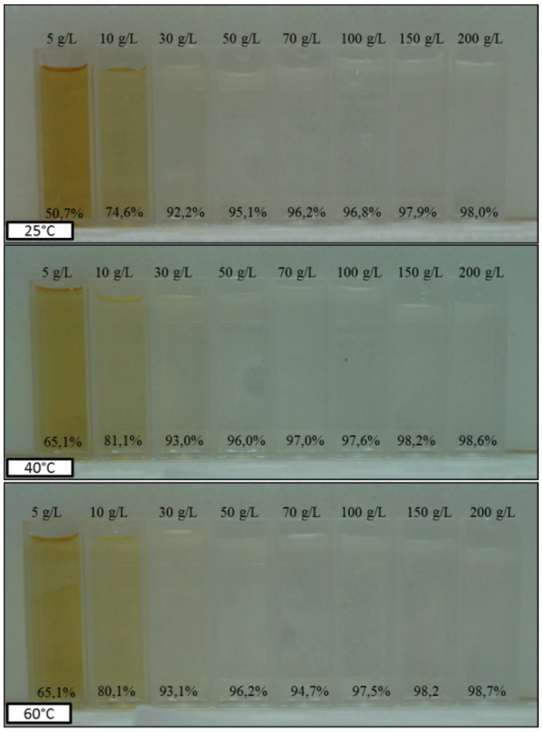


Figura 6. Remoção de cor das amostras em diferentes concentrações de adsorvente.

Com o objetivo de descrever o comportamento dos dados de equilíbrio de adsorção das impurezas da glicerina em carvão ativado, foram ajustados os modelos de Langmuir e Freundlich. Na Tabela 2 estão apresentados os valores dos parâmetros estimados a partir dos dados experimentais de adsorção para todas as temperaturas avaliadas.

Tabela 2. Valores dos parâmetros estimados das isotermas de adsorção para as temperaturas avaliadas.

Isoterma	Parâmetros	Temperatura (°C)		
		25	40	60
Langmuir	q_{max}*	102,0	100,4	100,0
	b_L*	0,232	0,386	0,386
	r^2	0,989	0,998	0,997
Freundlich	k_f*	52,714	63,605	63,159
	N*	7,632	10,843	10,757
	r^2	0,878	0,903	0,909

* q_{max} (mg g^{-1}); b_L (L mg^{-1}); K_F e n são constantes.

Observando-se os valores de r^2 apresentados pelos modelos, verifica-se que a isoterma de Langmuir se ajustou melhor aos dados experimentais de adsorção das impurezas. Os ajustes das isotermas aos dados experimentais de adsorção são apresentados nas Figuras 7, 8 e 9.

O fato de a isoterma de Langmuir ter sido a que melhor se ajustou aos dados experimentais de equilíbrio, sugere que a adsorção das impurezas da glicerina ocorre em monocamada. Além disso, as forças de interação entre as moléculas adsorvidas são desprezíveis e todas as moléculas são adsorvidas sobre um número fixo e definido de sítios idênticos (LANGMUIR, 1918).

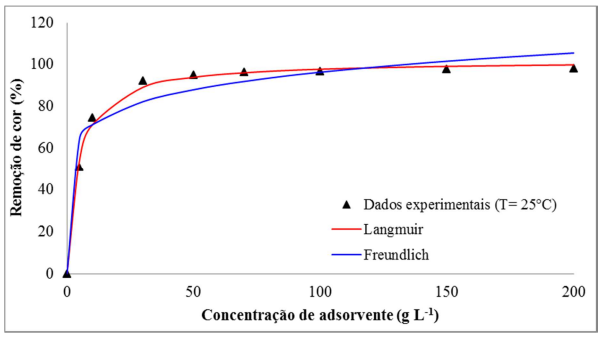
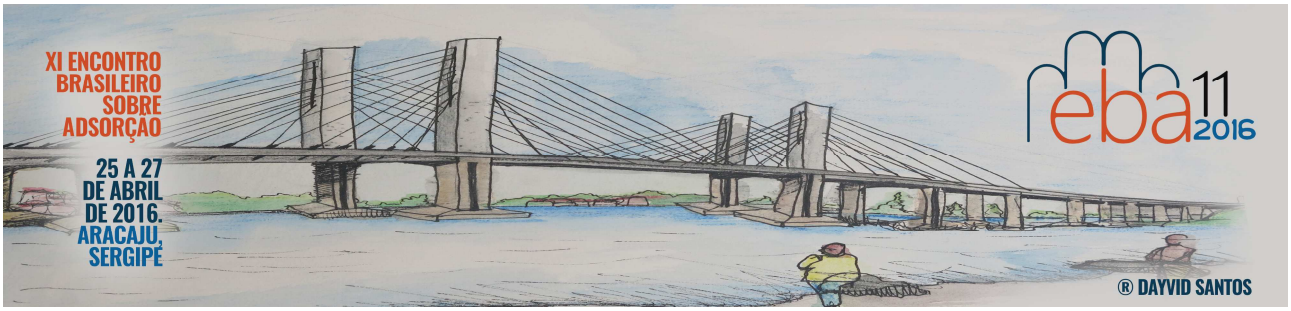


Figura 7. Ajuste das isotermas de adsorção à 25°C.



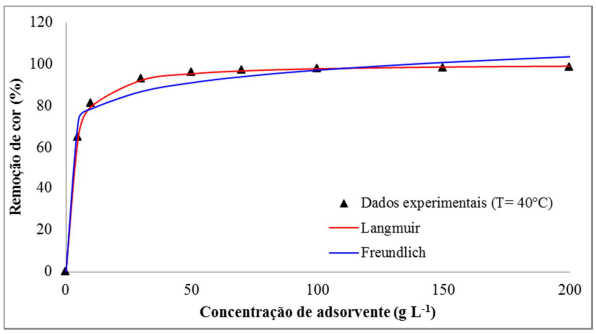


Figura 82. Ajuste das isotermas de adsorção à 40°C.

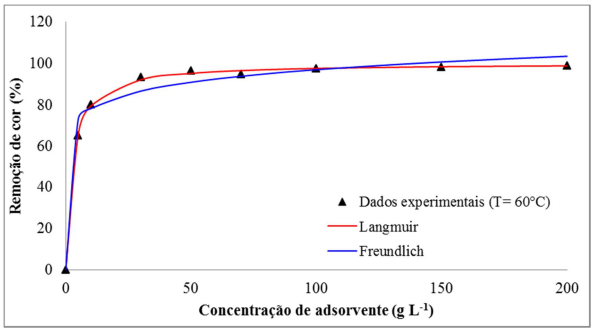


Figura 9. Ajuste das isotermas de adsorção à 60°C.

Verifica-se pelas Figuras 7, 8 e 9 que o modelo de Langmuir foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais, apesar do parâmetro n, da isoterma de Freundlich estar entre 1 e 10, para a temperatura de 25 °C, indicando uma isoterma favorável.

A capacidade máxima de adsorção para a temperatura de 25 °C foi de 98,0 % de remoção de cor, enquanto que, para a temperatura de 40 °C a capacidade máxima de adsorção foi de 98,6 %, e na temperatura de 60 °C de 98,7 %, o que mostra que o aumento da temperatura da solução não influenciou na remoção de cor da glicerina.

Mota et al. (2012) estudaram o efeito da temperatura na adsorção (40, 60 e 80 °C) e observaram um decréscimo da remoção das impurezas da glicerina com o aumento de temperatura de 40°C para 80°C. Segundo os autores, este comportamento é esperado, uma vez que o processo de adsorção é um processo exotérmico.

5. CONCLUSÃO

Os ensaios de adsorção, mostraram que a maior porcentagem de remoção de cor da glicerina industrial foi obtida em uma velocidade de agitação de 200 rpm. O tempo de equilíbrio para o sistema foi 60 minutos, com um melhor ajuste do modelo de pseudo-segunda ordem. Quanto às isotermas de adsorção, verificou-se que o modelo de Langmuir se ajustou melhor aos dados experimentais nas três temperaturas estudadas (25, 40 e 60 °C), verificando pelos maiores valores de R^2.

Quanto à caracterização da amostra, o carvão ativado vegetal, mostrou ser eficaz na remoção de cor (98,7 %) da glicerina industrial.

6. REFERÊNCIAS

APOLINÁRIO, F. D. B.; PEREIRA, G. F.; FERREIRA, J. P. Biodiesel e Alternativas para utilização da glicerina resultante do processo de produção de biodiesel. *Bolsista de Valor: Revista de divulgação do Projeto Universidade Petrobras e IF Fluminense*, v. 2, n. 1, p. 141-146, 2012.

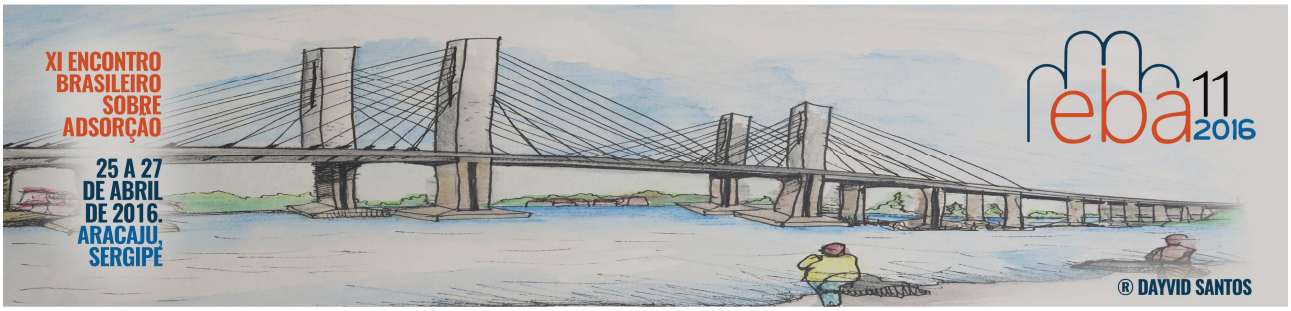
ARDI, M. S.; AROUA, M. K.; AWANIS HASHIM, N. Progress, prospect and challenges in glycerol purification process: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 42, p. 1164-1173, 2015.

FERREIRA, M. O. *Purificação da glicerina bruta obtida a partir da transesterificação do óleo de algodão*. Dissertação (mestrado) Natal: Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2009.

HÁJEK, M.; SKOPAL, F. Treatment of glycerol phase formed by biodiesel production. *Bioresource Technology*, v. 101, p. 3242–3245, 2010.

KNOTHE, G. Dependence of biodiesel fuel properties on the structure of fatty acid alkyl esters. *Fuel Processing Technology*, v. 86, p. 1059-1070, 2005.

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.



LOPES, A. P.; CANESIN, E. A.; SUZUKI, R. M.; TONIN, L. T. D.; PALIOTO, G. F.; SEIXAS, F. L. Purificação de Glicerina Residual Obtida na Produção de Biodiesel a Partir de Óleos Residuais. *Revista Virtual Química*, v. 6, p. 1564-1582, 2014.

MANOSAK, R.; LIMPATTAYANATE, S.; HUNSOM, M. Sequential-refining of crude glycerol derived from waste used-oil methyl ester plant via a combined process of chemical and adsorption. *Fuel Processing Technology*, v. 92, p. 92-99, 2011.

MARIN, P., BORBA, C.E., MÓDENES, A.N., ESPINOZA-QUIÑONES, F.R., OLIVEIRA, S.P.D., KROUMOV, A.D., Determination of the mass transfer limiting step of dye adsorption onto commercial adsorbent by using mathematical models. *Environmental Technology*, v.35, n.18, 2014.

MOTA, C. J. A.; PESTANA, C. F. M. Co-produtos da Produção de Biodiesel. *Revista Virtual de Química*, v. 3(5), p. 416-425, 2011.

MOTA, C. J. A.; SILVA, C. X. A.; GONÇALVES, V. L. C. Gliceroquímica: novos produtos e processos a partir da glicerina de produção de biodiesel. *Química Nova*, v. 32, p. 639-648, 2009.

MOTA, R. M., ALMEIDA, C. G. R.; AMAZONAS, C. S. A.; RAMOS, A. L. D. *Seleção de adsorvente para a purificação da glicerina oriunda da produção de biodiesel*. 5° Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel e 8º Congresso Brasileiro de Plantas oleaginosas, Óleos, Gorduras e Biodiesel. Salvador-BA, 2012.

NETO, P. R. C.; ROSSI, L. F. Produção de biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleo soja usado em frituras. *Química Nova*, v. 2, p. 531-537, 2000.

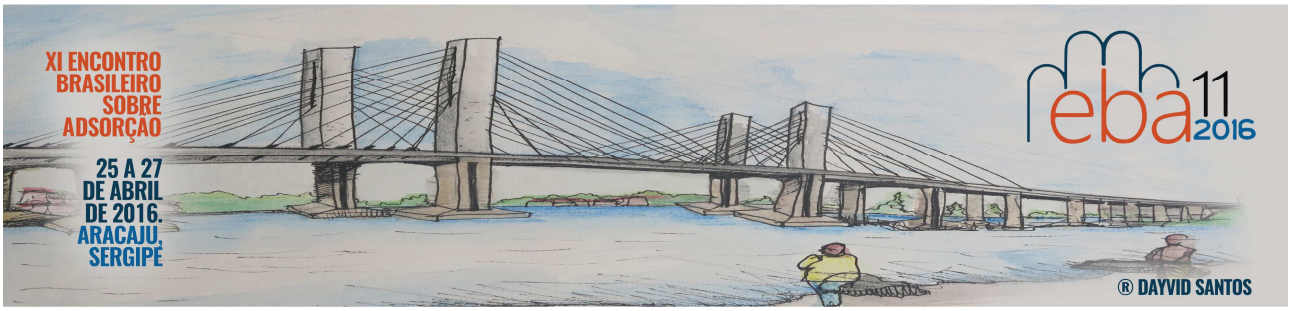
POSADA-DUQUE, J. A.; CARDONA-ALZATE, C. A. Análisis de la refinación de glicerina obtenida como coproducto en la producción de biodiesel. *Ing. Univ. Bogotá*, v. 14, p. 9-27, 2010.

TAN, H. W.; ABDUL AZIZ, A. R.; AROUA, M. K. Glycerol production and its applications as a raw material: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 27, p. 118-127, 2013.

VIESSER, R. V. *Purificação da glicerina obtida a partir da transesterificação do óleo de girassol semi-refinado*. Trabalho de Conclusão de Curso, Curitiba-PR, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2010.

WANG, S., ZHU, Z.H., Effects of acidic treatment of activated carbons on dye adsorption. *Dyes and Pigments*. n. 75, p. 306-314, 2007.

ZHOU, C. H.; BELTRAMINI, J. N.; FAN, Y. X.; LU, G. Q. Chemoselective catalytic conversion of glycerol as a biorenewable source to valuable commodity chemicals. *Chemical Society Reviews*, v. 37, p. 527-549, 2008.



REMOÇÃO DE GLICERINA LIVRE DO BIODIESEL DE ÓLEO DE CANOLA REFINADO POR ADSORÇÃO EM CARVÃO ATIVADO DE ORIGEM MINERAL.

M. P. Oliveira[1]; N. C. Pereira[1]; M. C. S. Gomes[2]

1-Departamento de Engenharia Química – Universidade Estadual de Maringá
Avenida Colombo, 5790 – CEP: 87020-900 – Maringá-PR – Brasil
Telefone: (44) 3011-4780 – Email: nehemiascp@yahoo.com.br
2-Departamento de Engenharia Química - Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Rua Marcílio Dias, 635 – CEP: 86812-460 – Apucarana-PR - Brasil

RESUMO: Neste trabalho foi utilizada a adsorção em carvão ativado para a remoção de glicerina do biodiesel de óleo de canola, como um método alternativo de purificação ao método tradicional. Foram realizadas as cinéticas de adsorção em 25, 40 e 65°C utilizando 5% (m/m) de carvão. O tempo mínimo para atingir o equilíbrio foi de 60min e o modelo de pseudo-primeira ordem foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais. Os resultados obtidos demonstram o potencial do carvão ativado na purificação de biodiesel, já que a remoção de glicerol alcançada em 40°C foi de 96,8 %. Os teores de glicerol livre, após o equilíbrio das cinéticas de 40 e 65°C, ficaram abaixo do valor máximo especificado pela agência regulamentadora, alcançando o valor de 0,0097% ± 0,0004; 0,011% ± 0,0022 respectivamente. A purificação por adsorção se apresenta como uma alternativa interessante ao método tradicional, podendo ser viável econômica e ambientalmente.

PALAVRAS-CHAVE: Biodiesel; Carvão Ativado; Adsorção; Glicerina Livre.

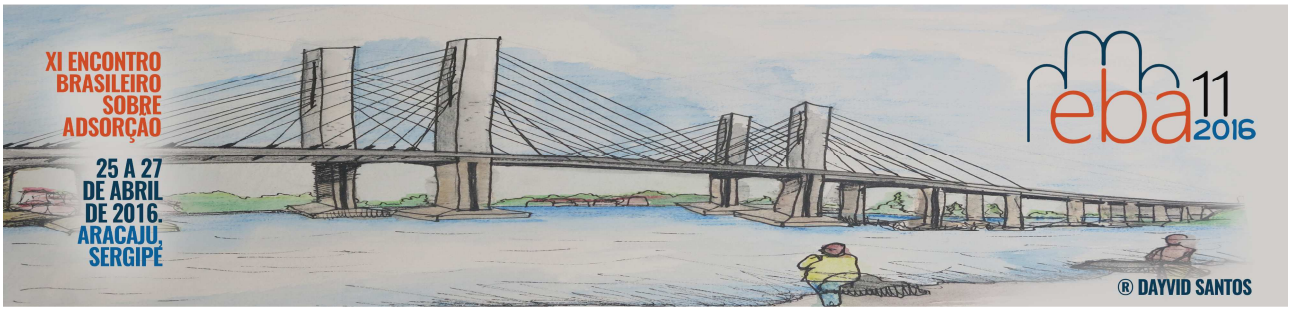
ABSTRACT: This study used the adsorption process in activated carbon to remove glycerin from biodiesel of canola oil as an alternative purification method to the traditional one. Adsorption kinetics was performed at 25, 40 and 65°C using 5% (m/m) carbon. The minimum time to reach the equilibrium was 60 minutes and the pseudo-first order model was the one that better fitted the experimental data. The obtained results show the activated carbon potential for biodiesel purification since we obtained a 96.8% removal of glycerol at 40°C. The free glycerol content after the 40 and 65°C kinetics equilibrium was lower than the maximum established by the regulating agency, reaching the value of 0.0097% ± 0.0004; 0.011% ± 0.0022, respectively. The adsorption purification proves to be an interesting alternative to the traditional method, and it can be economically and environmentally viable.

KEYWORDS: Biodiesel; Activated Carbon; Adsorption; Free Glycerin.

1. INTRODUÇÃO.

Devido às mudanças climáticas que estão ocorrendo pelo mundo, surge a necessidade de diversificar as fontes de obtenção de energia, diminuindo então a dependência dos combustíveis fósseis e aumentando gradativamente a utilização de energia renovável e menos poluente.

Segundo Knothe *et al*. (2006) o biodiesel é um combustível que pode substituir total ou parcialmente o diesel de petróleo e possui algumas vantagens ambientais, por ser oriundo de óleos e gorduras animais e vegetais quimicamente modificados, em um processo denominado transesterificação.



Neste processo, o óleo ou gordura reage com um álcool de cadeia curta sob a presença de um catalisador. No final da reação, serão formados ésteres alquílicos dos ácidos graxos e glicerol.

De acordo com Van Gerpen *et al.* (2004) a fase dos ésteres alquílicos contém alguns contaminantes no meio tais como: álcool residual, traços de catalisador, mono, di e triglicerídeos e sabões. Estes e outros contaminantes causam problemas operacionais e ambientais, então devem ser retirados do meio para que o biodiesel produzido possua o máximo de pureza em ésteres alquílicos.

O processo mais usual para a remoção dos contaminantes é a lavagem com água ou água acidificada. No caso a água, ao se misturar com o biodiesel, arrasta os contaminantes do biodiesel, tendo como produto final um biodiesel límpido e de acordo com as especificações. Entretanto, este processo consome muita água e muita energia, o que não é interessante do ponto de vista econômico e ambiental.

Outro método para a purificação de biodiesel que tem se demonstrado interessante do ponto de vista econômico e ambiental é a lavagem a seco. Neste processo, são utilizados adsorventes que possuem uma alta afinidade com os contaminantes presentes no biodiesel o qual é denominado processo de adsorção.

Ruthven (1984) definiu a adsorção como um processo de transferência de massa de um ou mais constituintes de uma fase fluida, denominado adsorbato, para a superfície de uma fase sólida denominada adsorvente. A adsorção é muito utilizada em processos de purificação e separação, apresentando-se muitas vezes como uma opção economicamente viável e de fácil operação.

Gomide (1988) também definiu que para um material ser um bom adsorvente, o mesmo necessita possuir uma área específica elevada e que a tensão superficial das soluções, temperatura, natureza e concentração do adsorbato podem influenciar negativamente ou positivamente no processo de adsorção.

Existem vários trabalhos sobre purificação de biodiesel por adsorção, onde os autores utilizam vários tipos de adsorventes, desde zeólitas até adsorventes alternativos, como cinzas.

Camarão et al. (2011), utilizaram para a purificação em batelada de biodiesel de soja produzido por transesterificação alcalina, Magnesol® e Sílica. Os melhores resultados foram obtidos com 1 e 2% (m/m) respectivamente, obtendo um biodiesel de acordo com as normas regulamentadoras brasileiras.

Manique et al. (2012), purificou via seca biodiesel de óleo de fritura usado, obtido por transesterificação alcalina, com cinza de casca de arroz a 4% (m/m) a temperatura de 65 °C durante 20 min, obtendo um biodiesel dentro das especificações.

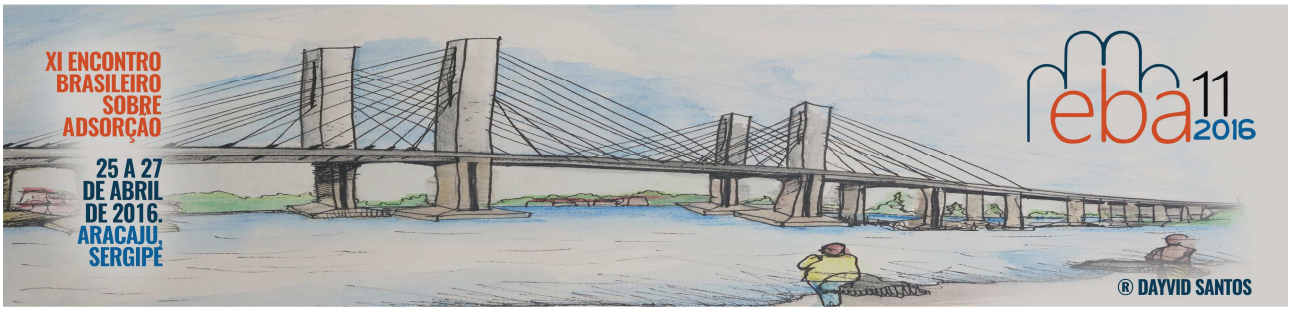
Yori et al. (2014) purificaram biodiesel de soja produzido por transesterificação alcalina, utilizando alguns tipos de Sílica. O processo de purificação foi realizado sob uma pressão de 0,2 bar. A Sílica Trisyl 3000 obteve melhor resultado a uma temperatura de 90 °C durante 45 min, tendo como resultado um biodiesel com limites de sabão, água, metanol e glicerina livre dentro dos limites estabelecidos pela ASTM.

Segundo Suzuki (1990) o carvão ativado é um dos adsorventes mais utilizados industrialmente para processos que envolvem adsorção porque é de fácil obtenção e possui uma área específica alta. É obtido através da decomposição térmica de materiais ricos em carbono e sua ativação geralmente é realizada com vapor de dióxido de carbono ou vapor d'água. Grande parte de sua superfície é apolar, contudo sua superfície pode ser oxidada gerando compostos oxigenados, que lhe dão características polares.

Considerando que a lavagem a seco é uma técnica bem vantajosa em relação à lavagem comum e o carvão ativado é um bom adsorvente segundo a literatura, o presente trabalho visa produzir biodiesel proveniente do óleo de canola e remover glicerina livre por adsorção, utilizando carvão ativado como adsorvente.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Para a produção de biodiesel e realização dos ensaios de adsorção foi utilizado óleo de canola refinado de origem comercial, etanol anidro fornecido pela Usina Cocafé situada no município de Astorga-PR, como catalisador o hidróxido de sódio padrão analítico em forma de pérolas e como



adsorvente o carvão ativado de origem mineral granulado, fornecido pela empresa Alphacarbo, situada no município de Guarapuava-PR.

2.1. Produção de Biodiesel

A produção de biodiesel foi realizada de acordo com o melhor rendimento obtido pelo planejamento experimental de Gomes (2010), onde foi transferida uma quantia de 1000g de óleo de canola em um balão de três bocas de 2000mL. A razão molar de óleo:etanol utilizada foi de 1:7,5 e 1% (m/m) de hidróxido de sódio como catalisador. A velocidade de agitação foi mantida em torno de 300rpm e a temperatura reacional ficou na faixa de 45°C. O tempo da reação de transesterificação foi de uma hora. A mistura foi transferida então para um evaporador rotativo a vácuo sob a temperatura de 65°C pelo período de 40 minutos para retirar o etanol não reagido. O biodiesel rotoevaporado foi transferido para um funil de separação para a remoção do glicerol formado. Parte do biodiesel produzido passou por uma lavagem e em seguida foi realizada a análise do teor de ésteres etílicos por cromatografia gasosa, em um cromatógrafo gasoso da marca Thermo Scientific equipado com detector de ionização em chama (DIC) e coluna capilar que permite a separação de ésteres (BP-X70-SGE).

2.2. Caracterização do Carvão Ativado

2.2.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)
A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi realizada no Complexo de Centrais de Apoio a Pesquisa (COMCAP) da Universidade Estadual de Maringá em microscópio eletrônico da marca Shimadzu modelo SS550 Superscan.

2.2.2. Ponto de carga zero (PCZ): Para a determinação do ponto de Carga zero, foi utilizada a técnica do "experimento dos 11 pontos", sugerido por Regabulto e Robles (2004). Foi feito uma mistura de 50 mg do adsorvente com 50 mL de solução aquosa sob variações de pH inicial entre 1 a 12, ajustados com soluções de HCl ou NaOH 1 mol L^{-1}, à temperatura ambiente (25 - 30ºC). As amostras foram inseridas sob uma velocidade de agitação de 180 rpm, em incubadora com agitação mecânica orbital. O pH foi medido após 24 h de equilíbrio

2.2.3. Superfície específica, volume e diâmetro dos poros por adsorção de N_2 (BET): A realização da caracterização da área específica do carvão ativado foi feita pelo método de fisissorção com N_2, que possibilita obter as isotermas de adsorção física de N_2 (77K) em um adsortômetro Quantachrome, modelo NOVA-1200. A faixa de pressão relativa para a obtenção das isotermas foi de 10^{-6} a 1. Foram determinadas: área específica (A_{sup} ou S_{BET}), calculada segundo método Brunauer-Emmet-Teller (BET)

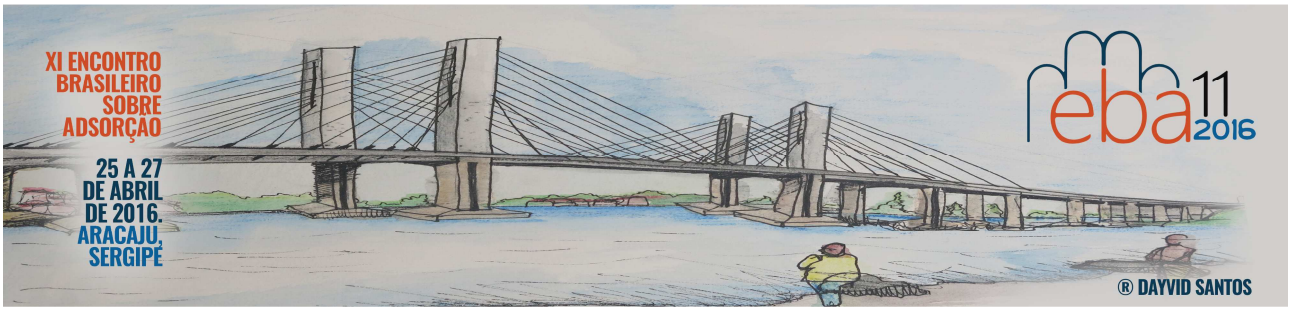
2.2.4 Espectroscopia em infravermelho com transformada de fourrier (FT-IR): A metodologia para a realização desta análise consiste em confeccionar pastilhas contendo o analito juntamente com brometo de potássio. Devido o carvão ativado ser um material de cor preta muito intensa, se as medidas forem seguidas para a confecção da pastilha, o espectro não consegue identificar nenhum grupo funcional devido à coloração preta da pastilha absorver todos os raios infravermelhos. Para a confecção da pastilha contendo carvão ativado, foi misturado 0,001 g de carvão ativado com aproximadamente 1 g de KBr ou até a pastilha obter uma coloração cinza clara. O material preparado foi levado então, ao pastilhador. A pastilha formada foi inserida no espectrofotômetro no infravermelho com transformada de fourrier (FT-IR)

2.3. Cinética de Adsorção

A cinética de adsorção foi realizada utilizando um shaker de agitação orbital, utilizando 10g de biodiesel de canola e 5% de adsorvente (m/m) a 25, 40 e 65°C. Os tempos escolhidos para a realização da cinética foram 1, 10, 20, 30, 45, 60, 120, 180 e 300 minutos. Para determinar o mecanismo que controla a adsorção, foram aplicados os modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem.

2.4. Índice do teor de Glicerina Livre

O método utilizado para a determinação de glicerina livre foi proposto por Bondioli de Della Bella (2005) baseado na oxidação do glicerol por periodato em formaldeído. Este, por sua vez é



reagido com acetilacetona em meio amoniacal, formando 3,5-diacetil-1,4-dihidrotutidina, que é responsável por uma coloração amarela, que foi detectada a 410nm em um espectrofotômetro UV-VIS da marca Thermo Scientific.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Quantificação de ésteres

A quantificação do teor de ésteres etílicos foi realizada por cromatografia gasosa. O teor de ésteres obtidos na transesterificação do óleo de canola refinado foi de 97,95%, o que o caracteriza como biodiesel, pois pelos órgãos regulamentadores como a ANP, define-se biodiesel quando o teor de ésteres presentes na amostra é superior a 96,5%.

3.2. Microscopia eletrônica de Varredura

Pela microscopia eletrônica de varredura é possível observar a superfície amorfa do carvão ativado pelas imagens contidas nas Figuras 1 e 2.

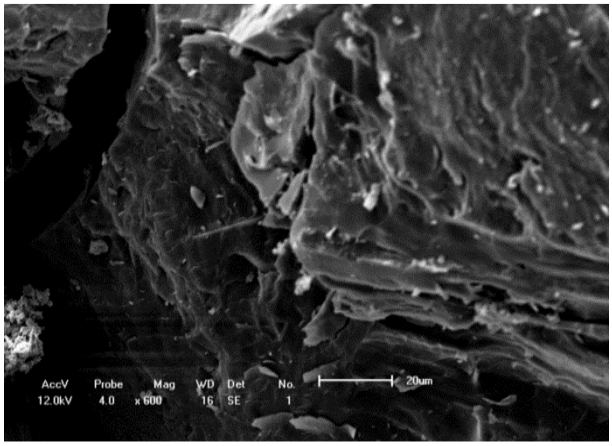


Figura 1. Imagem do carvão ativado aumentado em 600x.

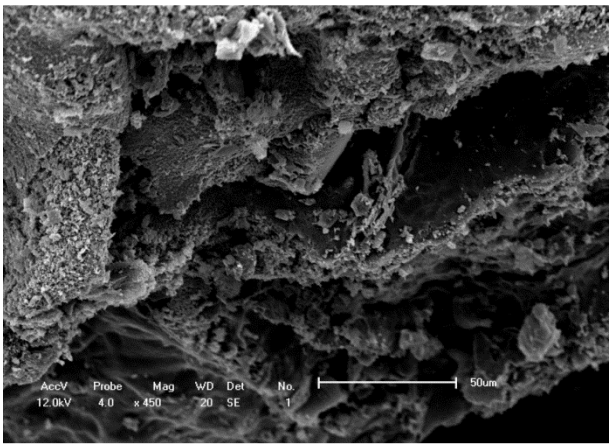


Figura 2. Imagem do carvão ativado aumentado em 450x.

Pode-se notar que a superfície do carvão ativado apresentou-se bastante irregular, porém os micro e mesoporos não puderam ser verificados pela microscopia eletrônica de varredura.

3.3. Ponto de Carga Zero (PCZ)

O ponto de Carga Zero define o pH em que a superfície do carvão age como tampão. Pela Figura 3 é possível observar o PCZ do carvão ativado

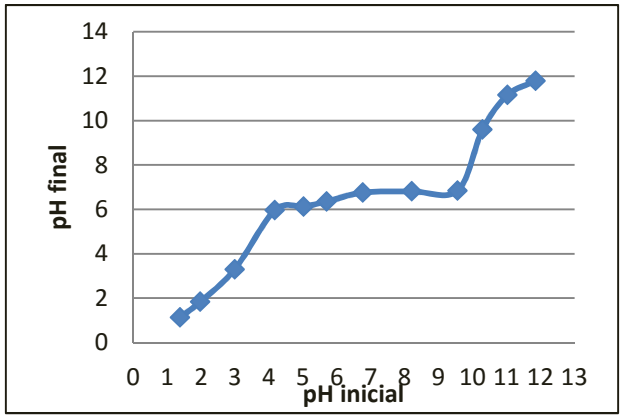
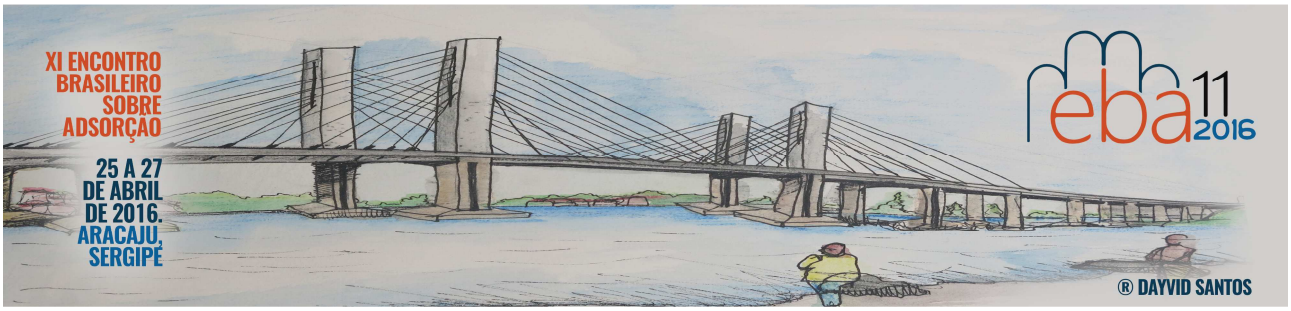


Figura 3. Ponto de carga zero do carvão ativado mineral.

O PCZ do carvão ficou em torno de pH=6,58 demonstrando que o carvão possui uma superfície ligeiramente ácida.

Segundo Al Degs *et al.* (2008) sistemas que possuem pH em solução menores que o pH_{PCZ}, levam a uma carga superficial do carvão e sistemas que possuem pH em solução maior do que o pH_{PCZ},



tornam a superfície do carvão com caráter negativo.

3.4. Superfície Específica, Volume e Diâmetro dos Poros por Adsorção de N_2 (BET)

Os valores de superfície específica, volume e raio dos poros estão situados na Tabela 1.

Tabela 1. Valores de área específica, volume e diâmetro dos poros do carvão ativado.

Parâmetro	Valor
Área específica	$816{,}6 m^2.g^{-1}$
Volume mesosporos	$0{,}06918 cm^3.g^{-1}$
Volume microporos	$0{,}4078 cm^3.g^{-1}$
Raio mesosporos	17,05Å
Raio microporos	8Å

O carvão ativado mineral possui uma boa área específica, em torno de $817 m^2.g^{-1}$ se caracterizando como um bom adsorvente segundo Ruthven (1984). A isoterma de adsorção e dessorção de N_2 do carvão ativado está demonstrada na Figura 4.

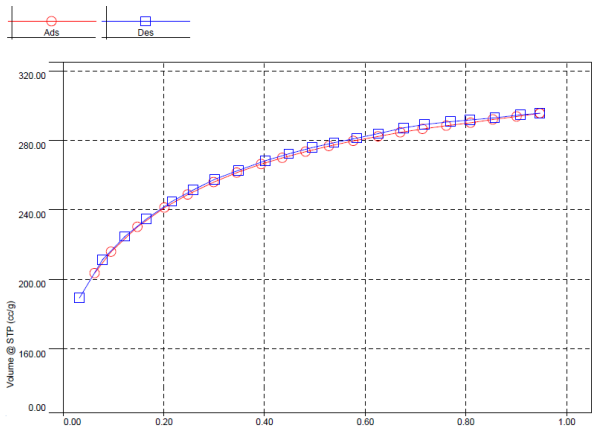


Figura 4. Isoterma de fisiossorção de N_2.

A isoterma de adsorção e dessorção de N_2 pode ser classificada como a isoterma do tipo I segundo a IUPAC. Este tipo de adsorção indica adsorção em monocamada a qual pode ser descrita pelo modelo de Langmuir. Este tipo de isoterma é bem característica de sólidos microporosos.

3.5. Espectroscopia em Infravermelho com Transformada de Fourrier (FT-IR)

A técnica de FT-IR é muito importante, pois a mesma consiste na emissão de um feixe de infravermelho sobre a amostra e a quantidade de energia transmitida é registrada, detectando os tipos de ligação química existentes na amostra. Como o carvão ativado é um material muito escuro, ocorre dificuldade na detecção das ligações químicas, pois o mesmo, se em grande quantidade na alíquota, acaba absorvendo todos os raios. Pela figura 5 é possível observar o espectro do carvão ativado. Devido a coloração escura, as bandas não são bem definidas, porém é possível observar bandas em 1100, 1400 e 1600 cm^{-1}, que segundo Fanning e Vannice (1993) e Puziy *et al.* (2002) regiões de 1000 -1300 cm^{-1} correspondem por ligações CO (éter, fenol, ácidos); 1400 – 1550 cm^{-1} Cetonas, quinonas, ácidos carboxílicos e lactonas; 1550 - 1650 cm^{-1} C=C (vibrações de estiramento em anéis aromáticos reforçados por grupos polares.

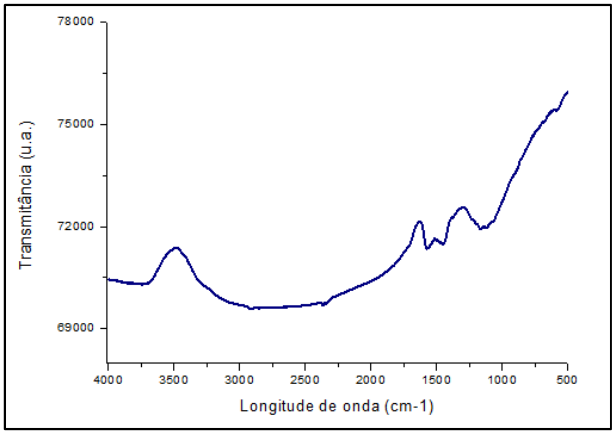
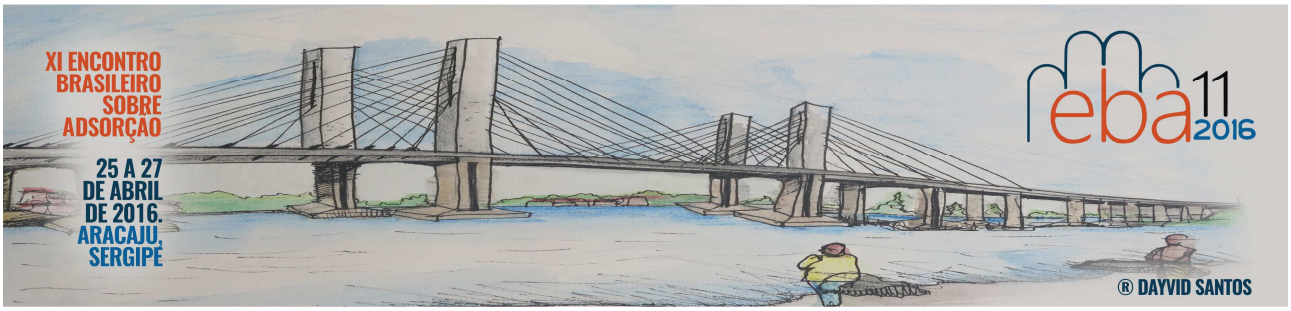


Figura 5. Espectro do carvão ativado.

3.6. Cinética de Adsorção

Foram realizados experimentos de cinética de adsorção em três temperaturas diferentes, a 25, 40 e 65°C, cuja finalidade era observar se a temperatura influencia na velocidade de adsorção e na quantidade. As 3 temperaturas entraram em equilíbrio a partir dos 60 minutos e as cinéticas de adsorção nas temperaturas de 40 e 65°C removeram mais glicerina livre do que a temperatura de 25°C, como mostrado na Figura 6.



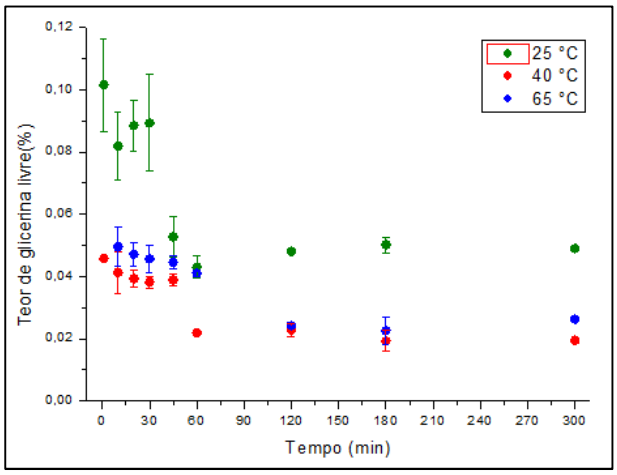


Figura 6. Cinética de adsorção de glicerina livre.

Como é possível observar, nas três temperaturas o sistema entrou em equilíbrio em 60 minutos, entretanto a cinética na temperatura de 25°C adsorveu menos do que nas temperaturas mais altas. A temperatura menor adsorveu menos devido a glicerina possuir uma alta viscosidade, sendo que em temperaturas maiores, a viscosidade diminui e desfaz os aglomerados de glicerina livre formados, que dificultam a passagem da mesma até os poros do adsorvente.

Nas Tabelas 2 e 3 são apresentados os parâmetros encontrados pelos ajustes de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem respectivamente.

Tabela 2. Ajuste ao modelo de pseudo-primeira ordem.

Temperatura	Parâmetro	Valor	Erro
25°C	qe	0,26602	0,0033
	K1	2,61989	0,5117
	R^2	0,98766	--------
	Chi^2	$8,733e^{-5}$	--------
40°C	qe	0,28237	0,00166
	K1	3,58846	0,64159
	R^2	0,99723	--------
	Chi^2	$2,203e^{-5}$	--------
65°C	qe	0,28026	0,00185
	K1	3,60732	0,73282
	R^2	0,99652	--------
	Chi^2	$2,726e^{-5}$	--------

Tabela 3. Ajuste ao modelo de pseudo-segunda ordem.

Temperatura	Parâmetro	Valor	Erro
25°C	qe	0,26696	0,00326
	K2	41,532	19,919
	R^2	0,98891	--------
	Chi^2	$7,849e^{-5}$	--------
40°C	qe	0,28276	0,00165
	K2	106,652	59,735
	R^2	0,99746	--------
	Chi^2	$2,018e^{-5}$	--------
65°C	qe	0,28067	0,00184
	K2	170,256	67,478
	R^2	0,99679	--------
	Chi^2	$2,517e^{-5}$	--------

Embora os dois modelos cinéticos apresentarem uma correlação linear semelhante e valores de Chi^2 baixos, o modelo de pseudo-primeira ordem é o que melhor se ajusta as cinéticas de adsorção, principalmente porque os valores do erro de K2 são superiores aos erros do K1.

Aguiar (2013) utilizou carvão de ossos bovino modificado com H_3PO_4 para a remoção de glicerina livre de biodiesel feito com óleo de soja degomado. Os dados da cinética de adsorção entraram em equilíbrio em 120 minutos e o modelo melhor representado foi o de pseudo-segunda ordem. O autor atribuiu o melhor ajuste ao modelo de pseudo-segunda ordem devido as moléculas maiores como os ésteres alquílicos, atrapalham a passagem da glicerina do seio da solução até a camada limite.

Silva *et al.* (2009) também avaliou a remoção de glicerina livre utilizando vários adsorventes alternativos como argila, diatomita, sílica e resina Purolite PD206, onde ambos entraram em equilíbrio aos 30 minutos.

Pela Tabela 4, é possível observar a capacidade de remoção do índice de glicerina livre das cinéticas em equilíbrio nas três temperaturas.

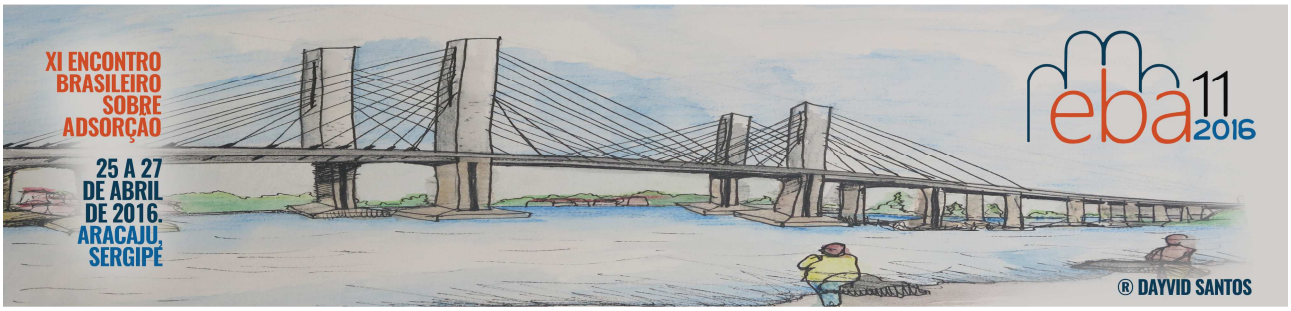


Tabela 4. Porcentagem da remoção de glicerina livre no momento de equilíbrio nas cinéticas de adsorção.

Temperatura	Remoção de glicerina livre (%)
25°C	91,94
40°C	96,77
65°C	96,21

Embora a cinética de adsorção na temperatura de 25°C tenha removido menos do que nas outras temperaturas, houve uma remoção de glicerina livre bem significativa. O teor inicial do biodiesel sem o processo de lavagem era 0,2974% ± 0,003 e no equilíbrio da cinética nas temperaturas de 25, 40 e 65°C obteve índices de 0,0215% ± 0,0018; 0,0097% ± 0,0004; 0,011% ± 0,0022 respectivamente. Apenas o valor do índice de glicerina da cinética na temperatura de 25°C não ficou abaixo do estabelecido pela ANP, porém os índices das cinéticas de 40 e 65°C, ficaram bem abaixo do limite.

4. CONCLUSÃO

A partir dos resultados da caracterização do adsorvente e dos ensaios de adsorção, é possível concluir que o carvão ativado, por apresentar uma área específica alta, pode ser classificado como um bom adsorvente. Pela análise de FT-IR as bandas encontradas conferem com as características de um carvão ativado, por apresentar grupos funcionais que podem reagir com o adsorbato.

As cinéticas de adsorção em três temperaturas diferentes também foram importantes para a conclusão de que a temperatura interfere no processo, no caso, quanto maior a temperatura, menor a viscosidade cinemática do adsorbato, facilitando a difusão da partícula da fase fluida para interior do adsorvente.

É possível concluir também que mesmo para biodiesel bruto com um alto índice de glicerina livre, o carvão ativado demonstrou remoção eficiente nas temperaturas de 40 e 65°C, atingindo o equilíbrio em 60 minutos. O produto final obtido atende às especificações da ANP, tornando o carvão ativado como uma opção interessante à lavagem comum, pois não gera grandes quantidades de efluentes.

5. REFERÊNCIAS

AGUIAR, D. R. *Purificação de Biodiesel por Adsorção*. Dissertação, Maringá-PR, 2010.

AL-DEGS, Y. S.; EL-BARGHOUTHI, M. I.; EL-SHEIKH, A. H.; WALKER, G. M. *Dyes and Pigments*, v. 77, p. 16-23, 2008.

KNOTHE, G.; VAN GERPEN, J.; KRAHL, J.; RAMOS, L. P., *Manual de biodiesel*. Ed. Edgard Blucher, Sao Paulo, 2006.

BONDIOLI, P.; BELLA, L,. D. *Euro Journal Lipid Science Techology*. v. 107, p. 153-157, 2005.

CAMARÃO, E., B.; FACCINI, C., S.; CUNHA, M., E.; MORAES, M., S., A.; KRAUZE, L., C.; MANIQUE, M., C.; RODRIGUES, M., R., A.; BENVENUTTI, E., V.; *Journal Brazilian Chemistry Society*. v 22, p. 558-563, 2011.

FANNING, P. E.; VANNICE, M. A. *Carbon*, v. 31, p. 721-730, 1993.

GOMES, M. C. S.; ARROYO, P. A.; PEREIRA, N. C., *Journal of Membrane Science*, v. 378, p. 453-461, 2011.

GOMIDE,R., *Operações Unitárias*, 1ª Edição, Volume 4, Editora do autor, São Paulo, 1988.

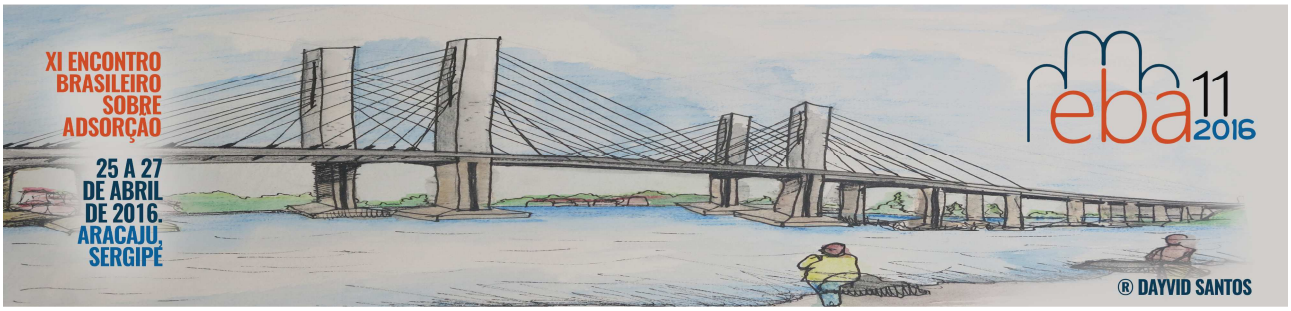
MANIQUE, M., C.; FACCINI, C., S.; ONOREVOLI, B.; BENVENUTTI, E., V. *Fuel*. v. 92, p. 56-61, 2012.

PUZIY, A. M.; PODDUBNAYA, O. I.; MARTINEZ-ALONSO, A.; SUAREZ-GARCIA, F.; TASCÓN, J. M. D. *Carbon*, v. 40 p. 1493-1505, 2002.

REGABULTO, J. R.; ROBLES, J.; *The engineering of Pt/Carbon Catalyst Preparation*, University of Illinois: Chicago, 2004.

RUTHVEN D. M. *Principles of Adsorption and Adsorption Process*. John Wiley & Sons: New York, 1984.

SILVA, G., M.; QUADRI, M., B.; COSTA, A., E.; DIAS, R. *VIII Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica*. 2009.



SUZUKI, M. *Adsorption Engineering.* Volume 25, Editora Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam, Holanda, 1990.

VAN GERPEN, J.; SHANKS, B.; PRUSZKO, R.; CLEMENTS, D.; KNOTHE, G *Biodiesel Production Technology*. Nacional. Midwest Research Institute, Renewable Energy Laboratory, Colorado, United States, 2004.

YORI, J. C.; MANUALE, D. L.; GRECO, E.; CLEMENTZ, A.; TORRES, G. C.; VERA, C. R. *Chemical Engineering Journal*, v. 256, p. 372-379, 2014

AVALIAÇÃO DA ADSORÇÃO DE FLÚOR PELA ALUMINA ATIVADA PARA OBTENÇÃO DE ÁGUA POTÁVEL

P. Marin[1]; S. P. D. Monte-Blanco[1]; I. G. V. Novais[2]; A. N. Módenes[2]; R. Bergamasco[1]; P. R. Paraíso[1]

1-Departamento de Engenharia Química – Universidade Estadual de Maringá.
Av. Colombo, 5.790 – CEP: 87020-900 – Maringá - PR – Brasil.
Telefone: (44) 3011-4748 – Email: pricila_marin@hotmail.com
2- Departamento de Engenharia Química – Universidade Estadual do Oeste do Paraná.
Rua da Faculdade, 2550 – CEP: 85903-000 – Toledo – PR – Brasil. Telefone: (45) 3379-7000

RESUMO: Neste trabalho, alumina ativada (AAD) foi avaliada na adsorção de flúor em sistema batelada. Obteve-se o ponto de carga zero do adsorvente e avaliaram-se os efeitos de pH (2 a 12), temperatura (30, 40 e 50 °C) e agitação (70, 100, 130 e 160 rpm) no processo, bem como a cinética e o equilíbrio de adsorção. Os resultados mostram que o pH_{PCZ} da AAD é 7,04 e as maiores capacidades de adsorção foram obtidas em pH 2 e agitação de 130 rpm. A temperatura não influenciou no processo. O equilíbrio do sistema foi alcançado em 4 horas e o modelo que melhor descreveu os dados cinéticos foi o de pseudoprimeira ordem. A isoterma de Langmuir foi a que melhor se ajustou aos dados experimentais de equilíbrio e a capacidade máxima de adsorção foi de 1,57 mg g^{-1}, demonstrando a alta eficiência da AAD na adsorção de flúor em batelada.

PALAVRAS-CHAVE: flúor, adsorção, alumina ativada.

ABSTRACT: In this work, the activated alumina (AAD) was evaluated in the fluoride absorption in batch system. The point of zero charge of adsorbent was obtained. The effects of pH (2 to 12), temperature (30, 40 and 50 °C) and agitation (70, 100, 130 and 160 rpm) in the process were investigated. The adsorption kinetics and equilibrium were evaluated. The results show that the pH_{PCZ} of the AAD is 7.04 and the highest adsorption capacities were obtained at pH 2 and 130 rpm. The temperature did not influence on the process. The equilibrium of the system was achieved in 4 hours and the model that best described the kinetic data it was the pseudo-first order. The best fit to the experimental equilibrium data was obtained by Langmuir isotherm and the maximum adsorption capacity was 1.57 mg g^{-1}, demonstrating the high efficiency of the AAD on fluoride adsorption in batch.

KEYWORDS: fluoride, adsorption, activated alumina.

1. INTRODUÇÃO

A contaminação por flúor nas águas subterrâneas tem sido reconhecida como um grave problema em todo o mundo (OMS, 2011). De acordo com o Ministério da Saúde do Brasil, a concentração máxima permitida para a presença de íons fluoreto em águas potáveis é de 1,5 mg L^{-1} (Brasil, 2011). Contudo, de acordo com o Conselho Nacional de Pesquisa da Academia Nacional de Ciências dos Estados Unidos (NRC), os efeitos tóxicos do flúor, mesmo em concentrações consideradas seguras para o consumo humano, podem provocar danos significativos aos dentes e colocar os consumidores

em risco elevado de dano ósseo, incluindo fratura óssea e dores nas articulações (NRC, 2006).

Devido à sua relação custo-eficiência e a facilidade de aplicação, uma das técnicas mais utilizadas para a desfluoretação das águas é a adsorção (King *et al*., 2007).

Estudos têm sido realizados para investigar a remoção de flúor utilizando adsorventes de baixo custo, como por exemplo, folha de limão (Tomar *et al.*, 2014) palha de trigo, serragem e carvão ativado de bagaço de cana de açúcar (Yadav *et al*., 2013), argilas residuais de processos industriais (Malakootian *et al.*, 2011), cinza de casca de arroz (Ganvir; DAS, 2011), resíduos de laranja (Paudyal *et al*., 2011), entre outros. Entretanto, adsorventes de baixo custo, normalmente, apresentam pouca capacidade de adsorção e requerem grandes quantidades de material. Assim, a busca por novos adsorventes que apresentem melhores propriedades e, consequentemente, resultem em processo de separação mais favorável é uma etapa importante.

Considerando a alta afinidade entre o flúor e o alumínio, um material que desperta o interesse para o estudo da desfluoretação das águas é a alumina ativada. Este material é produzido a partir de alumina hidratada ($Al_2O_3 \cdot 3H_2O$) por desidratação térmica e recristalização a elevadas temperaturas (Ruthven, 1984). A alumina hidratada é, normalmente, obtida durante o processo de industrialização do minério de bauxita, sendo um dos rejeitos da produção de alumínio.

Diante do exposto, este trabalho tem como objetivo a avaliação do processo de remoção de flúor pela alumina ativada (AAD) em sistema batelada para obtenção de água potável.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

As soluções de flúor foram preparadas a partir da dissolução de fluoreto de sódio (NaF) em água ultrapura (Milli-Q, Millipore®), em diferentes concentrações, variando de acordo com o teste a ser realizado. Este procedimento seguiu o especificado pelo Standard Methods, que estabelece que, para o preparo de uma solução com concentração de flúor de 1000 mg L^{-1}, são necessário 2,21 g de NaF (P. A.) diluídos em 1000 mL de água ultrapura (APHA; AWWA; WEF, 2012).

O adsorvente utilizado neste estudo foi a alumina ativada defluorizadora (AAD) cedida pela empresa Celta Brasil, da cidade de Cotia/SP. Algumas propriedades físicas e químicas deste material são apresentadas na Tabela 1. Antes da sua utilização nos experimentos, o adsorvente foi seco em estufa (Cienlab) à 50ºC por 6 horas, até obtenção de massa constante.

Tabela 1. Propriedades físico-químicas da AAD.

Forma fisica	Esferas porosas
Área superficial ($m^2\ g^{-1}$)	250 a 350
Volume de poros (mL g^{-1})	0,40
Faixa de pH	2 a 12
Densidade (g mL^{-1})	0,75
Solução regenerante	$Al_2(SO_4)_3$ 1 a 2%

2.1. Quantificação de flúor

A quantificação do flúor foi feita por cromatografia líquida de alta eficiência – HPLC (Dionex / LG25). O processamento de dados foi feito pelo software *Chromeleon*, Dionex, e as condições cromatográficas são apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2. Condições cromatográficas utilizadas na quantificação de flúor por HPLC.

Fase móvel	KOH 22 mM
Modo de eluição	Isocrático
Fluxo da fase móvel	1 mL min^{-1}
Temperatura	30 °C
Corrente	55 µA
Tempo de retenção	2,8 min

A curva de calibração do HPLC foi construída nas condições cromatográficas especificadas utilizando-se soluções padrão de flúor com concentrações de 0 a 100 mg L^{-1}.

2.2. Experimentos de adsorção

A determinação do pH_{PCZ} do adsorvente, seguiu a metodologia proposta por Noh e Schwarz (1989), na qual 50 mg de AAD foram colocados em contato com 50 mL de solução aquosa de NaCl 0,01 mol L^{-1} sob 11 diferentes condições de pH inicial (2 a 12), ajustadas com soluções de HCl 1 mol L^{-1} e NaOH 1 mol L^{-1}, e deixadas em incubadora refrigerada com agitação (*shaker*) (Tecnal TE-421), sob agitação orbital de 180 rpm e temperatura de 30ºC, por um período de 24 h. Após este período, o pH das soluções foi novamente analisado.

Para avaliação dos efeitos do pH da solução (2 a 12), da temperatura de operação (30, 40 e 50°C) e da agitação do sistema (70, 100, 130 e 160 rpm), 50 mL de solução de flúor com concentração inicial de 6 mg L^{-1} foram colocados em contato com 0,2 g de adsorvente. As amostras foram deixadas em *shaker*, sob agitação constante e temperatura controlada por um período de 12 horas. Todos os testes foram realizados em duplicata e a quantidade de flúor adsorvido pela AAD foi determinada a partir de um balanço de massa representado pela Equação 1.

$$q_{eq} = \frac{V_{Sol}(C_{A,i} - C_{eq})}{m_{ads}} \qquad (01)$$

Sendo q_{eq} a concentração de equilíbrio do flúor na fase sólida (mg g^{-1}), V_{Sol} o volume de solução (L); $C_{A,i}$ a concentração inicial de flúor na solução (mg L^{-1}); C_{eq} a concentração de flúor no equilíbrio (mg L^{-1}) e m_{ads} a massa de adsorvente em base seca (g).

Para o estudo da cinética e do equilíbrio de adsorção, 50 mL de solução de flúor com concentração inicial de 6 mg L^{-1} foram colocados em contato com determinada massa de adsorvente (teste cinético: m_{ads} = 0,2 g; teste de equilíbrio: 0,05 g < m_{ads} < 1 g). No pH da solução (próximo a 5,5), as amostras foram deixadas sob agitação orbital de 130 rpm e temperatura de 30 ºC. Para o teste cinético, as soluções foram retiradas do shaker em intervalos de tempo pré-determinados durante um período total de 12 horas. Para o teste de equilíbrio, todas as amostras foram retiradas do shaker somente após 12 horas de operação. Ambos os testes foram realizados em duplicata e a quantidade de flúor adsorvido foi determinada pela Equação 1.

Aos dados experimentais de cinética de adsorção foram ajustados os modelos cinéticos de pseudoprimeira ordem (Lagergren, 1898) e pseudossegunda ordem (Ho; McKay, 1998), representados pelas Equações 2 e 3, respectivamente.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 q_{eq,1} - q_t \qquad (02)$$

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 q_{eq,2} - q_t^{\,2} \qquad (03)$$

Sendo q_t a concentração de flúor na fase sólida em determinado tempo (mg g^{-1}), $q_{eq,1}$ e $q_{eq,2}$ as concentrações de equilíbrio do flúor na fase sólida (mg g^{-1}) estimadas pelos modelos pseudoprimeira e pseudossegunda ordens, respectivamente, k_1 (min^{-1}) e k_2 (g mg^{-1} min^{-1}) as constantes cinéticas de taxa de adsorção dos modelos pseudoprimeira e pseudossegunda ordens, respectivamente, e *t* o tempo de operação (min).

Aos dados experimentais de equilíbrio foram ajustadas as isotermas de Langmuir (Langmuir, 1918) e Freundlich (Freundlich, 1906), conforme Equações 4 e 5, respectivamente.

$$q_{eq} = \frac{q_{máx} b_L C_{eq}}{1 + b_L C_{eq}} \qquad (04)$$

$$q_{eq} = K_F C_{eq}^{\,n} \qquad (05)$$

Sendo $q_{máx}$ a capacidade máxima de adsorção do adsorvente (mg g^{-1}), b_L a constante de afinidade de Langmuir (L mg^{-1}), K_F a constante de equilíbrio de Freundlich (L mg^{-1}) e *n* a constante de Freundlich que representa a intensidade de adsorção (adimensional).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Determinação do pH_{PCZ} do adsorvente

O pH_{PCZ} da AAD foi obtido a partir da construção de um gráfico da diferença entre os pHs final e inicial da solução em função do pH inicial, como mostra a Figura 1.

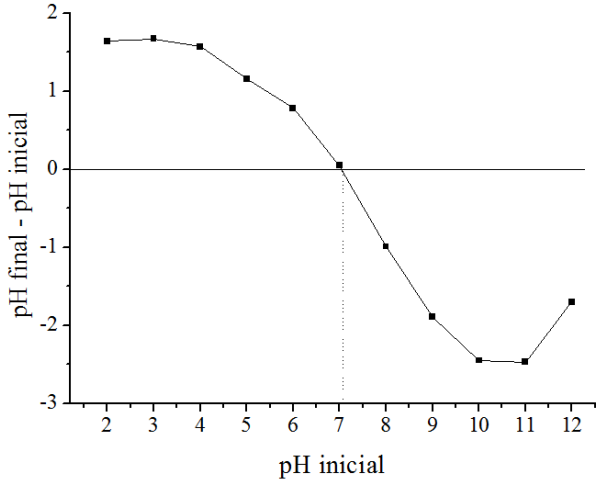


Figura 1. Variação entre os pHs final e inicial da solução em função do pH inicial.

De acordo com a metodologia proposta por Noh e Schwarz (1989), o pH_{PCZ} corresponde ao ponto onde não se observa variação entre os pHs final e inicial. Assim, pela Figura 1, tem-se que o pH_{PCZ} da AAD é 7,04.

Segundo Tagliaferro *et al.* (2011), quando o pH da solução é menor que o pH_{PCZ} do adsorvente, a superfície do material fica carregada positivamente e, neste caso, a adsorção de ânions é favorecida. Sendo assim, o resultado obtido indica que a adsorção de flúor pela AAD é favorecida em pHs menores que 7,04, uma vez que, abaixo desse valor, existe uma alta atração eletrostática entre a superfície positivamente carregada do adsorvente e o caráter aniônico da solução de flúor.

3.2. Avaliação do efeito do pH da solução

A Figura 2 mostra a capacidade de adsorção de flúor pela AAD em função do pH da solução, avaliada sob agitação orbital de 130 rpm e temperatura de 30°C.

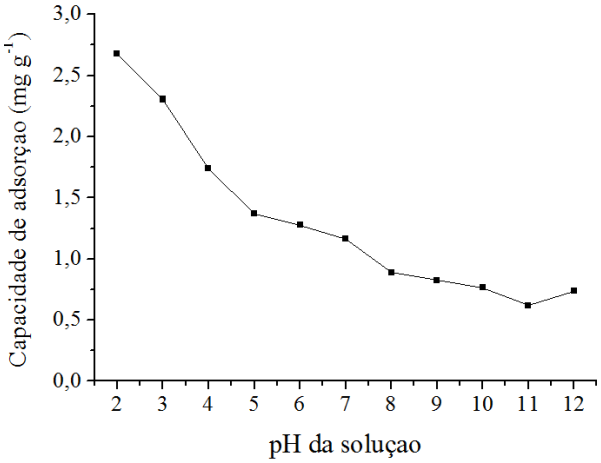


Figura 2. Capacidade de adsorção de flúor pela AAD em função do pH da solução.

Os resultados mostram que as maiores capacidades de adsorção foram alcançadas para as soluções com os menores pHs, sendo que a máxima quantidade de flúor removido pela AAD foi alcançada em pH 2 e é igual a 2,68 mg g^{-1}. Entre os pHs 5 e 7, não houve grande diferença na eficiência da adsorção. No entanto, em pHs elevados, a capacidade de adsorção reduziu drasticamente, sendo mínima em pH 11, com q_{eq} = 0,62 mg g^{-1}. Tais resultados confirmam os dados obtidos na análise do pH_{PCZ}, que mostram que a superfície do adsorvente é carregada positivamente em pHs menores que 7,04.

Contudo, embora a maior eficiência de remoção tenha sido obtida em pH 2, um dos objetivos deste trabalho é avaliar a aplicabilidade do processo para obtenção de água potável e, dessa forma, o controle do pH não é viável. Sendo assim, analisando os resultados sem o ajuste deste parâmetro, o que resulta em soluções com pH variando entre 5 e 7, tem-se que a capacidade de adsorção variou entre 1,16 e 1,37 mg g^{-1}.

3.3. Avaliação do efeito da temperatura

Os resultados obtidos para a capacidade de adsorção do flúor pela AAD em função da temperatura de operação, avaliada sob agitação orbital de 130 rpm e no pH da solução (próximo a 5,5), são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3. Capacidade de adsorção da AAD em função da temperatura.

Temperatura (°C)	q_{eq} (mg g^{-1})
30	1,28 ± 0,06
40	1,17 ± 0,07
50	1,04 ± 0,08

Observa-se que a quantidade máxima de flúor removida pela AAD ocorreu em 30°C, sendo igual a 1,28 ± 0,06 mg g^{-1}. Na faixa de temperatura e condições estudadas, um aumento neste parâmetro causou um efeito negativo sobre a capacidade de adsorção. Este resultado sugere que a adsorção de flúor pela AAD pode ser um processo exotérmico. Contudo, pode-se dizer que a temperatura não apresentou influência no processo, uma vez que, dentro da margem de erros, não houve variação na capacidade de adsorção.

3.4. Avaliação da agitação do sistema

Os resultados obtidos para a capacidade de adsorção do flúor pela AAD em função da agitação do sistema, avaliada no pH da solução (próximo a 5,5) e na temperatura de 30 °C, estão expostos na Figura 3.

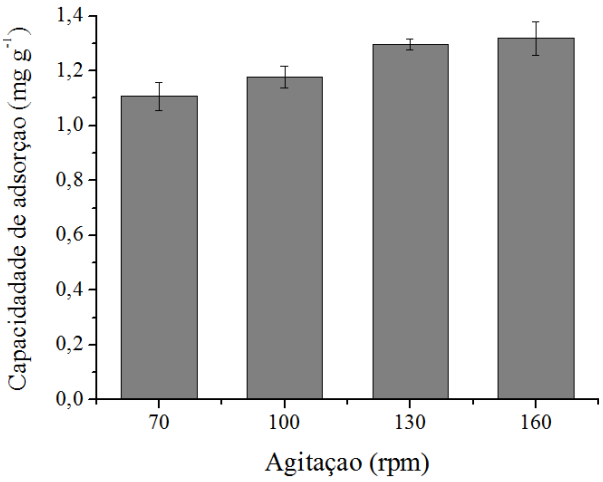


Figura 3. Capacidade de adsorção de flúor pela AAD em função da agitação do sistema.

Observou-se que o incremento da agitação de 70 para 100 e de 100 para 130 rpm provocou um aumento na capacidade de adsorção, sendo esta igual a 1,11 mg g^{-1}, 1,18 mg g^{-1} e 1,29 mg g^{-1}, respectivamente, para as velocidades de agitação de 70, 100 e 130 rpm. No entanto, quando a agitação do sistema foi aumentada de 130 para 160 rpm, as diferenças entre as capacidades de adsorção não foram significativas dentro da margem de erros.

O aumento da capacidade de remoção com o acréscimo da agitação do sistema sugere que a difusão no filme externo à partícula pode ser a etapa controladora do processo, uma vez que, quanto maior a velocidade de agitação, menor será o filme liquido estagnado ao redor da partícula do adsorvente e, consequentemente, a adsorção será favorecida.

3.5. Cinética de adsorção

A Figura 4 apresenta a cinética de adsorção do flúor pela AAD e o ajuste dos modelos cinéticos pseudoprimeira e pseudossegunda ordens aos dados experimentais.

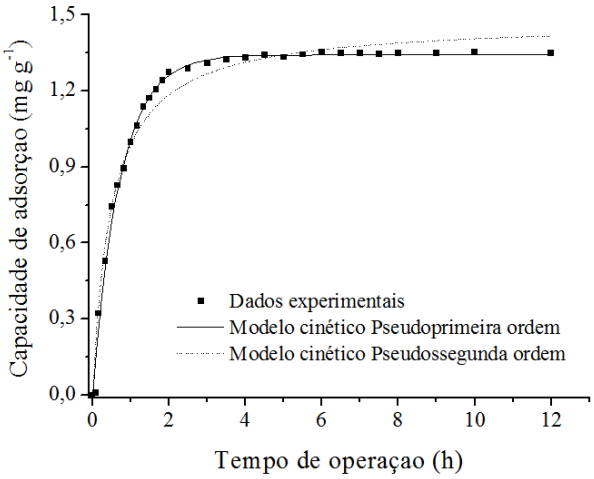


Figura 4. Cinética de adsorção do flúor pela AAD.

Os parâmetros estimados pelo ajuste de cada modelo cinético aos dados experimentais encontram-se na Tabela 4.

Tabela 4. Parâmetros ajustados pelos modelos de pseudoprimeira e pseudossegunda ordens para o processo de adsorção de flúor pela AAD.

Pseudoprimeira ordem	Pseudossegunda ordem
$q_{eq,1}$ = 1,34 mg g^{-1}	$q_{eq,2}$ = 1,47 mg g^{-1}
k_1 = 1,40 min^{-1}	k_2 = 1,39 mg g^{-1} min^{-1}
r^2 = 0,9932	r^2 = 0,9772

Por meio da cinética de adsorção do flúor apresentada na Figura 4, observa-se que a remoção ocorre mais rapidamente nos estágios iniciais do processo, ao passo que é mais lenta próxima ao equilíbrio, alcançado em, aproximadamente, 4 horas de operação. No equilíbrio, a concentração de flúor na fase sólida ficou em 1,34 mg g^{-1}.

Verifica-se que o modelo cinético que melhor se ajustou aos dados experimentais foi o de pseudoprimeira ordem, com um coeficiente de determinação (r²) igual a 0,9932.

Ambos os modelos estimaram que, no equilíbrio, a concentração de flúor na fase sólida foi superior a 1,34 mg g^{-1}. Contudo, o valor estimado pelo modelo cinético de pseudoprimeira ordem ($q_{eq,1}$) aproximou-se mais do obtido experimentalmente (q_{eq}), validando, assim, sua aplicabilidade na descrição dos dados de cinética de adsorção do flúor pela AAD.

3.6. Equilíbrio de adsorção

Os dados experimentais de equilíbrio de adsorção foram obtidos à temperatura de 30 °C e os ajustes das isotermas de Langmuir e Freundlich a estes dados são mostrados na Figura 5. Os parâmetros estimados por cada modelo de isoterma encontram-se na Tabela 5.

Avaliando os resultados obtidos, pode-se concluir que a isoterma de Langmuir foi a que melhor representou os dados experimentais de equilíbrio. Este fato é confirmado com o valor do coeficiente de determinação (r^2), igual a 0,9913.

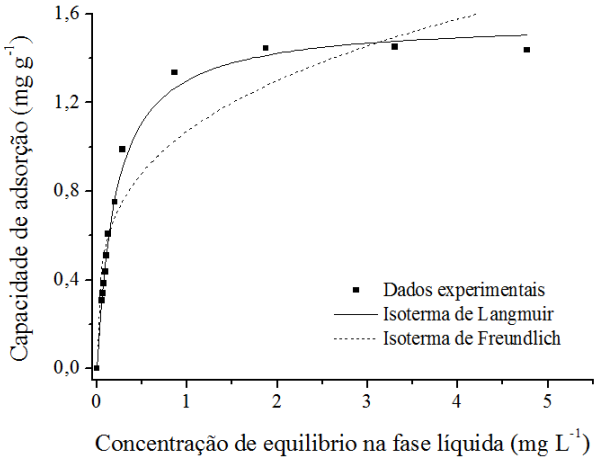


Figura 5. Isotermas de adsorção do sistema flúor/AAD: experimental e simulada pelos modelos de isotermas de Langmuir e Freundlich.

Tabela 5. Parâmetros ajustados pelas isotermas de Langmuir e Freundlich.

Langmuir	Freundlich
$q_{máx}$ = 1,57 mg g^{-1}	K_F = 1,07 L g^{-1}
b_L = 0,314 min^{-1}	n = 0,278
r^2 = 0,9913	r^2 = 0,8858

Os resultados sugerem que as hipóteses nas quais o modelo de isoterma de Langmuir é baseado podem ser aplicadas à adsorção de flúor pela AAD. Tais hipóteses são: a adsorção ocorre em monocamada; as forças de interação entre as moléculas adsorvidas são desprezíveis; todas as moléculas são adsorvidas sobre um número fixo e definido de sítios idênticos (Langmuir, 1918).

Este modelo considera, ainda, um limite de adsorção para a fase sólida ($q_{máx}$), que indica a capacidade máxima que um material possui de remover determinado componente. O valor de $q_{máx}$ obtido pelo modelo de isoterma de Langmuir foi de 1,57 mg g^{-1}. Tal valor comprova a elevada eficiência deste material quando comparado a outros adsorventes também utilizados em sistema batelada, como pode ser observado na Tabela 6.

Tabela 6. Capacidade máxima de adsorção de flúor por diferentes adsorventes em batelada.

Material	$q_{máx}$ (mg g^{-1})	Referência
AAD	1,57	Neste trabalho
Titanato de alumínio	0,85	Karthikeya; Elango, 2009
Biocomposito à base de quitina	0,29	Davila-Rodriguez *et al.*, 2009
Argila caulinita ativada	0,06	Gogoi; Baruah, 2008
Pedra Montmorillonita	0,26	Tor, 2006
Solo Laterite	0,85	Sarkar *et al.*, 2006

4. CONCLUSÃO

A avaliação do ponto de carga zero do adsorvente indicou que, se o pH da solução for menor que 7,04, a superfície da AAD estará carregada positivamente e a adsorção de ânions será favorecida. Os melhores resultados de sorção do flúor foram obtidos em baixos valores de pH e agitação de 130 rpm. A temperatura não apresentou influência no processo. O equilíbrio do sistema foi alcançado em 4 horas de operação e os dados cinéticos de sorção foram bem previstos pelo modelo cinético de pseudoprimeira ordem. A melhor descrição dos dados de equilíbrio foi atribuída ao modelo de isoterma de Langmuir e a capacidade máxima de adsorção do flúor pela AAD foi de 1,57 mg g^{-1}.

Dessa forma, com base nos resultados obtidos neste trabalho, conclui-se que a alumina ativada defluorizadora apresentou bons resultados quando comparada a outros tipos de materiais adsorventes já pesquisados, podendo, portanto, ser utilizada com êxito no processo de desfluoretação da água.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

APHA; AWWA; WEF - American Public Health Association; American Water Works Association; Water Environment Federation. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 22ª Edição. Washington, DC, 2012.

BRASIL - Ministério da Saúde. *Portaria nº 2.914, de 12 de dezembro de 2011. Biblioteca Virtual em Saúde.* Acesso em 15 de maio de 2015. Disponível em <http://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/gm/2011/prt2914_12_12_2011.html>. 2011.

DAVILA-RODRIGUEZ, J.L.; ESCOBAR-BARRIOS, V.A.; SHIRAI, K.; RANGEL-MENDEZ, J.R. *J. Fluorine Chem.* v. 130, p. 718–726, 2009.

FREUNDLICH H. *J. Phys. Chem.* v. 57, p.385-470, 1906.

GANVIR, V.; DAS, K. *J. Hazard. Mater.* v. 185, p. 1287-1294, 2011.

GOGOI, P.K.; BARUAH, R. *Indian J. Chem. Technol*. v. 15, p. 500–503, 2008.

HO, I. S., MCKAY, G. *Trans IchemE*. v. 76, p. 332-340, 1998.

KARTHIKEYAN, M.; ELANGO, K.P. *J. Environ. Sci*. v. 21, p. 1513–1518, 2009.

KING, P.; RAKESH, N.; BEENALAHARI, S.; KUMAR, Y. P.; PRASAD, V. S. R. K. *J. Hazard. Mater.* v. 142, p. 340 – 347, 2007.

LAGERGREN, S. *K.vet.akad.handl*, v. 4, 1-39, 1898.

LANGMUIR, I. *J. Am. Chem. Soc.* v. 40, n.9, p.1361–1403, 1918.

MALAKOOTIAN, M.;FATEHIZADEH, A.; YOUSEFI, N.; AHMADIAN, M.; MOOSAZADEH, M. *Desalination.* v. 277, p. 244-249, 2011.

NOH, J. S.; SCHWARZ, J. A. *J. Colloid Interface Sci.* v. 130, p. 157-164, 1989.

NRC - Conselho Nacional de Pesquisa. *Flúor na água potável: uma revisão científica de Normas da EPA.* Academia Nacional de Ciências. Washington, DC, 2016.

OMS - Organização Mundial de Saúde. *Guidelines for drinking-water quality*. 4ª Ed. Geneva, 2011.

PAUDYAL H.; PANGENI B.; INOUE K.; KAWAKITA H.; OHTO K.; HARADA H.; ALAM S. *J. Hazard. Mater.* v. 192, p. 676-682, 2011.

RUTHVEN, D. M. *Principles of adsorption and adsorption process.* Editora John Wiley & Sons, Nova Iorque, 1984.

TAGLIAFERRO, G.V; PEREDIRA, P. H. F.; RODRIGUES, L. A.; SILVA, M. L. C. P. *Química Nova*. v. 34, p. 101-105, 2011.

SARKAR, M.; BANERJEE, A.; PRAMANICK, P.P.; SARKAR, A.R. *J. Colloid Interface Sci.* v. 302, p. 432–441, 2006.

TOMAR V.; PRASAD, S.; KUMAR D. *Microchem. J.* v. 112, p. 97-103, 2014.

TOR, A. *Desalination.* v. 201, p. 267–276, 2006.

YADAV, A. K.; ABBASSI, R.; GUPTA, A.; DADASHZADEH M. *Ecol. Eng.* v. 52, p. 211-218, 2013.

7. AGRADECIMENTOS

À empresa Celta Brasil da cidade de Cotia/SP pelo fornecimento do adsorvente e à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo financiamento da pesquisa.

ADSORÇÃO DE H_2S EM CARBONOS ATIVADOS FUNCIONALIZADOS.

R. L. C. B. Menezes[1]; M. C. Castrillon[1]; C. A. Alves[1]; K. O. Moura[1]; M. Bastos-Neto[1]; D. C. S. Azevedo[1]

1-GPSA, Departamento de Engenharia Química – UniversidadeFederal do Ceará
Campus do Pici, bl. 731 –60760-400 –Fortaleza, Ceará, Brasil
Telefone: (85) 3366-9240 – Email: diana@gpsa.ufc.br

RESUMO: Controles mais rígidos na emissão de poluentes têm levado a pesquisas na área de remoção de sulfurados. O Sulfeto de Hidrogênio (H_2S) presente em combustíveis gasosos, como o biogás e o gás natural, causa efeitos danosos à saúde, corrosão em equipamentos e redução do poder calorífico do combustível. Neste trabalho, apresenta-se uma avaliação da dessulfurização por adsorção em leito fixo utilizando carbonos ativados comerciais funcionalizados (Desorex K43-Fe, Desorex K43-Na e Sorbonorit B4). O carbono Desorex K43-Na foi o que apresentou a maior capacidade de retenção (172 mmol g^{-1}) no tempo de breakthrough apesar de exibir a menor área superficial específica, provavelmente devido à presença sinérgica dos elementos químicos (Na e Fe). A capacidade de retenção no ponto de ruptura aumenta significativamente a vazões menores para a amostra Desorex K43-Fe, o que sugere haver resistências apreciáveis à transferência de massa nos carbonos funcionalizados.

PALAVRAS-CHAVE: Dessulfuração; Adsorção; Sulfeto de Hidrogênio (H_2S); Carbonos Ativados.

ABSTRACT: Increasingly stringent controls on the emission of pollutants has led to intensive research on sulfur removal. Hydrogen Sulfide (H_2S) present in gaseous fuels, such as biogas and natural gas, causes adverse effects to health, corrosion in equipment and reduction of the fuel calorific power. In this work, we present a preliminary assessment of the adsorptive desulfurization in fixed bed using commercial functionalized activated carbons (Desorex K43-Fe, Desorex K43-Na and Sorbonorit B4). Desorex K43-Na carbon showed the highest H_2S retention capacity (172 mmol g^{-1}) in the breakpoint despite the lowest surface specific area, which is likely to be due to the synergistic effect of Na and Fe. Retention capacity of S at the breakpoint increases significantly at lower flow rates for sample Desorex K43-Fe, which suggests that resistances to mass transfer are particularly relevant in carbons subject to functionalization.

KEYWORDS: Desulphurization; Adsorption; Hydrogen sulfide (H_2S); Activated Carbon.

1. INTRODUÇÃO

A exigência de um maior controle na emissão de poluentes tem levado a pesquisas na área de remoção de sulfurados.

Dentre os compostos sulfurados, destaca-se o gás sulfídrico (H_2S), também conhecido como sulfeto de hidrogênio, que é um gás incolor, de cheiro desagradável característico, extremamente tóxico, mais denso que o ar, bastante inflamável e cuja temperatura de autoignição é de 260°C (Mainier e Rocha, 2003). Sua característica principal é o cheiro de ovo podre e o odor aparente ao olfato humano apenas na faixa entre 0,05 e 500 ppm (Deublein e Steinhauser, 2011).

A exposição ao sulfeto de hidrogênio em baixas concentrações pode causar irritação nos olhos, nariz ou garganta, podendo também causar dificuldade de respiração para pessoas com asma. Já

altas concentrações (acima de 500 ppm) podem levar à perda de consciência. (Atsdr, 2015).

Segundo a portaria 104/02 da ANP, alguns compostos de enxofre na presença de água ocasionam a corrosão de aços e ligas de alumínio. Mas o gás sulfídrico é o componente mais crítico no que se refere à corrosão. Sua presença depende da origem bem como do próprio processo empregado no tratamento do gás e pode acarretar problemas nas tubulações e nas aplicações finais dos combustíveis. Além disso, na presença de oxigênio, causa corrosão sob tensão, especialmente em cobre, podendo ser nocivo aos sistemas de transporte e utilização dos combustíveis gasosos.

Devido a sua elevada toxicidade e aos efeitos que pode provocar à saúde e ao meio ambiente, além da redução do poder calorífero de gases combustíveis, a remoção do H_2S presente em correntes gasosas é imprescindível.

Os métodos para remoção do H_2S podem ser divididos em duas categorias gerais: os que envolvem fenômenos físico-químicos e os processos biológicos.

Os processos físico-químicos de remoção de H_2S conhecidos comercialmente estão baseados nas seguintes tecnologias (Mainier e Rocha, 2005): absorção e regeneração com diversos tipos de aminas; absorção sem regeneração com soluções alcalinas; oxidação com agentes oxidantes; oxidação seletiva com catalisadores à base de vanádio e outros metais; e absorção e regeneração em óxidos de ferro. Entretanto, algumas destas técnicas não são capazes de reduzir o poluente às concentrações desejadas, a nível de purificação.

O processo mais convencional é o da absorção utilizando soluções de aminas. Porém, esta técnica tem um custo elevado, devido ao gasto energético para a regeneração destas soluções, ocorrendo na maioria das vezes a degradação das aminas, que produzem compostos corrosivos. Além disso, esta técnica não é capaz de tratar o poluente com as concentrações desejadas, necessitando assim, de novas etapas a fim de purificar o efluente final.

Nessa vertente, a dessulfurizacão por adsorção vem se mostrando como uma alternativa a esta tecnologia convencional. No entanto, ainda é necessário desenvolver materiais com elevada capacidade de adsorção e seletividade por estas substâncias, além de demonstrarem capacidade de regeneração para que possam ser utilizados em diversos ciclos de carga e descarga (Crespo *et al.*, 2008).

A dessulfurizacão por adsorção baseia-se na capacidade de um material sólido (adsorvente), inicialmente livre de composto sulfurado, adsorver seletivamente compostos sulfurados presentes na corrente de refino (Irvine, 1998).

A remoção deste composto por meio de adsorção em matrizes porosas vem sendo estudada por diferentes autores, como por exemplo, Alonso-Vicario *et al.* (2010); Liu *et al.* (2014); Monteleone *et al.* (2011); Heymans *et al.* (2012); Hamon *et al.* (2009); Crespo *et al.* (2008), com o objetivo de identificar um material com alta capacidade de remoção e seletividade pelo H_2S, além da capacidade de regeneração.

Dentre os materiais que compõem a matriz porosa, os carbonos ativados se destacam devido a suas características promissoras, como a elevada área superficial, e as diferentes características químicas e físicas para captura das moléculas de H_2S, além da sua disponibilidade.

Diante do exposto, este trabalho teve como objetivo avaliar a dessulfurização por adsorção em carbonos ativados comerciais – com e sem funcionalização – por meio da técnica de leito fixo.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Materiais

Os materiais utilizados neste trabalho são 3 carbonos ativados comerciais conhecidos pela nomenclatura: Desorex K43-Na (ativado quimicamente com NaOH), Desorex K43-Fe (ativado quimicamente com Fe_2O_3), ambos da Empresa Alemã - Donau Carbon GmbH (Germany) e Sorbonorit B4 (ativado com vapor de água) da Norit Activated Carbon CABOT.

2.2. Caracterização Química

As composições químicas das amostras foram estudadas a partir dos resultados das análises de Fluorescência de Raios X (FRX), obtidos no equipamento de modelo ARL ADVANT`XP+ (THERMO, EUA) realizadas na Universidade de Málaga, Espanha. As amostras foram analisadas em pó na atmosfera de He, na forma de óxido.

O pH da superfície das amostras de carbono foi determinado para fornecer informação sobre a acidez/basicidade média de um adsorvente. Esta medida foi realizada da seguinte forma: uma amostra de 0,40 g de pó de carbono seco foi adicionada a 20 mL de água destilada, e a suspensão foi agitada durante 16 horas para atingir o equilíbrio a 25 °C. Em seguida, o pH da suspensão foi medido utilizando o pHmetro da marca Digimed Dm 22.

2.3. Caracterização Textural

A caracterização textural das amostras foi realizada no equipamento Autosorb-1 MP (Quantachrome, EUA) mediante medidas de isotermas de adsorção/dessorção de N_2 a 77 K para determinação das propriedades texturais. A área superficial específica foi calculada usando a equação de Brunauer-Emmett-Teller (BET) e o volume de microporos foi determinado pela equação de Dubinin-Radushkevich (método DR).

2.4. Determinação das Curvas de Breakthrough

As curvas de Breakthrough foram realizadas usando um leito fixo acoplado a um cromatógrafo Varian CP-3380, utilizando um detector PFPD, *Pulsed Flame Photometric Detector* e hélio (He) como gás de arraste. A coluna empacotada com cada um dos três adsorventes possui 7,4 cm de comprimento e 0,4 cm de diâmetro interno. A regeneração do leito foi feita por 12 horas a uma temperatura de 150 °C sob fluxo contínuo (15 mL min^{-1}) de He. Em seguida, a temperatura foi reduzida a 25 °C. O ensaio típico para a obtenção das curvas de breakthrough consistiu em mudar a vazão de alimentação de 100 mL min^{-1} de He puro a H_2S diluído em He (100 ppm) a temperatura de 25 °C.

Para todas as curvas, foi calculada a capacidade de retenção (mmol g^{-1}) no tempo de Breakthrough, de acordo com a Equação 1 abaixo:

$$q_{bt} = \frac{C_0 t_b Q}{M_{ads}} \qquad (01)$$

Em que Co é a Concentração molar de alimentação (mol g^{-1}) correspondente a 100 ppm; t_b é o tempo de Breakthrough (Breakpoint) (min); Q é a vazão volumétrica (mL min^{-1}); M_{ads} é a massa de adsorvente no leito (g) e q_{bt} é a capacidade de retenção de enxofre pela coluna no tempo de Breakthrough (mmol g^{-1}).

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1. Caracterização Química

A caracterização química evidencia os principais elementos químicos presente nas amostras de carbonos, como pode ser observado na Tabela 1.

Tabela 1. Composição química dos carbonos ativados.

	Amostras		
Elemento (m/m %)	Desorex K43-Na	Desorex K43-Fe	Sorbonorit B4
Si	3,34	3,44	1,08
Na	4,74	-	0,225
Al	3,00	2,38	0,418
Fe	3,86	2,71	0,865
Ca	2,81	0,875	2,71
S	1,01	0,53	0,958
Mg	0,468	0,2	1,28

As amostras Desorex K43-(Na e Fe) apresentam composição química semelhante em relação à quantidade (m/m %) do silício (Si) e do alumínio (Al) e, como esperado devido à impregnação com NaOH, a amostra Desorex K43-Na apresenta elevada porcentagem de sódio (Na). Porém, além do Na, o Desorex K43-Na apresenta também uma quantidade significativa de ferro (Fe). Note que a amostra Desorex K43-Fe apresenta ferro (Fe) em menor quantidade quando comparada com a amostra Desorex K43-Na, não apresentando sódio (Na) em sua composição. Já o Sorbonorit B4 apresentou uma composição química simples de carbono ativado, não evidenciando nenhum elemento químico significativo, pois o mesmo não sofreu funcionalização, sendo ativado apenas fisicamente, via vapor de água.

Assim, o Desorex K43-Na apresenta dois elementos químicos (Na e Fe) com potencial de favorecer a adsorção do H_2S, enquanto o Desorex K43-Fe apresenta apenas o Fe, e o Sorbonorit B4

não apresenta qualquer elemento que venha impactar a adsorção do H_2S, além do carbono.

A estimativa do pH de superfície de um carbono é a medição do pH da água com a sua suspensão. Os valores de pH das amostras são listados na Tabela 2.

Como visto na literatura (Bagreev e Bandosz, 2005), devido à presença do NaOH e dos óxidos de metais alcalinos e carbonatos no Desorex K43 Na, e dos metais Mg e Ca no Sorbonorit B4, tais amostras apresentam maior valor de pH. No entanto, pela ausência de elementos significativos básicos, a amostra Desorex K43-Fe apresenta pH aproximadamente neutro. O alto valor de pH da superfície do carbono potencialmente aumenta a afinidade da superfície para atrair especificamente o H_2S, que é um gás ácido.

Tabela 2. Os valores de pH dos carbonos ativados estudados a 25 °C.

Material	pH
Sorbonorit B4	10,43
Desorex K43-Fe	7,66
Desorex K43-Na	10,19

3.2 Caracterização Textural

A caracterização textural das amostras avaliadas neste trabalho, como já mencionado, foi determinada a partir de isotermas de adsorção de nitrogênio a 77 K. A Figura 1 apresenta as isotermas de adsorção/dessorção de N_2 a 77 K em termos de quantidade adsorvida nas condições padrão de temperatura e pressão (STP) *versus* pressão relativa (P/P_0) para as amostras Desorex K43-Na, Desorex K43-Fe e Sorbonorit B4.

Todos os carbonos ativados apresentaram áreas superficiais elevadas (Tabela 3) e são potencialmente interessantes para a adsorção de gases. De acordo com a classificação da IUPAC (Thommes *et al*., 2015), que segue a classificação de BDDT (Braunauer, Deming, Deming e Teller), a isoterma das três amostras são do tipo I (b), porém com características particulares referentes à distribuição dos tamanhos de poros. A amostra Desorex K43-Na é predominantemente microporosa, enquanto o formato da isoterma da amostra Desorex K43-Fe sugere uma distribuição de tamanho de poro ao longo de um intervalo mais amplo, incluindo microporos mais largos e mesoporos possivelmente estreitos. A amostra Sorbonorit B4 também é do Tipo I; no entanto, a ausência de um patamar de concentração adsorvida constante e a elevação final da isoterma próximo a P/P_0 = 1 levam a crer que há também uma quantidade significativa de mesoporos já que, segundo Rouquerol *et al*. (2014), o aumento do volume adsorvido para pressões relativas próximas a 1 evidencia a presença de mesoporos.

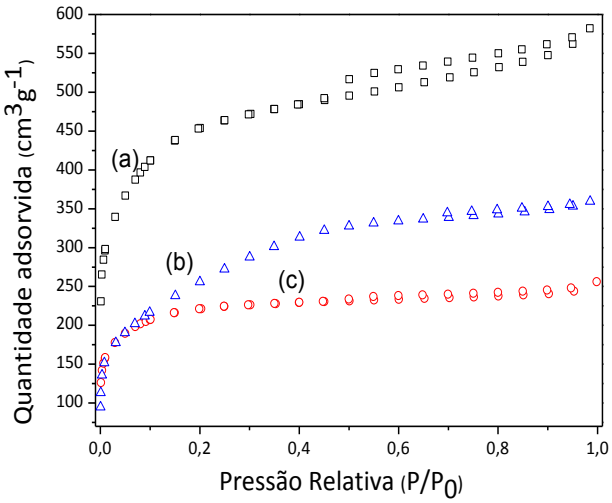


Figura 1. Isoterma de adsorção/dessorção de N_2 nos carbonos ativados Sorbonorit B4 (a), Desorex K43-Fe (b) e Desorex K43-Na (c) a 77 K.

Todas as amostras apresentam histerese em certo grau, e esta pode ser explicada devido ao preenchimento e ao esvaziamento dos poros pelo fenômeno de condensação capilar, sendo caracterizada pelo tipo H_4 que podem ser encontrados em cristais agregados de zeólitas, e micro e mesoporos de carbonos ativados (Thommes *et al*., 2015). Com base nos valores das isotermas de N_2, outras características dos materiais foram obtidas e conforme os métodos que podem ser encontrados em Rouquerol *et al*. (2014). A Tabela 3 sumariza as características texturais das amostras.

Tabela 3. Resumo das propriedades das amostras de carbono ativado.

Material	Área $_{BET}$, (m^2 g^{-1})	Volume de Microporos (cm^3 g^{-1})	Volume Total de Poros (cm^3 g^{-1})	Microporosidade (%)
Desorex K43-Fe	925	0,33	0,56	59
Desorex K43-Na	843	0,30	0,40	75
Sorbonorit B4	1671	0,56	0,89	63

Observa-se que o carbono ativado Sorbonorit B4 apresentou o maior volume total de poros e a maior área superficial. Em relação às amostras Desorex K43-Fe e Desorex K43-Na, como esperado, o volume total de poros foi menor, pois as mesmas passaram pelo tratamento de impregnação química. A incorporação de moléculas de hidróxido de sódio e óxido de ferro nos poros da matriz carbonosa provavelmente levou a uma diminuição do volume total disponível. Assim, como observado nos valores de área superficial, o volume total de poros diminuiu de forma mais evidente para a Desorex K43-Na, o que sugere uma maior incorporação do grupo NaOH nos poros da amostra. Observa-se também que o volume de microporos para as amostras Desorex K43-Fe, Desorex K43-Na e Sorbonorit B4 corresponde a 59, 75, e 63 % do volume total de poros, respectivamente.

3.2. Curvas de Breakthrough

Os ensaios dinâmicos de adsorção foram realizados utilizando o leito fixo descrito anteriormente, acoplado ao cromatógrafo CP-3380 Varian, que detecta concentrações a partir de 1 ppb de enxofre. Os ensaios foram realizados em triplicata nas mesmas condições experimentais.

Na Figura 2 são representados os dados experimentais das curvas de Breakthrough, para cada amostra de carbono.

A concentração de S para o Desorex K43-Na a 25 ◦C (Fig. 2 (c)) manteve-se nula durante os primeiros 290 min, enquanto para as amostras Sorbonorit B4 (Fig. 2 (a)) e Desorex K43-Fe (Fig. 2 (b)), o ponto de ruptura ocorreu em aproximadamente 17 e 9 minutos, respectivamente. Então, pode-se observar claramente que o carbono Desorex K43-Na adsorveu apreciavelmente mais H_2S, apresentando maior capacidade de retenção (Ver Tabela 4).

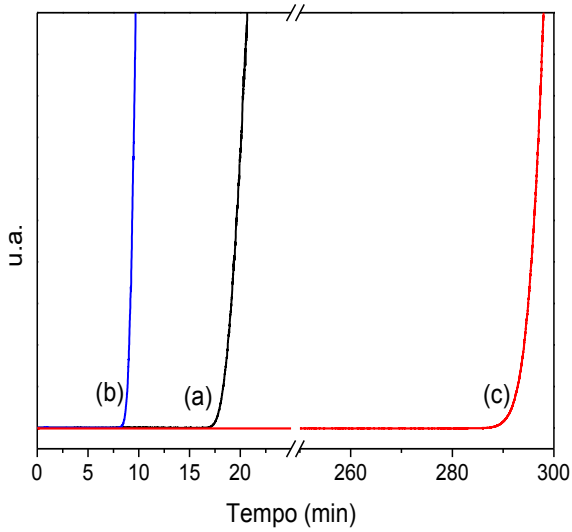


Figura 2. Curvas de Breakthrough nas amostras de carbonos ativados Sorbonorit B4 (a), Desorex K43-Fe (b) e Desorex K43-Na (c).

A maior capacidade de retenção para o carbono Desorex K43-Na pode ser explicada pelo caráter básico do material que o agente de funcionalização NaOH (pH 10,19) proporciona. Uma vez que as moléculas de H_2S são ácidas, a interação ácido-base ajuda a imobilizar as moléculas de H_2S na superfície do adsorvente (Feng *et al.*, 2005): moléculas alcalinas facilitam a dissociação do H_2S sobre a superfície do carvão. Além disso, a presença de Fe, que é um agente redox, contribui para uma maior quantidade adsorvida de H_2S. (Bagreev e Bandosz, 2005).

A explicação para a diferença do tempo de retenção entre os diferentes materiais também tem relação com as suas características texturais, podendo estar relacionada à distribuição do tamanho dos poros dessas amostras. Segundo Lozano-Castelló *et al*. (2002), uma amostra com alto volume de microporos e área superficial BET, mas,

que possui uma distribuição de tamanho de poros dispersa, pode apresentar uma capacidade de retenção menor que uma amostra com distribuição estreita de microporos. Isto é observado nos resultados apresentados neste trabalho em que as amostras de Desorex K43-Fe e SorbonoritB4, a despeito de maiores áreas superficiais e volumes de microporos (Tabela 3), retêm menos H_2S que o Desorex K43-Na que apresenta maior microporosidade.

Monteleone *et al*. (2011) estudaram a remoção de H_2S em biogás. Foram testados quatro carbonos ativados comerciais NORIT (AC1), SICAV (AC2), SICAV (AC3) e MERCK (AC4), sendo que o carbono AC1 foi impregnado com sais de cobre (Cu (II)), e cromo (Cr (VI)) e o AC3 impregnado com 10 % de KOH. Os demais carbonos ativados foram utilizados sem realizar qualquer modificação. A capacidade de adsorção de H_2S foi avaliada utilizando curvas de Breakthrough, sendo o pior desempenho o da amostra AC4, devido ao efeito da acidez. A amostra com melhor desempenho foi AC1, por causa da presença dos sais metálicos e alta área superficial, apresentando capacidade de retenção no tempo de Breakthrough de 417 mmolg^{-1} de adsorvente, enquanto 313 mmolg^{-1}foi observado para a amostra AC3, mostrando que o efeito dos grupos funcionais impregnados em AC3 foi essencial para uma alta retenção de H_2S, apesar de uma área superficial baixa, em torno de 650 m^2 g^{-1}.

Bagreev e Bandosz (2005) relataram que a elevada microporosidade de um certo material o torna mais ativo na adsorção de H_2S, devido à sua semelhança com o tamanho da molécula. Como pode ser observado nesse estudo, a quantidade adsorvida de H_2S seguiu a ordem de microporosidade das amostras estudadas (Ver Tabela 3): Desorex K43-Na > Sorbonorit B4 > Desorex K43-Fe.

Para um estudo mais investigativo, foram realizados experimentos com diferentes vazões para compreender o comportamento das duas amostras que apresentam uma alta área superficial e uma presença considerável de microporos, mas obtiveram baixas capacidades de retenção (Desorex K43-Fe e Sorbonorit B4). As curvas de Breakthrough são apresentadas na Figura 3, em que se podem apreciar os experimentos realizados com a amostra Desorex K43-Fe (Figura 3 A) e Sorbonorit B4 (Figura 3 B) em vazões diferentes.

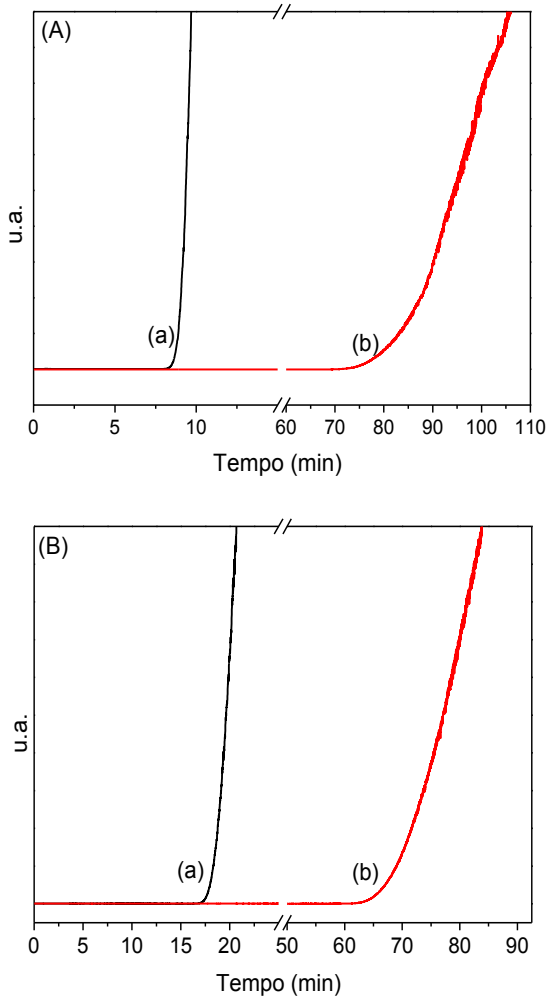


Figura 3. Curvas de Breakthrough do Desorex K43-Fe (A) e da Sorbonorit B4 (B) para vazões de entrada de 100 min^{-1}(a) e 50 mL min^{-1} (b).

O aumento da vazão volumétrica resulta em uma diminuição do tempo de residência do fluido (contaminante H_2S) no leito, podendo conduzir a uma menor capacidade de retenção no breakpoint. Esperar-se-ia que esta variação fosse proporcional ao tempo de Breakthrough, ou seja, reduzindo a vazão à metade, o tempo de Breakthrough deveria dobrar, e consequentemente o tempo estequiométrico, que corresponde ao tempo equivalente para que o degrau de concentração na entrada saia como um degrau na saída. Porém, verifica-se que as curvas de Breakthrough (Fig. 3)

apresentam comportamentos diferentes, o que indica a forte influência da vazão sobre as resistências difusionais (GEANKOPLIS, 1993).

Como observado na Figura 3 A (a), utilizando a vazão de 50 mL min^{-1}, a amostra Desorex K43-Fe apresentou um tempo de ruptura em média de 80 minutos, e quando a vazão foi duplicada (100 mL min^{-1}) o tempo de ruptura diminui significativamente para 9 minutos, indicando uma possível cinética de adsorção lenta neste material, pois com o aumento da velocidade levou a uma diminuição do tempo de contato entre o adsorbato e o adsorvente, conduzindo a uma menor capacidade de retenção de H_2S. A amostra de Sorbonorit B4 (Figura 3 B) tem comportamento semelhante ao do Desorex K43-Fe (Figura 3 A), porém menos drástico. Utilizando a vazão de 50 mL min^{-1} a amostra Sorbonorit B4 (Figura 3 B (b)) apresentou um tempo de retenção em média de 69 minutos, e quando a vazão foi duplicada (100 mL min^{-1}) o tempo de retenção diminui para 17 minutos em média.

Comparando os dois carbonos Sorbonorit B4 (Figura 3 B (b)) e Desorex K43-Fe (Figura 3 A (b)), e os resultados de capacidade de retenção no tempo de Breakthrough calculados através da Equação 1 (Tabela 4), nas duas vazões estudadas o Sorbonorit B4 apresentou uma maior capacidade de retenção de H_2S. Isso ocorre devido a sua alta área superficial, elevada microporosidade (Tabela 3) e caráter básico, que juntos influenciam numa maior capacidade de retenção quando comparado com o Desorex K43-Fe, que apesar de apresentar o promotor químico Fe, e maior tempo de retenção para a vazão de 50 mL min^{-1}, não demonstrou uma maior eficiência no processo de remoção de H_2S. Estes resultados podem estar relacionados com a cinética de adsorção do processo para os materiais estudados.

Tabela 4. Capacidades de retenção no tempo de Breakthrough.

Adsorventes	q_{bt} (a) (mmol g^{-1})	q_{bt} (b) (mmol g^{-1})
Desorex K43-Na	171,90	-
Desorex K43-Fe	4,48	19,71
Sorbonorit B4	11,05	22,43

Vazão de 100 mL min^{-1}(a) e 50 mL min^{-1}(b)

A influência da cinética nos materiais é evidente nos tempos de retenção e nas formas das curvas de Breakthrough. Este comportamento já foi observado em outros trabalhos na literatura (Elsayed *et al.*, 2009). Conforme Ko *et al.* (2000), nos casos em que o processo de adsorção é controlado pela resistência à transferência de massa no interior da partícula, em baixas vazões volumétricas oberava-se elevadas capacidades de retenção de H_2S. Comportamento este verificado nos ensaios experimentais realizados com os carbonos Desorex K43-Fe e Sorbonorit B4.

4. CONCLUSÃO

Três amostras de carbonos ativados com diferentes compostos impregnados e características diversas de textura porosa foram estudados para a remoção de H_2S. Foram obtidas curvas de Breakthrough para uma alimentação de 100 ppm S, em que Desorex K43-Na (funcionalizado com NaOH e tendo Fe como promotor) mostrou o melhor desempenho, confirmando uma forte ligação entre a capacidade de adsorção de H_2S e os grupos básicos na superfície do material, além do elevado número de microporos e da contribuição do agente redox Fe também presente na amostra.

Além disso, a adsorção de H_2S parece ser limitada pela resistência à transferência de massa no interior da partícula, visto que maiores capacidades de Breakthrough são obtidas para vazões mais baixas. Este efeito é mais pronunciado nos materiais funcionalizados, provavelmente devido a restrições difusionais ou de cinética química da interação entre o H_2S e os grupamentos básicos da superfície.

Os resultados preliminares mostram que os materiais estudados apresentam capacidade de adsorção relativamente satisfatória. No entanto, para serem utilizados como adsorventes em processos de dessulfurização, é essencial a determinação quantitativa da capacidade adsorvida na saturação completa (equilíbrio), e a realização de ensaios de regenerabilidade, para avaliar a reutilização dos materias em ciclos de adsorção/dessorção.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela bolsa concedida e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo apoio financeiro e bolsa concedida.

6. REFERÊNCIAS

ALONSO-VICARIO, A., OCHOA-GÓMEZ, J. R., GIL-RÍO, S., GÓMEZ-JIMÉNEZ-ABERASTURI, O., RAMÍREZ-LÓPEZ, C.A., TORRECILLA-SORIA, J., DOMÍNGUEZ, A. *Micropor. and Mesopor. Mater.*, v. 134, p. 100–107, 2010.

ATSDR - Agency for Toxic Substances and Disease Registry - *Hydrogen Sulfide*. Disponível em http://www.atsdr.cdc.gov/toxfaqs/tf.asp?id=388&tid=67 . Acesso em dezembro de 2015.

BAGREEV, A. BANDOSZ, T.J. *Ind. Eng. Chem*. Res. v. 44, p. 530–538, 2005.

BAGREEV, A.; BANDOSZ, T. J. *Environ. Sci. Technol*. v. *38*, p. 345-351, 2004.

CRESPO, D., QI, G., Wang, Y., Yang, F. H., Yang, R. T. *Ind. Eng. Chem. Res*. v. 47, p. 1238-1244, 2008.

DEUBLEIN, D. STEINHAUSER, A. *Biogas from Waste and Renewable Resources*, 2nd. Edition.: Wiley-VCH Verlag GmbH e Co KGaA. Weinheim, 2011.

ELSAYED, Y.; SEREDYCH, M.; DALLAS, A.; BANDOSZ, T. J. *Chem. Eng. J.*, v. 155(3), p. 594-602, 2009.

FENG, W., KWON, S., BORGUET, E.; VIDIC, R. *Environ. Sci. Technol*., v. 39, p. 9744–9749, 2005.

GEANKOPLIS, C.J. *Transport process and unit operations*, 3rd ed., PTR Prentice Hall, USA, 1993.

HAMON, L., SERRE, C., DEVIC, T., LOISEAU, T., MILLANGE, F., FÉREY, G., WEIRELD, G., *J. Am. Chem. Soc*., v. 131, p. 8775-8777, 2009.

HEYMANS, N., VAESEN, S., WEIRELD, G., *Micropor. and Mesopor. Mater.*, v. 154, p. 93-99, 2012.

IRVINE, R. L. *Process for desulfurizing gasoline and hydrocarbon feedstocks*. United States Patent 5,730,860, March 24, 1998.

KO, D.D.K.; PORTER, J.F.; McKAY, G. *Chem. Eng. Sci.*, v. 55, p. 5819-5829, 2000.

LIU, X.; R. WANG. *Petroleum & Coal*., v. 56(5), p. 503-508, 2014.

LOZANO-CASTELLÓ, D.; CAZORLA-AMORÓS, D.; LINARES-SOLANO, A.; QUINN, D. F. *Carbon*, vol. 40, p. 989-1002, 2002.

MAINIER, F. B., ROCHA, A. A. H_2S: Novas rotas de remoção química e recuperação do enxofre. Trabalho apresentado no *2º Congresso de P&D em Petróleo e Gás*. Rio de Janeiro, 2003.

MONTELEONE, G., DE FRANCESCO, M., GALLI, S., MARCHETTI, M., NATICCHIONI, V. *Chem. Eng. J*., v. 173, p. 407– 414, 2011.

ROUQUEROL, F., ROUQUEROL, J., SING, K.S.W., LLEWELLYN, P., MAURIN, G.: *Adsorption by Powders and Porous Solids*, p. 565–610. Elsevier, Amsterdam, 2014.

THOMMES, M. *et al*. *Pure Appl. Chem.* v. 87(9-10), p. 1051–1069, 2015.

OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE ADSORÇÃO DO CORANTE AZUL DIRETO 71 SOBRE ZEÓLITA ORGANOMODIFICADA UTILIZANDO PLANEJAMENTO FATORIAL

R. R. Alcântara[1], D. A. Fungaro[1]

1-Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN/SP
Av. Prof. Lineu Prestes, 2242 – Cidade Universitária – CEP: 05508-000 – São Paulo - SP – Brasil
Telefone: (11) 3133-9315 – Email: rreisa@hotmail.com

RESUMO: Ensaios de adsorção foram realizados a fim de avaliar as condições de adsorção máxima do corante Azul Direto 71 (DB71) de soluções aquosas sobre zeólita modificada por surfactante (ZMS). O planejamento fatorial completo do tipo 2^4 foi utilizado, onde os quatro fatores, que influenciam no processo de adsorção, selecionados foram: pH, concentração inicial de corante, dose de adsorvente e temperatura. Os resultados obtidos foram analisados a partir do gráfico de Pareto, gráficos de interações e análise de variância (ANOVA). Dentro das condições, o planejamento fatorial completo indicou que todos os fatores avaliados influenciaram na adsorção do sistema DB71/ZMS pelo nível de confiança de 95%, exceto a temperatura. Todas as interações entre os parâmetros também influenciam a adsorção, com exceção das interações C*T, pH*C*T e pH*T.

PALAVRAS-CHAVE: Azul Direto 71; Zeólita organomodificada; Planejamento fatorial

ABSTRACT: Adsorption experiments were performed to evaluate the conditions of maximum adsorption of the dye Direct Blue 71 (DB71) from aqueous solutions of surfactant-modified zeolite (SMZ). The full factorial design 2^4 was used, where the four factors that influence the adsorption process selected were: pH, initial dye concentration, adsorbent dose and temperature. The results were analyzed from the Pareto graphic, interaction graphic and analysis of variance (ANOVA). Among the conditions, the full factorial design indicated that all evaluated factors influenced the adsorption system DB71/SMZ by the 95% confidence level, except the temperature. All interactions between parameters also influence the adsorption, except for interactions pH*T; T; C*T and pH* C*T.

KEYWORDS: Direct Blue 71; organomodificed zeolite; full factorial design.

1. INTRODUÇÃO

A poluição hídrica tem sido uma das maiores preocupações nacionais e internacionais nos dias atuais devido à escassez da água potável. Os efluentes coloridos produzidos dos setores industriais são um dos principais responsáveis pelas alterações da qualidade estética das águas dos rios. A presença de compostos tóxicos, orgânicos e inorgânicos, altera as características dos corpos receptores por impedir que a luz solar penetre nas águas e degrada o ecossistema (Kant, 2012).

Os corantes sintéticos são amplamente utilizados em diferentes setores industriais para colorir seus produtos finais. Diante dos diferentes tipos de corantes existentes, eles podem ser classificados de acordo com a cor, estrutura, método de aplicação (Yagub et al., 2012) e com base na carga de partículas após a dissolução em meio aquoso (Mishra e Tripathy, 1993; Purkait e Das Gupta, 2005). A classificação como azo, antroquinona, trifenilmetano, heterocíclico e

corantes poliméricos considerou a estrutura química do grupo cromóforo. Os corantes azos representam 65-70% de todos os corantes produzidos sendo caracterizados pela presença de um ou mais grupo azo (-N=N-), pela formação de ligações entre dois ou mais anéis aromáticos e são considerados cancerígenos e mutagênicos (Gupta e Suhas, 2009, Kayranli, 2011).

As técnicas convencionais de tratamento de água não são eficientes para a remoção dos corantes, pois a maioria deles apresenta alta resistência à biodegradação. Os principais métodos utilizados para o tratamento de efluentes contendo corantes são a adsorção, oxidação, tratamento biológico, ozonização, floculação, coagulação e o processo com membrana (Pizzolato et al., 2002).

A adsorção tem sido um dos métodos mais promissores de tratamento de efluentes por apresentar alta eficiência na remoção de poluentes das águas residuais. O carvão ativado é o adsorvente mais utilizado devido as suas características de alta área superficial e capacidade de adsorção. Porém, apresenta a desvantagem de alto custo (Sivamani e Grace, 2009; Grassi et al., 2012).

No estado do Rio Grande do Sul, no Brasil, encontram-se as maiores reservas de carvão do país, bem como a Usina Termelétrica de Presidente Médici. O carvão brasileiro gera no processo de queima entre 20-50% de cinzas.

As cinzas geradas nas usinas termelétricas brasileiras têm sido usadas para a síntese de zeólitas. As zeólitas mostraram-se eficientes na remoção de corantes e metais tóxicos de soluções aquosas. Além disso, a toxicidade do efluente colorido foi consideravelmente reduzida após o tratamento com zeólita (Fungaro et al., 2012; Fungaro et al., 2013).

As zeólitas apresentam carga negativa permanente nas suas estruturas cristalinas. A modificação superficial usando um tensoativo catiônico, como por exemplo, o Bromento de hexadeciltrimetilamonio (HDTMA-Br) permitiu uma adsorção mais eficiente de poluentes orgânicos e aniônicos (Lin e Bowman, 1997; Bowman, 2003).

Entre os principais fatores que interferem no processo de adsorção estão pH, concentração inicial do corante, dose de adsorvente e a temperatura (Echeverría et al., 2005). Para a otimização do processo é necessário considerar todos os fatores simultaneamente. O planejamento fatorial completo é uma ferramenta estatística para estimar a influência dos diferentes fatores e as interações entre eles sobre uma variável de resposta de interesse em diferentes níveis. Cada variável estudada ou fator (k) estão associadas em dois níveis (alto e baixo) e um central (reprodutividade do processo) e são feitas 2 x 2 x 2 x ... x 2 (k vezes) = 2^k observações da variável de resposta e, então determinado um planejamento experimental fatorial do tipo 2^k (Montgomery, 1991). Sendo assim, estimar o custo e reduzir o número de experimentos são algumas das vantagens para a elaboração do planejamento fatorial de um estudo. O planejamento fatorial do processo de adsorção de corantes de soluções aquosas tem sido estudado por diferentes pesquisadores (Cestari et al., 2008; Ponnusami et al., 2007; Montgomery, 1991).

O objetivo deste estudo foi avaliar a influência e a interação de quatro variáveis no processo de adsorção do corante Azul Direto 71 sobre zeólita organomodificada de cinzas leves de carvão.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Materiais e Métodos

Todos os materiais e métodos utilizados no presente trabalho para a síntese de zeólita organomodificada (ZMS) e o estudo de adsorção do corante Azul Direto 71 (DB71) sobre a ZMS estão descritos no trabalho de Alcântara et al., 2014. As caracterizações das cinzas leves de carvão, zeólita de cinzas leves de carvão e a ZMS estão relatadas no trabalho de Alcântara et al., 2015.

2.2. Planejamento fatorial completo

Para o estudo do planejamento fatorial, quatro variáveis foram estudadas, pH, concentração inicial de corante, dose de adsorvente e a temperatura em três níveis diferentes, como apresentados na Tabela 1. Para cada experimento, amostras contendo 10 mL de solução aquosa de DB71 com ZMS foram agitadas à 120 rpm durante 1 h. Após o tempo de agitação, as amostras foram

centrifugadas (5 min à 3000 rpm) e o sobrenadante foi analisado utilizando espectrofotômetro de UV com um comprimento de onda máximo de 554 nm. Dezoito experimentos com todas as combinações possíveis das variáveis foram realizados, e uma matriz foi estabelecida de acordo com os níveis alto, central e baixo, representados por + 1, 0 e – 1, respectivamente.

Tabela 1.Níveis alto, central e baixo dos fatores estudados

Fator	(+1)	(0)	(-1)
(A) pH	45	35	25
(B) C (mg $^{L-1}$)	8	5	2
(C) M (g)	50	30	10
(D) T (ºC)	0,5	0,3	0,1

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados foram analisados usando o programa MINITAB 17 para Windows. Os efeitos estudados foram o pH, concentração inicial de corante, dose de adsorvente e a temperatura em três níveis diferentes e, a variável de resposta é a capacidade de adsorção. O efeito de um fator é a mudança da resposta por mudança de nível de um fator. A matriz do planejamento fatorial e a capacidade de adsorção no equilíbrio (q_e) em mg g^{-1} medida em cada experimento são apresentadas na Tabela 2.

O gráfico de Pareto (Figura 1) representa a importância relativa dos efeitos individuais e de suas interações onde os efeitos são representados por colunas horizontais e, a partir, do teste *t* é determinado se os efeitos calculados foram significativamente diferentes de zero. A linha vertical indica estatisticamente a magnitude da significância para o nível mínimo de confiança de 95% que foi igual a 12,7. É possível observar que todos os fatores estudados, juntamente com a maior parte de suas interações, foram significantes para o estudo da remoção do corante DB71 sobre a ZMS. Entre os principais fatores, a temperatura é o de menor influência no sistema estudado.

Tabela 2. Matriz do planejamento fatorial completo 2^4: níveis e respostas

Experimento	A	B	C	D	q_e
1	- 1	-1	-1	-1	0,996
2	+1	-1	-1	-1	0,341
3	-1	+1	-1	-1	4,01
4	+1	+1	-1	-1	0,930
5	-1	-1	+1	-1	0,197
6	+1	-1	+1	-1	0,196
7	-1	+1	+1	-1	0,968
8	+1	+1	+1	-1	0,538
9	-1	-1	-1	+1	0,992
10	+1	-1	-1	+1	0,364
11	-1	+1	-1	+1	4,35
12	+1	+1	-1	+1	0,965
13	-1	-1	+1	+1	0,195
14	+1	-1	+1	+1	0,192
15	-1	+1	+1	+1	0,712
16	+1	+1	+1	+1	0,561
17	0	0	0	0	0,547
18	0	0	0	0	0,543

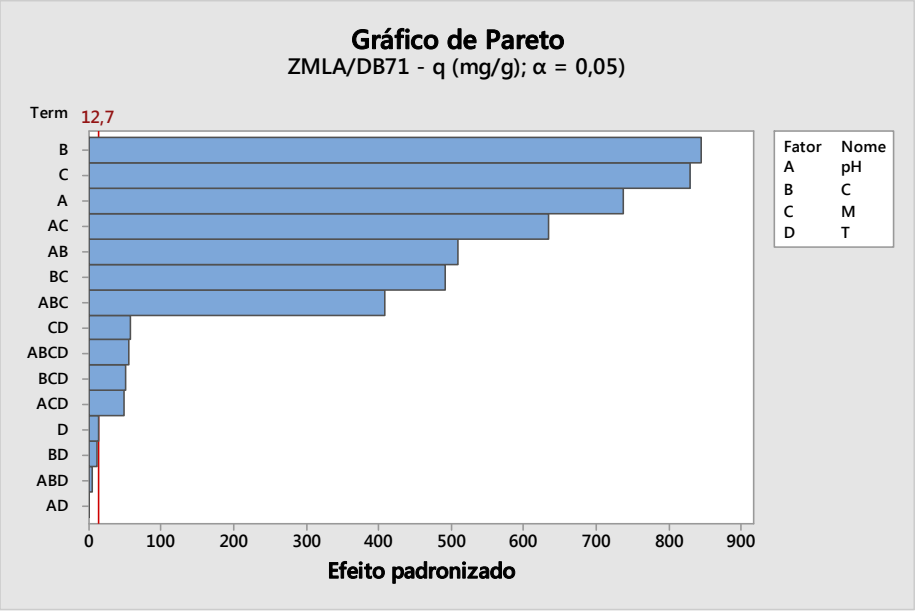


Figura 1. Gráfico de Pareto para o sistema DB71/ZMS

Nas Figuras 2 e 3 estão apresentados os gráficos dos efeitos principais e suas interações, respectivamente. É possível verificar na Figura 2 que o maior valor da capacidade de adsorção ocorreu em relação ao pH no menor nível (2), a concentração inicial do corante no maior nível (50 mg L^{-1}) e a temperatura não teve significância. As interações entre o pH e os demais efeitos estudados são, estatisticamente, as mais significantes no presente estudo.

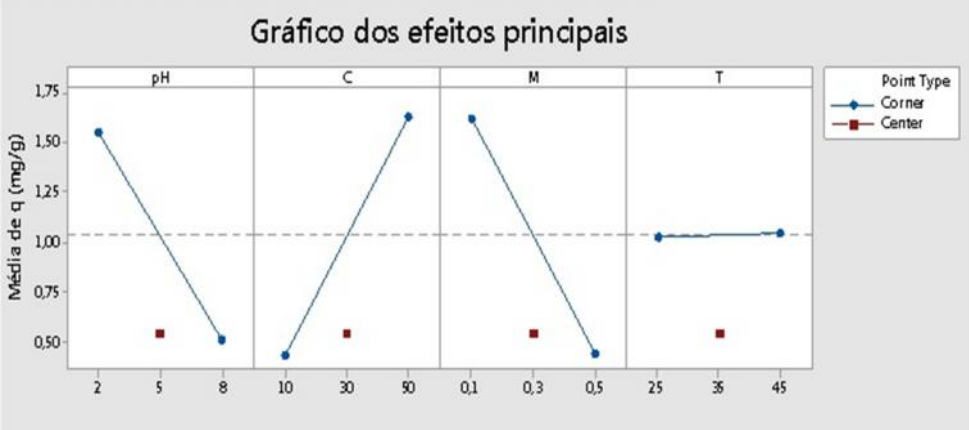


Figura 2. Gráfico dos efeitos principais do sistema DB71/ZMS

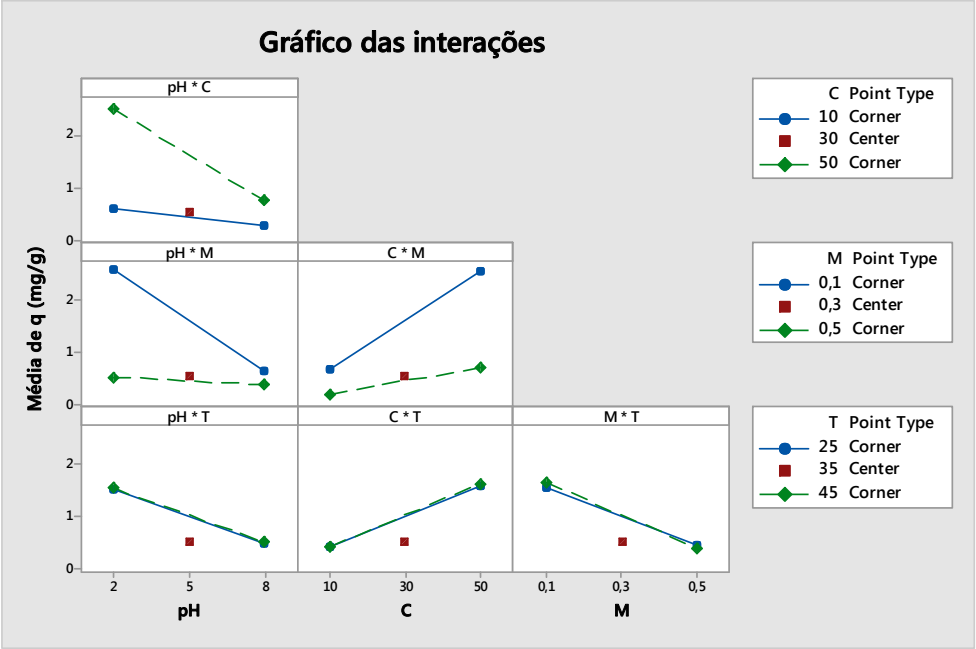


Figura 3. Gráficos das interações dos efeitos principais do sistema DB71/ZMS

Na Tabela 3 estão apresentados os parâmetros estatísticos como os coeficientes de efeito, coeficiente de regressão, erro padrão e teste *t* (T). Os principais efeitos representaram desvios da média entre os níveis altos e baixos de cada um deles. Quando o efeito de um fator é positivo, significa que a capacidade de adsorção da ZMS aumenta com a alteração do fator do nível baixo para o mais alto. Se os efeitos são negativos, uma redução na capacidade de adsorção da ZMS é observada (Ponnusami et al., 2007). É possível confirmar que os fatores que mais influenciaram no sistema estudado foram nesta ordem: concentração inicial do corante > dose de adsorvente > pH > interação pH*dose de adsorvente > interação pH*concentração do corante > interação concentração do corante*dose do adsorvente > interação pH*concentração do corante*dose do adsorvente.

Tabela 3. Parâmetros estatísticos do planejamento do tipo 2^4

Termo	Efeito	Coeficiente	Erro padrão	*T*
Constante		1,03169	0,00071	1459,03
pH	-1,041625	-0,520813	0,000707	-736,54
C	1,195125	0,597562	0,000707	845,08
M	-1,173625	-0,586812	0,000707	-829,88
T	0,019375	0,009687	0,000707	13,70
pH*C	-0,719875	-0,359937	0,000707	-509,03
pH*M	0,895375	0,447688	0,000707	633,13
pH*T	-0,000125	-0,000063	0,000707	-0,09
C*M	-0,695375	-0,347688	0,000707	-491,70
C*T	0,016125	0,008062	0,000707	11,40
M*T	-0,079125	-0,039562	0,000707	-55,95
pH*C*M	0,575625	0,287813	0,000707	407,03
pH*C*T	-0,006375	-0,003187	0,000707	-4,51
pH*M*T	0,069375	0,034688	0,000707	49,06
C*M*T	-0,072875	-0,036437	0,000707	-51,53
pH*C*M*T	0,076625	0,038312	0,000707	54,18

A Tabela 4 apresenta os valores da soma dos quadrados, a média dos quadrados, valor de F e P. Os valores de R^2 e $R^2_{adj.}$ para q_e foram iguais a 1,000 sendo considerados valores desejáveis (Galdámez, 2002). O valor de F consiste na razão entre o quadrado da soma e a média dos quadrados apresentados na tabela. O valor de P que é definido como o menor nível de significância e apresenta o nível de rejeição da hipótese de nulidade, para isso, $P < \alpha$, ou seja, $P < 0,05$ (Abdel-Ghani et al., 2009). Todos os efeitos principais e suas interações foram significantes, exceto as interações pH*T, C*T epH*C*T.

Tabela 4. Análise de variância

Fonte	Graus de liberdade	Soma dos Quadrados (SS)	Média dos quadrados (MS)	F	P-valor
pH	1	4,3399	4,33993	542491,32	0,001
C	1	5,7133	5,71330	714161,88	0,001
M	1	5,5096	5,50958	688697,82	0,001
T	1	0,0015	0,00150	187,70	0,046
pH*C	1	2,0729	2,07288	259110,01	0,001
pH*M	1	3,2068	3,20679	400848,20	0,001
pH*T	1	0,0000	0,00000	0,01	0,944
C*M	1	1,9342	1,93419	241773,20	0,001
C*T	1	0,0010	0,00104	130,01	0,056
M*T	1	0,0250	0,02504	3130,38	0,011
pH*C*M	1	1,3254	1,32538	165672,07	0,002
pH*C*T	1	0,0002	0,00016	20,32	0,139
pH*M*T	1	0,0193	0,01925	2406,45	0,013
C*M*T	1	0,0212	0,02124	2655,38	0,012
pH*C*M*T	1	0,0235	0,02349	2935,70	0,012
Model	16	24,6149	1,53843	192303,56	0,002

S = 0,0028284; R^2 *= 100,00%;* R^2 *(adj) = 100,00%; F = adj.* MS_{Factor}*/adj.* MS_{Error}

4. CONCLUSÃO

Ensaios de adsorção mostraram que zeólita de cinzas de carvão organomodificada (ZMS) pode ser usada como adsorvente de baixo custo eficiente na remoção do corante DB71 de solução aquosa. O planejamento fatorial do tipo 2^4 foi empregado com sucesso na otimização das melhores condições para atingir-se a máxima adsorção do DB71 sobre ZMS.

Entre os quatro principais fatores estudados que influenciam no processo de adsorção, a concentração inicial do corante, a dose de adsorvente e o pH mostraram estatisticamente significância ao nível de 95% de confiança para a capacidade de adsorção. A temperatura influenciou o sistema estudado. Dentre todas as interações possíveis entre os quatro fatores, as interações C*T, pH*C*T e pH*T não foram significantes.

REFERÊNCIAS

ABDEL-GHANI, N. T.; HEGAZY, A. K.; EL-CHAGHABY, G. A. Typhadomingensis leaf powder for decontamination of aluminium, iron, zinc and lead: Biosorption kinetics and

equilibrium modeling. *J. Environ. Sci. Tech.*, 6 (2), p. 243-248, 2009.

ALCÂNTARA, R. R.; FUNGARO, D. A.; BERTOLINI, T. C. R.; MAGDALENA, C. P. O uso de material zeolítico de cinzas de carvão organomodificado na remoção de Azul Direto 71 de soluções aquosas. *10º Encontro Brasileiro de Adsorção*, p. 100-108, 2014.

ALCÂNTARA, R. R., IZIDORO, J. C., FUNGARO, D. A. Synthesis and Characterization of Surface Modified Zeolitic Nanomaterial from Coal Fly Ash. *International Journal of Materials Chemistry and Physics*. v. 1, No. 3, p. 370-377, 2015.

BOWMAN, R. S. Applications of surfactant-modified zeolites to environmental remediation. Review. *Microporous Mesoporous Materials*. v. 6, p. 43–56, 2003.

CESTARI, A. R., VIEIRA, E. F. S., MOTA, J. A. The removal of an anionic red dye from aqueous solutions using chitosan beads–the role of experimental factors on adsorption using a full factorial design. *Journal Hazardous Materials*. 160, 2-3, 337–343, 2008.

ECHEVERRÍA, J. C., ZARRANZ, I., ESTELLA, J., GARRIDO J. J. Simultaneous effect of pH, temperature, ionic strength, and initial concentration on the retention of lead on illite. *Applied Clay Science*. v. 30, p. 103–115, 2005.

FUNGARO, D. A., IZIDORO, J. C., SANTOS, F. S., WANG, S. Coal Fly Ash from Brazilian Power Plants: Chemical and Physical Properties and Leaching Characteristics. In: SARKER, P.K. (Ed.). Fly Ash: Chemical Composition, Sources and Potential Environmental Impacts. Hauppauge, N.Y.: *Nova Science Publishers*, Chapter 5, p. 145-164, 2013.

FUNGARO, D. A., YAMAURA, M., CARVALHO, T. E. M., GRACIANO, J. E. A. Zeolite from Fly Ash-Iron Oxide Magnetic Nanocomposite: Synthesis and Application as an Adsorbent for Removal of Contaminants from Aqueous Solution. In: ANDREYEV, M. K; ZUBKOV, O. L. (Ed.). Zeolites: Synthesis, Chemistry and Applications. Hauppauge, N.Y.: *Nova Science Publishers*. Chapter 3, p. 93-122, 2012.

GALDÁMEZ, E. V. C. Aplicação das técnicas de planejamento e análise de experimentos na melhoria da qualidade de um processo de fabricação de produtos plásticos. Mestrado. São Carlos, São Paulo. 2002.

GRASSI, M., KAYKIOGLU, G., BELGIORNO, V., LOFRANO, G. Removal of Emerging Contaminants from Water and Waste water by Adsorption Process. G. Lofrano (ed.), Emerging Compounds Removal from Wastewater, Springer. *Briefs in Green Chemistry for Sustainability*. p.15-35, 2012.

GUPTA, V. K., SUHAS. Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review. *Journal of Environmental Management.* v. 90, p. 2313–2342, 2009.

KANT, R. Textile dyeing industry an environmental hazard. *Natural Science*.v. 26, 2012.

KAYRANLI, B. Adsorption of textile dyes onto iron based waterworks sludge from aqueous solution; isotherm, kinetic and thermodynamic study. *Chemical Engineering Journal.* p. 782– 791, 2011.

LI, Z., BOWMAN, R. S. Counterion effects on the sorption of cationic surfactant and chromate on natural clinoptilolite. *Environmental Science & Technology*. v. 31, p. 2407-2412, 1997.

MISHRA G, TRIPATHY M. A critical review of the treatments for decolourization of textile effluent. *Colourage*. v. 40, p. 35-35, 1993.

MONTGOMERY, D. C. Design and Analysis of Experiments. 4th edition, John Wiley & Sons, New York. 1997.

PIZZOLATO, T. M., CARISSIMI, E., MACHADO, E. L. SCHNEIDER, I. A. H. Colour removal with NaClO of dye wastewater from an agate-processing plant in Rio Grande do Sul. *International Journal of Mineral Processing*. v. 65, p. 203-211, 2002.

PONNUSAMI, V., KRITHIKA, V., MADHURAM, R., SRIVASTAVA, S. N. Biosorption of reactive dye using acid-treated rice husk: Factorial design analysis. *Journal of Hazardous Materials.* v. 142, p. 397–403, 2007.

PURKAIT, M., DAS GUPTA, S., DE, S. Adsorption of eosin dye on activated carbon and its surfactant based desorption. *J. Environ Manage*. v. 76 (2), p. 135–42 2005.

SIVAMANI, S., GRACE, B. L. Removal of Dyes from Wastewater using Adsorption - A Review. *International Journal of BioSciences and Technology*. v. 2-4, p. 47-51, 2009.

YAGUB, M. T., SEN, T. K., ANG, H. M. Equilibrium, kinetics, and thermodynamics ofmethylene blue adsorption by pine tree leaves. *Water Air Soil Pollut*. v. 223(8), p. 5267–82, 2012.

ADSORÇÃO DE PARACETAMOL EM CARVÃO DE DENDÊ FUNCIONALIZADO COM HNO_3

R. C. Ferreira[1]; L. Jacomini[1]; H. H. C. Lima[1]; M. A. S. D. de Barros[1]; P. A. Arroyo[1]; K. Q. de Carvalho[2]

1- Departamento de Engenharia Química – Universidade Estadual de Maringá
Av. Colombo, 5790– CEP: 87020-900 – Maringá- PR – Brasil
Telefone: (44) 3011-4745 – Fax: (44) 9892-2726 – Email: regiane.cristina.1989@gmail.com
2- Departamento Acadêmico de Construção Civil – Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Av. Deputado Heitor Alencar Furtado, 5000 – CEP: 81280–340– Curitiba- PR – Brasil
Telefone: (41) 3279-4500 – Fax: (41) 3279-4500 – Email: kaquerne@gmail.com

RESUMO: Uma possível solução para a remoção dos fármacos nos recursos hídricos é por meio da adsorção com carvão ativado. O objetivo do trabalho foi estudar a utilização de carvão de dendê e funcionalizado com HNO_3 na adsorção do paracetamol. As amostras foram caracterizadas quanto às propriedades texturais e químicas. Ensaios cinéticos e de equilíbrio foram realizados para ambas as amostras nos valores de pH: 2,0, pH_{PCZ}, 11 a 25 ^oC. Para o carvão funcionalizado houve bloqueio dos microporos por grupos funcionais de óxido introduzidos pelo tratamento químico diminuindo a eficiência de remoção de paracetamol. No método de Boehm observou-se aumento de grupos ácidos e diminuição nos valores do pH_{PCZ}. O modelo de cinética de pseudo-segunda ordem e o modelo de Langmuir se ajustaram melhor aos dados experimentais. No pH 2,0 e pH_{PCZ} verificou-se maior quantidade adsorvida para os carvões quando comparado ao pH 11,0, devido à repulsão eletrostática.

PALAVRAS-CHAVE: adsorção; carvão nacional, tratamento químico.

ABSTRACT: A possible solution for the removal of pharmaceuticals in water resources is by means of adsorption on activated carbon. The objective was to study the utilization of dendê carbon and functionalized with HNO_3 in the adsorption of paracetamol. The samples were characterized as the textural and chemical properties. Kinetic and equilibrium assays were performed for both samples at pH values: 2.0, pH_{PCZ}, 11 to 25 °C. For carbon functionalized there has been functional blocking of micropores oxide groups introduced by chemical treatment of paracetamol decreasing removal efficiency. The Boehm method was observed an increase in the acid groups and a decrease in pH_{PCZ} values. The kinetic model of the pseudo-second order and the Langmuir model was best fitted to the experimental data. At pH 2.0 and pH_{PCZ} was found that greatest amount adsorbed to the carbons when compared to pH 11.0, due to electrostatic repulsion.

KEYWORDS: adsorption, Brazilian carbon, chemical treatment.

1. INTRODUÇÃO

O descarte de esgoto sanitário *in natura* nos cursos de água tem sido foco de contaminação dos recursos hídricos por medicamentos e produtos de higiene e limpeza, visto que em muitas localidades há déficit de infraestrutura em saneamento. Outra fonte de contaminação é o lançamento de efluentes de estações de tratamento de esgotos sanitários, uma vez que os fármacos são substâncias recalcitrantes aos processos convencionais de

tratamento. A recalcitrância confere a estes compostos xenobióticos riscos à saúde humana e ao ambiente aquático ainda não totalmente conhecidos (Melo *et al.*, 2009).

Atualmente as concentrações dos fármacos ainda são vestigiais no ambiente. No entanto, acredita-se que estes possam atingir concentrações potencialmente tóxicas devido ao seu crescente consumo.

Infelizmente não há tratamento específico para remoção de fármacos, muito embora em um futuro próximo talvez seja de grande importância. É neste contexto que a adsorção se insere. O carvão ativado de origem vegetal é conhecido por suas características adsorventes.

Alguns poucos trabalhos de pesquisa foram desenvolvidos, até o presente momento, sobre o estudo do mecanismo de remoção de paracetamol. Neste sentido, a funcionalização do carvão ativado pode levar a modificações significativas no mecanismo e na seletividade de adsorção, o que abre um grande leque de possibilidades de estudos mecanísticos e de condições ótimas de operação, para que se possa ter um conhecimento mais aprofundado sobre as variáveis intervenientes no processo de adsorção (Couto Junior, 2014).

Neste trabalho foi comparada a eficiência de remoção do paracetamol de amostras de carvão da casca do coco de dendê *in natura* e amostra funcionalizada em ácido nítrico.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Adsorvato

Utilizou-se sal de sulfato de potássio de paracetamol (Sigma-Aldrich), com pureza de 98%. A concentração inicial para os ensaios cinéticos e isotermas de adsorção foi de 50 mg de paracetamol em 10% metanol e 90% água deionizada.

2.2. Adsorventes

O adsorvente utilizado foi carvão de casca de coco de dendê cedido pela Bahiacarbon (Bahia, Brasil). O material foi previamente lavado, secado, moído e peneirado a 80 *mesh*.

Para funcionalização com ácido nítrico foram utilizados 10 g de carvão ativado mantido em agitação (288 rpm a 60 °C) com 100 mL de solução de HNO_3 a 1 mol L^{-1} por 24 h (Couto Junior *et al.*, 2015). Após tratamento, o excesso de HNO_3 foi eliminado, lavando as amostras com água deionizada. Em seguida, o carvão funcionalizado foi mantido em estufa a 45 °C, durante 48 h.

As amostras de carvão *in natura* (DD) e funcionalizado com ácido nítrico (DAC) foram submetidas à caracterização e a ensaios de adsorção em batelada conforme descrito nas seções 2.4 e 2.5.

2.3. Caracterização

As amostras de carvões foram caracterizadas por adsorção e dessorção de N_2, utilizando o equipamento Micromeritics, modelo ASAP 2020. Foram obtidas as respectivas áreas superficiais pelo método Brunauer–Emmett–Teller (A_{BET}), volume de microporos ($V_{\alpha Total}$) pelo método t-plot, e o volume total dos poros (V_{Total}). O volume de mesoporos (V_{Meso}) foi calculado como diferença entre V_{Total} e $V_{\alpha Total}$ o volume de ultramicroporos ($V\alpha_{Ultra}$) pelo método AlphaS (α_s) e o volume de supermicroporos ($V_{\alpha Super}$) pela diferença entre o $V_{\alpha Total}$ e $V_{\alpha Ultra}$.

O procedimento de determinação do ponto de carga zero (pH_{PCZ}), foi baseado no trabalho de Park e Regalbuto (1995). A determinação dos grupos funcionais foi realizada de acordo com o método de Boehm (2002). A análise de espectroscopia no infravermelho foi feita em um espectrofotômetro da BRUKER, modelo Vertex 70v. As amostras foram secas em estufa (12 h, a 100 ºC) e posteriormente, misturadas com KBr na proporção de 0,5% de adsorvente por 99,5% de KBr. O espectro de leitura de comprimento de onda de transmitância variou na faixa de 400-4000 cm^{-1} com resolução de 2 cm^{-1}.

2.4. Ensaio Cinético

As cinéticas de adsorção foram estudadas por meio do contato de 10 mg dos carvões com 20 mL da solução de paracetamol (25 ºC) sob agitação de 150 rpm, com o tempo de 5 a 480 minutos em pH 2,0, pH_{PCZ} e 11,0. Após atingido o tempo previamente especificado, o as amostras foram filtradas e efetuada a leitura da concentração do fármaco por espectrofotômetro no comprimento de onda de 245 nm (Bedner e

Maccrehan, 2006). Os testes foram realizados em triplicata. A quantidade adsorvida foi determinada por balanço de massa como mostrado na Equação 01.

$$q_t = \frac{(C_0 - C_a)V}{M} \quad (01)$$

em que: *qt* é a quantidade adsorvida no tempo t (mg g^{-1}); C_0 e *Ca* correspondem a concentração de paracetamol na fase líquida inicial e no tempo t, respectivamente (mg L^{-1}); *V* é o volume da solução (L); e *M* é a massa (g) de sorvente.

Os dados experimentais das curvas cinéticas (q_t *versus t*), foram ajustados os modelos de pseudo-primeira ordem (Lagergren S., 1898), conforme a Equação 02:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (02)$$

Em que:

q_t = quantidade de moléculas adsorvidas (mg g^{-1}) em tempos diferentes;

q_e = quantidade de moléculas adsorvidas em equilíbrio (mg g^{-1}); e

k_1 = constante do modelo de pseudo-primeira ordem (min^{-1}).

E o modelo de pseudo-segunda ordem (Ho e Mckay, 1999), conforme a Equação 03:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (03)$$

Em que:

k_2 = constante do modelo cinético de pseudo-segunda ordem (g mg^{-1} min^{-1}).

2.5. Isoterma

As isotermas foram obtidas por meio do contato de diferentes massas de carvão (8 – 50 mg) com soluções de paracetamol em concentrações iniciais fixas em pH 2,0, pH_{PCZ} e 11,0. Os ensaios foram realizados em banho termostático (25 ºC) durante 480 minutos, sob agitação. A suspensão foi filtrada e analisada em espectrofotômetro DR 5000 a 245 nm.

Com os resultados experimentais foram construídos os gráficos de q_e *versus* C_e e ajustados aos modelos de isotermas de Langmuir (Langmuir, 1916) e de Freundlich (Ruthven, 1984).

A equação geral do modelo de Langmuir é apresentada pela Equação 04:

$$q_e = \frac{q_{max}C_e}{1 + k_L C_e} \quad (04)$$

Em que:

q_e é a quantidade de molécula adsorvida em equilíbrio com solução por unidade de massa (g de adsorvato g de $adsorvente^{-1}$);

q_{max} é a quantidade máxima de molécula adsorvida em solução por unidade de massa para formar uma monocamada completa de adsorção (g de adsorvato g de $adsorvente^{-1}$);

k_L é a constante da isoterma de Langmuir, relacionada com a energia de adsorção (L mg^{-1}) ;

C_e é a concentração do adsorvente na fase líquida não adsorvida em equilíbrio (g L^{-1}).

Os parâmetros k_L e q_{max} são determinados a partir de dados experimentais.

A equação do modelo de Freundlich é apresentada pela Equação 05:

$$q_e = k_F C_e^{\frac{1}{n_F}} \quad (05)$$

Em que:

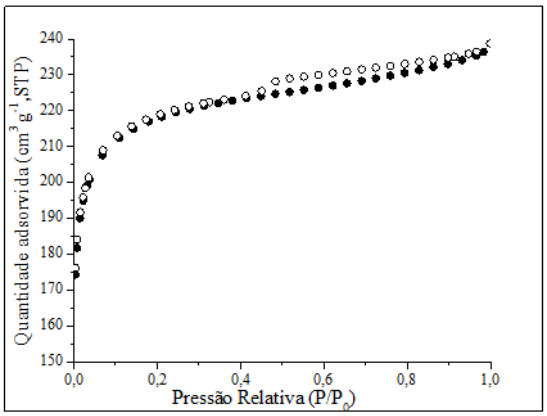
q_e é a quantidade adsorvida por massa de adsorvente (g de adsorvato g de $adsorvente^{-1}$);

C_e é a concentração no fluido, k_F e $1/n_F$ são constantes que dependem de diversos fatores experimentais e se relacionam com a distribuição dos sítios ativos e a capacidade de adsorção do adsorvente (Ciola, 1981).

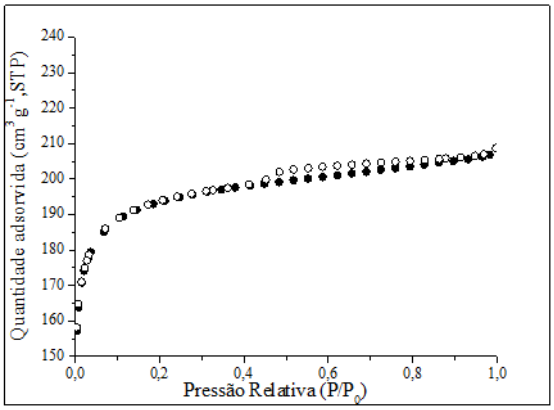
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Caracterização

Na Figura 1 são apresentadas as isotermas de adsorção e dessorção de N_2, para as amostras de carvões ativados estudadas.



(a)



(b)

Figura 1. Isotermas de (●) adsorção e (○) dessorção de N_2 dos carvões ativados (a) DD e (b) DAC.

As isotermas de adsorção e dessorção de N_2 são classificadas como sendo do tipo I para ambas as amostras, com histerese do tipo H4, característica de materiais microporosos, com distribuição de poros estreita do tipo fenda (Gregg e Sing, 1982).

As características texturais são apresentadas na Tabela 1. Verifica-se que a funcionalização promoveu diminuição na área específica. O volume de mesoporos não parece ter sido afetado pelas funcionalizações e o volume de microporos decresceu levemente. No carvão tratado com HNO_3 ocorreu diminuição de 7,35% na área BET. Resultado este inferior aos notados por Lopes (2012) que observou redução na A_{BET} de 12,4% (de 803,43 para 703,66 m^2 g^{-1}) com carvão tratado por HNO_3 (6 M).

De fato, o tratamento ácido com HNO_3 tem efeito de penetrar nos poros dos carvões, sendo possível verificar considerável diminuição na sua área específica (Gómez-Serrano *et al*., 1997). Os resultados também estão de acordo com os apresentados por Shim *et al*. (2001) e Fernandes (2008).

Os resultados do método de Boehm e do pH_{PCZ} estão apresentados na Tabela 2.

Segundo Julien *et al.* (1998) tratamentos com ácido nítrico reagem com grupos básicos como cromenos e pironas, formando grupos ácidos por abertura dos heterociclos, podendo reduzir o pH dos carvões. De fato, o pH_{PCZ} do carvão funcionalizado diminuiu.

Tabela 1. Propriedades texturais dos carvões ativados estudados.

Amostra	**A_{BET}***	**V_{Total}****	**V_{Meso}****	**Método α_s ****		
				$V_{\alpha Total}$	**$V_{\alpha Ultra}$**	**$V_{\alpha Super}$**
DD	671,90	0,37	0,08	0,29	0,20	0,09
DAC	622,57	0,35	0,09	0,26	0,19	0,07

Legenda: * m^2 g^{-1}; ** cm^3 g^{-1}.

Tabela 2. Grupos básicos, carboxílicos, lactônicos e fenólicos dos adsorventes o pH_{pcz}.

Amostra	Grupos Carboxílicos*	Grupos Lactônicos*	Grupos Fenólicos*	Grupos Totais ácidos*	Grupos básicos*	pH_{pcz}
DD	0,1752	0	0	0,1752	0,7000	6,5
DAC	1,1014	0	0,2220	1,3234	0,5732	3,6

Legenda: * mEq g^{-1}.

Os espectros no infravermelho obtidos estão apresentados na Figura 2.

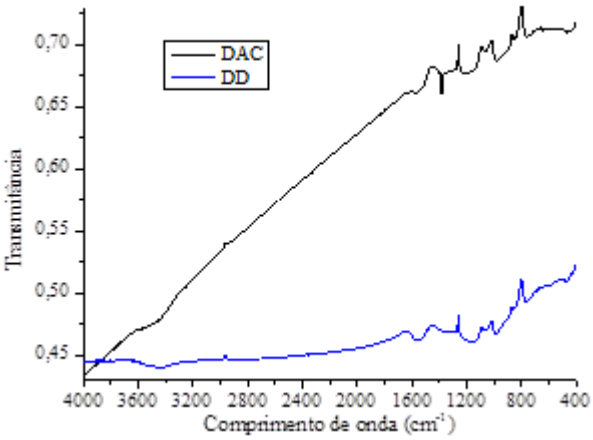


Figura 2. Espectroscopia no infravermelho dos carvões ativados de dendê.

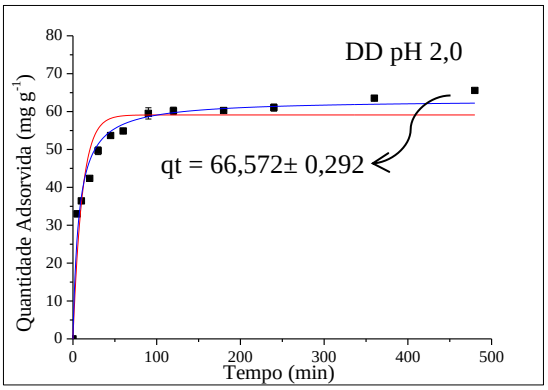
Foram observados picos nos espectros no infravermelho dos carvões na região de 3650-3200 cm^{-1}, indicando presença de –OH que normalmente está associada à presença de ligação hidrogênio, como destacado por Silverstein *et al.* (2005). Esta absorção foi atribuída à presença de (OH) de grupos carboxílicos dos carvões ativados, que se caracteriza por forte absorção nesta mesma faixa (Guilarduci, 2005). Tais grupos podem estar atribuídos aos ácidos carboxílicos detectados pelo método de Boehm, uma vez que não foram encontradas bandas referentes aos grupos carboxílicos (C=O), relativos a picos próximos a 1.700 cm^{-1}.

A banda a 1580 cm^{-1} (faixa entre 1700-1500 cm^{-1}), que aparece na amostra *in natura* e funcionalizada, pode estar associada ao estiramento do anel aromático acoplado aos grupos carbonila e, sobretudo, ao aumento dos estiramentos das ligações C=O. A funcionalização com ácido nítrico promoveu aparecimento de um pico em 1385 cm^{-1}, correspondente às vibrações das bandas de $–NO_2$ (1385-1325 cm^{-1}). De acordo com Gómez-Serrano *et al.* (1997), as alterações produzidas na química da superfície de carbono por meio de tratamento com HNO_3 são devido à formação de vários grupos de superfície de oxigênio e das estruturas que contêm ligações N-O (-nitro grupos e complexos de nitrato).

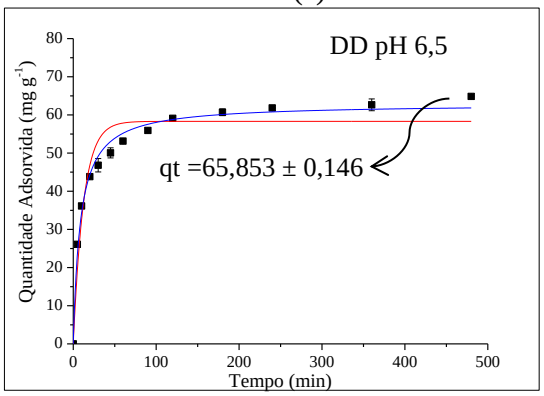
Na faixa de 1200-1000 cm^{-1} as bandas indicam a presença de grupos C–O que são características de grupos éteres, fenóis e hidroxilas. A banda próxima a 780 cm^{-1} foi atribuída a vibrações de éster e anéis aromáticos monossubstituídos, devido à fração de lignina na matéria-prima (Vieira *et al.*, 2009).

3.2. Cinética

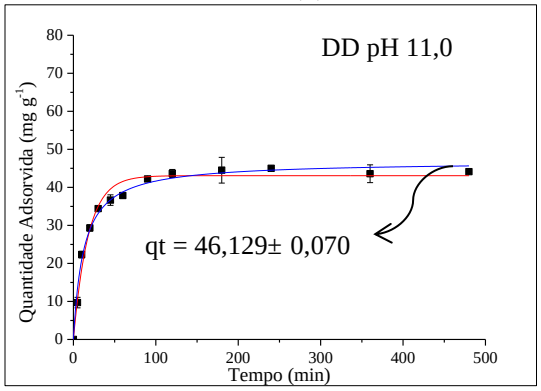
Os dados experimentais relativos à cinética e os ajustes dos modelos são apresentados na Figura 3.



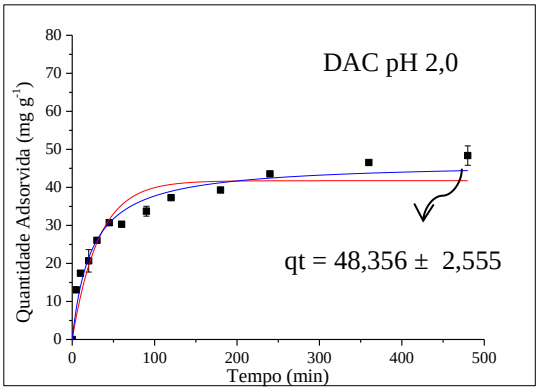
(a)



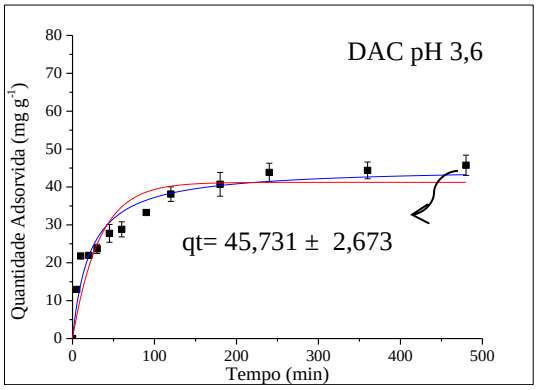
(b)



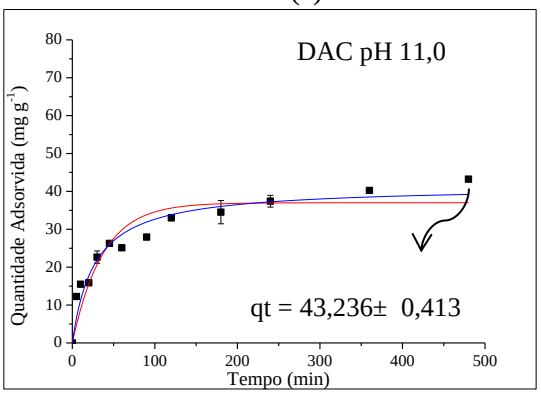
(c)



(d)



(e)



(f)

Figura 3. Cinética de adsorção do paracetamol em carvão DD (a, b, c) e DAC (d, e, f) em diferentes valores de pH (— pseudo-primeira ordem, — pseudo-segunda ordem, ■ experimental).

Observa-se a partir dos dados cinéticos que a taxa de adsorção é mais rápida nos primeiros 60 minutos. Após este tempo a quantidade adsorvida aumenta lentamente até o tempo de equilíbrio, de 120 minutos para DD e de 200 minutos para DAC. Como verificado na Tabela 1, as áreas superficiais diminuíram devido ao bloqueio dos poros, ocasionado pela funcionalização em meio ácido. Deste modo, este bloqueio deve ter causado uma barreira na adsorção do paracetamol aumentando o tempo para entrar em equilíbrio comparado aos carvões ativados *in natura*.

A funcionalização com HNO_3 promoveu diminuição da eficiência de remoção do paracetamol, com valores de 66,62%, 60,07%, 53,44%, 40,38%, 36,95% e 11,65%, respectivamente, para pH 2,0, pH_{PCZ} e 11,0 para as amostras de DD e DAC.

Nota-se que em pH 11,0 a quantidade adsorvida foi menor para ambos os carvões. Tal fato pode ser explicado pela forma molecular do paracetamol. A molécula neutra ocorre na faixa de pH que varia de 2,0 a 10,0. A partir daí, a molécula assume caráter aniônico devido à presença de carga negativa nos grupos fenólicos. Por outro lado, a superfície dos adsorventes em pH < pH_{PCZ} possui carga superficial positiva e em pH > pH_{PCZ} os adsorventes apresentaram carga superficial negativa, ocorrendo, portanto, repulsão eletrostática em pH 11,0 (Cabrita, 2009).

Tabela 3 . Parâmetros da cinética de pseudo – segunda ordem para adsorção do paracetamol em carvão ativado DD e DAC em pH 2,0, pH_{PCZ} e 11,0.

Amostra	pH	Pseudo-segunda ordem		
		q_{eq}	k_2*	R^2
DD	**2,0**	63,111 ± 1,244	0,002 ± 3,31 x 10^{-4}	0,976
	6,5	62,915 ± 0,929	0,002 ± 1,90 x 10^{-4}	0,988
	11,0	46,818 ± 0,804	0,002 ± 1,792 x 10^{-4}	0,988
DAC	**2,0**	48,580 ± 1,710	6,164 x 10^{-4} ± 1,715 x 10^{-4}	0,961
	3,6	45,173 ± 2,105	0,001 ± 2,527 x 10^{-4}	0,943
	11,0	44,385 ± 2,015	4,038 x 10^{-4} ± 2,169 x 10^{-4}	0,948

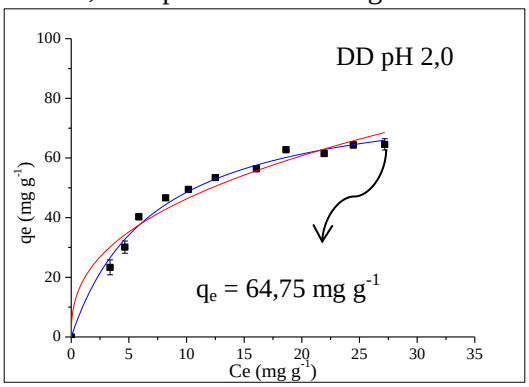
* k_2 = g mg^{-1} h^{-1}

Pela Figura 3 observa-se que o modelo de pseudo-segunda ordem se ajusta melhor aos dados experimentais, ou seja, a quimissorção possui contribuição significativa neste processo. Na Tabela 3 são apresentados os parâmetros cinéticos para DD e DAC, com menores valores de R^2 e desvios pequenos.

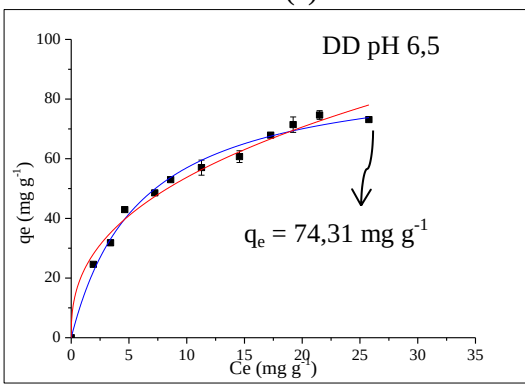
O valor da quantidade adsorvida experimental (Figura 3) foi similar ao valor obtido pelo modelo de pseudo-segunda ordem (Tabela 3). Verifica-se que o valor de k_2 é menor no DAC se comparado ao valor para DD. Possivelmente os valores k_2 tiveram interferência pela repulsão eletrostática, uma vez que DAC possui maior quantidade de grupos ácidos (Tabela 2). De acordo com Teryk (2000), a molécula do paracetamol, sendo fracamente ácida (pKa = 9,9), interage principalmente com grupos básicos da superfície do carvão.

3.3. Isoterma

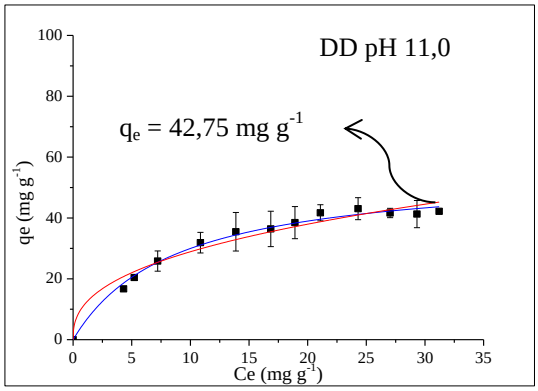
Os gráficos da isoterma de adsorção do paracetamol em carvões DD e DAC e as curvas obtidas pelo ajuste dos modelos de Langmuir e Freundlich, são apresentados na Figura 4.



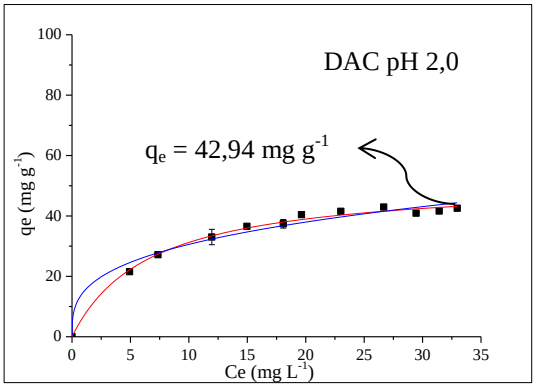
(a)



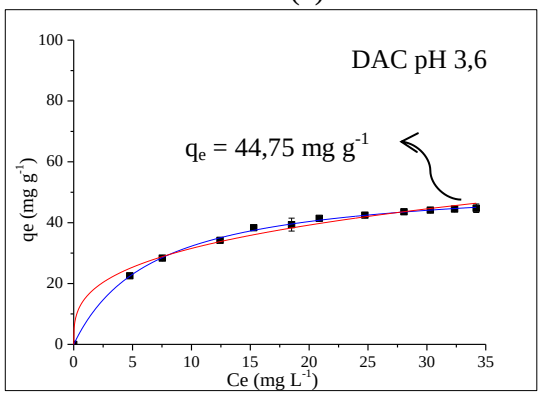
(b)



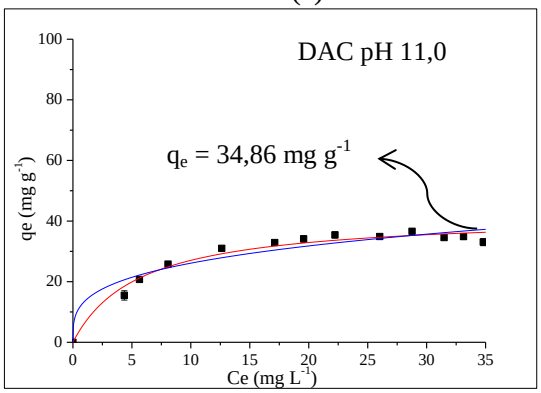
(c)



(d)



(e)



(f)

Figura 4. Isoterma de adsorção do paracetamol em carvões ativados DD (a, b, c) e DAC (d, e, f) em diferentes valores de pH (— Langmuir, — Frendlich, ■ experimental).

O carvões ativados DD e DAC apresentaram valores de capacidade de adsorção de paracetamol próximos ao q_{max} de Langmuir. Observa-se ainda que as maiores quantidades adsorvidas ocorrem em pH 3,6. A capacidade máxima para DAC foi menor do que a DD para os três valores de pH. Isto se deve à presença de maiores quantidades de grupos ácidos na superfície dos carvões, como mencionado nas cinéticas de adsorção.

Os resultados estão apresentados na Tabela 3. Pela análise dos valores dos coeficientes de determinação (R^2) e os valores da análise não linear pelo teste do qui-quadrado (χ^2), bem como pelos desvios de cada parâmetro, pode-se concluir que o modelo que melhor se ajusta aos dados experimentais é o modelo de Langmuir. O teste qui-quadrado tem como base que, quanto menor o valor para χ^2, mais próximos é os pontos experimentais do modelo.

De fato, o modelo de Langmuir obteve melhores ajustes. Este modelo está associado à adsorção homogênea e em monocamada, característico de processos químicos que denotam maior seletividade na adsorção.

Para Guilarduci (2005) o carvão ativado com ácido sulfúrico (1 mol L^{-1}) têm aumento no índice de heterogeneidade, indicando menores tamanhos de poros e dificultando a entrada de fenol nos microporos.

Tabela 4. Parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich em carvões ativados *in natura* e funcionalizado em ácido nítrico em pH 2,0, pH_{PCZ} e 11.

Amostra	pH	Langmuir			
		q_{max}	k_L	R^2	χ^2
DD	**2,0**	70,620 ± 1,599	0,280 ± 0,026	0,980	4,317
	6,5	90,813 ± 3,073	0,187 ± 0,019	0,984	5,735
	11,0	62,911 ± 1,875	0,117 ± 0,029	0,925	1,831
DAC	**2,0**	51,829 ± 1,231	0,152 ± 0,014	0,993	13,77
	3,6	53,889 ± 0,512	0,149 ± 0,005	0,999	7,683
	11,0	42,069 ± 1,601	0,130 ± 0,028	0,997	5,934
		Freundlich			
		k_F	$1/n$	R^2	
DD	**2,0**	25,843 ± 1,937	0,281 ± 0,349	0,948	1,128
	6,5	21,389 ± 2,209	0,404 ± 0,235	0,944	0,206
	11,0	12,212 ± 2,388	0,422 ± 0393	0,879	3,214
DAC	**2,0**	14,914 ± 1,473	0,311 ± 0,333	0,976	3,757
	3,6	15,294 ± 1,068	0,314 ± 0,229	0,988	2,038
	11,0	13,562 ± 1,928	0,284 ± 0,571	0,930	7,873

6. CONCLUSÃO

O carvão tal como foi fornecido apresenta química superficial neutra para dendê. A funcionalização com HNO_3 diminuiu ligeiramente a área e aumentou a quantidade de grupos ácidos, ocasionando diminuição no ponto de carga zero.

O modelo cinético de pseudo-primeira ordem e de Langmuir foram os que melhor se ajustaram aos dados experimentais em todas as amostras, indicando ocorrência da quimissorção em monocamada.

Em valores de pH 2,0 e pH_{PCZ}, maior quantidade foi adsorvida de paracetamol nas amostras, o que não ocorreu para pH 11,0. Em pH 11,0 as amostras apresentam carga superficial negativa ($pH<pH_{PCZ}$), ocorrendo repulsão eletrostática entre o paracetamol (forma aniônica) e

os adsorventes, o que justifica os piores rendimentos. Em $pH>pH_{PCZ}$ a carga é positiva no adsorvente e neutra para o paracetamol, podendo ocorrer atração entre os grupos básicos e a carbonila do paracetamol, indicando que a quimissorção pode estar envolvida no processo.

O carvão funcionalizado com HNO_3 diminuiu a quantidade adsorvida, indicando desta forma que os grupos ácidos diminuem a eficiência de remoção do paracetamol. Portanto, para a adsorção de paracetamol, não é necessário funcionalizar o carvão de casca de dendê.

6. REFERÊNCIAS

BEDNER, M.; MACCREHAN, W. A. Transformation of acetaminophen by chlorination produces the toxicants 1,4-benzoquinone and N-acetyl-p-benzoquinone imine. *Environ. Sci. Technol*, v. 40, p. 516–522, 2006.

BOEHM, H. P. Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment. *Carbon*, v. 40, n. 2, p. 145–149, fev. 2002.

CABRITA, I. RUIZ, B.; MESTRE, A. S.; FONSECA, I. M.; CARVALHO, A. P.; ANIA, C.O. Removal of an analgesic using activated carbons prepared from urban and industrial residues. *Chem. Eng. J.*, v. 163, n. 3, p. 249–255, 2010.

CIOLA, R., *Fundamentos da catálise*, São Paulo: Ed. Moderna, Cap. IV: Adsorção, p. 29-72, 1981.

COUTO JUNIOR, O. M. *Adsorção De Ibuprofeno E Paracetamol Em Carvão Ativado Funcionalizado*. 278 f. Tese de doutorado em Engenharia Química - Universidade Estadual De Maringá, Maringá, Paraná, 2014.

COUTO JUNIOR, O. M.; MATOS, I.; DA FONSECA, I. M.; ARROYO, P. A.; DA SILVA, E. A.; DE BARROS, M. A. S. D. Effect of solution pH and influence of water hardness on caffeine adsorption onto activated carbons. *Can. J. Chem. Eng.*, v. 93, n. 1, p. 68–77, 2015.

FERNANDES, F. L. Carvão de endocarpo de coco da baía ativado quimicamente com $ZnCl_2$ e fisicamente com vapor d'água: produção, caracterização, modificações químicas e aplicação na adsorção de íon cloreto. Tese de doutorado em Química - Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, Paraíba, 2008.

GÓMEZ-SERRANO, V.; ACEDO-RAMOS, M.; LÓPEZ-PEINADO, A.J.; VALENZUELA-CALAHORRO, C. Mass and surface changes of activated carbon treated with nitric acid. Thermal behavior of the samples. *Thermochim. Acta.* v. 291, p. 109–115, 1997.

GREGG, S. J.; SING., K. S. W. Adsorption Surface Area and Porosity. 2º ed. London. p. 371, 1982.

GUILARDUCI, V. V. DA S. Estudo da adsorção de fenol em carvão ativado. Dissertação de Mestrado em Pós-Graduação Multidisciplinar em Física, Química e Neurociências - Universidade Federal de São João Del-Rei, São João Del-Rei, Minas Gerais, 2005.

HO, Y.; MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochem.*, v. 34, n. 5, p. 451–465, 1999.

JULIEN, F.; BAUDU, M.; MAZET, M. Relationship Between Chemical and Physical Surface Properties of Activated Carbon. *Water Res.*, v. 32, n. 11, p. 3414–3424, 1998.

LAGERGREN S. Zur Theorie der sogenannten Adsorption gelöster Stoffe. Kungl. Svenska vetenskapsakademiens, Handlingar, v. 24, p. 1–39, 1898.

LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 40, p. 1361–1403, 1918.

LOPES, A. S. DA C.; CARVALHO, S. M. L. DE; BRASIL, D. DO S. B.; MENDES, R. DE A.; LIMA, M. O. Surface Modification of Commercial Activated Carbon (CAG) for the Adsorption of Benzene and Toluene. *Am J. Anal. Chem.*, v. 6, p. 528–538, 2015.

MELO, S. A. S.; TROVÓ, A. G.; BAUTITZ, I. R.; NOGUEIRA, R. F. P. Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados. *Quim. Nova*, v. 32, n. 1, p. 188–197, 2009.

PARK, J.; REGALBUTO, J. R. A simple, accurate determination of oxide PZC and the strong buffering effect of oxide surfaces at incipient

wetness. *J. Colloid Interface Sci.*, v. 175, p. 239–252, 1995.

RUTHVEN, D. M. Principles of Adsorption and Adsorption Processes. Editora John Wiley .USA. 1984.

SHIM, J. W.; PARK, S. J.; RYU, S. K. Effect of modification with HNO3 and NaOH on metal adsorption by pitch-based activated carbon fibers. *Carbon*, v. 39, p. 1635–1642, 2001.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. Spectrometric identification of organic compounds. John Wiley & Sons, 2005.

TERZYK, A. The Impact of Carbon Surface Composition on the Diffusion and Adsorption of Paracetamol at Different Temperatures and at Neutral pH. *J. Colloid Interface Sci.*, v. 230, n. 1, p. 219–222, 2000.

VIEIRA, A. P.; SANTANA, S. A. A.; BEZERRA, C. W. B.; SILVA, H. A.S.; CHAVES, J. A. P.; DE MELO, J. C. P.; DA SILVA FILHO, E. C. AIROLDI, C. Kinetics and thermodynamics of textile dye adsorption from aqueous solutions using babassu coconut mesocarp. *J. Hazard. Mater.*, v. 166, p. 1272–1278, 2009.

7. AGRADECIMENTO

Os autores agradecem ao Laboratório de Adsorção e Troca Iônica da Universidade Estadual de Maringá por disponibilizar equipamentos e infra-estrutura para desenvolvimento desse trabalho; ao CNPq pela concessão da bolsa de doutorado de Regiane Cristina Ferreira.

ADSORÇÃO DE ÁCIDO ACETILSALICÍLICO EM CARVÃO ATIVADO FUNCIONALIZADO COM ÁCIDO CLORÍDRICO

H. H. C. Lima[1]; R. C. Ferreira[1]; B. A. Massias[1]; M. A. S. D. de Barros[1]; P. A. Arroyo[1]

1- Departamento de Engenharia Química – Universidade Estadual de Maringá
Av. Colombo, 5790– CEP: 87020-900 – Maringá- PR – Brasil
Telefone: (44) 3011-4745 – Fax: (44) 9816-8360 – Email- hugolima22@hotmail.com

RESUMO: Os fármacos são compostos orgânicos e não são removidos pelos tratamentos convencionais, assim a adsorção é um tratamento que completa a remoção dos fármacos. O objetivo deste trabalho foi estudar a utilização de carvão de dendê e funcionalizado com HCl na adsorção do ácido acetilsalicílico. As amostras foram caracterizadas quanto às características químicas e texturais. Os ensaios cinéticos e de equilíbrio foram realizados para ambas as amostras nos valores de pH: 2,0, pH_{PCZ}, 10,0 a 25 ^{o}C. Para o carvão funcionalizado houve aumento da área BET devido a remoção de impurezas pelo tratamento químico. No método de Boehm observou-se um aumento de grupos ácidos e uma diminuição nos valores do pH_{PCZ}. O modelo de cinética de pseudo-segunda ordem e o modelo de Langmuir se ajustaram melhor aos dados experimentais. No pH 2,0 e pH_{PCZ} verificou-se maior quantidade adsorvida para os carvões quando comparado ao pH 10,0, devido à repulsão eletrostática.

PALAVRAS-CHAVE: adsorção; carvão ativado dendê, ácido acetilsalicílico.

ABSTRACT: The drugs are organic compounds and they are not removed by conventional treatments, so the adsorption is a treatment that complete removal of the drugs. The objective of this research was to study the use of dende activated carbon and functionalized with HCl in adsorption of aspirin. The samples were characterized for chemical and textural characteristics. The kinetic and equilibrium tests were performed for both samples at pH values: 2.0, pH_{PCZ}, the 10.0 at 25ºC. For the functionalized carbon was increased area BET due to the removing impurities by chemical The Boehm method was observed an increase in the acid groups and a decrease in pH_{PCZ} values. The kinetic model of the pseudo-second order and the Langmuir model was best fitted to the experimental data. At pH 2.0 and pH_{PCZ} there was a higher amount adsorbed to the carbons as compared to pH 10.0, due to electrostatic repulsion.

KEYWORDS: adsorption, dende activated carbon, acetylsalicylic acid.

1. INTRODUÇÃO

Compostos fármacos têm gerado preocupação ambiental devido ao uso excessivo dessas substâncias e principalmente pelo fato, da sua incompleta remoção nos processos convencionais de tratamento de efluente. Esta preocupação tem refletido no aumento no número de estudos a respeito dessa classe de contaminantes emergentes (Thomas *et al.*, 2009).

Dessa maneira, a adsorção em carvão ativado pode ser empregada como uma técnica complementar para remoção de poluentes orgânicos como fármacos de efluentes. Uma vez que a existência de anéis de benzeno ou grupos de amina na estrutura da maioria destes fármacos reforçam a sua capacidade para ser adsorvido pelo carvão ativado (Carvalho *et al.*, 2007).

O objetivo desse trabalho é avaliar um possível o mecanismo de remoção do ácido acetilsalicílico de amostras de carvão da casca do

coco de dendê *in natura* e amostra funcionalizada em ácido clorídrico.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Adsorvato

Utilizou-se Ácido acetilsalicílico (AAS) (Induslab) com pureza de 99%. A concentração inicial para cinéticas e isotermas de adsorção foi de 50 mg de AAS em 10% metanol e 90% água deionizada.

2.2. Adsorventes

O adsorvente utilizado foi carvão de casca de coco de dendê cedido pela Bahiacarbon (Bahia, Brasil). O material foi previamente lavado, secado, moído e peneirado a 80 mesh.

Para a funcionalização com ácido clorídrico foram utilizados 5 g de carvão ativado mantido em agitação (288 rpm a 40 °C) com 50 mL de solução de HCl a 1 mol L^{-1} por 6 h. Após o tratamento, o excesso de HCl foi eliminado, lavando as amostras com água deionizada. Em seguida, o carvão funcionalizado foi mantido em estufa a 45 °C, durante 48 h.

As amostras de carvão *in natura* (CAD) e funcionalizado com ácido clorídrico (CADCL) foram submetidas à caracterização e a ensaios de adsorção em batelada conforme descritos nas seções 2.4 e 2.5.

2.3. Caracterização

As amostras de carvões foram caracterizadas por adsorção e dessorção de N_2, utilizando o equipamento Micromeritics, modelo ASAP 2020. Foram obtidas as respectivas áreas superficiais pelo método Brunauer–Emmett–Teller (A_{BET}), volume de microporos ($V_{\alpha Total}$) pelo método t-plot, e o volume total dos poros (V_{Total}). O volume de mesoporos (V_{Meso}) foi calculado como diferença entre V_{Total} e $V_{\alpha Total}$ o volume de ultramicroporos ($V\alpha_{Ultra}$) pelo método Alpha S e o volume de supermicroporos ($V_{\alpha Super}$) pela diferença entre o $V_{\alpha Total}$ e $V_{\alpha Ultra}$.

O procedimento de determinação do ponto de carga zero (pH_{PCZ}), foi baseado no trabalho de Park e Regalbuto (1995). A determinação dos grupos funcionais foi realizada de acordo com o metodologia proposta por Boehm (2002).

2.4. Ensaio Cinético

As cinéticas de adsorção foram estudadas por meio do contato de 10 mg dos carvões com 20 mL da solução de AAS (25 ºC) sob agitação de 150 rpm, com o tempo de contato entre 5 minutos a 480 minutos em pH 2,0, pH=pH_{PCZ} e10,0. Após atingido o tempo previamente especificado, o sistema foi filtrado e efetuada a leitura da concentração do fármaco por espectrofotômetro no comprimento de onda de 223 nm (Sun *et al*., 2011). Os testes foram realizados em triplicata. A quantidade adsorvida foi determinada pelo balanço de massa como representa a Equação 01.

$$q_t = \frac{(C_0 - C_a)V}{M} \qquad (01)$$

em que: q_t é a quantidade adsorvida no tempo t (mg g^{-1}); C_0 e Ca correspondem a concentração de AAS na fase líquida inicial e no tempo t, respectivamente (mg L^{-1}); V é o volume da solução (L); e M é a massa (g) de adsorvente.

Os dados experimentais das curvas cinéticas (q_t versus t), foram ajustados aos modelos de pseudo-primeira ordem (Lagergren S., 1898) e pseudo-segunda ordem (Ho e Mckay, 1999).

2.5. Isoterma

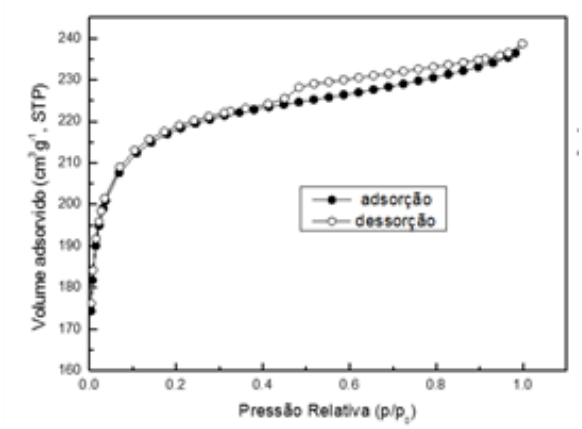
As isotermas foram obtidas por meio do contato de diferentes massas das amostras de carvão ativado (7– 40 mg) com soluções de AAS com concentrações iniciais fixas de 50 mg L^{-1} com ajuste de em pH 2,0, pH=pH_{PCZ} e 10,0. Os ensaios foram realizados em banho termostático (25 ºC) durante 240 minutos, sob agitação. A suspensão foi filtrada e analisada em espectrofotômetro DR 5000 a 223 nm.

Com os resultados experimentais foram construídos os gráficos de q_e versus C_e e ajustados aos modelos de isotermas de Langmuir (Langmuir, 1916) e de Freundlich (Ruthven, 1984).

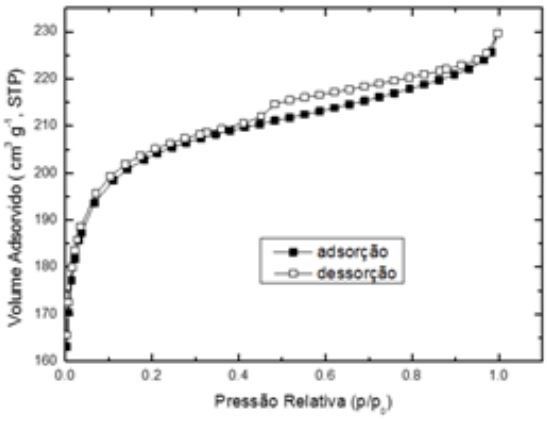
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Caracterização

Na Figura 1 são apresentadas as isotermas de adsorção e dessorção de N_2, para as amostras de carvões ativados estudadas.



(A)



(B)

Figura 1. Isotermas de adsorção e dessorção de N_2 para as amostras (A) CAD e (B) CADCL.

É possível verificar que as isotermas dos carvões em estudos são do tipo I, com histerese do tipo H4 no ramo da dessorção em pressões relativas acima de 0,5, caracterizando materiais microporosos com contribuições de mesoporos indicando também que os poros se apresentam na forma estreita do tipo fenda (Gregg e Sing, 1982). Observou-se que o "loop" da histerese é pequeno indicando que a contribuição de mesoporos presente nos sólidos é pequena (Rouquerol *et al.* 1999).

As características texturais são apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1. Propriedades texturais dos carvões ativados CAD e CADCL.

Amostra	CAD	CADCL
A_{BET}($m^2.g^{-1}$)	671±21	708±9
V_{total} ($cm^3.g^{-1}$)	0,369	0,338
V_{meso} ($cm^3.g^{-1}$)	0,082	0,078
$V\alpha_{Total}$($cm^3.g^{-1}$)*	0,287	0,260
$V\alpha_{ultra}$($cm^3.g^{-1}$)*	0,207	0,199
$V\alpha_{super}$($cm^3.g^{-1}$)*	0,08	0,061

*obtido através do método α_s

Verifica-se que com a funcionalização ocorreu um aumento na área específica. Os estudos de Wang e Zhu (2007) que modificaram o carvão ativado comercial Calgon com solução de 2 N de HCl obtiveram um aumento de 4,24% na área específica e justificaram esse acréscimo ao tratamento ácido que é possível remover algumas impurezas. As alterações de grupos superficiais irão bloquear os microporos, resultando em pouca mudança na estrutura do poro e acarretando a modificação na superfície.

Os resultados do método de Boehm e do pH_{PCZ} estão listados na Tabela 2.

Tabela 2. Resultados do Boehm e pH_{PCZ}

Amostra	CAD	CADCL
GC (meq g^{-1})	1,096±0,05	1,90±0,578
GF (meq g^{-1})	0	0,221±0,13
GL (meq g^{-1})	0,053±0,005	1,100±0,3
GTA (meq g^{-1})	1,149	3,221
GB (meq g^{-1})	0,768±0,11	0,530±0,088
pH_{pcz}	6,5	3,7

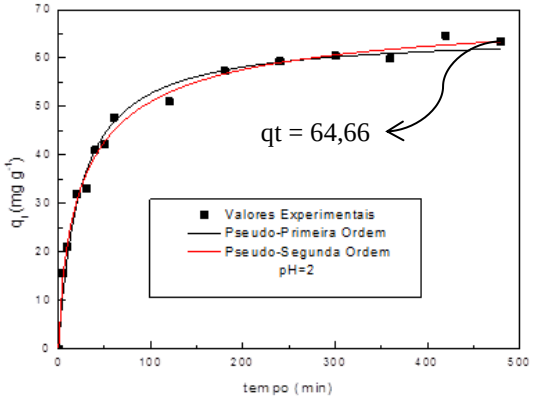
GC-Grupos Carboxílicos, GF- Grupos Fenólicos, GL-Grupos Lactônicos, GTA- Grupos totais ácidos, GB- Grupos Básicos.

Na Tabela 2 pode-se observar que após a funcionalização ocorreu a diminuição do $pH_{PCZ,}$ em que a superfície da amostra CAD era basicamente neutra e após a funcionalização apresenta-se ácida. Tal fato é consequência da maior quantidade de grupos funcionais ácidos e menor quantidade de grupos básicos presentes nas amostras de carvão

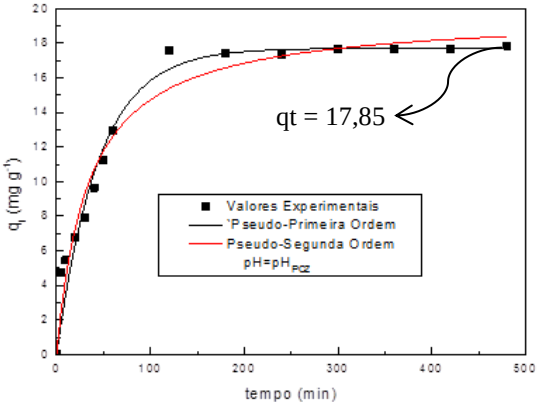
ativado funcionalizado, como pode ser visto pelos resultados da titulação de Boehm que também estão apresentados na Tabela 2.

3.2. Cinética

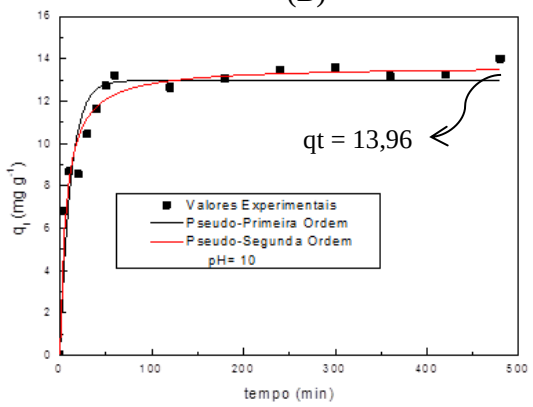
Os dados experimentais relativos à cinética, bem como os ajustes dos modelos, estão contidos na Figura 3.



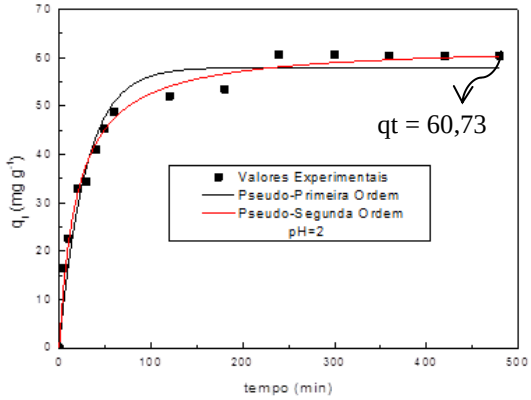
(A)



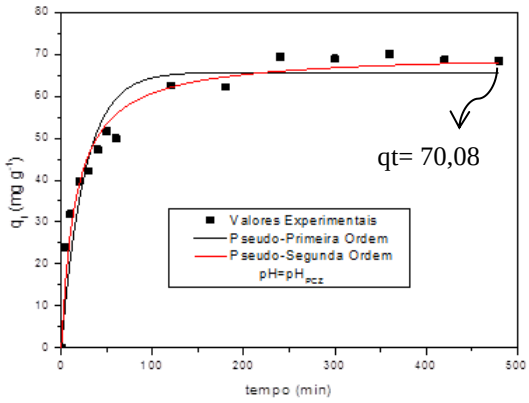
(B)



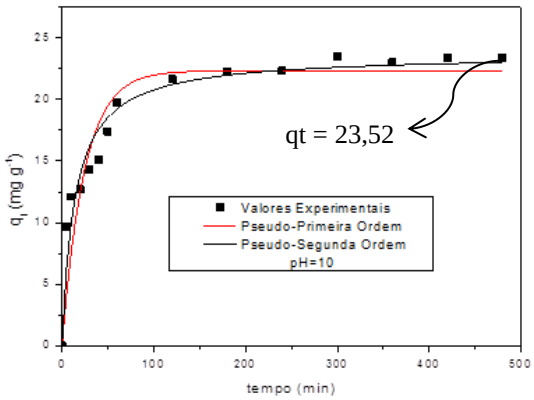
(C)



(D)



(E)



(F)

Figura 3. Cinética de adsorção do AAS em carvão CAD (A, B, C) e CADCL (D, F, E) em diferentes valores de pH.

Observa-se a partir dos dados cinéticos que a taxa de adsorção é mais rápida nos primeiros 60 minutos. Após este tempo a quantidade adsorvida aumenta lentamente até o tempo de equilíbrio, de 120 minutos para ambas as amostras. O tempo de equilíbrio foi similar encontrado nos estudos de

Tabela 3. Parâmetros da cinética de pseudo –segunda ordem para adsorção do AAS em carvão ativado CAD e CADCL em diferentes pH.

		Pseudo-segunda ordem		
		q_{eq}	k_2*	R^2
CAD	**2,0**	64,92±1,17	0,0006±0,00006	0,9866
	pH_{PCZ}	19,67±0,64	0,001±2,44	0,9666
	10,0	13,66±0,27	0,01±0,001	0,9651
CADCL	**2,0**	62,81±1,02	0,0008±0,00007	0,9877
	pH_{PCZ}	70,28±1,67	0,0009±0,0001	0,9642
	10,0	23,65±0,69	0,003±0,0005	0,9486

* k_2 = g mg^{-1} h^{-1}

Gomes *et al.* (2015) utilizando zeólitas na adsorção de AAS.

Observa-se na Figura 3 a influência do pH no processo de adsorção, verificando que com o aumento do pH a eficiência de remoção de ácido acetilsalicílico diminui. A menor eficiência pode estar associada as formas em que a molécula de AAS se comporta em solução com a variação do pH e as interações entre as cargas da superfície do carvão ativado e as moléculas de AAS.

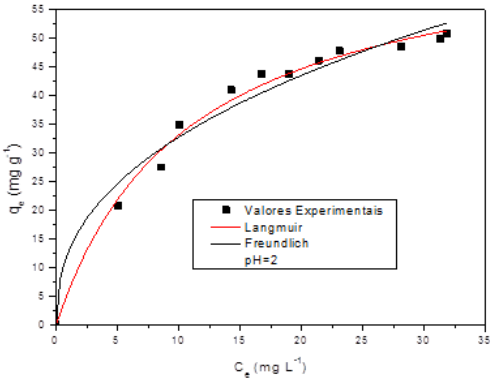
A molécula de AAS (pKa = 3,5) apresenta-se na forma neutra em pH 2 e a superfície dos carvões ativados proporcionam cargas positivas, assim não geram repulsões eletrostáticas. Para o pH=pH_{PCZ} observa-se dois comportamentos, para a amostra CAD, verifica-se que a remoção é prejudicada, devido ao pH_{PCZ} (6,5) e a forma molecular do AAS está na forma aniônica, ou seja, desprotonada, com alta densidade eletrônica, ocorrendo então repulsões eletrostáticas. Para a amostra CADCL no pH = pH_{PCZ}, (3,7), a molécula de AAS está mudando da forma neutra para aniônica, mas ainda não ocasionam repulsões eletrostáticas. Já em pH 10 a molécula de AAS apresenta elevada densidade eletrônica e está na forma aniônica, enquanto que a superfície do carvão ativado está carregada negativamente, gerando repulsões eletrostáticas devido as cargas negativas.

Pela Figura 3 observar-se que o modelo de pseudo-segunda ordem se ajusta melhor aos dados experimentais. Ou seja, a quimissorção possui uma contribuição significativa neste processo. Na Tabela 3 são apresentados seus parâmetros cinéticos para CAD e CADCL, o que confirma que o modelo cinético pseudo-segunda ordem apresenta valores de R^2 próximos a 1 e baixos desvios.

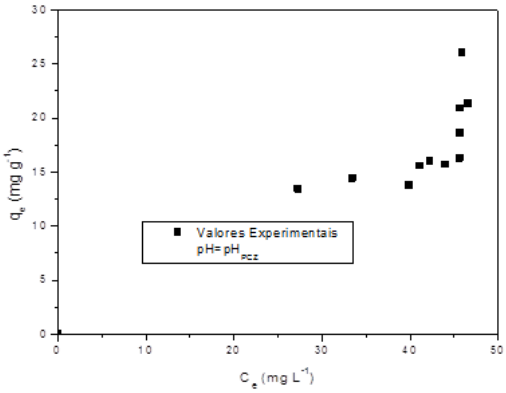
O valor da quantidade adsorvida experimental (Figura 3) foi próxima ao valor obtido pelo modelo de segunda ordem (Tabela 3). Verifica-se que a amostra CADCl adsorveu uma maior quantidade de AAS, com maior velocidade (maior k_2). Isso pode ser atribuído as maiores quantidades de grupos ácidos formados após a funcionalização, como evidenciado pela titulação de Boehm, e também por possuir microporosidade mais desenvolvida comparados a amostra CAD. De fato, molécula pequenas de fármacos se acomodam melhor em microporos, assim, a fisissorção apresenta uma parcela de contribuição no processo que controla a adsorção.

3.3. Isoterma

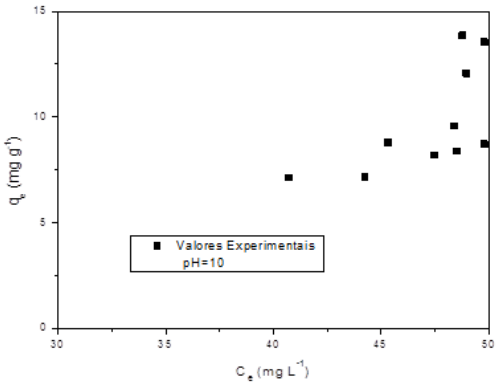
As curvas que representam o equilíbrio entre a quantidade adsorvida de AAS nos carvões ativados em temperatura constante e as curvas obtidas pelos ajustes dos modelos de Langmuir e Freundlich são representadas pelas Figuras 4.



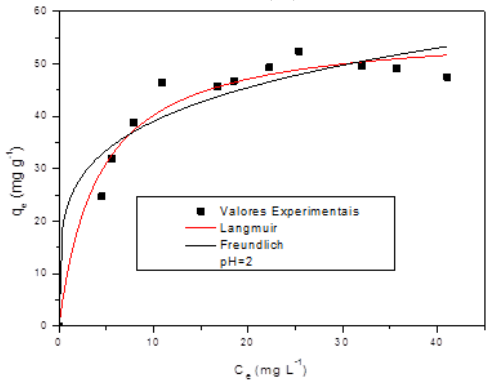
(A)



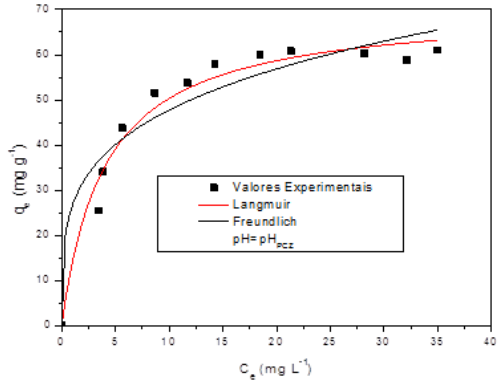
(B)



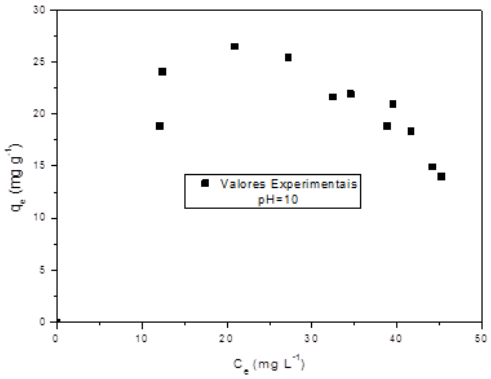
(C)



(D)



(E)



(F)

Figura 4. Isotermas de adsorção do AAS em carvão CAD (A, B, C) e CADCL (D, E, F) em diferentes valores de pH.

O carvão CAD apresentou capacidade de adsorção de AAS de 68,46±2,72 mg g^{-1} em pH 2,0, e o carvão CADCL apresentou capacidade de adsorção de AAS de 56,90±2,37mg g^{-1} em pH 2,0 e 70,39±2,64 mg g^{-1} em pH 3,7 valores estão próximos ao q_{max} obtidos pelas isotermas de Langmuir.

Observa-se nas Figuras 4 a influência do pH no processo de adsorção dos carvões ativados na remoção de ácido acetilsalicílico. Verifica-se que com o aumento do pH as isotermas não apresentam formas clássicas. Esse resultado está associado as cargas da superfície do carvão ativado que em pH acima do pH=pH$_{PCZ}$ apresentam a superfície carregada negativamente, enquanto em pH acima de 3,5 a molécula de AAS apresenta grande densidade eletrônica, ou seja, cargas negativas, resultando em repulsões eletrostáticas.

Para as isotermas obtidas em pH 2 e pH=pH$_{PCZ}$ para a amostra *in natura* e funcionalizada são classificadas como isotermas favoráveis e do tipo I de acordo com a IUPAC (1985) e do tipo L pela classificação de Giles *et al.*, (1960) e possui características de sistema com grande afinidade entre o adsorvente e o adsorbato. Esse tipo de isoterma ocorre a diminuição dos sítios de adsorção disponíveis quando a concentração da solução de AAS aumenta, tornando-se cada vez mais difícil para a molécula de AAS localizar um sitio ativo para a adsorção.

Os resultados experimentais foram ajustados aos modelos de Langmuir e Freundlich. A Tabela 4

listam os resultados dos ajustes dos parâmetros de cada modelo de isoterma.

Tabela 4. Parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich em carvões ativados *in natura* e funcionalizado em ácido clorídrico em pH 2,0, pH_{PCZ} e 10,0.

Amostra	pH	Langmuir		
		q_{max}	k_L	R^2
CAD	2,0	68,46±2,72	0,093±0,01	0,174
	pH_{PCZ}	-	-	-
	10,0	-	-	-
CADCL	2,0	56,90±2,37	0,240±0,04	0,073
	pH_{PCZ}	70,39±2,64	0,250±0,03	0,061
	10,0	-	-	-
		Freundlich		
		k_F	$1/n$	R^2
CAD	2,0	12,74±1,61	0,409	0,9699
	pH_{PCZ}	-	-	-
	10,0	-	-	-
CADCL	2,0	23,49±3,30	0,22	0,9142
	pH_{PCZ}	26,71±3,45	0,252	0,9163
	10,0	-	-	-

Utilizando a Figura 4 e a Tabelas 4 verifica-se que os resultados experimentais se ajustam melhor ao modelo de Langmuir, pois apresenta valores de coeficientes de correção R^2 próximo a 1 e os desvios dos parâmetros são baixos. A isoterma de Langmuir está associada a formação de monocamada, característico de sistemas que apresentam quimissorção como processo que controla o processo de adsorção, este sistema observa-se a seletividade no processo de adsorção.

6. CONCLUSÃO

As amostras obtiveram como característica de sólidos predominantemente microporosos. Após a funcionalização a amostra CADCL aumentou a área específica. Para as caracterizações químicas, a amostra CAD apresenta superfície neutra, e após a funcionalização o carvão ativado apresenta superfície ácida, devido ao fato de possuir mais grupos ácidos na superfície e associando ao valor de pH ácido encontrado no $pH=pH_{PCZ}$.

O modelo cinético de pseudo-segunda ordem e de Langmuir foram os que melhor se ajustaram aos dados experimentais em todas as amostras, indicando a ocorrência da quimissorção em monocamada.

Em valores de pH 2,0 e pH_{PCZ}, para as amostras CAD e CADCL, respectivamente, obtiveram maior quantidade adsorvida de AAS o que não ocorre para pH 10,0, devido ao fato da repulsão eletrostática.

O carvão funcionalizado com HCl aumentou a quantidade adsorvida, indicando que este tipo de tratamento químico aumenta a eficiência de remoção do AAS. No entanto, deve-se atentar aos valores do pH da solução, uma vez que, pH acima de pKa diminuem drasticamente a eficiência de remoção deste fármaco.

6. REFERÊNCIAS

BOEHM, H. P. Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment. *Carbon*, v. 40, n. 2, p. 145–149, fev. 2002.

CARVALHO, A.P.; NOGUEIRA, J.M.F.; PIRES, J.; MESTRE, A.S.; Activated carbons for the adsorption of ibuprofen. *Carbon*, v.45, p.1979-1988, 2007.

GILES, C. H.; MACEWAN, T. H.; NAKHWA, S. N.; SMITH, D. Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption

isotherms, and it use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. *Journal Chem. Soc*., p. 3973–3993, 1960.

GOMES, E.L.; CARDOSO, D.; FERNÁNDEZ-FELISBINO, R.; POÇO, J.G.R.; ASSUMPÇÃO, G.A.; Study of Acetylsalicylic Acid Adsorption Using Molecular Sieves. *Adsorpt Sci Technol*, v. 33, p.203-221, 2015.

GREGG, S. J.; SING., K. S. W. Adsorption Surface Area and Porosity. 2o ed. ed. London. p. 371. 1982.

HO, Y.; MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. Process Biochemistry, v. 34, n. 5, p. 451–465, 1999.

IUPAC, União Internacional de Química Pura e Aplicada, Recommendations. *Pure and Applied Chemistry*, v. 57, n. 4, p. 603-619, 1985.

LAGERGREN S. Zur Theorie der sogenannten Adsorption gelöster Stoffe. Kungl. Svenska vetenskapsakademiens, Handlingar, v. 24, p. 1–39, 1898.

LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. Journal of American chemical Society, v. 40, p. 1361–1403, 1918.

PARK, J.; REGALBUTO, J. R. A simple, accurate determination of oxide PZC and the strong buffering effect of oxide surfaces at incipient wetness. Journal of colloid and interface science, v. 175, p. 239–252, 1995.

ROUQUEROL, J.; ROUQUEROL, L.; SING, K.S. *Adsorption by Powders and Porous Solids Principles: Methodology and Applications*, Academic Press, San Diego, 1999.

RUTHVEN, D. M. Principles of Adsorption and Adsorption Processes.Editora John Wiley .USA. 1984.

SUN, J; GAO, L; LI, Y. Functionalized bimodal mesoporous silicas as carriers for controlled aspirin delivery. *J. Sol. State Chem.*, v.184, p. 1909-1914, 2011.

THOMAS, O.; LE BOT, B.; MOMPELAT, S.; Occurrence and fate of pharmaceutical products and by-products, from resource to drinking water. *Envir. Intern.*, v.35, p.803-814, 2009.

WANG, S; SZHU, Z.H. Effects of acidic treatment of activated carbons on dye adsorption. *Dyes Pigments*, v.75, p.306-314, 2007.

7. AGRADECIMENTO

Os autores agradecem ao Laboratório de Adsorção e Troca Iônica da Universidade Estadual de Maringá por disponibilizar equipamentos e infra-estrutura para desenvolvimento desse trabalho; ao CNPq pela concessão da bolsa de doutorado de Regiane Cristina Ferreira; a CAPES pela bolsa de mestrado de Hugo Henrique Carline

FLOCULAÇÃO IÔNICA DE TENSOATIVO PARA REMOÇÃO DE CORANTE DISPERSO EM MEIO AQUOSO

R. P. F. Melo[1]; E. L. Barros Neto[2]; T. N. Castro Dantas[2]; A. G. Câmara[2]

1-Campus Pau dos Ferros – Universidade Federal Rural do Semi-Árido
Rodovia BR-226, km 405 S/N – CEP: 59900-000 – Pau dos Ferros - RN – Brasil
Telefone: (84) 3317-8525 – Email: ricardo.melo@ufersa.edu.br
2- Departamento de Engenharia Química – Universidade Federal do Rio Grande do Norte
Av. Senador Salgado Filho, 3000 – CEP: 59072-970 – Natal - RN – Brasil
Telefone: (84) 3215-3773 – Fax: (84) 3215-3827

RESUMO: a utilização de tensoativos em processos de separação é bem difundida. Recentemente, um novo processo, denominado floculação iônica, que utiliza flocos de tensoativo como agente de separação, mostra grande potencial para separação de compostos orgânicos de solução aquosa. A floculação iônica é realizada através da reação de tensoativos carboxilados com íons cálcio, resultando em um precipitado que, sob agitação, agrega-se formando flocos, cuja superfície tem o caráter hidrofóbico da cauda apolar do tensoativo. Esta superfície, por sua vez, é capaz de remover compostos orgânicos em meio aquoso por adsorção. Neste estudo a floculação iônica foi usada para remoção de corante disperso de um efluente têxtil sintético. A eficiência de remoção de corante foi avaliada em função de parâmetros como tempo de contato, temperatura e concentração de tensoativo, obtendo-se 90% de remoção para concentração de tensoativo de 780 ppm e temperatura de 30 °C em um tempo de 180 minutos.

PALAVRAS-CHAVE: tensoativo aniônico; floculação iônica; remoção de corante.

ABSTRACT: The use of surfactants in separation processes is well widespread. Recently, a new process, called ionic flocculation, uses surfactant flocs as separation agent, that shows great potential to separate organic compounds from aqueous solution. Ionic flocculation is carried out through reaction of carboxylate surfactants with calcium ions, resulting in a precipitate that, under stirring, aggregates to form flocs, whose surface has hydrophobic character of the non-polar tail of the surfactant. This surface, in turn, is able to remove organic compounds in an aqueous media by adsorption. In this study, the ionic flocculation was applied to removal of disperse dye from a synthetic textile wastewater. The dye removal efficiency was evaluated as function of the following parameters: contact time, temperature and surfactant concentration. The dye removal reached 90% using 780 ppm of surfactant, at 30 °C, in a contact time of 180 minutes.

KEYWORDS: anionic surfactant; ionic flocculation; dye removal.

1. INTRODUÇÃO

Os corantes são substâncias orgânicas cuja finalidade é conferir cor a um determinado substrato, apresentando uma estrutura molecular aromática complexa e, geralmente, são resistentes a luz, temperatura e oxidantes (Banerjee e Chattopadhyaya, 2013). Entre os diversos ramos em que os corantes são aplicados, destaca-se o setor têxtil, onde eles são utilizados para dar cor aos tecidos no processo de tingimento. Entretanto, nem todo corante usado no banho de tingimento é absorvido pelo substrato e parte dele é descartado no efluente da indústria têxtil, sendo perceptível sua

presença até mesmo em pequenas concentrações. Outro fator que agrava ainda mais os problemas relacionados aos efluentes têxteis é o grande volume gerado (Ali e El-Mohamedy, 2012), decorrente do uso de elevadas quantidades de água no processo de tingimento. Além disso, o efluente contendo corantes, como por exemplo, os que pertencem a classe do azo, apresentam atividade mutagênica e cancerígena (Lima et al, 2007). Diante deste cenário, torna-se muito importante o desenvolvimento de estudos relacionados à remoção de corantes de meio aquoso.

Diversos técnicas de tratamento para o efluente contendo corante tem sido avaliada, podendo-se citar a adsorção, filtração por membrana, processos oxidativos, ozonização e biodegradação microbiana (Khandare e Govindwar, 2015). O uso de tensoativos para remoção de corante também foi considerada em técnicas como extração por ponto de nuvem (Purkait et al, 2006).

Neste estudo foi avaliada a utilização da floculação iônica como alternativa para remoção de corante disperso em um efluente sintético. A primeira etapa desta técnica consiste na dissolução de tensoativos carboxilados, que possuem em sua parte polar um cátion monovalente, geralmente, o sódio. A adição de uma solução contendo íons cálcio a este sistema leva a precipitação do tensoativo devido a reação entre estes componentes, ocorrendo a substituição do cátion monovalente (sódio) pelo cátion divalente (cálcio) na parte polar do tensoativo. A agitação do sistema provoca a agregação do precipitado, promovendo a formação de flocos, cuja superfície apresenta o caráter apolar da cauda do tensoativo, tornando-a uma interface potencial para capturar compostos orgânicos em meio aquoso.

Neste trabalho a floculação iônica foi avaliada considerando-se a eficiência de remoção de corante em função de fatores como tempo de contato, temperatura e concentração de tensoativo. O estudo da cinética e equilíbrio foram realizados a partir dos resultados obtidos.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Materiais

O tensoativo empregado neste estudo foi o sabão base, que é composto por uma mistura de tensoativos carboxilados de diferentes comprimentos de cadeia alquil, variando de 10 a 18 carbonos. O corante utilizado foi o disperso azul Trillon EL H/C (marca: TMX), $\lambda_{máx}$ = 550 nm. O íon cálcio necessário para precipitar o tensoativo foi obtido a partir de uma solução de cloreto de cálcio (marca: CRQ). As análises para determinação da concentração residual de corante foram realizadas em espectrofotômetro de absorção molecular (marca: Varian Analytical Instruments, Modelo: Cary 50 Conc) e os experimentos foram executados em banho termostático (marca: Koehler Instrument Company, Inc, USA, modelo: K39396) provido de sistema com agitação.

2.2. Métodos

2.2.1. Preparo das amostras: O banho termostático usado é adequado para suportar amostras preparadas em provetas de 100 mL e, portanto, este foi o volume total adotado para o sistema. A ordem de mistura dos reagentes é fundamental para aplicação da floculação iônica, e o procedimento é realizado de acordo com as seguintes etapas: preparo da solução de tensoativo, adição da solução de cloreto de cálcio sob agitação (ocasionando a formação dos flocos) e adição da solução de corante para iniciar a adsorção à superfície do floco. A primeira etapa procede-se com a pesagem adequada da massa de tensoativo requerida e posterior dissolução em água destilada sob forte agitação (700 rpm). Na segunda etapa um determinado volume de uma solução estoque de cloreto de cálcio (3600 ppm) é misturada ao sistema, sob agitação de 140 rpm (velocidade necessária para formar os flocos e mantê-los disperso no meio), de modo que a concentração de íons cálcio corresponda a metade da concentração de tensoativo. Em seguida, o corante é adicionado a partir de uma solução estoque de 1000 ppm, de forma que resulte uma concentração de corante na amostra de 100 ppm. Após estas etapas, o volume final da amostra é 100 mL. O controle da temperatura do banho foi realizado já na primeira etapa, trabalhando-se com as temperaturas de 30, 40 e 50 °C.

2.2.2. Experimento para avaliar o efeito do tempo de contato: No estudo do tempo de contato as amostras foram preparadas conforme descrição apresentada na seção 2.2.1. O intervalo de

tempo adotado para coleta das amostras variou entre 2 e 420 minutos. Após a coleta, foi realizada a filtração da amostra, para remover os flocos, em um sistema de bomba a vácuo com membrana Millipore de 0,7 µm, permitindo a análise no espectrofotômetro.

2.2.3. Modelos cinéticos: Os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem (Equação 01), pseudo-segunda ordem (Equação 02) e Elovich (Equação 03) foram avaliados para descrever os resultados obtidos da remoção de corante em função do tempo. A validade de cada um destes modelos foi analisada com base na função erro (Equação 04).

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 t \qquad (01)$$

$$\frac{t}{q_t} = \left(\frac{1}{k_2 q_e^2}\right) + \left(\frac{1}{q_e}\right)t \qquad (02)$$

$$q_t = \left(\frac{1}{c}\right)\ln(t) + \left(\frac{1}{c}\right)\ln(ac) \qquad (03)$$

$$Erro = \sqrt{\frac{\sum\left[(q_{\exp} - q_{\mathrm{mod}})/q_{\exp}\right]^2}{N-1}} \qquad (04)$$

Onde q_t, q_e, q_{exp} e q_{mod} são as capacidades de adsorção (mg/g) em um tempo t (min), no equilíbrio, obtida experimentalmente e obtida pelo modelo, respectivamente. k_1 (min^{-1}) e k_2 (g/mg.min) são as constantes de taxa de adsorção para os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, respectivamente. a (mg/g.min) e c (g/mg) são constantes para o modelo de Elovich. N é o número de pontos experimentais. As constantes para os modelos podem ser obtidas pelos coeficientes angular e linear dos gráficos de ln ($q_e - q_t$) vs. t, t/q_t vs. t, e q_t vs. ln (t) para os modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Elovich, respectivamente.

2.2.4. Estudo do equilíbrio: Após o estudo da cinética foi realizado o estudo do equilíbrio, mantendo-se constante a concentração de corante na amostra (100 ppm) e utilizando concentrações de tensoativo de 325, 390, 455, 520, 585, 650, 715 e 780 ppm. Os resultados obtidos foram usados para verificar a validade do modelo de Langmuir quanto a representação dos dados usando a equação linearizada deste modelo (Equação 5).

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{q_m b} \qquad (05)$$

Onde C_e é a concentração de corante na fase aquosa, q_m é a capacidade máxima de adsorção e b é uma constante para o modelo de Langmuir. Os valores de q_m e b são obtidos a partir dos coeficientes da reta de C_e/q_e vs. C_e. A Equação 05 foi utilizada para que fosse possível obter uma reta, dada por C_e/q_e vs. C_e, a partir da qual são obtidas as constantes do modelo.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Estudo cinético

No estudo da cinética foi utilizada uma concentração de 650 ppm de tensoativo baseada em um trabalho anterior (Melo et al, 2015). Os testes foram executados nas temperaturas de 30, 40 e 50 °C e os resultados são apresentados na Figura 1.

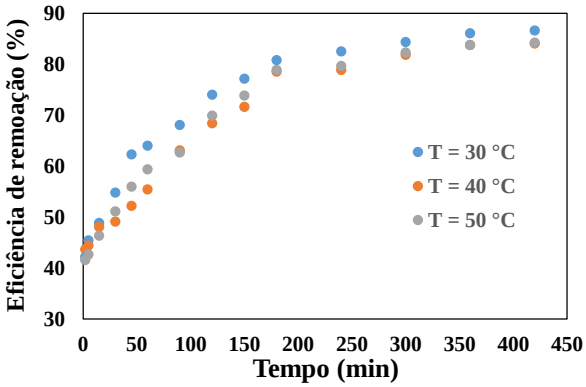


Figura 1. Eficiência de remoção de corante em função do tempo para diferentes temperaturas. [tensoativo] = 650 ppm, agitação 140 rpm.

Observa-se na Figura 1 que a eficiência de remoção de corante foi maior na temperatura de 30 °C para um tempo de contato de 420 minutos, alcançando 87%. Apesar dos melhores resultados ocorrerem na temperatura de 30 °C, a floculação iônica também se mostra eficiente nas temperaturas de 40 e 50 °C, pois a remoção de corante alcança valores próximos daqueles obtidos a 30 °C. Com base na Figura 1, foi considerado que o equilíbrio é

atingido no tempo de 180 minutos (equivalente a 81% de eficiência de remoção), visto que ocorre um aumento de 6%, em relação a este valor, na eficiência de remoção após o sistema permanecer em operação por mais 4 horas, tornando o processo lento. Além disso, o floco adsorvente é obtido de materiais de baixo custo, tornando vantajosa o uso de uma nova batelada.

Usando os dados da eficiência de remoção em função do tempo foram avaliados os modelos cinéticos apresentados na seção 2.2.3. A Tabela 1 apresenta os valores do coeficiente de determinação e o erro em cada uma das temperaturas estudadas usando os três modelos propostos.

Tabela 1. Valores do coeficiente de determinação e do erro em diferentes temperaturas para os modelos cinéticos aplicados.

Modelo	T (°C)	R^2	Erro
Pseudo-primeira ordem	30	0,964	0,3453
	40	0,959	0,3370
	50	0,957	0,3390
Pseudo-segunda ordem	30	0,998	0,0897
	40	0,997	0,1108
	50	0,997	0,0998
Elovich	30	0,988	0,0193
	40	0,951	0,0452
	50	0,976	0,0335

A Tabela 1 mostra que o ajuste para os três modelos foi adequado, baseando-se no coeficiente de determinação, cujos valores são maiores que 0,95. Entretanto, o modelo de Elovich é o mais apropriado para descrever os dados experimentais, analisando os valores obtidos para o erro. De acordo com Wu et al. (2009), o modelo de Elovich é usado quando ocorre a adsorção química e a taxa de transferência de massa diminui com o tempo devido a saturação dos sítios na superfície do adsorvente. Assim, a adesão do corante à superfície do floco é considerada uma adsorção química.

As constantes dos modelos (dados não apresentados) foram utilizadas para calcular a capacidade de adsorção de acordo com o modelo (q_{mod}) que, em seguida, foi usado para determinar o erro, apresentado na Tabela 1.

Para o modelo de Elovich é definido o fator de aproximação do equilíbrio (Wu et al, 2009), R_E, que é usado para classificar a curva da cinética, sendo dividida entre quatro faixas de valores: crescimento lento ($R_E > 0,3$), crescimento suave ($0,3 > R_E > 0,1$), crescimento rápido ($0,1 > R_E > 0,02$) e próximo ao equilíbrio instantâneo ($R_E < 0,02$). A Equação 06 é utilizada para determinar R_E.

$$R_E = \frac{1}{q_{ref}\, c} \qquad (06)$$

Onde q_{ref} é a capacidade de adsorção no tempo de operação mais longo (420 minutos). Os valores de R_E obtidos foram 0,14, 0,15 e 0,15 nas temperaturas de 30, 40 e 50 °C, respectivamente. Indicando que o comportamento da curva cinética é de crescimento suave.

3.2. Equilíbrio de adsorção

Para avaliar o equilíbrio de adsorção, primeiramente, foi realizado o estudo da eficiência de remoção de corante em função da concentração de tensoativo. As mesmas temperaturas usadas na avaliação do tempo de contato foram aplicadas neste estudo. O tempo de contato foi fixado em 180 minutos, conforme explicado na seção 3.1. A Figura 2 apresenta os resultados obtidos nesta etapa.

A Figura 2 mostra que a eficiência de remoção tende a estabilizar à medida que se aumenta a concentração de tensoativo, alcançando o máximo de 90% na concentração de tensoativo de 780 ppm e temperatura de 30 °C. Em concentração abaixo da faixa estudada (325 – 780 ppm) a eficiência de remoção de corante foi muito baixa, em decorrência da pouca quantidade de flocos formada e, portanto, o estudo não foi realizado nesta região.

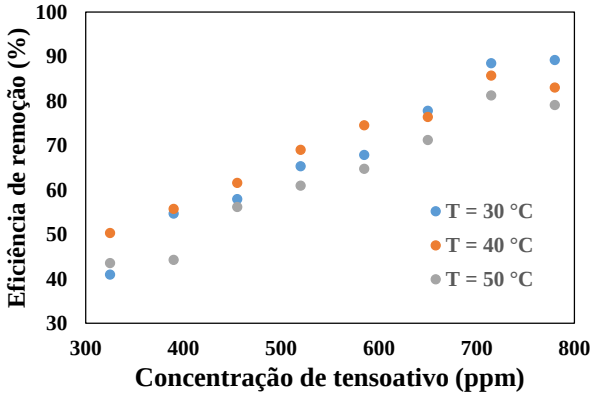


Figura 2. Eficiência de remoção de corante em função da concentração de tensoativo em diferentes temperaturas, tempo de contato = 180 minutos.

Estes resultados foram utilizados para calcular a capacidade de adsorção para cada par concentração de tensoativo-temperatura e, então aplicados na Equação 05 para verificar se o modelo de Langmuir é adequado para descrever os dados de equilíbrio. A Figura 3 apresenta as retas (C_e/q_e vs. C_e) obtidas nas três temperaturas consideradas.

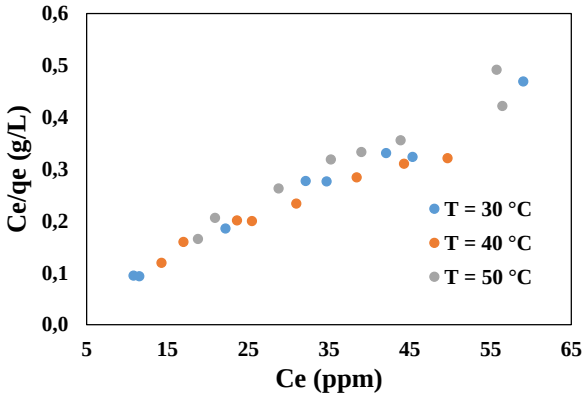


Figura 3. Isotermas de adsorção do corante disperso no floco de tensoativo em diferentes temperaturas.

Como pode-se observar na Figura 3 a temperatura não afetou significativamente o equilíbrio, visto que os pontos das retas são bem próximos. A partir dos coeficientes angular e linear das retas foram obtidas as constantes q_m e b do modelo de Langmuir. Outro parâmetro calculado foi o fator de separação, R_L. Ele é usado para classificar a isoterma em desfavorável ($R_L > 1$), linear ($R_L = 1$), favorável ($0 < R_L < 1$) e irreversível ($R_L = 0$). A Tabela 2 apresenta um resumo destes parâmetros para cada temperatura e o coeficiente de determinação relacionado ao ajuste dos pontos experimentais ao modelo de Langmuir.

Tabela 2. Parâmetros do modelo de Langmuir, coeficiente de determinação e fator de separação.

T (°C)	q_m (mg g^{-1})	b (L g^{-1})	R^2	R_L
30	132,98	0,014	0,985	0,018
40	178,57	0,058	0,975	0,094
50	136,24	0,045	0,956	0,058

A Tabela 2 mostra que de acordo com o fator de separação a isoterma pode ser classificada como favorável e o coeficiente de determinação próximo da unidade sugere que o modelo de Langmuir é apropriado para descrever os dados de equilíbrio na faixa de concentração de tensoativo usada.

4. CONCLUSÕES

Este estudo avaliou a eficiência da floculação iônica para remoção de corante disperso em meio aquoso. Os resultados obtidos permitem concluir que:

- O tempo de contato tem influência significativa no processo, sendo necessário um tempo de operação de 180 minutos para obter uma remoção considerável;
- A temperatura teve uma menor influência no processo e os melhores resultados são obtidos a 30 °C;
- A cinética pode ser descrita pelo modelo de Elovich, sugerindo uma adsorção química. O valor de R_E indica que a curva da cinética é de crescimento suave;
- A concentração de tensoativo tem efeito considerável sobre a eficiência de remoção de corante;
- O modelo de Langmuir é adequado para descrever o equilíbrio e o fator de separação mostra que a isoterma é classificada como favorável;

Os resultados apresentados permitem afirmar que a floculação iônica é uma técnica promissora para remoção de poluentes em meio aquoso, proporcionando uma remoção de corante de 90% utilizando concentração de tensoativo de 780 ppm em temperatura ambiente. E o floco de tensoativo, usado como agente de separação, é obtido a partir de tensoativos de baixo custo, biodegradáveis e de baixa toxicidade, tornando processo mais atrativo do ponto de vista ambiental.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALI, N. F.; EL-MOHAMEDY, R. S. R. *J. Saudi Chem. Soc.*, v. 16, p. 117-123, 2012.

BANERJEE, S.; CHATTOPADHYAYA, M. C. *Arabian J. Chem.* Article in Press, 2013.
KHANDARE, R. V.; GOVINDWAR, S. P. *Biotechnol. Adv.* v. 33, p. 1697-1714, 2015.

LIMA, R. O. A.; BAZO, A. P.; SALVADORI, D. M. F.; RECH, C. M.; OLIVEIRA, D. P.; UMBUZEIRO, G. A. *Mutat. Res.* v. 626, p. 53-60, 2007.

MELO, R. P. F.; BARROS NETO, E. L.; MOURA, M. C. P. A.; CASTRO DANTAS, T. N.; DANTAS NETO, A. A.; OLIVEIRA, H. M. N. *J. Water Process Eng.* v. 7, p. 196-202, 2015.

PURKAIT, M. K.; DASGUPTA, S.; DE, S. *Sep. Purif. Technol.* v. 51, p. 137-142, 2006.

WU, F.; TSENG, R.; JUANG, R. *Chem. Eng. J.* v. 150, p. 366-373, 2009.

6. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a UFRN, ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química/UFRN e ao Núcleo de Ensino em Petróleo e Gás (UFRN) por toda infraestrutura necessária para realizar este trabalho.

REMOÇAO DO CORANTE AZUL DE METILENO POR PROCESSO DE ADSORÇÃO UTILIZANDO CARVÃO ATIVADO DO MESOCARPO DO BABAÇU

R. S. Bindá[1]; P. R. C. Couceiro[1], F. F. D. Filho[2], V. L. I. Bentes[1], F. X. Nobre[1]

1-Departamento de Química – Universidade Federal do Amazonas
Av. General Rodrigo Octávio, 6200 – CEP: 69077-000 – Manaus- AM – Brasil
Telefone: (92) 3305-2874 – Cel: (92) 98103-7015 – Email: rohdsb@gmail.com; couceiro35@gmail.com
2-Universidade Federal de Campina Grande –UFCG, Campina Grande -PB

RESUMO: Na busca de novos materiais atrelados a alguma técnica que possa remediar a contaminação os efluentes por corantes que são a principal causa do desequilíbrio ambiental, utilizou-se o mesocarpo do babaçu como matéria prima para a produção de carvão, estes foram ativados nas temperaturas de 400 e 500 ºC com $ZnCl_2$, posteriormente foi realizado a análise de Infravermelho com Transformada de Fourrier (IV-TF) bem como foi verificado sua capacidade adsortiva. Os resultados de IV-FT apresentaram bandas típicas de carvão, e os resultados de adsorção frente à molécula modelo azul de metileno tiveram resultados promissores, ambos os materiais ajustaram-se melhor ao modelo da isoterma de Langmuir, onde a adsorção é química. A amostra CA-A2 apresentou melhor capacidade adsortiva com o valor de q_m=340,2 mg g^{-1}.

PALAVRAS-CHAVE: adsorção; carvão ativado; babaçu; Langmuir e Freundlich.

ABSTRACT: In the search for new materials linked to any technique that can remedy the contamination effluents by dyes that are the main cause of environmental imbalance, used the babassu mesocarp as raw material for the production of coal, these were activated at temperatures of 400 and 500 ºC with $ZnCl_2$, was later carried the Infrared analysis with Fourier transform (FT-IR) as well as verified its adsorptive capacity. The FT-IR results showed typical bands of coal, and the results of the adsorption front molecule model methylene blue had promising results, both materials fit better to the Langmuir isotherm model, which is chemical adsorption. The CA-A2 sample showed better adsorption capacity with the value of q_m = 340.2 mg g^{-1}.

KEYWORDS: adsorption; activated charcoal; babassu; Langmuir e Freundlich.

1. INTRODUÇÃO

O descarte ambiental de efluentes não tratados, impedem a reoxigenação da água dos rios, diminui a penetração de luz solar que consequentemente perturba as atividades fotossintéticas do sistema aquático (Arami, 2006).

Como forma de verificar essa necessidade de atendimento suficiente e satisfatório, tem-se a Política Nacional de Recursos Hídricos, Lei nº 9.433/97 (BRASIL, 1997), que traz consigo definições importantes no setor de recursos hídricos permitindo um melhor gerenciamento da água e atuando na tentativa de minimizar os impactos da escassez. Enquanto isso, como tentativa de controle da poluição tem-se a Resolução nº 357/05-CONAMA, que além de enquadrar os corpos d'água determina padrões de lançamento de efluentes nos leitos dos rios.

Dessa forma, é indispensável o desenvolvimento e domínio de tecnologias alternativas ou combinações destas, adequadas às condições técnicas, sociais e econômicas locais. Mediante a isso, a adsorção se apresenta como uma

tecnologia bastante atrativa podendo ser utilizada no tratamento de efluentes, esta corresponde a uma operação de transferência de massa, onde moléculas de uma fase fluida (gás, vapor ou líquido) se concentram espontaneamente sobre uma superfície, geralmente sólida, tendo sua origem nas forças atrativas entre as moléculas. A adsorção é geralmente usada na remoção de compostos orgânicos, presentes em muitos efluentes industriais, e cuja remoção se torna difícil por processos de tratamentos biológicos convencionais. Denomina-se adsorvente a substância cuja superfície se produz o fenômeno da adsorção; adsortivo, o fluido em contato com o adsorvente e adsorbato, as espécies químicas retidas pelo adsorvente (OLIVEIRA *et al*., 2012).

A adsorção de um adsorbato sobre a superfície de um sólido pode ser classificada de duas formas, sendo adsorção física ou química. Na adsorção física, as forças entre o adsorbato e a superfície do adsorvente são relativamente fracas, conhecidas como adsorção de *van der Waals*. Na adsorção química, os elétrons são transferidos ou compartilhados entre o adsorbato e a superfície do adsorvente, formando uma ligação química entre ambos, sendo esta uma interação muito forte, mais do que a adsorção física (COELHO, 2006).

Assim sendo, diversos materiais têm sido utilizados na remoção de contaminantes, entre eles, carvão ativado, organoargilas e zeólitas, que são de fácil obtenção e disposição (ZVINOWANDA *et al*., 2009).

O carvão ativado é um material orgânico de estrutura amorfa e muito utilizado como adsorvente devido a sua grande capacidade de adsorção que está relacionada a grande área superficial e estrutura microporosa. Ele é bastante eficiente como adsorvente, tanto para compostos orgânicos como para inorgânicos (CABRERA *et al*., 2008; DEGS *et al*., 2009; OLIVEIRA *et al*., 2009).

A princípio, qualquer material com alto teor de carbono, denominado de agente precursor pode ser transformado em carvão ativado, por exemplo, cascas de coco, carvões minerais (antracita, betuminosos e linhito), turfas, madeiras, resíduos de petróleos (CLAUDINO, 2003).

Sendo o babaçu (*Orbignya phalerata*), um tipo de palmeira da família botânica *Arecaceae*, que ocorre naturalmente no Norte e no Nordeste do Brasil, nessas regiões, ele é encontrado principalmente em formações conhecidas como babaçuais que cobrem cerca de 196 mil km² no território brasileiro. Dentre as partes que constituem essa palmeira, o fruto possui o maior potencial econômico, pois é possível produzir diversos produtos, dentre eles o carvão (BRASIL, 2009).

Nesse contexto, propõe-se a utilizar o mesocarpo do babaçu (*Orbignya phalerata*), como biomassa na produção de carvão ativado (CA), realizar o estudo de adsorção com a molécula de azul de metileno, para verificar o potencial deste material em estudo para fins de tratamento de efluentes contaminados.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Preparação do carvão ativado

A preparação do carvão ativado consistiu da homogeneização do resíduo do mesocarpo do babaçu (*Orbignya phalerata*) com $ZnCl_2$ na proporção 1:1 (m/m), a mistura ficou sob agitação por 4 h, em seguida foi levado a estufa para secagem a 110 ºC por 24 h, posteriormente o material seco foi pirolisado em forno mufla em rampas de aquecimento de 400 ºC em atmosfera de ar. Depois dessas etapas o material foi lavado com água destilada até pH próximo de 7, seco em estufa e nomeado de CA-A1. O procedimento foi repetido para 500 ºC que resultou na amostra CA-A2. Os materiais obtidos foram submetidos a testes de adsorção.

2.2 Caracterização Física

Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (IV-TF): os espectros foram obtidos em um espectrômetro Shimadzu (modelo Iranffinity-1), com modo de transmissão, 32 varreduras na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} e resolução de 2 cm^{-1}. Cada amostra foi misturada com KBr na proporção 1:100 e prensada em disco.

2.3 Teste de Adsorção

<u>2.3.1. Curva de calibração</u>: foram preparadas soluções de 0, 2, 4, 6, 8 e 10 mg L^{-1} de Azul de Metileno (AM) e para quantificação das respectivas concentrações foram retiradas 2,5 mL de cada solução, transferidas para a cubeta de quartzo para realização da leitura no UV-VIS no comprimento de onda 665 nm.

2.3.2. Tempo de saturação: consistiu da quantificação da concentração do adsorbato em função da variação do tempo de contato com o adsorvente, sendo assim foram utilizados 50 mg de CA e 100 mL de uma solução de 100 mg L^{-1} de AM. O sistema foi monitorado em intervalo de 30 min, onde uma alíquota de 2,0 mL foi transferida para a cubeta para quantificação da concentração final de AM até que o sistema atingisse o equilíbrio.

2.3.3. Efeito da concentração: 25 mL de uma solução de AM com concentrações iniciais (C_0) de 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100 mg L^{-1} foram respectivamente misturadas com 10 mg de CA, sob agitação magnética, a 25 ºC. Após um período de tempo de 4 h, as suspensões foram filtradas e as concentrações finais de AM presente nos filtrados foram quantificadas em espectrofotômetro Thermo Fisher Scientific (modelo GIOS UV-VIS) no comprimento de onda de maior intensidade de 665 nm.

2.4 Ajuste de isoterma de adsorção

2.4.1 Modelo de Langmuir: é representada pela equação 1, na forma linearizada,

$$q_e = \frac{q_{max} \times K_L \times C_e}{1 + K_L \times C_e} \qquad (1)$$

onde, q_e é a capacidade de adsorção no equilíbrio, q_{max} é a capacidade máxima de adsorção, C_e é a concentração de adsorbato na solução no equilíbrio e K_L é a razão entre as constantes de adsorção e dessorção.

2.4.2 Modelo de Freundlich: é representada equação 2, na forma linearizada,

$$q_e = K_F \times C_e^{\frac{1}{n}} \qquad (2)$$

onde são calculados os valores de q_e e K_F (constante de Freundlich).

3. RESULTADO E DISCUSSÃO

Os espectros de IV-TF das amostras CA-A1 e CA-A2, são mostrados na figura 1. O intervalo entre 3440 e 3300 cm^{-1} é referente a banda de estiramento -OH, no intervalo de 3000 a 2800 cm^{-1} é referente aos grupos C-H, CH_3 e CH_2. A presença da banda em 1600 cm^{-1} trata-se de estiramento de ligações C=C de anéis aromáticos típico de materiais carbonáceos e em 1450 cm^{-1} refere-se a vibrações fora do plano do grupo CH-O C-O-C. As bandas em 860, 769 e 710 cm^{-1} pode ser atribuído a vibrações e anéis aromáticos monossubstituídos devido à fração de lignina na matéria-prima (VIEIRA *et al*, 2011; PEREIRA et al., 2008; GUILARDUCI et al., 2006).

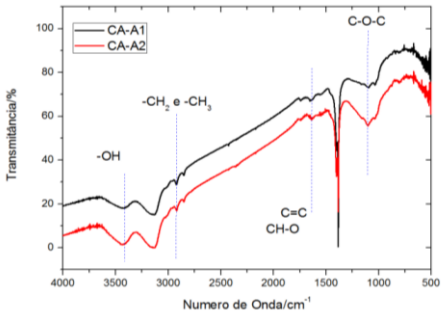


Figura 1. Espectros de absorção de IV-FT das amostras CA A1 e A2.

Para os estudos de adsorção com o corante AM, foi verificado que 2 h é o tempo necessário para se atingir a capacidade máxima de adsorção a temperatura ambiente pelas amostras.

A figura 2 mostra os dados de adsorção do corante AM pelos carvões e os ajustes aos modelos de isoterma de adsorção de Langmuir e Freundlich, respectivamente. Observa-se que a amostra CA-A2 apresentou maior adsorção em comparação com a amostra CA-A1, onde a adsorção máxima atingida foi de 340 e 303 mg g^{-1}, respectivamente.

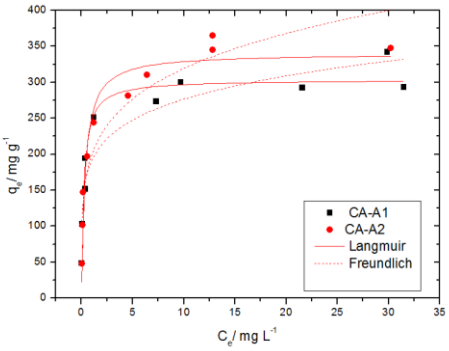


Figura 2. Isotermas de adsorção do corante Azul de metileno pelos carvões ativados CA-400 e 500.

Esse aumento na capacidade de adsorção pode ser atribuído a um aumento na área específica da superfície e um aumento no volume dos poros, pois a adsorção de moléculas de corantes é limitada em poros mais estreitos, devido a suas grandes estruturas moleculares, portanto, a presença de áreas de superfície e poros mais amplos sempre resultam

no aumento da capacidade de adsorção de corantes (VALIX, *et al*., 2006 e GIL *et al*., 2011).

A tabela 1 apresenta os parâmetros dos modelos de Langmuir e Freundlich resultantes dos ajustes dos dados experimentais das amostras CA-A1 e CA-A2, onde ambas se ajustaram melhor ao modelo da isoterma de Langmuir conforme valores do coeficiente de correlação de 0,967 e 0,970, respectivamente. Nesse modelo a adsorção é química, onde há uma interação muito forte entre o adsorbato e a superfície do adsorvente, por conta das ligações químicas que são formadas.

Tabela 1. Parâmetros dos modelos de Langmuir e Freundlich ajustados aos dados experimentais.

Parâmetro	CA-A1	CA-A2
Langmuir		
q_m/mg g^{-1}	303,6	340,2
k_L/L mg^{-1}	4,2	2,8
R	0,967	0,970
Freundlich		
K_f /*unid*	191,3	198,9
n	6	4
R	0,927	0,939

Legenda: unid = $mg^{1-(1/n)}$ g^{-1} $L^{1/n}$

4. CONCLUSÃO

Com base nos resultados de IV, é possível afirmar que os materiais obtidos são referentes a carvões, devidos as bandas presentes características desse tipo de material.

Ambos os materiais se ajustaram melhor ao modelo da isoterma de Langmuir, onde a adsorção ocorre quimicamente.

Os carvões obtidos apresentaram excelentes resultados quanto a sua capacidade adsortiva, sendo que a amostra CA-A2 foi mais eficiente tendo o valor de q_m de 340,2 mg g^{-1}.

Com base nos resultados obtidos preliminarmente os carvões produzidos a partir do mesocarpo do babaçu, se mostram promissores na remoção do AM.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BRASIL, Política nacional de recursos hídricos. Lei nº 9.433, de 8 de janeiro de 1997. MMA/SRH, 1997.

BRASIL. Ministério do Desenvolvimento Agrário, Ministério do Desenvolvimento Social e Combate à Fome Ministério do Meio Ambiente. Promoção Nacional da Cadeia de Valor do Coco Babaçu. Brasília, 2009.

CABRERA, L.; GUTIERREZ, S.; MENENDEZ, N.; MORALES, M. P.; HERRASTI, P.; Magnetite nanoparticles: electrochemical synthesis and characterization. Electrochim. Acta, v. 53, p. 3436-3441, 2008.

CLAUDINO, A. Preparação de carvão ativado a partir de turfa e sua utilização na remoção de poluentes. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2003.

COELHO, T. L. Estudo de adsorção de cobre (II) em microesferas de quitosana reticuladas com epicloridrina e impregnadas com heparina. Florianópolis. Curso de Pós Graduação em Química. Dissertação de Mestrado. p. 76, 2006.

DEGS, Y. S. A.; KHRAISHEH, M. A. M.; ALLEN, S. J.; AHMAD, M. N.; Adsorption characteristics of reactive dyes in columns of activated carbon. J. Hazard Mater, v. 165, p. 944-949, 2009.

GIL, A.; ASSIS, F.C.C.; ALBENIZ, S.; KORILI, S.A.; Removal of dyes from wastewaters by adsorption on pillared clays. Chem Eng J, v.°168, n.°3, p.°1032-1040, 2011.

OLIVEIRA, A. K. C.; OLIVEIRA, A. B. L.; SOUZA, A. S. A.; BARBOSA, A. C. F.; SILVA, L. N.; ASATO, A. E. B. Estudo comparativo de tratamento de águas produzidas contaminadas com petróleo através de dois processos de separação: adsorção com carvão ativo e extração líquido-líquido com querosene de aviação. VII Congresso Norte-Nordeste de Pesquisa Inovação, Palmas, Tocantis, 2012.

OLIVEIRA, L. C. A.; PEREIRA, E.; GUIMARAES, I. R.; VALLONE, A.; PEREIRA, M; MESQUITA, J. P.; SAPAG, K.; Preparation of activated carbons from coffee husks utilizing $FeCl_3$ and $ZnCl_2$ as activating agents. J. Hazard Mater, v. 165, p. 87-94, 2009.

VALIX, M; CHEUNG, W. H; MCKAY, G. Roles of the textural and surface chemical properties of

activated carbon in the adsorption of acid blue dye. Langmuir. v. °20, p. °4574-4582, 2006.

VIEIRA, A. P.; Santana, S. A. A.; Bezerra, C. W. B.; Silva, H. A. S.; Chaves, J. A. P.; Melo, J. C. P.; Filho, E. C. S.; Airoldi, C. Epicarp and mesocarp of babassu (Orbignya speciosa): characterization and application in copper phtalocyanine dye removal. J Brazil Chem Soc, v. 22, n. 1, p. 21-29, 2011.

6. AGRADECIMENTOS

Ao CNPq pelo financiamento da bolsa de IC.

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DE COMPÓSITO CA/Fe_3O_2 PARA REMOÇÃO DO AZUL DE METILENO EM SOLUÇÃO AQUOSA

Rosangela V.L. Duarte[1] , Paulo, R.Couceiro[1]

1- Departamento de Química – Universidade Federal do Amazonas
Av. General Rodrigo Otávio, nº 6.200, Campus Universitário Senador Arthur Virgílio Filho, Setor Norte, Corado I – CEP: 69077-000 – Manaus - AM – Brasil
Telefone: (92) 3305-2870 - Email: rosinhaviana@ig.com.br

RESUMO: Há vários materiais que são utilizados para o tratamento de efluentes em cursos de água para evitar a contaminação das fontes de água e aquíferos. Uma alternativa que tem sido amplamente utilizada é o carvão ativado (CA), uma vez que tem boa capacidade de adsorção, potencial tecnológico como suporte do oxido de ferro, que pode ser usado na degradação e/ou adsorção de contaminantes ambientais. O CA foi produzido do mesocarpo do ouriço da Castanha-do-Brasil e para o compósito foi utilizado hematita suportada em matriz de CA. O compósito foi caracterizado por Difração de Raios X (DRX), Método de Rietveld (MR), Espectroscopia Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). O difratograma do compósito mostra picos relacionados com a fase da Hematita e uma amorfa entre 20º - 30º. O espectro FTIR revelou o oxido de ferro sob forma cristalina e anéis aromáticos típicos de materiais carbonáceos. As micrografias mostram partículas de hematita dispersas nos poros da superfície do CA.

PALAVRAS-CHAVE: Carvão Ativado, Hematita, Compósito.

ABSTRACT: There are several materials that are used for treatment of tributaries in waterways to prevent contamination of water sources or aquifers. One alternative that has been widely used is activated charcoal (AC), since it has good adsorption capacity, degradation and/or catalytic and high technological potential for the degradation of environmental contaminants. The AC was produced by the mesocarp urchin of Castanha-do-Brasil and the composite was used hematite supported array AC. They were characterized by X-ray diffraction (XRD), Rietveld method (MR), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) and Scanning Electron Microscopy (SEM). The XRD pattern of the composite showed peaks related to hematite and amorphous region in 20º - 30º In the FTIR measurements revealed the iron oxide in crystalline form and bandwidth of typical aromatic rings carbonaceous material. The micrographs show hematite particles dispersed macropores surface of the CA.

KEYWORDS: Activated Charcoal, Hematite, Composite.

1. INTRODUÇÃO

O Carvão Ativado (CA) é um dos adsorventes mais eficazes e uma evidente alternativa na remoção de corantes orgânicos naturais ou sintéticos em efluentes industriais. CA é um material carbonáceo microcristalino de elevada área superficial, no entanto em muitas aplicações o CA ainda é bastante restrito, devido ao seu alto custo [1]. Portando faz-se necessário utilizarmos materiais alternativos de baixo custo ou subprodutos que possam ser utilizados na produção de CA [2-3].

Um dos efetivos usos dos resíduos de biomassa provenientes da agricultura e/ou extrativismo na produção de CA por conversão

termoquímica. Nas pesquisas de produção de CA muitos utilizam fluxo de gás inerte através do material carbonoso para proporcionar a desobstrução dos poros existentes resultando assim em uma estrutura com grande área superficial. O CA produzido nesta pesquisa é oriundo de mesocarpo do ouriço da Castanha-do-Brasil com ativação química direta sem atmosfera inerte.

Os compósitos são materiais que agregam propriedades nitidamente distintas de dois ou mais componentes. A aplicação desses compósitos em processos industriais é uma realidade cada dia maior. Diferentes rotas de preparação de compósito vêm sido estudados com diferentes óxidos. A fase óxido melhora as propriedades químicas e físicas do ferro, como a hematita que pode ser obtida por decomposição térmica do nitrato férrico nonohidratado, $Fe(NO_3)_3.H_2O$ ou pela coprecipitação do cloreto férrico e posterior calcinação que pode ser suportado em CA apresenta grande potencial adsorvente devido aos grupos de funcionais presentes na superfície [3].

Este trabalho descreve resultados da preparação e caracterização de compósito CA/Fe_2O_3 e o estudo de adsorção frente ao corante azul de metileno, molécula modelo mais usada em teste de adsorção. Visando futuras aplicações de adsorção e/ou degradação de compostos orgânicos em efluentes industriais uma vez que, este tipo de compósito pode apresentar atividade catalítica devido ao óxido de ferro.

2. METODOLOGIA

2.1 Preparação

2.1.1 Carvão Ativado

Foram solubilizadas 10 g de $ZnCl_2$ em 50 mL de água destilada, em seguida adicionado 10 g de amostra de mesocarpo de ouriço. A mistura ficou sob agitação constante por 3 h para melhor homogeneização do $ZnCl_2$ no material e em seguida levadas para a estufa a 105°C por 18 h para a impregnação. O material impregnado foi colocado em forno tipo mufla, temperatura nas rampas de 200°C. 300°C, 400°C e 500°C por uma hora em cada temperatura. Esta estratégica foi utilizada para minimizar a possibilidade de ocorrer uma oxidação do material com o oxigênio. Ao final da programação de carbonização, foi adicionados 30 mL ao CA de solução de ácido clorídrico 1 M, sob agitação mecânica constante no intervalo de 30 min para eliminação do zinco residual, seguido de lavagem com água destilada para desobstrução dos poros.

2.1.2 Hematita

A hematita (c-Fe_3O_2) foi sintetizada pelo método de decomposição térmica do nitrato férrico nonohidratado, $Fe(NO_3)_3.H_2O$ em atmosfera oxidante a 400°C durante 4 h e posteriormente lavado com água destilada e armazenado.

2.1.3 Compósito

O compósito foi produzido a partir do $CAZnCl_2$ na proporção (1:1) calcinado a 500 ^oC e a hematita. Com o intuito de homogeneização dos sólidos foi adicionado cetona em um volume suficiente que possibilitasse a agitação mecânica por 1h, em seguida deixada em estufa em temperatura de 60 °C para secar. Em um forno tipo mufla o CA e a α-Fe_3O_2 foram aglutinados a temperaturas de 500°C na proporção 2:1 CA/ Fe_3O_2 (m/m). Lavado com água destilada até pH neutro e seco em estufa a 105 °C por 6h.Esta amostra foi nomeada: Cp521. O compósito obtido foi caracterizado por difração de raios X (DRX), Método de Rietveld (MR), Espectroscopia Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Testes de Adsorção.

2.2 Caracterização

As medidas de DRX foram realizadas pelo método do pó para identificação das fases cristalinas, em um difratometro Shimadzu, modelo XRD-6000, operando a 40 kV e 30 mA, com radiação de CuKα, no intervalo de 10 a 60° (2θ) e velocidade de 2° mim^{-1}.

Os espectros na região do infravermelho foram obtidos em um espectrômetro Thermo Scientific, modelo Nicolet IR 200, na faixa de 4000 a 400 cm^{-1}, com 32 varreduras e 2 cm^{-1} de resolução. As amostras foram misturada com KBr na proporção 1:600 e prensa em pastilhas.

A morfologia das amostras foram avaliadas por MEV em equipamento FEI Company, modelo Quanta 250, com tensão de 20

kV. As amostras foram metalizadas com uma fina camada de partículas de ouro.

Os ensaios de capacidade de adsorção frente ao azul de metileno (AM) foram realizados utilizando diferentes concentrações de soluções de AM. Aproximadamente 10 mg da amostra foi colocada em contado com 20 mL de cada solução por 2h, a temperatura de 25°C. Decorrido o tempo de 2h a solução de AM foi centrifugada e avaliada no UV/Vis no λ=665nm.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Medidas de DRX

Através das medidas de DRX da hematita foi possível classificar a fase ao sistema cristalino romboédrico e parâmetros de rede a = b= 5,0370 Å e c = 13,7710 Å. Para o refinamento Rietveld do DRX da hematita foi usando as informações cristalográficas do cartão ICSD nº 33643 para a obtenção dos parâmetros de rede a = b = 5.038834 Å e c = 13.763703 Å, o que nos mostra uma boa concordância entre eles conforme Figura 1.

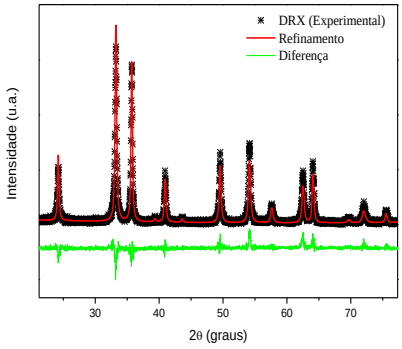


Figura 1. Refinamento Rietveld do difratograma da hematita.

Usando a equação de Scherrer para cálculo de trabalho de cristalito, os índices de Miller considerados foram (0 1 2), (1 0 4), (1 1 0), (1 1 3), (0 2 4), (0 2 4), (1 1 6), (3 0 0), (1 2 5) e (1 0 10) e o valor encontrado foi de 25 nm e a partir do refinamento Rietveld foi de 41 nm. Na Figura 2 o refinamento Rietveld do padrão de DRX do compósito CA/Fe_2O_3 mostra uma região amorfa em $20^o - 30^o$ característico do materiais carbonáceos e os picos difratados são referentes a fase cristalina da hematita presente na superfície do CA.

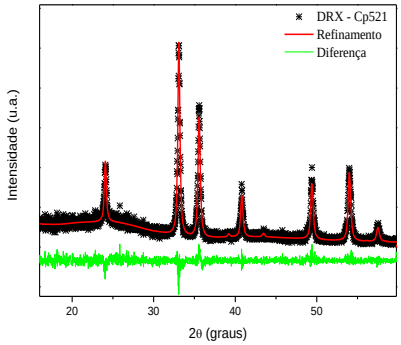


Figura 2. Refinamento Rietveld do Compósito.

3.2 Medidas de FTIR

Foram realizadas medidas de infravermelho do mesorcarpo do ouriço (*in-natura*) e podemos observar bandas com intensidades muito baixas, indicando a presença de pouquíssimos grupos com oxigênio em sua superfície. E após a pirolise a 500 °C temos um aumento na intensidade das bandas referente aos grupos funcionais.

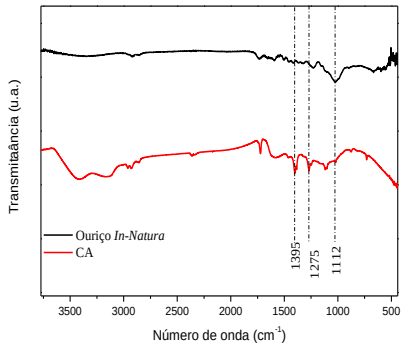


Figura 3. Comparação dos espectros FTIR do ouriço (in-natura) e do CA com $ZnCl_2$ a 500 °C.

No espectro do compósito podemos observar um largo pico na região entre 3000 a 3700 cm^{-1} característico de estiramento axial de O-H, uma banda em 1625 cm^{-1} referente ao estiramento vibracional C=C de anéis aromáticos típicos de materiais carbonáceos. A banda que aparece em 1122 cm^{-1} é atribuída a ligação de C-O de anídrido carboxílico, éter, lactona e fenol. Duas bandas de adsorção em 552 e 478 cm^{-1} que correspondem as vibrações de Fe-O sendo modo de estiramento e modo de rede de FeO_6, típicas de hematita [5].

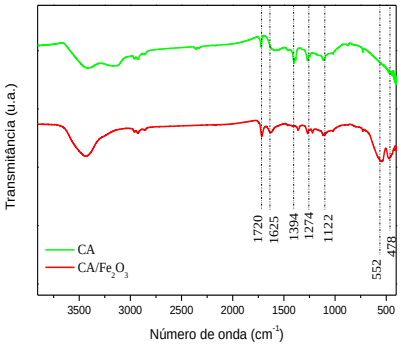


Figura 4. Comparação dos espectros FTIR do CA e compósito CA/Fe_2O_3.

3.4 Análise de MEV

A hematita utilizada na preparação do compósito apresenta uma superfície irregular formada por pequenas partículas aglomeradas conforme Figura 5. Sua morfologia apresenta um aspecto característico que lembra uma couve-flor [6].

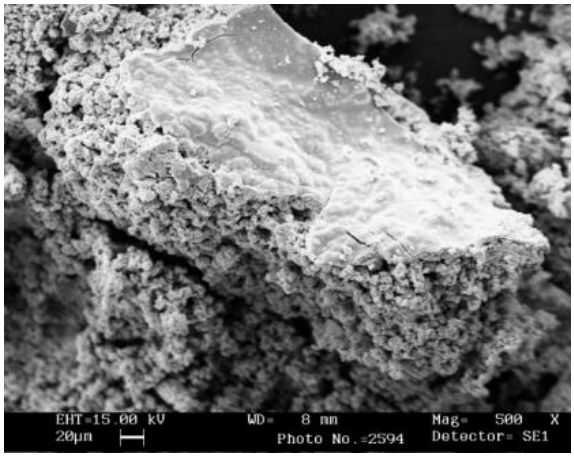


Figura 5. Micrografia da Hematita

Na micrografia do compósito CA/Fe_3O_2 conforme Figura 6 mostra uma distribuição uniforme da hematita em toda a sua estrutura de CA.

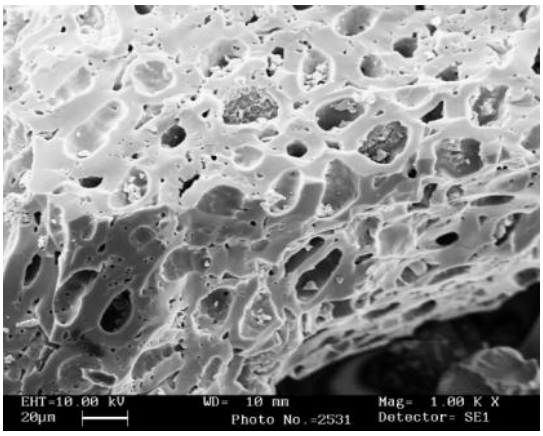


Figura 6. MEV do compósito CA/Fe_2O_3

A distribuição de poros na superfície do CA nos permite inferir tamanhos de poros em escala micrometros (10^{-6} m) assim como também podemos observar a presença da hematita recobrindo parcialmente os poros do CA diminuindo assim sua área superficial.

3.5 Ensaios de Adsorção

A figura 7 apresenta a relação entre o pH inicial e o final das soluções. O pH_{PCZ} do ponto de carga zero (PCZ) foi calculado a partir da média aritmética dos pontos que se apresentaram constantes para o pH_{final}. O valor encontrado para o adsorvente utilizado foi de 7,8.

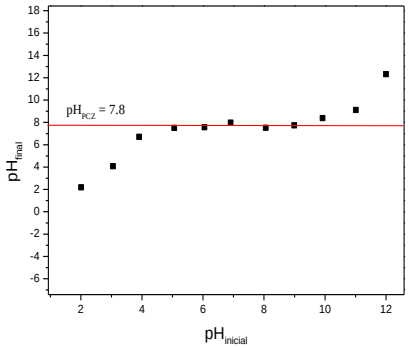


Figura 7. Ponto de Carga zero do material adsorvente.

O tempo de saturação da solução para o ensaio de adsorção foi obtido, a partir de 50 mg de compósito que foi deixada em contato com 100 mL de solução de azul de metileno (AM) a 100 mg L^{-1}, em pH ~ 7, sob agitação mecânica. Alíquotas do sobrenadante foram retirada no intervalo de 30 mim, a temperatura de 25°C. Em um espectrofotômetro UV/Vis Biospectro modelo PS22 foi feito a leitura do sobrenadante de AB, no comprimento de onda λ=665nm. Os ensaios de capacidade de adsorção frente ao azul de metileno foram realizados utilizando diferentes concentrações de soluções de AM. Aproximadamente 10 mg da amostra foi colocada em contado com 20 mL de cada solução por 2h, a temperatura de 25°C. Decorrido o tempo de 2h a solução de AM foi centrifugada e avaliada no UV/Vis no λ=665nm. Na Figura 8 temos o comportamento da curva isoterma de adsorção para o compósito [7].

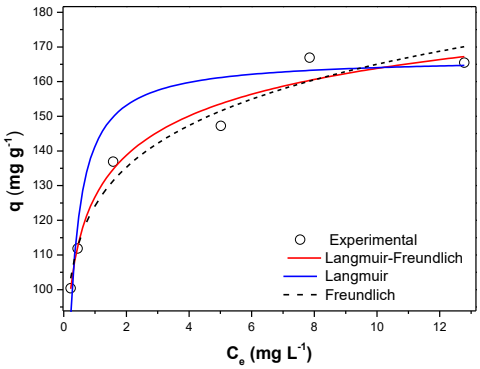


Figura 8. Curva de Adsorção com três modelos de isotermas.

Isoterma	Q_{max} (mg g^{-1})	Constante	R^2
Languimir-Freundlich	224	K_S = 1,2939	0.9593
Languimir	167	K_L = 5,2747	0.8377
Freundlich	124	K_F = 8,104	0.9587

Tabela 1. Valores de Capacidade de adsorção obtidos pelos através do ajuste de três modelos de isotermas.

Os dados de equilíbrio foram processados de acordo com as isotermas de Langmuir, Freundlich e Langmuir-Freundlich conforme Figura 8. Os parâmetros obtidos aplicando-se estes modelos aos dados experimentais são apresentados na Tabela 1.

Os resultados demonstram que o equilíbrio é mais bem descrito pela isoterma de Langmuir-Freundlich, cujo coeficiente de correlação é mais elevados. Os valores de Q_{max} relacionada à capacidade máxima de adsorção é de 224, 167 e 124 mg g^{-1} para o AM. O compósito CA/Fe_2O_3 mostrou-se eficiente na remoção do corante AM. Ensaios de capacidade de adsorção frente ao azul de metileno utilizando diferentes concentrações de soluções de AM, encontram-se em andamento em pH 7,8; correspondente ao pH_{PCZ}, onde a superfície do compósito é neutra.

4. CONCLUSÕES

O mesocarpo do ouriço da Castanha-do-Brasil é apreciável como fonte de carbono na produção de CA, após sua ativação com $ZnCl_2$ em ambiente não inerte; o mesmo apresentou características física típica de CA. O compósito de CA/Fe_2O_3 foi caracterizado por DRX e foi possível observar que os picos cristalinos são referentes a fase hematita e a região amorfa a CA. Através de medidas de FTIR podemos confirma a presença da hematita assim como também bandas de anéis aromáticos típicos de material carbonáceo. As micrografias via MEV mostram partículas de hematita dispersas nos macroporos da superfície do CA. De acordo com o comportamento da curva de adsorção melhor se ajustou a isoterma de Langmuir-Freundlich, cuja capacidade de adsorção foi de 224 mg g^{-1}, podemos concluir que o compósito mostra potenciais adsorventes para contaminantes de efluente aquoso, podendo ser utilizado como fonte alternativa para a produção de materiais adsorventes de baixo custo.

5. REFERÊNCIAS

[1] BACCARA, R.; BOUZIDA, J.; FEKIB, M.; MONTIELA, A. Preparation of activated carbon from Tunisian olive-waste cakes and its application for adsorption of heavy metal ions. *Journal of Hazardous Materials* 162 (2009) 1522–1529.

[2] AUTA, M.; HAMEED, B. H. "Preparation of waste tea activated carbon using potassium acetate as an activating agent for adsorption of Acid Blue 25 dye", *Chemical Engineering Journal*. v. 171. p. 502-509. 2011.

[3] MARQUES, M. S. Influencia da modificação química de superfície de óxido de ferro na adsorção de cádmio e chumbo. 2009. 49 f. *Dissertação de Mestrado*. UFV: Viçosa, 2009.

[4] DENG, H. et al. "Adsorption of methylene blue on adsorbent materials produced from cotton stalk", *Chemical Engineering Journal*. v. 172. p. 326-334. 2011.

[5] CÍNTHIA, S.; CASTRO,C.S.; GUERREIRO, M.C.; OLIVEIRA, L.C.; GONÇALVES M.A. Remoção de Compostos Orgânicos em água empregando carvão ativado impregnado com Óxido de Ferro: Ação combinada de Adsorção e Oxidação em presença de H_2O_2. *Quim. Nova*, Vol. 32, No. 6, 1561-1565, 2009.

[6] MARIANO, F. A. F.; COUCEIRO, P. R. C. Compósitos à Base de Carvão Ativado de Borra Oleosa e Óxidos de Ferro para Remoção de Contaminantes em Meio Aquoso. *Rev. Virtual Quim.*, 2015, *7* (6), 2202-2220.

[7] BARROS, A. R. B.; Remoção de íons metálicos em água utilizando diversos adsorventes. 2001. 89 f. *Dissertação de Mestrado*. UFSC: Florianópolis, 2001.

CINÉTICA DE ADSORÇÃO DE ÍONS ZINCO (II) EM RESÍDUO DE EXTRAÇÃO DE ALGINATO DA ALGA MARINHA *SARGASSUM FILIPENDULA*.

S. L. CARDOSO[1]; M. G. A. VIEIRA[1], M. G. C. DA SILVA[1];

1 - Departamento de Desenvolvimento de Processos e Produtos – Faculdade de Engenharia Química – Universidade Estadual de Campinas
Avenida Albert Einstein, 500 – CEP: 13083-852 – Campinas - SP – Brasil
Telefone: (19) 3521-3928 – Email: meuris@feq.unicamp.br

RESUMO: O resíduo de extração de alginato da alga *Sargassum filipendula* tem apresentado um potencial de adsorção de íons metálicos, como o cátion em estudo (Zn (II)), possibilitando o tratamento seletivo e eficiente de fluidos contaminados, além de agregar valor ao rejeito do processo. O trabalho tem como objetivo estudar os mecanismos de adsorção, aplicando-se os modelos cinéticos de pseudoprimeira ordem, pseudosegunda ordem, modelo de Boyd e de difusão intrapartícula aos dados experimentais. Os resultados obtidos indicam que o aumento da concentração inicial do soluto no meio favorece a capacidade de adsorção, porém o material atinge o ponto de saturação em concentrações próximas à de 2 mmol/L. Além disto, o modelo que melhor se ajustou foi o de pseudosegunda ordem e o equilíbrio foi atingido em seis horas do processo de bioadsorção.

PALAVRAS-CHAVE: bioadsorção; modelos cinéticos; resíduo; *Sargassum filipendula*; zinco.

ABSTRACT: The residue of alginate extraction from algae *Sargassum filipendula* has been showed a potential for metallic ions adsorption, like the cation of the study (Zn (II)), enabling a selective and efficient treatment of contaminated fluids, and to add value to the process waste. The work aims to study the adsorption mechanisms, adjusting the kinetic pseudo-first order and pseudo-second order, intra-particle diffusion and Boyd models to the experimental data. The results obtained indicate that the increase of initial concentration favors the adsorption capacity, but the material reaches the saturation point in concentrations close to 2 mmol/L. In addition, the pseudo-second model adjusted better in the experimental data and the equilibrium time of the biosorption process was reached in six hours.

KEYWORDS: biosorption; kinetic models; residue; *Sargassum filipendula*; zinc.

1. INTRODUÇÃO

A poluição de recursos hídricos associada a escassez e ao crescimento populacional acelerado tem conduzido a busca por alternativas técnicas para mitigar os problemas ambientais decorrentes destas condições críticas. A grande preocupação são os efluentes industriais dos quais grande parte não possui um tratamento adequado antes do descarte.

A indústria de galvanoplastia é o principal consumidor de zinco metálico e seus compostos, gerando uma grande quantidade de efluente contaminado por íons Zn (II). Instalação de médio porte produz uma concentração média de efluente de 80mg/L de

íons dissolvidos de Zn (II), sendo o permitido pela Resolução CONAMA 357 (2011) apenas 5 mg/L.

Segundo Levy (2001) e Sizer (2003), altas concentrações de zinco podem provocar intoxicação causada pelo seu transporte continuo, saturando proteínas, criando competitividade entre outros minerais essenciais, provocando estresse oxidativo das células e a morte neural. Entretanto, quando consumido em quantidades adequadas contribui para o reparo do DNA, reprodução, visão, paladar e imunidade (MARET, 2006).

A bioadsorção é uma alternativa do processo de adsorção que utiliza materiais de origem biológica, incluindo bactérias, fungos, leveduras, algas, entre outros, que apresentam capacidade de captação de íons metálicos ou de poluentes orgânicos, podendo reduzir a concentração destes de ppm para ppb (RUTHVEN, 1984).

A bioadsorção de íons metálicos segue mecanismos complexos, principalmente quelação, troca iônica, fisissorção e aprisionamento de íons capilares inter e intrafibrilares, pela existência de um gradiente de concentração e difusão através da parede celular (VOLESKY, 1995).

Dentre estes materiais adsorventes, a alga marrom *Sargassum filipendula* é encontrada em abundancia na costa litorânea brasileira e por ser um material de fácil acesso se mostra interessante para o estudo de bioadsorção. Tendo em vista que a adsorção é um fenômeno de superfície, a presença e a química da parede celular são de grande importância no processo (WANG, 2008), sendo a constituição da parede das algas marrons principalmente celulose, ácido algínico e fucoidana. Cerca de 70% da parece celular é ácido algínico que tem valor agregado significativo, por possuir aplicações em diversas áreas, como na médica, farmacêutica, cosmética e ambiental, esta último, como bioadsorvente de íons metálicos presentes em efluentes em concentrações muito baixas, porém ainda acima daquelas de exigências legais.

Bertagnolli, (2013) observou que o resíduo gerado durante o processo de extração do alginato ainda mantem grupos funcionais que possuem afinidade por íons metálicos e, com isso, apresenta potencial para sua utilização como bioadsorvente.

Este trabalho tem como objetivo avaliar a cinética de adsorção de Zn(II) presente em baixas concentrações em solução aquosa em um meio estático, são utilizados ainda modelos cinéticos para o ajuste aos dados experimentais.

2. MATERIAIS E METODOS

2.1. Preparo da Alga

A alga marrom *Sargassum filipendula* foi coletada na Praia das cigarras, São Sebastião – SP. A mesma foi lavada em água deionizada, passou pelo processo de trituração, peneiramento para a extração do alginato. A extração é baseada no método proposto por McHugh (1987), em que 15g de *Sargassum filipendula* foram colocadas em contato com 500 mL de formaldeído 0,4% durante 30 minutos. Posteriormente, o material foi lavado com água deionizada e adicionado a 500 mL de ácido clorídrico 0,1 mol/L, sob agitação por 2 horas. Após estas etapas o material foi lavado novamente com água deionizada e adicionado a uma solução de 350 mL de carbonato de sódio 2%, sob agitação durante 5 horas à temperatura de 60 °C. Em seguida, foi triturado, filtrado a vácuo e seco por 24 horas.

2.2. Cinética de bioadsorção

No estudo da cinética de bioadsorção são obtidas informações sobre o mecanismo de sorção e a determinação do tempo de contato entre adsorvente (resíduo) e adsorbato (Zn (II)), fornecendo a taxa de transferência de Zn (II) para a fase fluida o que auxilia no projeto

adequado do sistema de tratamento (HO e MCKAY, 1999).

Os ensaios foram realizados em meio estático, com 1 g de resíduo adicionado a 500 mL da solução metálica em um pH de 3,5 pré-determinado por especiação metálica, sob agitação constante (150 rpm), nas concentrações de 1 mmol/L, 1,5 mmol/L e 2 mmol/L, sendo retirados alíquotas de 2 mL em intervalos de tempo. Para a leitura da concentração utilizou-se o equipamento Absorção Atômica.

A capacidade de adsorção dos íons metálicos (q) foi obtida pela Equação 1. Este parâmetro é importante por ser utilizado nos modelos de ajuste de dados experimentais.

$$q = \frac{\left(C_0 - C(t)\right)V}{m} \qquad (01)$$

Sendo:

C_0: concentração inicial do íon metálico (mmol/L);

$C(t)$: concentração no tempo t (mmol/L);

V: volume de solução (L);

m: massa seca de bioadsorvente (g);

Diversos modelos foram empregados para descrever o mecanismo de transferência de massa, sendo divididos em difusão externa e difusão intraparticula. A primeira ocorre entre a solução e a camada limite do sólido adsorvente (resíduo), sendo o modelo de Lagergren (1989) (pseudoprimeira ordem) e Ho Mckay (1999) (pseudossegunda ordem). Estes modelos são representados pelas Equações 2 e 3, respectivamente:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1\left(q_{eq} - q(t)\right) \qquad (02)$$

Sendo:

q_{eq}: quantidade de metal adsorvido por unidade de massa de adsorvente no equilíbrio (mmol/g);

k_1: constante da taxa de adsorção de pseudoprimeira ordem (min^{-1});

$q(t)$: quantidade de metal adsorvido no tempo t (mmol/g);

$$\frac{dq}{dt} = k_2\left(q_{eq} - q(t)\right)^2 \qquad (03)$$

Sendo:

k_2: constante da taxa de adsorção de pseudosegunda ordem (g/mmol.min);

No caso da difusão intrapartícula, a difusão ocorre no sólido, seja por transporte entre poros ou na superfície do material. O modelo utilizado foi proposto por Weber e Morris (1962) e assume três etapas: a primeira é linear e referente à resistência externa e bioadsorção na superfície; a segunda, onde a difusão intraparticula tem uma razão limitada; e a terceira, onde a difusão diminui devido à baixa concentração de adsorbato na solução e locais de bioadsorção menos disponíveis. O modelo considera que a difusão é controlada somente pela transferência de massa interna ao poro, e segue a Equação 4.

$$q = k_i t^{0,5} \qquad (04)$$

Sendo

k_i: parâmetro característico da taxa do processo ($mmol/g.min^{0,5}$);

O parâmetro k_i é dependente do processo de adsorção e pode ser obtido através do gráfico do $q\ versus\ t^{0,5}$ que fornece uma reta de inclinação k_i. Na presença de mutilinearidade, duas ou mais etapas limitantes, observa-se uma etapa de adsorção rápida, referente à adsorção externa, uma segunda etapa gradual referente à difusão intraparticula, sendo a nova etapa limitante. Para este caso, deve-se utilizar a Equação 5. Há uma terceira etapa considerada final onde se observa a redução da difusão intraparticula, já que haverá menores concentrações de

soluto, sendo determinada, assim, a etapa de equilíbrio (CHEN, WU e CHONG, 2003).

$$q = k_i t^{0,5} + c \qquad (05)$$

Em que o valor de c fornece uma aproximação da espessura da camada limite.

Outro modelo ajustado aos dados experimentais foi o de Boyd (1947) para avaliar se o processo apresenta como etapa limitante a difusão externa ou a intraparticula. Este modelo é representado pelas Equações 6 e 7.

$$F = \frac{q}{q_e} \qquad (06)$$

Sendo:

F: fração de soluto adsorvida no tempo t;

q: quantidade de soluto adsorvida em t (mmol/g);

q_e: quantidade de soluto adsorvida no equilíbrio (mmol/g);

Com os valores das frações de soluto pode-se calcular o parâmetro B_t, sendo este função de F.

$$F = 1 - \left(\frac{6}{\pi^2}\right)\exp(-B_t) \qquad (07)$$

Os valores obtidos de B_t são dispostos em gráficos em função de t. A reta passando pela origem indica que a etapa limitante é interna aos poros, caso contrário, a difusão externa controla o processo (AHMAD, 2012). Pelo coeficiente angular da reta é determinado o coeficiente de difusividade efetiva, D_i (cm²/s), conforme Equação 8 (SARKAR, 2003).

$$\alpha = \frac{\pi^2 D_i}{r^2} \qquad (8)$$

Sendo:

α: coeficiente angular da reta

r: raio médio das partículas do adsorvente, considerando formato esférico.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os modelos cinéticos de pseudoprimeira ordem, pseudossegunda ordem, modelo intrapartícula e modelo de Boyd foram ajustados aos dados experimentais para auxiliar a compreensão do mecanismo de remoção de íons Zn(II) da solução aquosa pelo resíduo de extração de alginato da alga marinha *Sargassum filipendula*. Os resultados de pseudoprimeira e pseudosegunda ordem em diferentes concentrações (1 mmol/L, 1,5 mmol/L e 2 mmol/L) encontram-se nas Figuras 1, 2 e 3 e na Tabela 1.

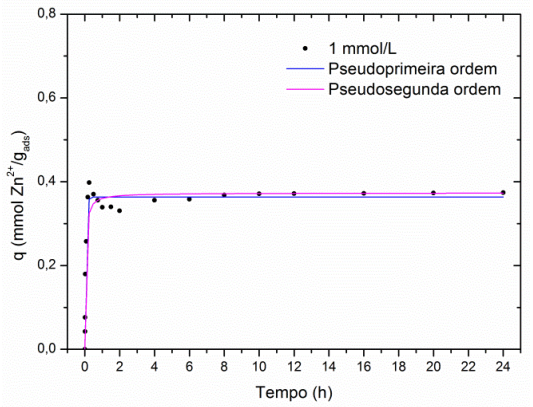


Figura 1. Ajuste dos modelos de pseudoprimeira ordem e pseudossegunda ordem para concentração inicial de Zn(II) a 1 mmol/L.

Pela Tabela 1 e Figuras 1, 2 e 3, quando se compara os valores de capacidade de adsorção fornecidos pelos modelos e o valor experimental, se verifica que os valores do modelo de pseudossegunda ordem são mais próximos ao valor experimental obtendo desvios de 0,0374%, 1,24% e 9,1% nas concentrações de 1 mmol/L, 1,5 mmol/L e 2 mmol/L, respectivamente, enquanto para pseudoprimeira ordem os desvios foram de 2,8%, 1,5% e 9,5%, respectivamente. Observa-

se também que os valores do coeficiente de determinação R^2 se encontram muito próximos se comparadas em cada concentração utilizada.

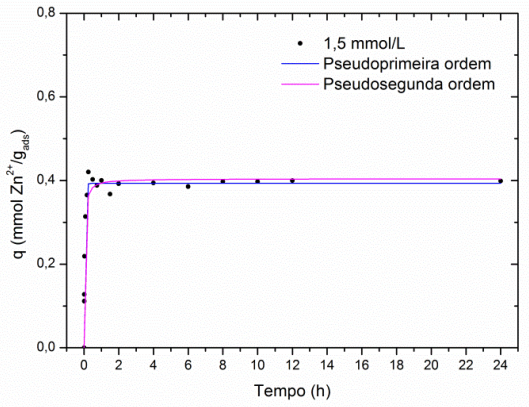


Figura 2. Ajuste dos modelos de pseudoprimeira ordem e pseudossegunda ordem para concentração inicial de Zn(II) a 1,5 mmol/L.

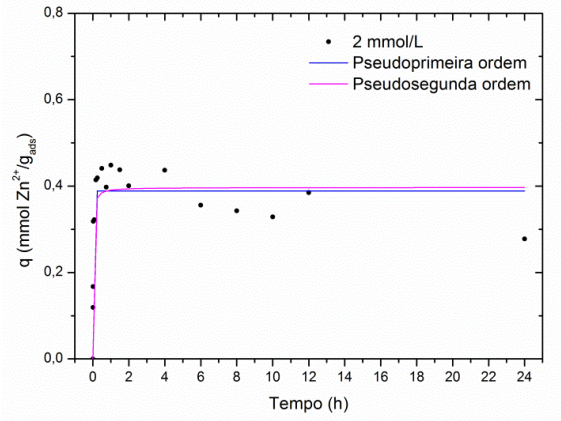


Figura 3. Ajuste dos modelos de pseudoprimeira ordem e pseudossegunda ordem para concentração inicial de Zn(II) a 2 mmol/L.

O estudo realizado por Santana (2012) com a macrófita aquática *Limnobium spongia* apresentou capacidade de adsorção de 0,39 mmol/g partindo de uma concentração de 2 mmol/L de zinco no meio, resultado similar ao observado no material em estudo (0,43 mmol/g).

Tabela 1. Resultados dos parâmetros para pseudoprimeira e pseudosegunda ordem nas concentrações.

Pseudoprimeira ordem			
Concentração	1 (mmol/L)	1,5 (mmol/L)	2 (mmol/L)
$q_{e\ experimental}$ (mmol/g)	0,374	0,399	0,430
q_e (mmol/g)	0,364	0,393	0,389
k_1 (min^{-1})	0,289	0,390	0,622
R^2	0,974	0,983	0,842
Pseudosegunda ordem			
$q_{e\ experimental}$ (mmol/g)	0,374	0,399	0,430
q_e (mmol/g)	0,373	0,404	0,391
k_2 (g/mmol.min)	1,213	1,530	2,655
R^2	0,961	0,971	0,832

As Figuras 4, 5 e 6 demonstram os resultados obtidos pelo ajuste do modelo de Boyd podendo-se observar que a difusão externa controla o processo da bioadsorção.

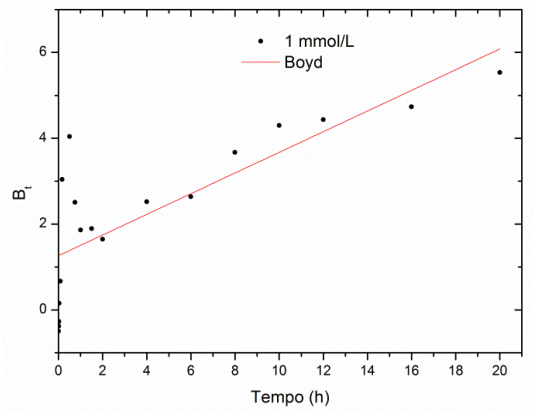


Figura 4. Ajuste do modelo de Boyd para concentração inicial de Zn(II) a 1 mmol/L.

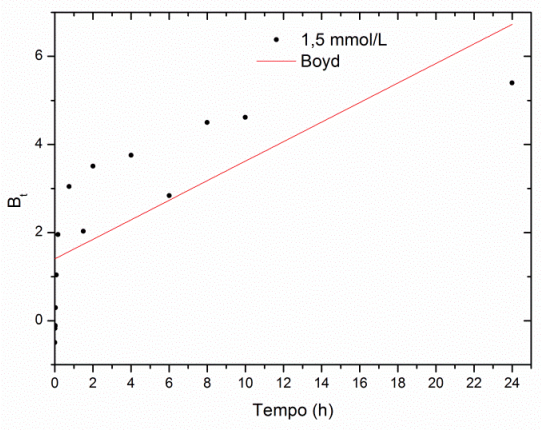


Figura 5. Ajuste do modelo de Boyd para concentração inicial de Zn(II) a 1,5 mmol/L.

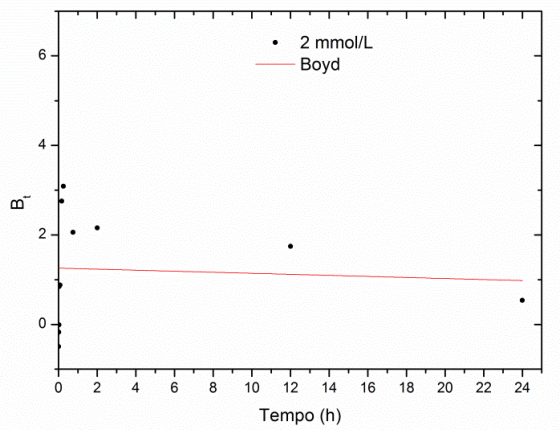


Figura 6. Ajuste do modelo de Boyd para concentração inicial de Zn(II) a 2 mmol/L.

Como observado em nenhuma concentração o ajuste linear passou pelo ponto zero, ponto de origem, portanto, conclui-se que a difusão externa controla o processo de bioadsorção independente da concentração na faixa estudada. Com o coeficiente angular das retas nas concentrações acima se obtém os valores da difusividade efetiva D_i (cm^2/s), os quais para as concentrações de 1 mmol/L e 1,5 mmol/L são respectivamente, 0,000133 e 0,000123. Não foi possível calcular a difusividade para a curva na concentração de 2 mmol/L uma vez que o modelo não se ajusta aos dados experimentais, obtendo-se um coeficiente angular negativo.

Como já dito pelo modelo de Boyd, a difusão externa controla a bioadsorção dos íons Zn (II), portanto pelo modelo de difusão intrapartícula não foi possível observar as três etapas de difusão, sendo a primeira linear, a segunda intrapartícula e a terceira de diminuição de difusão decorrente da escassez de adsorbato (Zn (II)) na solução. Observa-se apenas uma rápida difusão de soluto em direção ao sólido provocando um pico de maior adsorção de íons Zn (II), que logo diminui provavelmente devido à competitividade com outros íons presentes no bioadsorvente. Na Figura 7 pode-se observar esse comportamento de variação da concentração de íons Zinco (II) em relação a variação de íons magnésio presentes no resíduo.

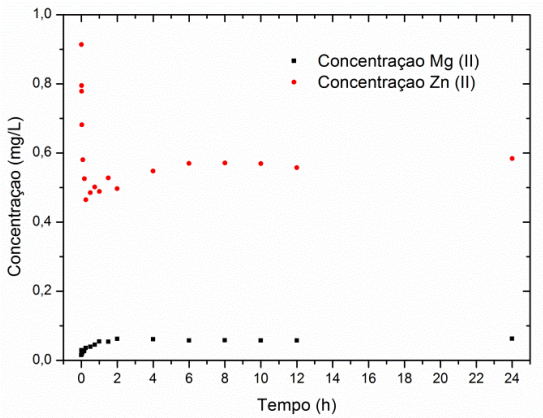


Figura 7. Concentrações de Zn (II) e Mg (II) durante a bioadsorção de Zn(II) pelo resíduo da extração do alginato.

Percebe-se que há uma competitividade entre os íons Zn (II) e Mg (II), já que, na máxima liberação de íons Mg (II) na solução, obteve-se diminuição de íons Zn (II) no meio, colaborando com o fato de que os íons Zn (II) têm maior adsorção durante o período de maior liberação de Mg (II), evidenciando uma troca iônica. Após o tempo de 6 horas, observa-se também que ambos estabilizam,

corroborando com a possibilidade de que a liberação e a adsorção de ambos os cátions estejam relacionadas.

4. CONCLUSÕES

Os ensaios cinéticos de adsorção de íons Zn (II) em partículas de resíduo da extração de alginato da alga marinha *Sargassum filipendula* em diferentes concentrações iniciais indicaram que este material se mostrou eficiente e apresentou potencial de aplicação para a remoção de íons de zinco presentes em baixas concentrações em soluções aquosas, mas ainda em valores acima dos limites legais e, em condições nas quais os processos convencionais não são técnicos ou economicamente viáveis.

Em relação aos modelos avaliados, o modelo de pseudossegunda ordem se ajustou melhor aos dados experimentais, enquanto pelo modelo de Boyd verificou-se que a difusão externa controla o processo de bioadsorção.

5. REFERÊNCIAS

AHMAD, F.; DAUD, W. M. A. W.; AHMAD, M. A.; RADZI, R. *Chem. Eng. Res. Des.*, v. 90, p. 1480-1490, 2012.

BERTAGNOLLI, C. *Bioadsorção de cromo na alga Sargassum filipendula em seus derivados*. Campinas: Universidade Estadual de Campinas, 2013. 128 p. Tese (Doutorado).

HO, Y. S.; MCKAY, G. *Process Biochem.*, v. 34, p. 451-465, 1999.

LAGERGREN, S. *Handlingar*, v.24, p. 1 -39, 1898.

LEVY, E. *Os 10 Mandamentos do Sistema Imunológico*. 2 ed. São Paulo, 2001.

MARET, W., SANDSTEAD, H.H. *J. Trace Elem. Med. Biol*. 20, p. 3-18, 2006.

SANTANA, H. S. *Bioadsorção de íons de Cd^{2+}, Cu^{2+}, Ni^{2+}, Pb^{2+} e Zn^{2+} pela macrófita aquática Limnobium spongia.* Campinas: Universidade Estadual de Campinas, 2012. 60 p. Dissertação (Mestrado).

RUTHVEN, D. M. *Principals of adsorption and adsorption process*. New York: John Wiley & Sons, 1984. 433 p.

SARKAR, M.; ACHARYA, P. K.; BHATTACHARYA, B. *J. Colloid Interf. Sci.*, v. 266, p. 28-32, 2003.

SIZER, F. *Nutrição Conceitos e Controvérsias*. 8 ed, Cap. 8. 2003.

VOLESKY, B.; HOLAN, Z. R. *Biotechnol. Progr.*, v. 11, p. 235-250, 1995.

WANG, X. S. *J. Hazard. Mater.,* v. 153, n. 3, p. 1176–84, 30 maio 2008.

WEBER, W. J.; MORRIS, J. C. *J. Sanit. Eng. Div.*, v. 89, p. 31-60, 1963.

6. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPQ e à FAPESP (Proc. 2014/04050-5) pelo apoio financeiro.

AVALIAÇÃO DA ADSORÇÃO DE ÍONS Pb^{2+} PELA RESINA SUPERGEL™ SGC 650H.

S. P. D. Monte Blanco[1]; A. N. Módenes[2]; P. Marin[1]; K. Schneider[2]; I. G. V. Novais[2]; R. Bergamasco[1]; P. R. Paraíso[1]

1- Departamento de Engenharia Química – Universidade Estadual de Maringá
Avenida Colombo, 5790, Jardim Universitário – CEP: 87020-900 – Maringá - PR - Brasil
2- Programa de Pós-graduação/graduação em Engenharia Química - Universidade Estadual do Oeste do Paraná.
Rua da Faculdade, 645, Jardim Santa Maria - CEP: 85903-000 - Toledo - PR - Brasil
Telefone: (45) 3379-7092– Fax: (45) 3379-7002 – Email: priscila_monteblanco@outlook.com

RESUMO: Este trabalho objetivou o estudo da adsorção do Pb^{2+} pela resina Supergel™ SGC 650H. Os testes de equilíbrio e cinético foram realizados em sistema batelada e fechado com pH, agitação, tempo e temperatura controlados. Os dados cinéticos mostraram que o tempo de equilíbrio foi atingido em 180 min seguindo o modelo de pseudoprimeira ordem. Os dados de equilíbrio foram melhor representados pela isoterma de Langmuir, sugerindo que o processo de adsorção ocorre em monocamada. O baixo tempo de equilíbrio e a alta capacidade de remoção (q_{max} = 414 mg g^{-1}) indica o grande potencial da resina Supergel™ SGC 650H como adsorvente em processos de tratamento de efluentes industriais contendo Pb^{2+}.

PALAVRAS-CHAVE: adsorção; metais; resina de troca iônica.

ABSTRACT: In this work the Supergel™ SGC 650H resin was evaluated for removal of Pb^{2+}. Equilibrium and kinetic tests were carried out in batch system and closed with pH, agitation, time and temperature controlled. The kinetic data showed that the equilibrium time was reached in 180 min following the model of pseudo first order. The equilibrium data were best represented by the Langmuir isotherm, suggesting that the adsorption process occurs in monolayer. The low equilibrium time and high removal capacity (Qmax = 414 mg g-1) indicates the great potential of Supergel™ SGC 650H resin as adsorbent and industrial wastewater treatment processes containing Pb^{2+}.

KEYWORDS: adsorption; metals, ion exchange resin.

1. INTRODUÇÃO

Com o desenvolvimento industrial, ocorreu o aumento da contaminação dos corpos hídricos por metais pesados. Sendo que as principais fontes poluidoras são de origens antrópicas, tais como: mineração e atividades industriais.

Os principais problemas inerentes aos metais pesados estão relacionados, principalmente, à não degradabilidade e ao efeito cumulativo nos organismos vivos. Em excesso no corpo humano, os metais, podem ser potencialmente tóxicos, carcinogênicos e mutagênicos (SRIVASTAVA; MAJUMDER, 2008).

Dentre os metais pesados, o chumbo está entre os mais tóxicos. A exposição ao chumbo é um problema de saúde pública, especialmente quando se trata do desenvolvimento neurológico das crianças. Estudos mostram déficits intelectuais em crianças, mesmo quando os níveis de chumbo no sangue são relativamente baixos (LANPHEAR *et al.*, 2005).

Diante da problemática de contaminação dos recursos hídricos por metais pesados, diversas técnicas são relatadas na literatura para remoção desses elementos em soluções aquosas, tais como: coagulação/precipitação (GOLBAZ *et al.*, 2014); membranas (CUI *et al.*, 2014); eletrocoagulação-floculação (ESPINOZA-QUIÑONES *et al.*, 2011 e adsorção (MÓDENES *et al.*, 2011; PIETROBELLI *et al.*, 2009). Dentre estas técnicas, a adsorção tem-se mostrado uma alternativa promissora devido à facilidade de manuseio, alta eficiência para a remoção de metais em soluções com baixas concentrações, além de não oferecer ameaça secundária de contaminação.

Neste sentido, este trabalho teve por objetivo avaliar o processo de adsorção dos íons Pb^{2+} pela resina Supergel™ SGC 650H.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Adsorvente

O adsorvente utilizado foi a resina catiônica Supergel™ SCG 650H, fabricada por Purolite® Resinas de Troca Iônica. As especificações do adsorvente estão expostas na Tabela 1.

Antes dos experimentos, a resina foi seca em estufa (Cienlab) a 50ºC por 6 h, até obtenção de massa constante.

Tabela 1. Especificações resina catiônica Supergel™ SGC 650H.

Forma iônica	H^+
Matriz	Gel de poliestireno divinilbenzeno
Grupo funcional	Ácido sulfônico
Diâmetro médio de partícula	650 ± 50 µm
Densidade da partícula na forma H^+	1,21 g mL^{-1}

Fonte: Purolite® (2015).

2.2. Solução de Pb^{2+} e Análise TXRF

As soluções de chumbo foram preparadas a partir da dissolução do sal nitrato de chumbo II (grau analítico) em água destilada

As concentrações de Pb^{2+} em solução foram quantificadas utilizando a técnica de fluorescência de raios X por reflexão total (TXRF). Para tanto, as amostras foram preparadas em microtubos do tipo *Eppendorf*, onde foi colocado 100 µL do padrão interno (Ga), e 900 µL de amostra. Para a leitura das amostras foram utilizados discos de quartzo, onde, primeiramente, foram adicionados 5 µL de silicone em isopropanol e em seguida 5 µL da mistura da amostra com o padrão interno. Os discos foram deixados em capela de fluxo laminar por aproximadamente 24 h. Os discos foram irradiados durante 400 s por um feixe de raios X rasante ao filme fino de amostra, propiciando a reflexão total dos raios X característicos aos elementos presentes na amostra. A análise foi realizada em um espectrofotômetro de bancada (Bruker, S2 PICOFOX), sendo gerado um espectro TXRF a partir do qual fez-se a determinação da concentração de Pb^{2+} presente na amostra pelo software S2 PICOFOX.

2.3. Determinação do Ponto de Carga Zero do Adsorvente

A avaliação do ponto de carga zero (pH_{PCZ}) do adsorvente Supergel™ SGC 650H foi realizada utilizando o método de titulação de massas (SANTOS *et al.*, 2008). Onde 50 mL de soluções aquosas de NaCl 0,01 mol L^{-1}, preparadas sob diferentes valores de pH inicial (entre 2 a 12), foram colocados em contato com 100 mg do adsorvente. Após 48 h de contato, foram medidos os valores do pH de equilíbrio das amostras. O ajuste do pH foi realizado utilizando soluções de NaOH 0,01 mol L^{-1} e HCl 0,01 mol L^{-1}.

2.4. Especiação dos Íons *Pb^{2+}* em Solução

O estudo das espécies iônicas em solução como função do pH foi realizado com o auxílio do *software HYDRA*, plug-in do aplicativo *Make Equilibrium Diagrams Using Sophisticated Algorithms (MEDUSA)*, ambos desenvolvidos pelo Royal Institute of Technology - Suécia. O diagrama de especiação foi elaborado considerando as razões estequiométricas para o $Pb(NO_3)_2$ e considerando a concentração inicial de 8 mEq L^{-1}.

2.5. Avaliação do Efeito da Temperatura

Neste teste, 50 mL de solução de Pb^{2+} (C_0=100 mg L^{-1} e pH 3) foram adicionados a 0,01 g de adsorvente em um erlenmeyer de 125 mL. Sendo levados ao um *shaker* por 24 h, 100 rpm nas temperaturas de 30, 40 e 50°C. A concentração de Pb^{2+} na fase sólida foi calculada pela Equação 1.

$$q_e = \frac{V(C_0 - C_e)}{m} \quad (1)$$

sendo q_e a quantidade de íons Pb^{2+} adsorvido no equilíbrio (mg g^{-1}); V o volume de solução (L); C_0 a concentração inicial de Pb^{2+} na fase líquida (mg L^{-1}); C_e a concentração no equilíbrio de Pb^{2+} na fase líquida (mg L^{-1}) e m a massa do adsorvente (g).

2.6. Experimentos Cinéticos

No estudo da cinética de adsorção do Pb^{2+}, 50 mL de solução (C_0=100 mg L^{-1}) foram adicionados a 0,1 g de adsorvente. A mistura foi mantida sob agitação constante de 100 rpm, pH 3 e temperatura de 30°C. As amostras foram retiradas em intervalos de tempo predefinidos. A concentração de Pb^{2+} na fase sólida foi calculada pela Equação 2.

$$q_t = \frac{V(C_0 - C)}{m} \quad (2)$$

sendo q_t a quantidade de íons Pb^{2+} adsorvido no tempo t (mg g^{-1}).

2.7. Experimentos de Equilíbrio

Para avaliação do equilíbrio de adsorção, 50 mL de solução de Pb^{2+}, com concentração inicial na faixa de 20 a 900 mg L^{-1} e pH 3, foram adicionados a 0,05 g de adsorvente. A mistura foi mantida sob agitação constante de 100 rpm e temperatura de 30°C por um período de 4 h.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Determinação do Ponto de Carga Zero do Adsorvente

O ponto de carga zero (PCZ) foi determinado quando o pH final da solução se mantivesse constante. Pela análise da Figura 1, evidenciou-se o pH_{pcz} do adsorvente Supergel™ SGC 750H em aproximadamente, 2,71.

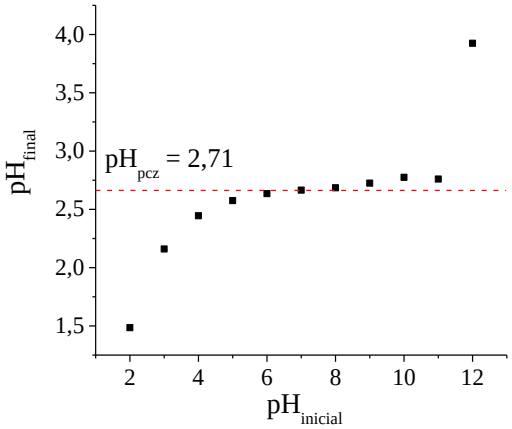


Figura 1. Gráfico para determinação do PCZ do adsorvente Supergel™ SGC 650H.

Para pHs abaixo do PCZ a carga superficial líquida do adsorvente apresenta-se positiva, favorecendo a adsorção de compostos aniônicos. Já para pHs acima do PCZ a carga superficial líquida do adsorvente é negativa, favorecendo a adsorção de compostos catiônicos (TAGLIAFERRO *et al.*, 2011). Como o chumbo apresenta carga positiva (2+), espera-se que a melhor remoção desse elemento aconteça para pHs superiores que o PCZ (2,71).

3.2. Especiação dos Íons Pb^{2+} em Solução

O pH é um dos parâmetros mais importante no processo de adsorção, pois ele controla a capacidade de adsorção devido a sua influência tanto na ionização/dissociação, como nas características químicas dos metais pesados: hidrólise, complexação por ligantes orgânicos e/ou inorgânicos, reações redox, e precipitação do metal. Além de influenciar fortemente a especiação do metal e as cargas superficiais do adsorvente (YU *et al.*, 2015).

Para análise da especiação química do chumbo em função do pH, foi elaborado o diagrama teórico de especiação para o seguinte par de íons: $Pb^{2+} + (NO_3^-)_2$. Para construção do diagrama, foi considerada a concentração de 8 mEq L^{-1} do metal, ou seja, 4 mM de Pb^{2+} e 4 mM de $(NO_3^-)_2$. A Figura 2 ilustra o diagrama de especiação do nitrato de chumbo II em solução.

Verifica-se que o chumbo encontra-se na forma iônica em solução para pHs inferiores a 5, iniciando-se a formação de espécies insolúveis a partir deste valor. Entretanto, deve-se ressaltar que a especiação foi realizada apenas com as propriedades da solução de metal (concentração, pH, força iônica). Porém as características do adsorvente têm influência sobre a especiação, podendo causar mudanças no diagrama quando levado em consideração o contato dos íons metálicos com o adsorvente.

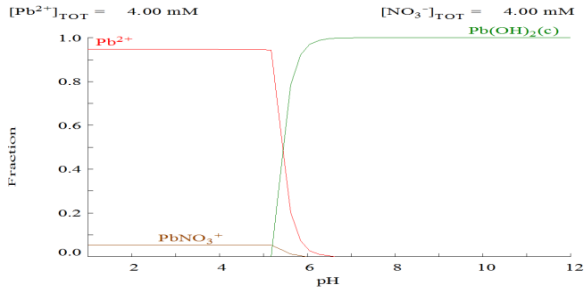


Figura 2. Distribuição das espécies de chumbo em função do pH.

Baseado no PCZ do adsorvente e na especiação metálica, determinou-se o pH 3 como inicial para o processo de adsorção. Desta forma, o pH é maior que o PCZ do adsorvente (PCZ ≈ 2,71), favorecendo a interação eletrostática adsorvente/metal, e menor que o pH onde se inicia a formação de precipitados metálicos (pH > 5).

3.3. Avaliação do Efeito da Temperatura

Na Tabela 2, são apresentados os resultados obtidos na avaliação do efeito da temperatura do meio no processo de sorção dos íons Pb^{2+}, onde pode ser observado que a capacidade de adsorção do Pb^{2+} pelo adsorvente Supergel™ SGC 650H não foi influenciada pela temperatura. Assim, os ensaios de adsorção foram realizados a 30°C, uma vez que é, aproximadamente, a temperatura ambiente.

Tabela 2. Capacidade de adsorção do Pb^{2+} em diferentes temperaturas

Temperatura (°C)	Capacidade de adsorção (mg g^{-1})
30	382 ± 32
40	403 ± 38
50	394 ± 35

3.4. Cinética de adsorção

Os dados cinéticos, apresentados na Figura 4, mostram que o equilíbrio entre as fases líquida e sólida foi atingido em aproximadamente180 min.

Na avaliação da cinética, foram utilizados os modelos de pseudoprimeira (LAGERGREN, 1898) e pseudossegunda ordem (HO & MCKAY, 1998), descrito pelas Equações 3 e 4, respectivamente.

$$\frac{dq(t)}{dt} = k_1 q_e - q(t) \quad (3)$$

$$\frac{dq(t)}{dt} = k_2 q_e - q(t)^2 \quad (4)$$

sendo k_1 (min^{-1}) e k_2 (g mg^{-1} min^{-1}) as constantes da taxa de adsorção dos modelos pseudoprimeira e pseudossegunda ordem, respectivamente.

O ajuste aos dados experimentais e os valores dos parâmetros dos modelos cinéticos são mostrados na Figura 4 e Tabela 3, respectivamente.

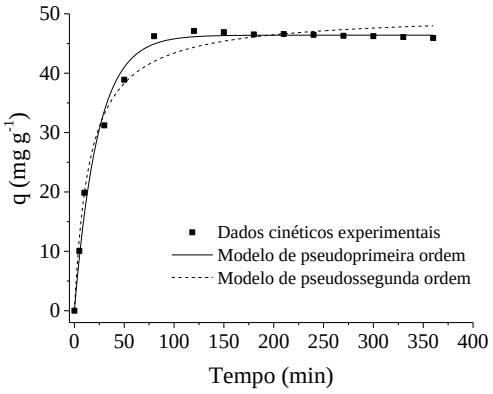


Figura 4. Ajuste dos modelos cinéticos aos dados experimentais.

Tabela 3. Valores dos parâmetros estimados dos modelos cinéticos aos dados experimentais de adsorção do Pb^{2+}.

Modelo cinético	Parâmetros	Valores
Pseudo 1ª ordem	q_e (mg g^{-1})	46,41
	k_1(min^{-1})	0,043
	r²	0,991
Pseudo 2ª ordem	q_e (mg g^{-1})	50,04
	k_2 (g mg^{-1} min^{-1})	0,0013
	r²	0,984

Pela análise dos coeficientes de correlação (r²), Tabela 2, verifica-se que o modelo que melhor descreveu o comportamento da cinética do processo de adsorção do Pb^{2+} é o de pseudoprimeira ordem. Este modelo assume que a velocidade de remoção do adsorvato em função do tempo é diretamente proporcional à diferença na concentração de saturação e ao número de sítios ativos no adsorvente.

3.5. Equilíbrio de adsorção

As isotermas utilizadas neste trabalho para descrever os dados de equilíbrio de adsorção foram os modelos apresentados por Langmuir (1918), Freundlich (1906) e Temkin (1939).

A isoterma de Langmuir é um modelo teórico baseado nas seguintes hipóteses: (i) a adsorção ocorre somente nos sítios ativos; (ii) não existe interação entre as moléculas adsorvidas; (iii) a adsorção ocorre em monocamada em superfície homogênea. A Equação 5 mostra a expressão que representa a isoterma de Langmuir.

$$q_e = \frac{q_{max} b C_e}{1 + b C_e} \quad (5)$$

sendo b a constante de equilíbrio de Langmuir (L mg^{-1}) e q_{max} a capacidade máxima de adsorção do adsorvente estimado pela isoterma de Langmuir (mg g^{-1}).

A isoterma de Freundlich é uma equação empírica que considera a existência de uma estrutura em multicamadas, e não prevê a saturação da superfície. Está associada à adsorção sobre superfícies heterogêneas, admitindo uma distribuição exponencial de calores de adsorção. A Equação 6 mostra a expressão que representa a isoterma de Freundlich.

$$q_e = k_F {C_e}^{1/n} \quad (6)$$

sendo k_F a capacidade de adsorção de Freundlich (mg L^{-1}) e $1/n$ o parâmetro ajustável de Freundlich (-).

A isoterma de Temkin é um modelo empírico baseado na adsorção em monocamadas sobre superfícies heterogêneas. Este modelo assume que o calor de adsorção de todas as moléculas que recobrem o adsorvente diminui linearmente em função do seu recobrimento, devido a interações adsorvato-adsorvato e, a adsorção é caracterizada por uma distribuição uniforme de energias de ligação. A isoterma de Temkin é representada pela Equação 7.

$$q_e = B ln(k_T C_e) \quad (7)$$

sendo B a constante de Temkin que relaciona o calor de adsorção com o número total de sítios (mg g^{-1}) e k_T a constante de adsorção de Temkim (L mg^{-1}).

Na Tabela 4 estão expostos os valores dos parâmetros estimados pelos modelos de isotermas de adsorção.

De acordo com o coeficiente de correlação, apresentado na Tabela 4, verifica-se que o modelo de isoterma de Langmuir representou melhor os dados de equilíbrio de adsorção, com uma elevada capacidade de adsorção (q_{max} = 414 mg g^{-1}).

Tabela 4. Valores dos parâmetros estimados das isotermas de adsorção aos dados experimentais de equilíbrio.

Isoterma	Parâmetros	Valores
Langmuir	q_{max} (mg g^{-1})	414
	b (L mg^{-1})	0,025
	r²	0,991
Freundlich	k_F (mg g^{-1})	56,74
	$1/n$	3,055
	r²	0,906
Temkin	k_T (L mg^{-1})	73,23
	B (mg g^{-1})	0,025
	r²	0,950

Na Figura 5, apresentam-se os ajustes das isotermas aos dados de equilíbrio, onde é possível visualizar que o modelo de Langmuir foi o que melhor descreveu o processo.

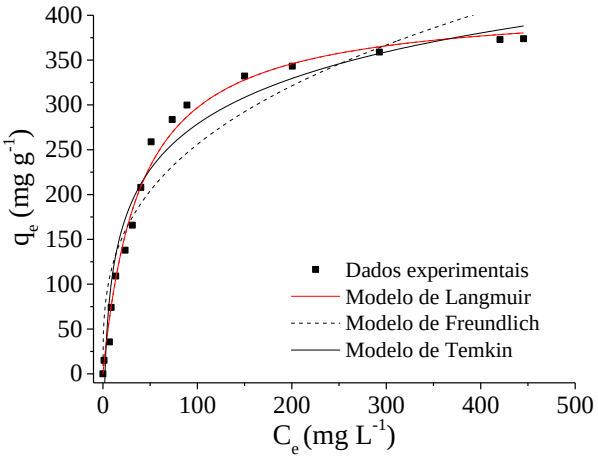


Figura 5. Ajuste das isotermas aos dados equilíbrio.

Comparando os resultados obtidos neste trabalho com a literatura, Tabela 5, verifica-se a elevada capacidade de adsorção da resina Supergel™ SGC 650H. Mostrando a sua alta potencialidade para a remoção de Pb^{2+} em águas residuais.

Tabela 5. Capacidade máxima de adsorção do Pb^{2+} por diferentes adsorventes.

Adsorvente	q_{max} **(mg g^{-1})**	**Referência**
Supergel SGC 650H	414	Este trabalho
Purolite® S930	88	Stefan & Meghea, 2014
Aerogel de carbono	0,75	Meena *et al.*, 2015
Ácido cítrico modificado	97	Fadzil *et al.*, 2016
Glutamato monossódico modificado	126	Fadzil *et al.*, 2016
Carvão ativado de semente de goiaba	93	Largitte *et al.*, 2016

4. CONCLUSÃO

Neste trabalho foi avaliado o processo de adsorção de íons Pb^{2+} pela resina Supergel™ SGC 650H em sistema batelada e fechado. Os resultados obtidos apontaram que a temperatura não teve influência sobre o processo, escolhendo-se trabalhar a 30°C que é aproximadamente a temperatura ambiente.

Os dados cinéticos mostraram que o equilíbrio foi atingido em 180 min, sendo melhor representado pelo modelo de pseudoprimeira ordem. No estudo do equilíbrio, a isoterma de Langmuir foi a que melhor se ajustou aos dados experimentais, sugerindo que o processo de adsorção ocorre em monocamada.

A elevada capacidade de adsorção (q_{max} = 414 mg g^{-1}) indica a potencialidade da resina Supergel™ SGC 650H para remoção de Pb^{2+} em efluentes industriais.

5. REFERÊNCIAS

CUI, Y.; GE,Q.; LIU, X. Y.; CHUNG,T.S. Novel forward osmosis process to effectively remove heavy metal ions. *J. Membrane Sci.*, v. 467 p. 188 - 194, 2014.

ESPINOZA-QUIÑONES, F. R.; MÓDENES, A. N.; THEODORO, P. S.; TRIGUEIROS, D. E. G.; PALÁCIO, S. M.; BORBA, C. E.; ABUGDERAH, M. M.; KROUMOV, A. Optimization of the iron electro-coagulation process of Cr, Ni, Cu and Zn. *Separ. Sci. Technol.*, v. 47, p. 688 - 699, 2011.

FADZILA, F.; IBRAHIMA, S.; HANAFIAHB, M. A. K. M. Adsorption of lead(II) onto organic acid modified rubber leaf powder: Batch and column studies. *Process. Saf. Environ.*, v. 100, p. 1–8, 2016.

FREUNDLICH H., Over the adsorption in solution (Uber die adsorption in Lusungen), *J. Phys. Chem.*, v.57, p.385-470, 1906.

GOLBAZ, S.; JAFARI, A. J.; RAfiEE, M.; KALANTARY, R. R. Separate and simultaneous removal of phenol, chromium, and cyanide from aqueous solution by coagulation/precipitation: Mechanisms and theory. *Chem. Eng. J.*, v. 253, p. 251 – 257, 2014.

HO, I. S., MCKAY, G. A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents. *Trans. IChemE*, v. 76, p. 332-340, 1998.

LAGERGREN, S., About the theory of so-called adsorption of soluble substances. *Kungliga Suensk Vetenskapsakademiens Handlingar*, v.4, 1-39, 1898.

LANGMUIR, I., The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, *J. Am Chem. Soc.*, v.40, n.9, p.1361–1403, 1918.

LANPHEAR, B.P.; HORNUNG, R.; KHOURY, J.; YOLTON, K.; BAGHURST, P.; BELLINGER, D.C. *Low-level environmental lead exposure and children's intellectual function: an international pooled analysis. Environ. Health Perspect.*, v. 113. n. 7, p. 894 - 899, 2005.

LARGITTE, L.; BRUDEY, T.; TANT, T.; COUESPEL DUMESNIL, P.; LODEWYCKX P. Comparison of the adsorption of lead by activated carbons from three lignocellulosic precursors. *Micropor. Mesopor. Mat.*, v. 219, p. 265–275, 2016.

MEENA, A. K.; MISHRA, G. K.; RAI, P.K.; RAJAGOPAL, C.; NAGAR, P. N. Removal of heavy metal ions from aqueous solutions using carbon aerogel as an adsorbent. *J. Hazard. Mater.*, B122, p. 161–170, 2005.

MÓDENES, A. N.; ESPINOZA-QUIÑONES, F. R.; BORBA,C. E.; TRIGUEROS, D. E. G.; LAVARDA, F. L.; ABUGDERAH, M. M.; KROUMOV, A. D. Adsorption of Zn(II) and Cd(II) ions in batch system by using the *Eichhornia crassipes*. *Water. Sci. Technol.*, v. 64.9, p.1857 – 1863, 2011b.

PIETROBELLI, J. M. T. A.; MÓDENES, A. N.; FAGUNDES-KLEN, M. R.; ESPINOZA-QUIÑONES, F. R. Cadmium, copper and zinc biosorption study bynon-living Egeria densa biomass. *Water Air Soil Pollut.*, v. 202, p. 385 - 392. 2009.

PUROLITE®, Typical Physical and Chemical Characteristics. 2015. Disponível em: <http://www.purolite.com/relid/619234/isvars/default/strong_acid_cation_gel.htm>. Acesso em 21 de maio de 2015.

SANTOS, S. C. R.; VILAR, V. J. P.; BOAVENTURA, R. A .R. Waste metal hydroxide sludge as adsorbent for a reactive dye. *J. Hazard. Mater.*, v.153, p. 999–1008, 2008.

SRIVASTAVA, N. K.; MAJUMDER, C. B. Novel biofiltration methods for the treatment of heavy metals from industrial wastewater. *J. Hazard. Mater.*, v. 151, n. 1, 2008.

STEFAN, D. S.; MEGHEA, I. Mechanism of simultaneous removal of Ca^{2+}, Ni^{2+}, Pb^{2+} and Al^{3+} ions from aqueous solutions using Purolite® S930 ion exchange resin. *C. R. Chimie*, v. 17, p. 496–502, 2014.

TAGLIAFERRO, G. V; PEREDIRA, P. H. F.; RODRIGUES, L. A.; SILVA, M. L. C. P. Adsorção de chumbo, cádmio e prata em óxido de nióbio (V) hidratado preparado pelo método da precipitação em solução homogênea**.** *Quím. Nova*, v. 34, p. 101 – 105, 2011.

TEMKIN, M. I; PYZHEV, V. Kinetics of the synthesis of ammonia on promoted iron catalysts. *Zhur. Fiz. Khim.*, v. 13, p. 851-867, 1939.

YU, S.; ZHAI, L.; WANG, Y.; LIU, X.; XU, L.; CHENG, L. Synthesis of magnetic chrysotile nanotubes for adsorption of Pb(II), Cd (II) and Cr(III) ions from aqueous solution. *J. Chem. Eng.*, v. 3, p. 752–762, 2015.

AGRADECIMENTOS

A Klabin pelo fornecimento do adsorvente e a CAPES pelo financiamento da pesquisa.

ADSORÇÃO DE CO_2 EM MATERIAL MEOSPOROSO DO TIPO SBA-16 FUNCIONALIZADO

T. C. M. Dantas[1]; A. S. Araujo[1]; E. Sánz-Pérez[2]; R.Sanz[2]; G. Calleja[2]; A. P. M. A. Guedes[1]

1- Instituto de Química – Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Av: Senador Salgado Filho, 3000 – Lagoa Nova - CEP: 59078-970 – Natal – RN – Brasil. Telefone: (84) 3215-3119 – Email: taisacristine@hotmail.com.
2- Departamento de Química e Tecnologia de Energia, ESCET. Universidad Rey Juan Carlos, C/ Tulipán s/n, 28933 Móstoles – Madrid – Espanha. Telefone: (34) 916 65 50 60 – Email: guillermo.calleja@urjc.es.

RESUMO: Recentemente uma das principais preocupações na Conferência do Clima (COP21) foi às mudanças climáticas e a proposta de políticas para amenizar as emissões de gases de efeito estufa, dentre eles podemos citar o CO_2. Uma dos métodos bastante estudados e utilizados atualmente é a captura de dióxido de carbono empregando materiais à base de silício com aminas funcionalizados. Foi sintetizado o material mesoporoso do tipo SBA-16 e após isso, funcionalizou-se com grupos aminas através dos métodos de impregnação e enxerto com o polímero PEI e a molécula orgânica DT. Os materiais foram caracterizados pelas técnicas de adsorção/dessorção de N_2, Análise Elementar, TGA/DTG sendo confirmada a formação da estrutura do tipo mesoporosa e uma satisfatória funcionalização. Os estudos da adsorção de CO_2 mostram que quanto maior a quantidade de molécula orgânica na amostra, menos gás adsorvido, bem como, uma interação química forte com os grupos $–NH_2$.

PALAVRAS-CHAVE: emissão de gases; CO_2; captura; material mesoporoso; funcionalização.

ABSTRACT: Recently a major concern at the Climate Conference (COP21) was climate change and the proposed policies to mitigate emissions of greenhouse gases, among which we can mention the CO_2. One of the extensively studied and methods currently used is carbon dioxide capture using silicon-based materials with functionalized amines. The mesoporous material SBA-16 type was synthesized and after that, functionalized with amine groups by means of the impregnation and grafting methods with the polymer PEI and organic molecule DT. The materials were characterized by techniques adsorption/desorption of N_2, Elemental Analysis, TGA/DTG which confirmed the formation of the structure type mesoporous and a suitable functionalization. The CO_2 adsorption studies show that the higher the amount of organic molecule in the sample, the less adsorbed gas as well as a strong chemical interaction with the -NH_2 groups.

KEYWORDS: gas emission; CO_2; capture; mesoporous materials, functionalization.

1. INTRODUÇÃO

Com o rápido aumento da população mundial e da industrialização dos países, o consumo de energia é explosivamente crescente. Atualmente mais de 85% da demanda global de energia está sendo relacionada à queima de combustíveis fósseis. Os combustíveis fósseis continuarão a desempenhar um papel importante no futuro previsível, principalmente na geração de energia e no setor industrial. A queima desses combustíveis libera grandes quantidades de CO_2 para a atmosfera, perturbando assim o equilíbrio de carbono do nosso planeta, e isso têm sido constante ao longo de centenas de milhões de anos (Herzog e Golomb, 2004; Metz *et al.*, 2005; Goel, 2006; Benson e Orr, 2008).

O CO_2 é o principal gás de efeito estufa antropogênico (GEE) na atmosfera. Um dos

impactos ambientais do acúmulo de CO_2 na atmosfera é o aquecimento global. Na verdade, é evidente que a tendência de aquecimento linear ao longo dos últimos 50 anos (1956-2005) quase dobrou em comparação com o do período de 1906-2005 (Yu *et al*., 2008). A Captura e armazenamento de CO_2 (CCS) é uma opção importante para a diminuição das emissões desse gás a partir de plantas movidas a combustíveis fósseis, sendo estes o principal custo do CCS (Zhang *et al.*, 2014).

Diversas tecnologias de captura de CO_2 são empregadas, incluindo a absorção física, (Littel et al., 1991; Chiesa et al., 1999; Khalilpour et al., 2015), a absorção química, (Bishnoi e Rochelle, 2000; Aroonwilas e Veawab, 2004; Rochelle, 2009; Inoue *et al*., 2013), a adsorção (Harlick et al., 2004; Chang *et al*., 2009; Klinthong *et al*., 2013) e membranas (Powell *et al*., 2006; Brunetti *et al*., 2010; Khalilpour *et al*., 2015).

Dentre as possibilidades para a captura do CO2 têm-se os processos de adsorção em sólidos que são bastante estudados e ultrapassam esses problemas inerentes da absorção química. Uma variedade de adsorventes sólidos tem sido proposta para levar em conta as suas estruturas e composições, mecanismos de adsorção e regeneração. Estes podem ser combinados com uma grande variedade de opções de processamento. Dentre esses adsorventes sólidos incluem-se carvões ativados, gel de sílica, resinas de permuta iónica, zeólitas, silicatos mesoporosos, alumina ativada, óxidos de metal (Dantas *et al*., 2015), e outros materiais porosos de superfície modificados. Atualmente, alguns dos novos adsorventes, tais como fibras de carbono e seus compósitos, bem como estruturas metal-orgânicos foram desenvolvidos para a separação de gases (Choi *et al*., 2009; Krutka *et al.*, 2013).

Materiais de silício como as sílicas mesoporosas ordenadas tornaram-se candidatos promissores devido à sua elevada área superficial, maior volume de poro, tamanho dos poros ajustáveis e boa estabilidade térmica e mecânica. As aminas vêm desenvolvendo um papel bastante importante, aliada as boas características dos mesoporosos. Adsorventes baseados em aminas têm sido amplamente estudados, exibindo a vantagem de um menor calor de regeneração sobre aminas aquosas em suportes sólidos, mas seu alto custo torna-se um desafio para serem comercializados (Wang *et al*., 2011b).

Entre esses materiais de sílica o SBA-16 é considerado uma mesoestrutura muito interessante apresentando uma estrutura de sílica porosa com grandes mesoporos (5-15 nm) tipo gaiola dispostos em uma dimensão cúbico de corpo centrado Im3m e simetria 3D, cada mesoporo é conectado a oito mesoporos vizinhos (Zhao *et al*., 1998; Sakamoto *et al*., 2000; Gobin, 2006; Santos *et al*.,2013).

Embora a elevada capacidade de adsorção de CO_2 tenha sido observada em materiais impregnados com amina, a falta de estabilidade térmica na dessorção foi também relatada (D'Alessandro *et al*., 2010; Pavlovic *et al*., 2005). Para ultrapassar esta limitação, foi proposto que aminosilanos fossem covalentemente enxertado na superfície dos canais das sílicas mesoporosas através da silanização. Em geral, existem dois métodos de preparação, modificação pós-síntese e síntese direta (também chamado de co-condensação). Vários estudos têm sido relatados para a síntese de sílicas enxertadas com amina utilizando aminossilanos tais como (3-aminopropil) trietoxissilano (APS), N-[(3-trimetoxissilil) propil] etilenodiamina (2N-APS) e N-[(3 -trimetoxissilil) propil] diethylenetriamine (3N-APS) para a captura de CO_2 (Yu *et al*., 2012).

Diante disto, os materiais mesoporosos do tipo SBA-16 é um material bastante vantajoso, pois apresentam uma boa porosidade e uma alta estabilidade térmica, bem como, poros com diâmetros entre 5-15 nm, dando a possibilidade de ancorar uma maior porcentagem de agentes funcionalizantes. Os materiais a base de silício apresenta uma excelente interação dos grupos silanóis presentes na estrutura com as aminas, dando uma acessibilidade para esses agentes, como também, uma melhor dispersão. Como os materiais mesoporosos sem modificação apresentam uma baixa adsorção de CO_2, estudos mostram que uma das maneiras de melhorar a eficiência desses materiais é ancorar em sua estrutura moléculas que apresentem grupos amina (-NH) tanto primários como secundários, para que seja possível a interação do gás com a estrutura e assim haja um aumento na adsorção.

O objetivo do trabalho foi sintetizar e caracterizar o material mesoporoso do tipo SBA-16, bem como, funcionaliza-lo utilizando o agente sililante N-[(3-trimetoxissilil) propil] diethylenetriamine (DT) e o polímero Polietilenoimina (PEI), em seguida, realizar os testes de adsorção CO_2 e avaliar sua capacidade adsortiva.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Síntese hidrotérmica do mesoporoso SBA-16

A peneira molecular do tipo SBA-16 foi sintetizado partindo do procedimento descrito por Zhao *et al*. (1998) e Gobin (2006).

A síntese do SBA-16 (Figura 1) é realizada dissolvendo o F127 ((óxido de etileno)106 (óxido de propileno)$_{70}$ (óxido de etileno)$_{106}$) em ácido clorídrico e água destilada, sendo os mesmos misturados em agitação e após a total dissolução do F127 foi adicionado butanol. Após 1 hora o tetraetilortosilicato (TEOS) foi acrescentado, permanecendo por 24 horas em agitação e aquecimento a 318 K (45 ºC) por 24 horas. A mistura é envelhecida em autoclave por 48 horas a 100 °C.

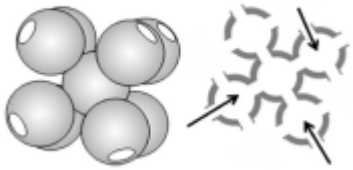


Figura 1. Ilustração dos canais de SBA-16.
Fonte: SANTOS *et al*, 2013.

Após as 48 horas de aquecimento o material foi resfriado, filtrado e lavado com água destilada e seco a temperatura ambiente. Para a retirada do direcionador o mesmo foi calcinado a 550 °C a uma razão de aquecimento de 1,8 ° C .min^{-1} em ar atmosférico por 5 horas.

2.2. Funcionalização do SBA-16 pelo método de enxerto (*grafitng*) com DT

O método de funcionalização do SBA-16 foi realizado de acordo com a metodologia empregada por Sanz (2010). Impregnou-se com 1,83 g de DT 1 g de SBA-16 utilizando como solvente 250 mL de tolueno, a mistura permaneceu por 24 horas sob refluxo. Após está etapa a solução foi filtrada, lavada e seca a temperatura ambiente.

2.3. Funcionalização do SBA-16 pelo método de impregnação com PEI

Para a impregnação do PEI foi selecionado uma porcentagem em relação ao peso do SBA-16. Calcularam-se as porcentagens de PEI 10%, 30% e 50% e adicionou-se em uma quantidade de material mesoporoso. O solvente utilizado para realizar essa mistura foi o Metanol em uma proporção de 8:1 metanol/SBA-16. Após isso o sólido foi seco a temperatura ambiente.

2.4. Caracterização dos Materiais

Os catalisadores obtidos foram caracterizados pelos métodos: Adsorção e Dessorção de N_2, Análise Elementar (CHN) e Análise Termogravimétrica (TGA/DTG).

2.5. Testes de Adsorção de CO_2

Os ensaios de adsorção seguiram a metodologia proposta para esses testes foi realizada num sistema Hiden Analytical Intelligent Gravimetric Analyser, equipado com o sistema de vácuo ultra-elevado (Calleja *et al*., 2012).

Uma quantidade de material é submetida a uma temperatura de desgaseificação de 110 °C durante 2 horas, para a retirada total de humidade. Após isso, o teste de adsorção de CO_2 é iniciado, onde sob a amostra pré-tratada passa um fluxo de CO_2 sob pressão de 1 bar e temperatura de 45 ºC, esse fluxo permanece por aproximadamente 15 horas. A seguir, o adsorvente é submetido novamente a uma desgaseificação, agora para a retirada de CO_2 e através do cálculo da diferença de massa é obtida a quantidade de gás adsorvido.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Adsorção e Dessorção de N_2 e Análise Elementar (CHN)

As isotermas de adsorção e dessorção de N_2 estão representadas na Figura 2(a). Para o SBA-16 não funcionalizados é apresentada uma área superficial de 796 $m^2.g^{-1}$ e isoterma típica de materiais mesoporosos, podendo ser classificadas como isoterma do tipo IV sendo essa isoterma característica de materiais mesoporosos e a condensação capilar ocorre em $P/P_0 \approx 0,4$ (Lin *et al*., 2008; Feliczak-Guzik *et al*., 2016). A distribuição de poros é mostrada na Figura 2(b). Para o SBA-16 o diâmetro de poro apresentado foi de 7,0 nm, corroborando com os reportados na literatura (Almeida *et al*., 2012). É observado que os materiais diminuem suas propriedades texturais ao passo que são aumentados o conteúdo de PEI e, consequentemente de nitrogênio na estrutura.

Esses resultados mostram que na proporção de 10% PEI a isoterma apresenta uma área superficial de 313 $m^2.g^{-1}$ e diâmetro de poro de 7,1 nm, isso porque a distribuição de tamanho dos poros é mais amplo e que o volume adsorvido é muito menor em comparação com o SBA-16 puro, para o material impregnado com 30% a área superficial diminui 93% em relação ao material de partida, mostrando um valor de 54 $m^2.\ g^{-1}$ e um diâmetro de poro praticamente constante 6,0 nm. Para a amostra impregnada com 50% PEI e as enxertadas com DT não se obteve valores das propriedades texturais, sendo uma evidência que a maior quantidade de moléculas orgânicas preenche quase que totalmente a estrutura do SBA-16.

Para cargas orgânicas maiores que 30% os picos de distribuições de poros do diâmetro são praticamente insignificante, isso corrobora com o aumento da porcentagem de PEI funcionalizado no SBA-16. A Na Tabela 1 é apresentada as propriedades texturais (área de superfície, volume de poros e diâmetro médio dos poros), como também os teores de nitrogênio contidos nas amostras. Sanz e colaboradores (2010) realizaram testes com o material mesoporoso SBA- 15 que apresenta também uma isoterma do tipo VI, foi observado que com o aumento das porcentagens de PEI, havia um desvio marcante na suas propriedades texturais, confirmando a extensão do material com a funcionalização.

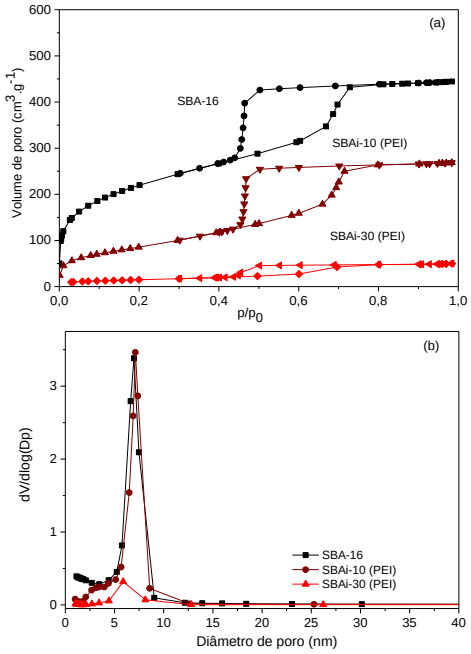


Figura 2. Propriedades texturais dos materiais (a) Adsorção e dessorção de N_2 e (b) Diâmetro de poro**.**

Tabela 1. Propriedades texturais dos materiais funcionalizados com DT e PEI.

Material	S_{BET} ($m^2.g^{-1}$)	D_p (nm)	Vp (cm^3/g)	N (mmolN/g)
SBA-16	796	7,0	0,69	-
SBAi- 10 (PEI)	313	7,1	0,41	2,2
SBAi- 30 (PEI)	54	6,0	0,08	6,2
SBA_i- 50 (PEI)	-	-	-	10,0
SBA_g DT	-	-	-	5,0
SBA_g DT-30 (PEI)	-	-	-	9,1

3.2. Análise Termogravimétrica (TGA/DTG)

As análises termogravimétricas representadas na Figura 3 (a) mostram as perdas de massa e a estabilidade térmica dos materiais, já que se deve verificar a temperatura máxima que as amostras poderão ser submetidas durante o processo de adsorção de CO_2, para quem não haja perda das aminas. Na amostra SBA-16 puro são vistos uma perda entre 40 a 108 °C referente à água fisissorvida na amostra e com uma porcentagem de 3% em perda de massa.

De acordo com estudos encontrados na literatura, as cadeias de amina começam a decompor acima de 250 °C e é removido a partir de três fases (Harlick e Sayari, 2007). Para a amostra impregnada com 10 % de PEI é visto duas perdas de massa, a primeira entre 40 a 121 °C com 3% de perda, relacionada à água fisissorvida e 10% entre 157 a 480 °C relativo a aminas fisissorvidas e quimissorvidas. Com 30% de PEI impregnado no SBA-16 foram observadas também duas etapas de perda, a primeira em 40 a 100 °C com 5% alusivo a água e 193 a 554 °C com 24% de perda de aminas fisi e quimissorvidas. O material contendo 50% de PEI mostrou três perdas consecutivas, uma entre as temperaturas de 40-157 °C com porcentagem de 6% de água fisicamente ligada na estrutura, uma segunda com 17% entre 222 a 332 °C referente à parte das aminas fisissorvidas e quimissorvidas e uma última perda desde 332 até 491 °C relacionado a 20% do restante das aminas quimissorvidas.

Para as amostras enxertadas com DT é observado três etapas de perda, de 36-150 °C com 7% de perda ligada a água, 5% de perda de aminas entre as temperaturas de 251 a 354 °C e 16% de outra parte das aminas nas temperaturas de 354 a 690 °C. O material ao qual foi enxertado DT e impregnado 30 % de PEI apresentou duas perdas, em 36- 150 °C com 11% de perda relacionada à água e de 240 a 455 °C alusivo à perda de 33% de aminas.

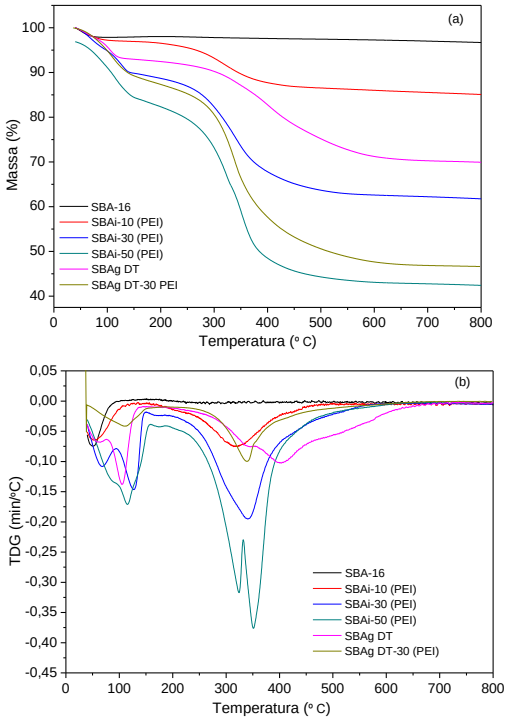


Figura 3. Análise térmica das amostras (a) TGA e (b) DTG.

3.3. Testes de Adsorção de CO_2

Os resultados para a adsorção de CO_2 a 1 bar são mostrados na Figura 4. O material apresentou um comportamento atípico, já que com o aumenta da quantidade de moléculas orgânicas incorporada na estrutura à quantidade de CO_2 adsorvida é praticamente constante. Na literatura é mostrado que com o aumento de nitrogênio na estrutura em materiais mesoporosos, a um aumento no CO_2 adsorvido, sendo observado que o SBA-16 apresentou resultados distintos. Isso provavelmente se deve a obstrução dos canais conectados encontrados no SBA-16. Também é observado que o CO_2 tem uma interação química forte com essas aminas, já que o referido gás pode ficar ocluído dentro desses canais, formando uma ligação covalente forte. Na Tabela 2 são vistas as capacidades de adsorção (mg de CO_2/g de amostra), juntamente com os valores dos conteúdos de nitrogênio e as propriedades texturais.

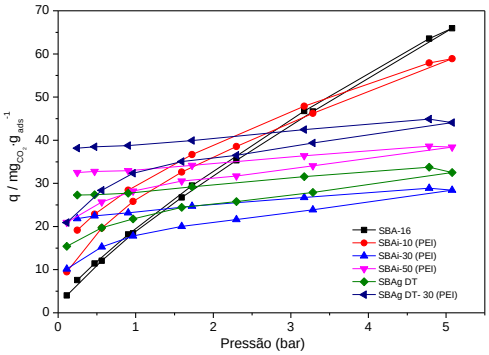


Figura 4. Adsorção de CO_2 para as amostras impregnadas com PEI e enxertadas com DT.

Tabela 2. Capacidades de adsorção nos materiais funcionalizados com PEI e DT.

Material	S_{BET} ($m^2.g^{-1}$)	D_p (nm)	N (mmolN/g)	mg CO_2/g amostras 1 bar
SBA-16	796	7,0	-	19
SBAi- 10 (PEI)	313	7,1	2,2	26
SBAi- 30 (PEI)	54	6,0	6,2	18
SBA_i- 50 (PEI)	-	-	10,0	27
SBA_g DT	-	-	5,0	21
SBA_g DT- 30 (PEI)	-	-	9,1	32

4. CONCLUSÕES

As caracterizações das amostras antes e após a funcionalização mostrou que a síntese foi satisfatória, bem como, os métodos de funcionalização utilizados nesse trabalho. Por meio das análises de adsorção e dessorção de N_2 foi possível determinar as propriedades texturais do material, sendo observada uma diminuição nos valores tanto da área superficial, quanto do diâmetro de poros. Estes resultados corroboram com a análise elementar, já que com o aumento do conteúdo orgânico na estrutura é observado também o aumento na quantidade de nitrogênio e carbono. Na análise térmica o material mostra perdas referentes à água e as aminas presentes na estrutura. Na adsorção de CO_2 é visto que para materiais com maior quantidade orgânica na estrutura, a uma menor quantidade de gás adsorvido, sendo a maior capacidade de 32 mg CO_2/g para a amostra SBAg DT- 30 (PEI).

5. AGRADECIMENTOS

Ao Programa de Recursos Humanos (PRH) juntamente a Petrobrás pelo apoio financeiro, a Capes pela bolsa concedida no exterior e a Universidad Rey Juan Carlo pela parceria na execução do projeto.

6. REFERÊNCIAS

ALMEIDA, R.K.S.; PIRES, C.T.G.V.M.T.; AIROLDI, C. *Chemical Engineering Journal*. v. 203, p. 36-42, 2012.

AROONWILAS, A.; VEAWAB, A. *Ind. Eng. Chem. Res.* v. 43, p. 2228–2237, 2004.

BENSON, S. M.; ORR, F. M. Carbon Dioxide Capture and Storage, v. 33, p. 303–306, 2008.

BISHNOI, S.; ROCHELLE, G.T. *Chem. Eng. Sci*, v. 55, p. 5531–5543, 2000.

BRUNETTI, A.; SCURA, F.; BARBIERI, G.; DRIOLI. *J. Memb. Sci.* v. 359, p. 115–125, 2010.

CALLEJA, G.; SANZ, R.; ARENCIBIA, A.; SANZ-P´EREZ, E. S. *Microporous Mesoporous Mater*. v. 158, p. 309, 2012.

CHANG, F. Y.; CHAO, K. J.; CHENG, H. H.; TAN, C. S. *Sep. Purif. Technol.* v. 70, p. 87–95 , 2009.

CHIESA P., C. S. *J. Eng. Gas Turbines Power*, v. 121, p. 295–305, 1999.

CHOI, S.; DRESE, J. H.; JONES, C. W. *ChemSusChem*. v. 2, p. 796–854, 2009.

D'ALESSANDRO, D.M.; SMIT, B.; LONG, J.R. *Angew. Chem. Int*.. v, 49, p. 6058–6082, 2010.

DANTAS, T.C.M.; FERNADES JUNIOR, V.J.; DOS SANTOS, A.P.B.; BEZERRA, F.A.; ARAUJO, A.S.; GUEDES, A. P. M. A. *Adsorpt. Sci. Technol*. v. 33, p. 165–173, 2015.

FELICZAK-GUZIK, A.; JADACH, B.; PIOTROWSKA, H.; MURIAS, M.; LULEK, J.; NOWAK, I. *Microporous Mesoporous Mater*. v. 15, p. 231-238, 2016.

GOBIN, O. C. SBA-16 Materials - Synthesis, Diffusion and Sorption Properties. *Tese de Doutorado*. Laval University, 2006.

GOEL, M. *Workshop on carbon capture and storage*. Department of Science and Technology, New Delhi, India, 2006.

HARLICK , P. J. E.; SAYARI , A. *Ind. Eng. Chem. Res*. v. 46, p. 446-458, 2007.

HARLICK, P. J. E.; TEZEL, F. H. *Microporous Mesoporous Mater*. V. 76, p. 71–79, 2004.

HERZOG, H.; GOLOMB, D. *Carbon Capture and Storage from Fossil Fuel Use*. (2004).

INOUE, S.; ITAKURA, T.; NAKAGAKI T.; FURUKAWA Y.; SATO H.; YAMANAKA, Y. *Energy Procedia*, v 37, p. 1751–1759, 2013.

KHALILPOUR, R.; MUMFORD, K.; ZHAI , H.; ABBAS, A.; STEVENS, G.; RUBIN, E. S. *J. Clean. Prod.*, v. 103, p. 286–300, 2015.

KLINTHONG, W.; HUANG, C.-H.; TAN, C.-S. *Energy Procedia*. V. 37, p. 175–179, 2013.

KRUTKA, H.; SJOSTROM, S.; STARNS, T.; DILLON, M.; SILVERMAN, R. *Energy Procedia*. v. 37, p. 73–88, 2013.

LIN , C-L.; PANG, Y-S.; CHAO, M-C.; CHEN, B-C.; LIN, H-P.; TANG, C-Y.; LIN, C-Y. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*.v. 69, p. 415–419, 2008.

LITTLE, R. J.; VERSTEEG, G. F.; VAN SWAAIJ, W. P. M. *Chem. Eng. Sci*. v. 46, p. 3308–3313, 1991.

METZ, B.; DAVIDSON, O.; CONINCK, H.; LOOS M.; MEYER, L. Intergovernmental Panel on Climate Change. Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage. Cambridge, 2005. http://www.ipcc.ch/.

PAVLOVIC, I.; BARRIGA, C.; HERMOSÍN, M.C.; CORNEJO, J.; ULIBARRI, M.A. *Applied Clay Science*, v. 30, p. 125-133, 2005.

POWELL, C. E.; QIAO, G. G. *J. Memb. Sci.* v. 279, p. 1–49, 2006.

ROCHELLE, G.T. *Science*. v. 325, p. 1652–1654, 2009.

SAKAMOTO, Y.; KANEDA, M.; TERASAKI, O.; ZHAO, D.Y.; KIM, J.M.; STUCKY, G.; SHIM, H.J.; RYOO, R. *Nature*, 2000, 408, 449–453.

SANTOS, S. M. L.; NOGUEIRA, K. A. B.; GAMA, M. S.; LIMA, J. D. F.; SILVA JUNIOR I. J.; AZEVEDO, D. C. S. *Microporous and Mesoporous Materials*.v. 180, p. 284–292, 2013.

SANZ, R.; CALLEJA, G.; ARENCIBIA, A.; E.S. SANZ-PÉREZ. *Applied Surface Science*. v. 256, p. 5323, 2010.

WANG, Q.; LUO, J.; ZHONG, Z.; BORGNA, A. *Energy Environ. Sci*. v. 4, p. 42–55, 2011b.

YU, C.-H., HUANG, C.-H. & TAN, C.-S. *Aerosol Air Qual. Res.* V. 12, p. 745–769, 2012.

YU, K. M. K.; CURCIC, I., GABRIEL, J.; TSANG, S. C. E. *ChemSusChem*, v. 1, p. 893, 2008.

ZHANG, Y., JI, X. & LU, X. *Appl. Energy*, v. 130, p. 237–243, 2014.

ZHAO, D.; FENG, J.; HOU, Q.; MELOSH, N.; FREDRICKSON, G. H.; CHMELKA, B. F., *Science*. v. 279, p. 548, 1998.

APLICAÇÃO DE MODELOS CINÉTICOS E DE ISOTERMAS NA ADSORÇÃO DO CORANTE AZUL METILENO A PARTIR DA FIBRA DO FRUTO DO OURICURI (*Syagrus coronata*)

T. S. Silva[1]; D. C. Henrique[1]; L. Meili[1]; J. I. Soletti[1]; S. H. V. Carvalho[1]

1- Laboratório de Sistemas de Separação e Otimização de Processos - Centro de Tecnologia – Universidade Federal de Alagoas
Campus A. C. Simões, Av. Lorival Melo Mota, S/N, Tabuleiro dos Martins – CEP: 57072-970 – Maceió - AL – Brasil
Telefone: (82) 3214-1292 – Fax: (82) 3214-1292 – Email: lucas.meili@ctec.ufal

RESUMO: Neste trabalho, a cinética e a isoterma de adsorção do corante azul de metileno a partir da fibra do fruto do ouricuri (*Syagrus coronata*) foi estudada. O estudo cinético demonstrou que a adsorção entre o corante azul de metileno e a fibra do ouricuri ocorre rapidamente, em torno 5 minutos, atingindo 90% da remoção da cor em solução. O modelo de pseudo-segunda ordem representou satisfatoriamente os dados experimentais na faixa estudada. A isoterma realizada na temperatura de 25°C apresentou um q_e= 29,8 mg.g^{-1}, sendo os dados experimentais ajustados adequadamente ao modelo de isoterma de Sips com o R^2= 0,99 e $q_{máx}$=31,7 mg.g^{-1}. Os resultados demonstraram que o resíduo agroindustrial utilizado é um atrativo na remediação do corante em estudo, tanto do ponto de vista de eficiência do processo quanto em relação ao seu baixo custo.

PALAVRAS-CHAVE: adsorção; cinética; isoterma; ouricuri; azul de metileno.

ABSTRACT: In this work, the kinetic and the adsorption isotherm of methylene blue dye from the fiber of the fruit of ouricuri (*Syagrus coronata*) was studied. The kinetic study has shown that the adsorption of methylene blue dye and fiber ouricuri occurs rapidly, around 5 minutes, reaching 90% of the solution on color removal. The pseudo-second-order model successfully represented the experimental data in the study group. The isotherm held at 25 ° C showed a q_e = 29.8 mg.g^{-1}, being adequately adjusted to the experimental data Sips isotherm model with R^2= 0.99 and $q_{máx}$= 31.7 mg.g^{-1}. The results showed that the agro-industrial waste used in the coloring is an attractive remediation study, both the process efficiency point of view and in relation to their low cost.

KEYWORDS: adsorption; kinetics; isotherm; ouricuri; methylene blue.

1. INTRODUÇÃO

O Azul de Metileno é um corante básico, catiônico, solúvel em água e álcool e comumente utilizado pelas indústrias têxteis. Devido à presença de substâncias tóxicas, o descarte de corantes no meio ambiente é preocupante, pois os efeitos adversos gerados, tanto para o meio ambiente quanto para os seres humanos, podendo causar queimaduras nos olhos, prejudicar o sistema respiratório e, se ingerido pode causar náuseas, vômitos, sudorese e confusão mental (Tan *et al.*, 2008). Segundo a resolução 357 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), não

é permitida a presença de corantes provenientes de fontes antrópicas que não sejam removíveis por processo de coagulação, sedimentação e filtração convencionais.

Dessa maneira há uma grande necessidade de tratar o efluente contaminado com este composto, a partir da utilização de técnicas de baixo custo e que tenham uma ótima eficiência. Algumas tecnologias de tratamento como os processos de coagulação química, oxidação química, fotodegradação, filtração por meio de membranas, troca iônica e a adsorção são utilizadas para remoção de corantes dos efluentes (Borba *et al*., 2012; Guler e Sarioglu, 2013).

O processo de adsorção vem se destacando como um método eficiente na remoção de corantes. A adsorção é um processo de separação preferencial de moléculas presentes em um fluido por meio da sua fixação em um sólido (Yagub *et al*., 2014). As vantagens dessa técnica envolvem baixo custo, facilidade de operação, não resulta na formação de substâncias nocivas e seu método é eficiente do ponto de vista ambiental em comparação aos tratamentos convencionais (Ahmad *et al*., 2009; Tanyildizi, 2011).

A utilização de adsorventes de baixo custo faz com que o processo de adsorção se torne economicamente mais atraente (Gao *et al*., 2011). Segundo Brito *et al*. (2010), para um material ser considerado de baixo custo é necessário que o mesmo exija pouco processamento, seja abundante na natureza ou subproduto ou resíduo material de uma indústria.

Dentre os adsorventes de baixo custo que podem ser utilizados em processos de adsorção se destacam os resíduos agroindustriais, como a fibra do fruto do Ouricuri. A palmeira do ouricuri (*Syagrus coronata*) é uma das principais espécies de palmeiras da região semi-árida do nordeste brasileiro. A partir do fruto do ouricuri é extraído o óleo, podendo a casca e a fibra serem utilizadas como fonte de energia, artesanato e na remoção de poluentes das águas residuais (Donato, 2005).

A fim de obter informações sobre os mecanismos que controlam a velocidade, a natureza da interação e o equilíbrio do processo de adsorção do corante azul de metileno na fibra do ouricuri, este trabalho tem como objetivo a aplicação de modelos cinéticos e de isotermas de adsorção, a partir de modelos pré-existentes na literatura.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Adsorvato

Neste trabalho foi utilizado como adsorvato o corante azul de metileno, com forma molecular $C_{16}H_{18}N_3SCl$.

As leituras de absorvância determinadas pelo espectrofotômetro UV-Vísivel foram realizadas no comprimento de onda de 665 nm para o corante azul de metileno, sendo utilizado para realizar a curva de calibração e determinar as concentrações do corante durante o estudo de adsorção (Paz *et al*., 2013).

2.2. Adsorvente

A fibra do ouricuri foi utilizada como material adsorvente em sua forma "in natura". Inicialmente, o material foi lavado com água destilada e, em seguida, foi colocado para secar em estufa a uma temperatura de 60°C por 24 horas. Após seca, a fibra do ouricuri foi moída utilizando moinho de facas tipo Willye com peneiras de 30 e 20 mesh, para a obtenção das granulometrias 0,595 e 0,841 mm, respectivamente.

Vale salientar que não há presença de óleo na fibra, e sim na amêndoa do fruto. No presente trabalho não foi realizada caracterização física do material, apenas foi estudada a sua funcionalidade quanto ao processos adsortivo.

2.3. Ensaio da Cinética de Adsorção

A avaliação da cinética de adsorção do corante azul de metileno a partir a fibra do ouricuri "in natura" foi obtida variando o tempo de contato entre o adsorvente e o adsorvato (0,5 - 60 min), e as seguintes condições: concentração inicial da solução de 100 $mg.L^{-1}$, massa de adsorvente de 0,5 g, granulometria de 0,595 mm, velocidade de agitação de 200 rpm e temperatura de 25°C. Os experimentos foram realizados em duplicata.

A porcentagem de remoção do corante, % Remoção, foi calculado conforme a Equação 01:

$$\%\,\mathrm{Re}\,moção = \frac{C_0 - C_f}{C_0} \cdot 100 \qquad (01)$$

Na qual, C_0 é a concentração inicial do adsorvato ($mg.L^{-1}$) e C_f é a concentração final da solução ($mg.L^{-1}$).

A capacidade de adsorção (q_t) do corante azul de metileno na fibra do ouricuri foi determinada pela Equação 02.

$$q_t = \frac{C_0 - C_f}{M} \cdot V \qquad (02)$$

Na qual, C_0 é a concentração inicial do adsorvato ($mg.L^{-1}$), C_f é a concentração final da solução ($mg.L^{-1}$), V é o volume da solução (L), M é a massa de adsorvente (g) e q_t é a quantidade adsorvida no tempo t ($mg.g^{-1}$).

2.4. Modelos Cinéticos

Com o intuito de avaliar o comportamento da adsorção ao longo do tempo, e também definir o modelo que melhor se ajusta aos dados experimentais obtidos no processo, foram aplicados os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, conforme as Equações 03 e 04, respectivamente (Matouq *et al*,.2015; Russo *et al*,.2015):

$$q_t = q_e\left[1 - \exp\left(-k_1 \cdot t\right)\right] \qquad (03)$$

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \qquad (04)$$

Na qual, q_t é a quantidade adsorvida no tempo t ($mg.g^{-1}$), q_e é a quantidade adsorvida no equilíbrio ($mg.g^{-1}$), k_1 é a constante de velocidade do modelo pseudo-primeira ordem (min^{-1}), k_2 é a constante de velocidade dos modelo pseudo-segunda ordem ($g.mg^{-1}.min^{-1}$) e t é o tempo (min).

2.5. Ensaio da Isoterma de Adsorção

A isoterma de adsorção do corante azul de metileno para a fibra do ouricuri "in natura" foi obtida variando a concentração inicial das soluções (5 - 450 $mg.L^{-1}$) e a temperatura foi mantida constante em torno de 25°C. Os valores das variáveis utilizadas no estudo da isoterma, massa de adsorvente, granulometria e velocidade de agitação, foram similares ao item 2.3.

2.6. Modelos de Isotermas

Para determinar o mecanismo e a natureza da interação entre o corante azul de metileno e a fibra do ouricuri, os dados obtidos experimentalmente foram aplicados aos modelos de isoterma de adsorção. Sendo utilizados os modelos de isoterma de Langmuir, Freundlich, Sips e Redlich-Peterson, conforme Equações 05, 06, 07 e 08, respectivamente (Langmuir, 1918; Freundlich, 1907; Foo *et al*., 2010; Redlich e Peterson, 1959).

$$q_e = \frac{q_{máx} \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \qquad (05)$$

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} \qquad (06)$$

$$q_e = \frac{q_{máx} \cdot K_S \cdot C_e^{m_s}}{1 + K_S \cdot C_e^{m_s}} \qquad (07)$$

$$q_e = \frac{K_R \cdot C_e}{1 + a_R \cdot C_e^{\beta}} \qquad (08)$$

Onde, q_e é a quantidade adsorvida no equilíbrio ($mg.g^{-1}$), C_e é a concentração do adsorvato no equilíbrio ($mg.L^{-1}$), $q_{máx}$ é a quantidade máxima de adsorção ($mg.g^{-1}$), K_L é a constante da isoterma de Langmuir ($L.mg^{-1}$), K_F é a constante da isoterma de Freundlich [$(L.mg^{-1})(L.g^{-1})^{1/n}$], 1/n é o fator de heterogeneidade, K_S é a constante da isoterma de Sips ($L.mg^{-1}$), m_S é o expoente do modelo da isoterma de Sips, K_R é a constante da isoterma de Redlich-Peterson ($L.mg^{-1}$), a_R é a constante da isoterma de Redlich-Peterson $(L.mg^{-1})^{\beta}$ e β é o expoente do modelo da isoterma de Redlich-Peterson.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Cinética de Adsorção

A Figura 1 apresenta o percentual de remoção do corante azul de metileno em função do tempo de contato utilizando a fibra do ouricuri "in natura" como adsorvente.

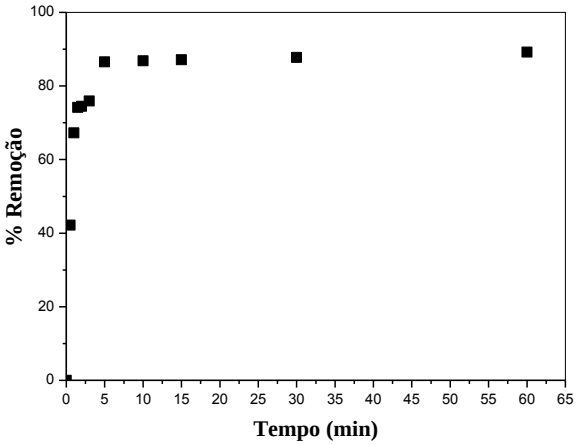


Figura 1. %Remoção do corante azul de metileno em função do tempo de contato.

Pode-se observar que o corante azul de metileno é rapidamente adsorvido pela fibra do ouricuri, em torno de 5 minutos, atingindo 90% da remoção.

A cinética rápida caracteriza um processo de adsorção física. Resultados semelhantes foram obtidos por Rocha et al. (2012) e Hameed (2008) que utilizaram a fibra do coco verde como adsorvente, sendo este, material similar a fibra do ouricuri.

Para definir qual mecanismo de adsorção do corante azul de metileno pela fibra do ouricuri ao longo do tempo, os dados obtidos experimentalmente foram ajustados aos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, como mostra a Figura 2.

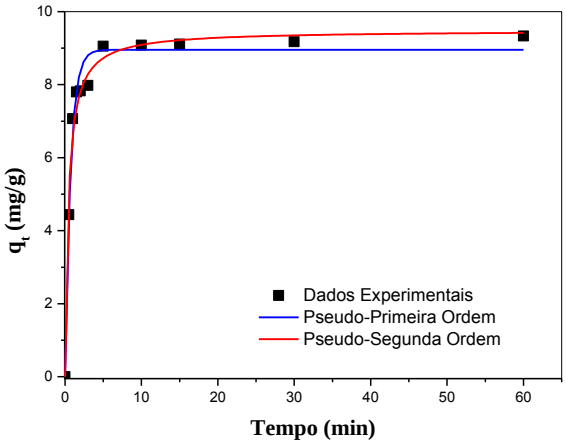


Figura 2. Ajustes do modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem.

A Tabela 1 apresenta os parâmetros dos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem ajustados aos dados experimentais e os respectivos valores do coeficiente de correlação (R^2).

Tabela 1. Parâmetros dos modelos cinéticos ajustados aos dados experimentais.

Parâmetros	Pseudo-Primeira Ordem	Pseudo-Segunda Ordem
q_e (mg.g^{-1})	8,96	9,49
k_1 (min^{-1})	1,36	-
k_2 (g.mg^{-1}.min^{-1})	-	0,24
R^2	0,98	0,99

A partir da Figura 2 e da Tabela 1, é possível afirmar que o mecanismo de adsorção segue preferencialmente o modelo de pseudo-segunda ordem, sendo o coeficiente de correlação próximo a unidade (R^2=0,99) e o q_e=9,49 mg.g^{-1} próximo ao q_e experimental, equivalente à 9,33 mg.g^{-1}, como pode ser observado na Figura 2. Isto indica o envolvimento de duas etapas consecutivas no processo de adsorção: a difusão externa e a difusão por entre os poros da fibra do ouricuri.

3.2. Isoterma de Adsorção

A avaliação quantitativa do processo de adsorção foi realizada utilizando isotermas de adsorção, que expressam a relação entre a concentração de equilíbrio em solução (C_e) em função da quantidade de corante retido no adsorvente (q_e), a uma temperatura constante.

Para determinar o mecanismo e as características da adsorção é necessário encontrar o modelo de isoterma que se ajuste melhor aos dados experimentais. Para este fim, foram utilizados os modelos de isotermas de adsorção na sua forma não-linear, com mostra a Figura 3.

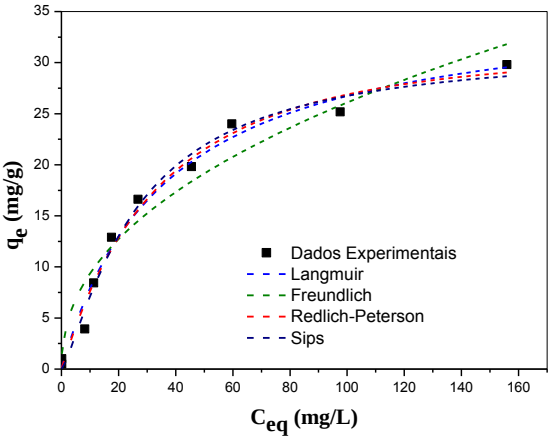


Figura 3. Ajustes dos modelos de isotermas de adsorção aos dados experimentais.

Na Tabela 2, encontram-se os dados obtidos após aplicação dos modelos de isotermas de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson e Sips para a temperatura de 25°C.

Tabela 2. Parâmetros de isoterma de adsorção .

Modelos	Parâmetros	25°C
Langmuir	$q_{máx}$ (mg/g)	36,4
	K_L (L/mg)	0,03
	R^2	0,98
Freundlich	n	3,3
	K_F (mg.L^{-1})(L.g^{-1})$^{1/n}$	0,27
	R^2	0,95
Redlich-Peterson	K_R	0,90
	a_R (L/mg)$^{\beta}$	0,02
	β	1,15
	R^2	0,98
Sips	$q_{máx}$(mg/g)	31,7
	K_s(L/mg)	0,02
	m_S	1,27
	R^2	0,99

A Figura 3 e a Tabela 2 mostram que os dados experimentais se ajustaram melhor ao modelo de isoterma de Sips, onde o coeficiente de correlação (R^2) foi de 0,99, e o $q_{e\ Exp}$= 29,8 $mg.g^{-1}$ ficou próximo ao $q_{máx}$= 31,7 $mg.g^{-1}$.

De acordo com Hamdaoui *et al.*(2007), o modelo de Sips combina elementos das equações de Langmuir e de Freundlich e prevê que, em baixas concentrações de adsorvato, ele se reduz a isoterma de Freundlich, enquanto que, em altas concentrações, se reduz a isoterma de Langmuir, caracterizando adsorção em monocamada.

A Tabela 3 apresenta uma comparação entre os resultados obtidos no presente trabalho e os disponíveis na literatura referente à capacidade máxima de adsorção.

Tabela 3. Resultados encontrados na literatura referente capacidade de adsorção máxima, $q_{máx}$($mg.g^{-1}$).

Adsorvente	$q_{máx}$($mg.g^{-1}$)	Autor
Pó do coco	14,36	Macedo *et al.* (2006)
Carvão ativado do coco	20,62	Sharma *et al.* (2009)
Mesocarpo do coco verde	21,90	Rocha *et al.* (2012)
Fibra do ouricuri	29,8	Este trabalho (2016)

Comparando a fibra do ouricuri, utilizado neste trabalho, com os adsorventes citados na Tabela 3, observa-se que a fibra do ouricuri apresenta um resultado satisfatório na remoção do corante (29,8 $mg.g^{-1}$).

4. CONCLUSÃO

No presente trabalho, o estudo referente a cinética de adsorção foi avaliada. A adsorção do corante azul de metileno na fibra do ouricuri ocorre rapidamente, em torno de 5 minutos, alcançando 90% da remoção do corante em solução. Os dados do ensaio cinético foram melhor ajustados ao modelo de pseudo-segunda ordem (R^2=0,99), indicando que duas etapas são determinantes no processo de adsorção.

A aplicação dos modelos das isotermas de adsorção mostrou que o processo de adsorção foi melhor ajustado ao modelo de Sips (R^2=0,99), o que pode indicar uma adsorção em monocamada em altas concentrações e, adsorção em multicamada em baixas concentrações.

A fibra do ouricuri se apresentou um ótimo adsorvente alternativo por ser um subproduto agroindustrial sem valor agregado e com boa capacidade de adsorção.

5. REFERÊNCIAS

AHMAD, A.; RAFATULLAH, M.; SULAIMAN, O.; IBRAHIM, M. H.; CHII, Y. Y.; SIDDIQUE, B. M. Removal of Cu(II) and Pb(II) ions from aqueous solutions by adsorption on sawdust of Meranti wood. *Desalination*, v. 247, p.636–646, 2009.

BORBA, C. E.; MÓDENES, A. N.; ESPINOZA-QUIÑONES, F. R.; BORBA, F. H.; BASSI, A. F.; RIBEIRO, C. Estudo da cinética e do equilíbrio de adsorção dos corantes azul turquesa QG e amarelo reativo 3R em carvão ativado. *Engevista*, v. 14, p. 135-142, 2012.

BRITO, S. M. O.; ANDRADE, H. M. C.; SOARES, L. F.; AZEVEDO, R. P. Brazil nut shells as a new biosorbent to remove methylene blue and indigocarmine from aqueous solutions. *J. Hazard. Mater.*, v.174, p. 84–92, 2010.

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente - Ministério do Desenvolvimento

Urbano e Meio Ambiente. Resolução n° 357, de 25 de abril de 2005.

DONATO, A. Licuri-Ouro Verde do semí-Árido. *Jornal A Tarde Salvador*.

FOO, K. Y.; HAMEED, B. H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chem. Eng. J.*, v.156, p. 2-10, 2010.

FREUNDLICH, H. Uber die adsorption in Losungen. *Z. Phys. Chem.*, v. 57, p. 385, 1907.

GAO, J.; WANG, J.-H.; YANG, C.; WANG, S.-Y.; PENG, Y.-Z. Binary biosorption of acid red 14 and reactive red 15 onto acid treated okara: Simultaneous spectrophotometric determination of two dyes using partial least squares regression. *Chem. Eng. J.*, v. 171, p. 967-975, 2011.

GULER, U.A.; SARIOGLU, M. Single and binary biosorption of Cu(II), Ni(II) and methylene blue by raw and pretreated Spirogyra sp.: Equilibrium and kinetic modeling. *J. Environ. Chem. Eng.*, v. 1, p. 369-377, 2013.

HAMDAOUI, O.; NAFFRECHOUX, E. Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon Part II. Models with more than two parameters. *J. Hazard. Mater.*, v. 147, p. 401-411, 2007.

HAMEED, B. H.; MAHMOUND, D. K.; AHMAD, A. L. Equilibrium modeling and kinetic studies on the adsorption of basic dye by a low-cost adsorbent: Coconut (Cocos nucifera) bunch waste. *J. Hazard. Mater.*, v. 158, p. 65-72, 2008.

LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *J. Amer. Chem. Soc.*, v.40, p. 1361-1403, 1918.

MATOUQ, M.; JILDEH, N.; QTAISHAT, M.; HINDEYEH, M.; AL SYOUF, M. Q. The adsorption kinetics and modeling for heavy metal removal from wastewater by *Moringa* pods. *J. Environ. Chem. Eng.*, (article in press), 2015.

PAZ, D. S.; BAIOTTO, A.; SCHWAAB, M.; MAZUTTI, M. A.; BASSACO, M. M.; BERTUOL, D. A.; FOLETTO, E. L.; MEILI, L. Use of papaya seeds as a biosorbent of methylene blue from aqueous solution. *Water Sci. Technol.*, v. 68, p. 441-447, 2013.

REDLICH, O.; PETERSON, D. L. A useful adsorption isotherm. *J. Phys. Chem.*, v. 63, p. 1024, 1959.

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

RUSSO, V.; TESSER, R.; TRIFUOGGI, M.; GIUGNI, M.; DI SERIO, M. A dynamic intraparticle model for fluid-solid adsorption kinetics. *Comput. chem. Eng.*, v. 74, p. 66-74, 2015.

SHARMA, Y. C.; UPADHYAY, S. N. Removal of cationic dye from wasterwaters by adsorption on activated carbon developed from coconut coir. *Energy Fuels*, v. 23, p. 2983-2988, 2009.

TAN, I. A. W.; AHAMAD, A. L.; HAMEED, B. H. Adsorption of basic dye usin activated carbon prepared from oil palm shell: batch and fixed bed studies. *Desalination*, v. 225, p. 13-28, 2008.

TANYILDIZI, M. S. Modeling of adsorption isotherms and kinetics of reactive dye from

aqueous solution by peanut hull. *Chem. Eng. J.*, v. 168, p.1234–1240, 2011.

YAGUB, M. T.; SEN, T. K.; AFROZE, S.; ANG, H. M. Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review. *Adv. Colloid Interface Sci*., v. 209, p. 172-184, 2014.

6. AGRADECIMENTOS

Agradecimento à CAPES, CNPq e UFAL pelo apoio financeiro.

ADSORÇÃO DE ANTOCIANINAS ORIUNDAS DO EXTRATO DE REPOLHO ROXO EM COLUNA DE LEITO FIXO COM *PELLETS* DE POLIESTIRENO RECOBERTOS COM SILICA AMORFA.

A. E. Costa[1]; S. R. R. Comim[2]; T. J. Lopes[3]; M. B. Quadri[4]

1- Sociedade Educacional de Santa Catarina, Instituto Superior Tupy - Campus Boa Vista
Rua Albano Schmidt - 3333. Boa Vista, CEP: 89206-001 – Joinville - SC – Brasil
Telefone: (47) 3461-0243 – Email: adriana.costa@sociesc.org.br
2,4- Universidade Federal de Santa Catarina, Departamento de Engenharia Química e de Alimentos.
Cidade Universitária. Trindade, CEP: 88040-900 - Florianópolis, SC – Brasil
Telefone: (48) 3721-9448 – [2]Email: sibelerosso@yahoo.com.br; [4]Email: marintho.quadri@ufsc.br
3- Universidade Federal do Rio Grande - FURG, Campus Santo Antônio da Patrulha.
Rua Barão do Caí, 125 Cidade Alta CEP: 95500-000 - Santo Antônio da Patrulha – RS.
Telefone: (51) 3662-7815 – Email: tjlopes@furg.br

RESUMO: O estudo de técnicas de purificação de corantes naturais, como a adsorção, que aliem eficácia a baixo custo é imprescindível para aumentar a viabilidade da produção dos mesmos em larga escala. Sendo que, mesmo com a proibição de alguns corantes sintéticos por causarem efeitos nocivos à saúde humana, os corantes naturais perdem em competitividade no mercado pelo alto valor associado e menor estabilidade. Para possibilitar a adsorção de antocianinas em coluna, a sílica amorfa foi fixada na superfície de partículas de poliestireno, eliminando problemas de fluxo. Os ensaios de adsorção em leito fixo foram realizados para duas concentrações iniciais de corante e duas vazões. Os ensaios realizados demonstraram que o compósito de sílica amorfa, além de apresentar vantagens operacionais em relação ao processo em batelada, resultou em uma recuperação da massa de corante inicial de 27,84±6,54%.

PALAVRAS-CHAVE: Colmatação, compósito, purificação de corantes naturais.

ABSTRACT: The study of purification techniques for natural dyes, such as adsorption, that combine effectiveness and low cost is essential to increase its production viability in large scale. Even with the prohibition of some synthetic colorants that cause noxious effects on human health, the natural colorants lose in competitiveness in the market by the high value associated and less stability. To enable the adsorption of anthocyanins in column, the amorphous silica has been fixed on the surface of polystyrene particles, eliminating flow problems. The tests showed that the amorphous silica composite, and provide operational advantages over a batch process resulted in a recovery of the initial dye mass of 27,84±6,54 %.

KEYWORDS: Colmatation, composite, purification of natural dyes

1. INTRODUÇÃO

A utilização de corantes na indústria de alimentos é prática comum, já que a cor e a aparência têm um papel importante na aceitação dos produtos pelo consumidor. Usualmente na indústria de alimentos utilizam-se corantes de origem sintética. Apesar dos corantes sintéticos terem menores custos de produção, maior estabilidade e capacidade tintorial, o que se constata é que, a despeito dessas vantagens, o número de aditivos sintéticos permitidos nos países

desenvolvidos vem diminuindo a cada ano (LOPES et al., 2007a).

No Brasil, em 07.08.1987, a DINAL, pela Portaria número 17, proibiu a utilização dos seguintes corantes sintéticos:Amarelo Ácido, Azul de Indatreno, Vermelho Sólido E, Escarlate GN e Laranja GCN. Apenas os corantes Amarelo Crepúsculo, Azul Brilhante FCF, Bordeaux S ou Amaranto, Eritrosina, Indigotina, Ponceau 4R, Tartrazina e Vermelho 40 tiveram a autorização mantida. Com base nestes aspectos e devido à necessidade de substituir vários corantes artificiais, a indústria de alimentos recorreu a uma série de pigmentos naturais de origem vegetal e animal (ANVISA, 2001).

O interesse nos corantes naturais como as antocianinas tem aumentado significativamente devido a suas cores atrativas, solubilidade em água e efeitos benéficos à saúde (PAZMIÑO-DURAN et al, 2001; LEONG et al., 2016; BENVENUTTI et al., 2016).

As antocianinas são pigmentos glicosídicos, derivados do núcleo 2–fenilbenzopirilium ou *flavilium* Na natureza, as antocianinas ocorrem na forma heteroglicosídica, contendo uma ou mais moléculas de açúcar e da aglicona (antocianidina). No repolho roxo (*Brassica oleraceae*) foram identificadas as seguintes antocianinas: cianidina-3-soforosideo-5-glicosideo acilado com malonil, p–cumaroil, di-p-cummaroil, feruloil, diferuloil, sinapoil e ésteres de disinapoil (JACKMAN e SMITH, 1992).

Na última década, a maioria das investigações sobre antocianinas tem centrado seu foco no estudo de técnicas de purificação (MANTELL et al., 2002; JAMPANI e RAGHAVARAO, 2015; CHORFA et al., 2016), sendo uma dessas técnicas a adsorção.

Muitos materiais de baixo custo têm sido estudados para remoção de corantes de efluentes industriais, tais como madeira, casca de laranja, argilas, sílica etc. (NAMASIVAYAM e KAVITHA, 2002; BHATNAGAR e SILLANPAA, 2010; SHARMA et al., 2011), devido às suas vantagens econômicas. Ressalta-se que, na remoção de corantes de efluentes industriais, a utilização de materiais alternativos como adsorventes é facilitada pela possibilidade de descarte do material após a remoção. Já na adsorção de antocianinas o processo é mais delicado, devido à finalidade alimentícia e farmacêutica a que os corantes se destinam. Assim, uma alta porcentagem de corante dessorvido torna-se imprescindível, sem que ocorram alterações que comprometam suas características originais.

O objetivo geral deste trabalho é investigar a viabilidade da utilização da sílica amorfa fixada na superfície de *pellets* de poliestireno como adsorvente de antocianinas presentes no repolho roxo em sistema contínuo (coluna de leito fixo), no sentido de promover a purificação parcial deste pigmento natural.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1. Extrato de Repolho Roxo

O extrato natural de repolho roxo foi obtido por trituração em centrífuga modelo Vito RI6728, marca Walita. Após a trituração, realizou-se os processos de filtração a vácuo e centrifugação em duas etapas de 15 minutos, a uma velocidade de rotação de 10000 rpm, para remoção dos sólidos insolúveis presentes em suspensão após a trituração.

Para a determinação da concentração de antocianinas, as amostras de extrato de repolho roxo foram diluídas com solução tampão McIlvaine pH 3,0. A utilização da solução tampão tem o objetivo de ajustar o pH da amostra para que sua absorbância esteja situada na faixa linear de densidade ótica (Sondheimer e Kertesz, 1948) e de validade da lei de Lambert-Beer. Por meio de um espectro de varredura foi observado que a absorbância máxima das antocianinas do repolho roxo foi de 530 nm.

2.2. Sílica amorfa

A sílica amorfa testada como adsorvente neste estudo é proveniente das Empresas Rio Deserto, Criciúma-SC. O produto é comercialmente denominado Bugram Protect®, sendo proveniente de rochas fossilizadas de diatomáceas marinhas.

Como a sílica amorfa utilizada apresenta-se sob a forma de um pó muito fino, sua utilização direta em coluna torna-se inviável pela baixa permeabilidade e excessiva colmatação do leito. Esse problema foi contornado fixando-se a sílica

em pó na superfície de partículas de poliestireno, sob a ação de temperaturas adequadas. A análise via Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi utilizada para verificar a fixação da sílica no material inerte polimérico. Também, durante os testes em coluna foi efetuada a adsorção contínua em leito fixo das antocianinas presentes no extrato de repolho roxo (em pH 3,0), até a saturação do leito, quando então se procedia a dessorção pela troca da solução de alimentação pela solução dessorvente (tampão Mcllvaine pH 2,9 /etanol (85:15) em volume).

2.3. Ensaios em coluna

Utilizou-se nesse estudo uma coluna cilíndrica de vidro com 1,5 cm de diâmetro interno e 19,8 cm de altura, recheada com partículas de poliestireno recobertas com sílica. O fundo e o topo da coluna foram forrados com uma camada de aproximadamente 1,5 mm de Bidin®, de maneira a proporcionar maior compactação e imobilidade ao leito. Foram realizados testes preliminares de vazão, nos quais ajustou-se a bomba peristáltica para trabalhar nas vazões aproximadas de 1,4 e 2,6 mL/min.

As curvas de adsorção-dessorção foram expressas através da relação entre a concentração de corante na amostra (C) e o número de volumes de poro V/V_0 (volume escoado de solução/ volume de solução contido no interior da coluna).

A massa de soluto adsorvida pela sílica foi calculada pela concentração média de soluto presente em cada tubo coletado, conforme a Equação 1.

$$m_{adsorvida} = \sum_{i=1}^{p} \frac{(C_0 - C_i) + (C_0 - C_{i+1})}{2} (V_{i+1} - V_i) \qquad (1)$$

onde: C_0 é a concentração inicial de soluto;
$(C_i + C_{i+1})/2$ é a concentração média do tubo i;
$V_{i+1} - V_i$ é o volume do tubo i;
p é o número de tubos coletados.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Vazão do permeado ao longo dos experimentos em coluna

A evolução da vazão do permeado ao longo dos experimentos pode ser observada nas Figuras 1a e 1b, para vazões médias de 1,42 e 2,60 mL/min, respectivamente.

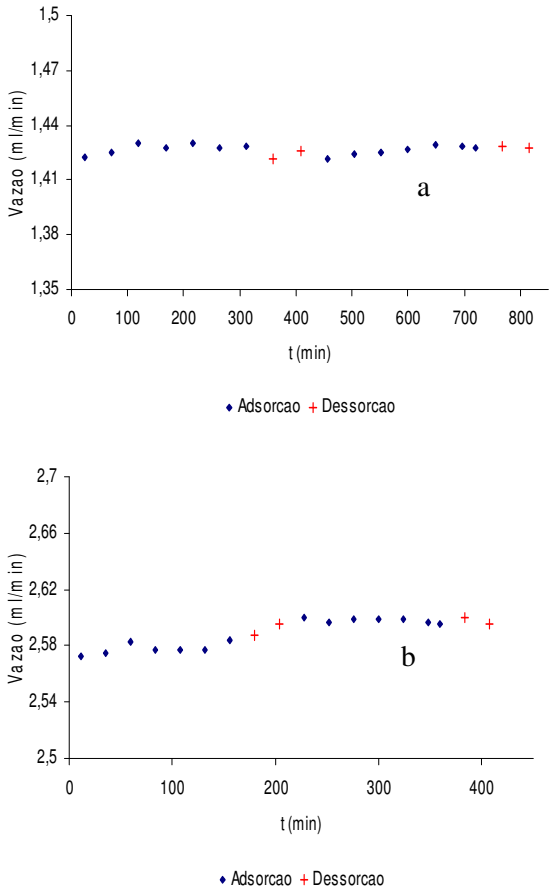


Figura 1. Vazão do permeado durante o ensaio de adsorção e dessorção.

A pequena variação na vazão do permeado ao longo dos experimentos é um indicador de que o fluxo das soluções injetadas na coluna para adsorção e dessorção foi uniforme e homogêneo através do leito constituído de partículas de poliestireno recobertas com sílica amorfa (diâmetro médio partículas de sílica = 11,8 µm), conforme Microscopia Eletrônica de Varredura de uma partícula apresentada na Figura 2. Problemas como baixa permeabilidade, compactação ou colmatação não foram constatados. As primeiras frações da eluição (dessorção) apresentaram sílica em suspensão, sendo necessária a centrifugação destas antes da leitura da absorbância.

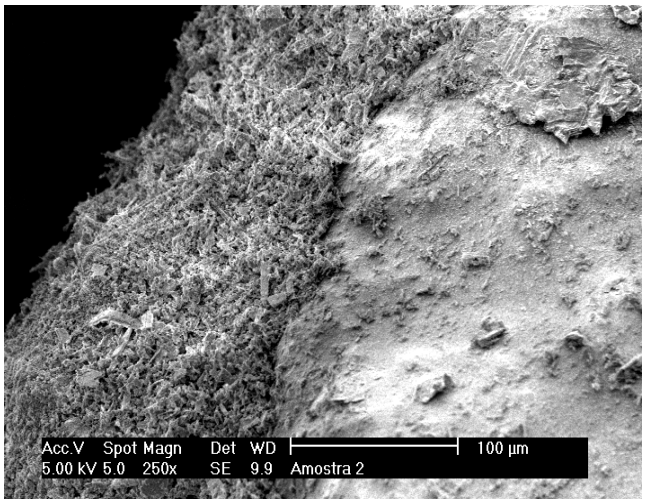


Figura 2. Micrografia de uma partícula de poliestireno recobertas com sílica.

3.2. Efeito da concentração inicial de corante presente no extrato de repolho roxo e da vazão de injeção sobre o processo de adsorção e dessorção em dois ciclos

Na Figura 3 são apresentadas as curvas de ruptura e eluição obtidas para o extrato de repolho roxo, com concentrações iniciais iguais a 0,5 e 1,5 mg/mL e vazão média de 1,4 mL/min.

Nas Tabelas 1 e 2 são apresentadas as massas de corante adsorvido e dessorvido em cada ciclo, para a vazão de 1,4 e 2,6 mL/min, respectivamente, para o extrato de repolho roxo.

Na Figura 4 são mostradas as curvas de ruptura e eluição para o extrato de repolho roxo, obtidas para concentrações iniciais de corante iguais a 0,5 e 1,5mg/mL, com vazão média de 2,6 mL/min.

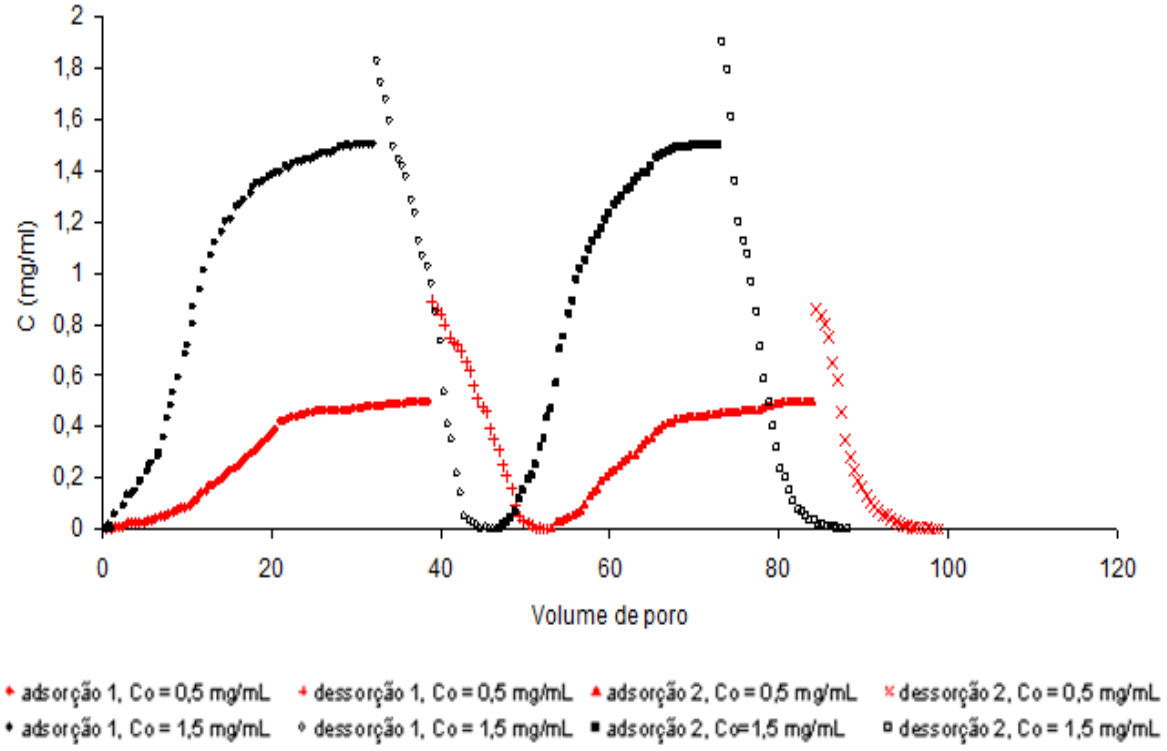


Figura 3. Curvas de ruptura e eluição para o extrato de repolho roxo com diferentes concentrações iniciais e vazão de 1,4 mL/min.

Tabela 1. Massa de corante adsorvido e dessorvido em cada ciclo para diferentes concentrações iniciais, vazão de 1,4 mL/min.

Extrato natural de repolho roxo		**Massa adsorvida de corante (mg)**		**Massa dessorvida de corante (mg)**		**Percentual de corante dessorvido (%)**	
$Co_{(corante)}$ (mg/mL)	Massa total de corante (mg)*	1º ciclo	2º ciclo	1º ciclo	2º ciclo	1º ciclo	2º ciclo
0,5	327,15	91,17	63,51	72,16	49,42	79,14	77,81
1,5	888,3	189,66	151,11	139,21	105,03	73,40	69,51

*Massa total de corante que escoou pela coluna durante todo o ensaio, a qual depende do tempo de duração de cada ensaio

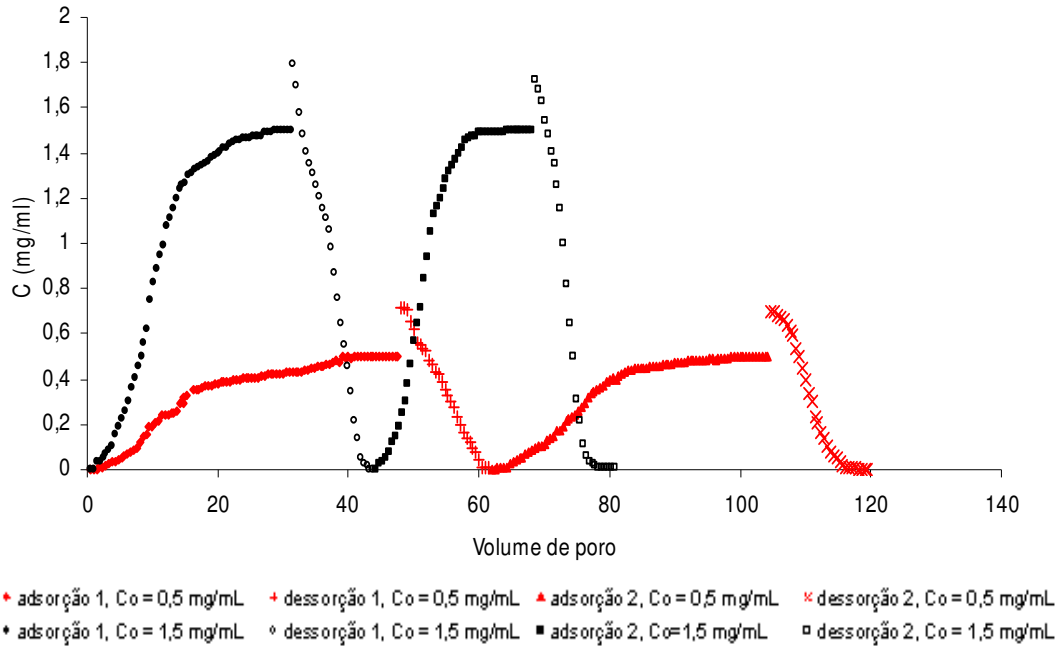


Figura 4. Curvas de ruptura e eluição para extrato de repolho roxo com diferentes concentrações iniciais e vazão de 2,6 mL/min.

Tabela 2. Massa de corante adsorvido e dessorvido em cada ciclo para diferentes concentrações iniciais, vazão de 2,6 mL/min.

Extrato natural de repolho roxo		**Massa adsorvida de corante (mg)**		**Massa dessorvida de corante (mg)**		**Percentual de corante dessorvido (%)**	
$Co_{(corante)}$ (mg/mL)	Massa total de corante (mg)*	1º ciclo	2º ciclo	1º ciclo	2º ciclo	1º ciclo	2º ciclo
0,5	420,90	68,97	50,50	55,26	39,63	80,12	78,48
1,5	889,20	162,16	126,95	119,93	95,21	73,96	75,00

O extrato de repolho roxo, nas duas vazões utilizadas, pode observar que há uma considerável queda nas massas adsorvida e dessorvida de corante durante o segundo ciclo, quando comparado ao primeiro. A menor adsorção de corante no segundo ciclo pode ser devido à sílica não dessorver totalmente o corante adsorvido no primeiro ciclo, de maneira que, para o segundo ciclo, menos sítios estão disponíveis para a adsorção do corante. A queda na dessorção pode ser explicada pelo longo tempo de processo, o que pode ocasionar a fixação irreversível de corante na sílica amorfa, como ocorrido no estudo realizado por LOPES (2002) e LOPES et al. (2007b), durante a adsorção de antocianinas do repolho roxo em argilas.

Comparando os valores apresentados nas Tabelas 1 e 2, podemos também verificar que o aumento da vazão de 1,4 para 2,6 mL/min ocasionou um menor rendimento quanto à restituição dos corantes, provavelmente pela diminuição do tempo de contato entre as fases.

Observa-se também que o tempo necessário para a saturação da coluna pelo corante, expresso em volumes de poro, é diretamente influenciado pela concentração. Para a maior concentração utilizada (1,5 mg/mL), o tempo necessário para a saturação da coluna foi menor e, conseqüentemente, o volume de solução de corante injetado na coluna foi reduzido.

Também, realizou-se determinação de açúcares presentes no extrato de repolho roxo, onde foram obtidos resultados satisfatórios, sendo verificada uma grande redução na proporção entre açúcar e corante ao compararem-se os extratos naturais com as soluções provenientes das eluições. Para o extrato natural de repolho roxo, houve uma redução de 20 g de açúcar/g de antocianinas para 0,15 a 0,17 g/g.

4. CONCLUSÕES

A preparação de partículas de poliestireno recobertas com sílica amorfa mostrou-se uma estratégia eficiente para viabilizar a utilização da sílica amorfa em coluna, visto que problemas como a colmatação ou entupimento do leito não foram constatados.

O aumento da vazão de alimentação de solução nas colunas de 1,4 para 2,6 mL/min ocasionou um menor rendimento quanto à restituição dos corantes durante a etapa de eluição, provavelmente devido à redução do tempo de contato entre as fases.

A utilização de dois ciclos consecutivos de sorção sem a substituição do recheio da coluna é favorável à purificação dos pigmentos, pois no segundo ciclo de sorção é adsorvida e dessorvida uma massa significativa de corante.

De maneira geral, obtiveram-se resultados satisfatórios quanto à purificação das antocianinas no sistema de leito fixo utilizado, que além de apresentar vantagens operacionais em relação ao processo em batelada. Também, resultou em uma grande redução na proporção entre açúcar e corante ao compararem-se os extratos naturais com as soluções obtidas das etapas de eluição das colunas, fato de alta relevância para o aumento da pureza e estabilidade dos pigmentos em solução, propiciando a incorporação dos mesmos em produtos alimentícios e farmacêuticos.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (ANVISA). Fonte de pesquisa referente à legislação (resoluções) sobre produtos alimentícios. Disponível em: <http://www.anvisa.gov.br/legis/resol/mercosul/alimentos/51_0 0.htm> Acesso em: 11.2015

BENVENUTI, S.; BORTOLOTTI, E.; MAGGINI, R. *Scientia Horticulturae*, v. 199, p. 170-177, 2016.

BHATNAGAR, A.; SILLANPAA, M. *Chem. Eng. J.*, v. 157, p. 277–296, 2010.

CHORFA, N.; SAVARD, S.; BELKACEMI, K. *Food Chemistry*, v. 197, p. 1226-1234, 2016.

JACKMAN, R.L. SMITH, J.L. Anthocyanins and betalains. In: HENDRY, G.A.F. and HOUGHTON, J.D. Natural Food Colorants. London: Blackie Academic. 1992. p 183-241

JAMPANI, C.; RAGHAVARAO, K.S.M.S. *Separation and Purification Technology*, v. 151, p. 57-65, 2015.

LEONG, S.Y.; BURRITT, D.J.; OEY, I. *Food Chemistry*, v.196, p. 833-841, 2016.

LOPES, T.J. Adsorção de antocianinas do repolho roxo em argilas. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis-SC, 121 f, 2002.

LOPES,T.J.; XAVIER, M.F.; QUADRI, M.G.N.; QUADRI, M.B. R. Bras. Agrociência, v.13, n.3, p. 291-297, 2007a.

LOPES,T.J.; QUADRI, M.G.N.; QUADRI, M.B. Appl. Clay Sci., v.37 , p. 97–106, 2007b.

MANTELL, C.; RODRÍGUEZ, E.; DE LA OSSA, E.M. *Chem. Eng. Sci*., v. 57, p 3831-3838, 2002.

NAMASIVAYAM C., KAVITHA D. *Dyes and Pigments*, v. 54, p 47-58, 2002.

PASMIÑO-DURAN, A. E.; GIUSTI, M. M.; RONALD, E.W.; GLÓRIA, M. B. A. *Food Chem*., v. 73, p 327-332, 2001.

SHARMA, P.; KAUR, H.; SHARMA, M.; SAHORE, V. *Environmental Monitoring and Assessment*, v.183, p. 151-195, 2011.

SONDHEIMER, E.; KERTESZ Z. I. *Anal. Chem*., v. 20, n. 3, p 245-248, 1948.

AVALIAÇÃO DA REMOÇÃO DE NITRATOS COM DIFERENTES MATERIAIS.

V.A. Costa[1*]; H. M. Eustáquio; C. A. Martinez-Huitle; S. B. C.Pergher[1]

1- Laboratório de Peneiras Moleculares (LABPEMOL) - Programa de Pós Graduação em
2- Ciências e Engenharia de Materiais - Universidade Federal do Rio Grande do Norte – Natal
3- - Brasil. Avenida Senador Salgado Filho, 3000 – CEP: 59078-970 – Natal-RN.
4- Telefone: (84) 3215-3828 – CEP: 59078-970 – Email: vilmacostabio@gmail.com

RESUMO: Nitratos na água resultam principalmente da poluição orgânica causada pelas aglomerações urbanas. No entanto, outras importantes fontes de nitrato são fertilizantes utilizados na agricultura, descargas provenientes de certas indústrias, bem como alguns processos de combustão. Normalmente, águas residuais sofre uma complexa série de tratamentos mecânicos, físicos, químicos e biológicos que aponte para a eliminação de poluentes para a restituição subsequente de água filtrada para o ambiente ou para reutilização. Enquanto os ânions que formam compostos insolúveis são removíveis por precipitação, os nitratos são solúveis em água e sua redução de meios aquosos requer abordagens específicas. Neste trabalho, foi realizado estudos cinéticos com três tipos de aluminas, obtendo resultados consideráveis de 50% de remoção do íon, compostos tipo hidrotalcita obtendo excelente resultado na remoção de 80 % e para fins comparativos, foi realizada uma abordagem eletroquímica onde mostrou-se ser bastante eficaz por adicionar um parâmetro elétrico nas variáveis químicas usuais e, possibilitando incrementar ao sistema, energia tornando-o, dessa forma, viável a estabilidade dos reagentes e produtos, bem como o de qualquer outra espécie transitória.

PALAVRAS-CHAVE: adsorção, nitrato, alumina, hidrotalcita.

ABSTRACT: Nitrates in the water resulting mainly from organic pollution caused by urban agglomerations. However, other important sources of nitrate are fertilizers used in agriculture, discharges from certain industries, as well as some combustion processes. Usually, wastewater undergoes a complex series of mechanical treatments, physical, chemical and biological point to the Elimination of pollutants for the subsequent refund of filtered water for the environment or for reuse. While the anions that form insoluble compounds can be removed by precipitation, nitrates are soluble in water and its reduction of aqueous media requires specific approaches. In this work, kinetic studies with three types of alumina, obtaining considerable results 50% of ion removal, hydrotalcite type compounds obtaining excellent result in the removal of 80% and for comparative purposes, was held an electrochemical approach where proved to be quite effective for adding an electric parameter in the usual chemical variables, allowing to increase the system, making it energy, thus viable, the stability of reactants and products, as well as that of any other transitional species.
KEYWORDS: adsorption, nitrate, alumina, hydrotalcite

1. INTRODUÇÃO.

Nos últimos anos, a contaminação de águas subterrâneas por nitrato ocupa a atenção de muitas investigações. Este tipo de contaminação deve-se, fundamentalmente, à utilização de fertilizantes e biocidas em excesso e outros resíduos orgânicos (Dubrovsky & Hamilton, 2010). Segundo Kappor e Viraraghavan (1997). Os fertilizantes são ricos em compostos nitrogenados sendo lixiviados alcançando os reservatórios de água. Normalmente, águas residuais sofre uma complexa série de tratamentos mecânicos, físicos, químicos e biológicos, que aponte para a eliminação de poluentes para a restituição subsequente de água filtrada para o ambiente ou para reutilização. Enquanto os ânions que formam compostos insolúveis são removíveis por precipitação, os nitratos são solúveis em água e sua redução de meios aquosos requer abordagens específicas. Visando minimizar essas concentrações, muitos estudos são direcionados na remoção desses íons e por que serão abordados neste trabalho, tais como: processos adsortivos utilizando três tipos de aluminas (ácida-ALOA, neutra-ALON e básica-ALOB) como adsorvente em pó através de ensaios cinéticos, compostos tipo hidrotalcitas (HDL-hidróxidos duplos lamelares) e, de uma forma complementar e comparativa, a utilização de tratamentos eletroquímicos (Xu *et al* 2014; Guan *et al* 2010; Zhan *et al* 2011; Martínez-Huitlle *et al* 2011; Matos *et al* 2009; Pergher *et al* 2007). Dentre os métodos disponíveis a adsorção tem destaque nesse cenário pois demanda de pequenas áreas de instalação, elevada taxa de remoção, facilidade de operação, insensibilidade a substâncias tóxicas e uso de adsorventes de baixo custo (Oliveira *et al*., 2007).

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Estudo do tempo de adsorção e da obtenção das isotermas de adsorção das aluminas.

Os ensaios de adsorção e o estudo do tempo foram realizados em batelada utilizando mesa agitadora rotativa, com massa de alumina de 100 mg, nas condições de 200 rpm à 25°C e volume de 50 mL da solução de nitrato se empregou uma solução de 700 ppm de nitrato de sódio por diferentes tempos, de 30 minutos a 48 hs. Depois de transcorrido o tempo, as suspensões foram filtradas e o líquido reservado para análise. Para obtenção das isotermas outros experimentos foram realizados fixando o tempo de 30 minutos, variando a concentração inicial de nitrato (de 0,2 a 1000 ppm). Para tais procedimentos, as análises de teor de nitratos foram realizadas em um espectrofotômetro UV – VIS-SHIMADZU - modelo 36000, no comprimento de onda de 220 nm.

2.2. Síntese dos HDLs

Neste trabalho foram sintetizados hidróxidos duplos lamelares (HDLs) de três sistemas: Mg-Al-CO_3, Zn-Al-CO_3 e Mg-Fe-CO_3, através do método de coprecipitação a pH variável. Tais materiais foram sintetizados em proporções M^{2+}: M^{3+} de 2:1. Amostras de argilas aniônicas de três sistemas M^{2+}-M^{3+}-A-y, cuja proporção, M^{2+}/M^{3+}=2:1, foram sintetizadas através do método de coprecipitação a pH variável, que consiste na adição de uma solução salina, contendo os dois cátions a serem introduzidos nas lamelas em equivalência 2:1, em outra solução, contendo o ânion a ser intercalado (no caso o carbonato) em solução 2,0 mols/L de NaOH. A mistura foi submetida a um banho hidrotérmico de 24 h (Daute *et al*, 2002), em seguida, os materiais foram submetidos à maturação durante 72 h e posterior filtração com lavagem dos cristais até pH = 7,0. Os sistemas de HDLs sintetizados foram Mg-AlCO_3, Mg-Fe-CO_3 e Zn-Al-CO_3.

2.3. Caracterização dos Materiais

Os materiais foram caracterizados pelas técnicas complementares, tais como:

2.3.1. Difração de raios-X: As análises foram realizadas no equipamento da Shimadzu, modelo XRD-7000, utilizando uma fonte de radiação de CuKα (λ = 1,54 Å) com voltagem de 30kV. Os dados foram coletados na faixa de 2θ de 3 a 65°.

2.3.2. Microscopia eletrônica de varredura-MEV: A caracterização por microscopia eletrônica de varredura foi realizada no microscópio eletrônico de varredura modelo ESEM-XL30 PHILIPS.

2.3.3. Análise Textural adsorção/dessorção de Nitrogênio: As amostras foram analisadas em um equipamento TGA50H da Shimadzu© sob atmosfera de N_2, com fluxo de 50 mL/min, numa faixa de temperatura de T_{amb}-900°C. As razões de aquecimento em que as amostras dos hidróxidos duplos lamelares do sistema Mg-Al e Zn-Al estiveram submetidas foram de 5, 10, 20 e 25 °C/min.

2.4. Adsorção de nitratos com HDLs

Para a execução dos ensaios de adsorção de ânion nitrato em solução aquosa as amostras de HDLs foram submetidas ao processo de calcinação. Nesse estudo, somente foram usados os HDLs Mg-Al e Zn-Al. No processo de calcinação empreendido as amostras foram sujeitadas à aquecimento em razões de aquecimento de 2,5°C/mim e 20°C/mim até 470°C, cujo tempo de exposição fora determinado pela respectiva razão de aquecimento. Imediatamente atingida a temperatura de interesse (470°C), as amostras foram preservadas em dessecador para assegurar a integridade do material. Sendo assim quatro amostras foram utilizadas para os ensaios de adsorção de ânion nitrato. A Tabela 1 ilustra as amostras, o tratamento empreendido ao material e o nome atribuído.

Tabela 1 – Amostras de Adsorvente sintetizadas

Material	Razão de aquec. na Calcinação	Nome de Referência
HDL Zn-Al	2,5 °C/min	ZnAl 2,5
HDL Zn-Al	20 °C/min	ZnAl 20
HDL Mg-Al	2,5 °C/min	MgAl 2,5
HDL Mg-Al	20 °C/min	MgAl 20

2.5. Ensaios de adsorção de nitratos em bateladas com HDLs

Os ensaios de cinética de adsorção de nitrato em HDLs calcinados se processaram em intervalos de tempo de 5 min,15 min, 30 min, 1h, 2h, 4h. Tais ensaios foram executados em batelada, onde a amostra aquosa e o adsorvente foram submetidos a constante agitação com 200 rpm em uma mesa agitadora. A razão solução/adsorvente foi de 500:1. Tal quantidade é proporcional a 2g para cada 1L de solução, cuja concentração de nitratos era de 1000 ppm. A quantificação de nitrato nas amostras foi detectada através de espectroscopia ultravioleta, através da absorbância em 220 nm, conforme o método descrito por American Public Health Association (1999).

2.6. Estudos Eletroquímicos

Os experimentos eletroquímicos foram realizados em uma célula eletroquímica com capacidade de 0,5 L a temperatura de 25°C, 500 rpm de agitação e diferentes densidades de corrente aplicada (3,13, 6,25 e 12,5 $mAcm^{-2}$) na remoção de nitrato. Foi utilizado na remoção do NO_3^-uma fonte de alimentação MINIPA MPL–3305 (Figura 1), eletrodos de diamante dopado com boro (DDB) e cobre (Cu). Estes são relatados na literatura como os melhores eletrodos para remoção de nitratos dissolvidos em água.

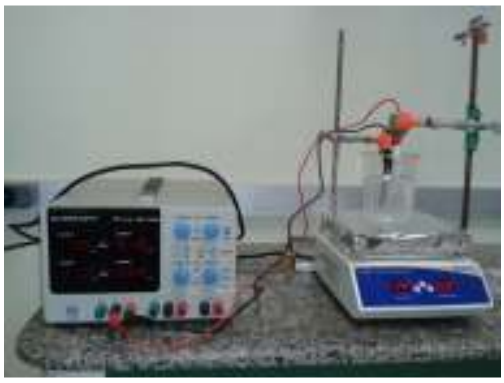


Figura 1. Processo eletroquímico na redução de NO_3^-

A Tabela 2 mostra as condições dos ensaios realizados com eletrodos de diamante, como ânodo, e como eletrodo de trabalho, o Cu.

Tabela 2– Condições dos ensaios realizados para eletrodos de DDB1 e Cu.

Dens. de Corrente	Distância (cm)	Distância (cm)	Distância (cm)
3,13 mA cm^{-2}	1	2	4
6,25mA cm^{-2}	1	2	4
12,5mA cm^{-2}	1	2	4

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Difratometria de Raios X

Para as aluminas, através da análise de difração de raios – X (Figura 2) observou-se que todas as amostras mostraram as reflexões características da fase γ em 2θ = 36,35°, 45,5° e 60,55° na escala do ângulo de Bragg e da fase de transição η revelando pouca cristalinidade e modulações de intensidades fracas e difusas.

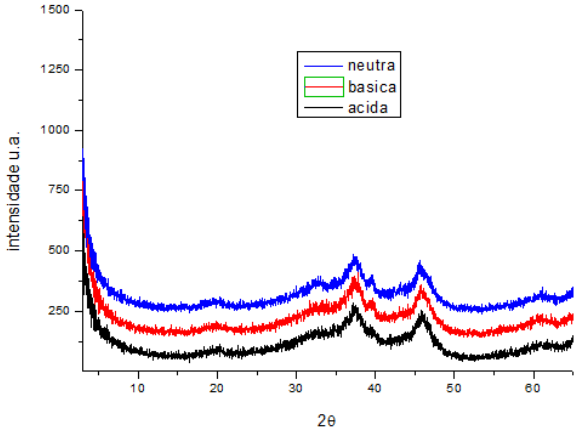


Figura 2. Difratograma das aluminas

A Figura 3 ilustra os difratogramas de raios X para os materiais sintetizados. Os perfis dos picos de difração para todas as amostras trabalhadas, nesse estudo, mostram que os materiais obtidos apresentam uma boa cristalinidade. Tal conclusão é atribuído à largura dos picos de difração e ao perfil dos difratogramas apontados na Figura 3, conforme pode ser visualizado na ilustração. Entretanto, os valores de intensidade de difração revelam diferenças na cristalinidade dos materiais. O HDL Zn-Al apresentou uma intensidade de difração bastante alta, devido ao fato de terem sido formados um grande número de cristais de tamanho uniforme.

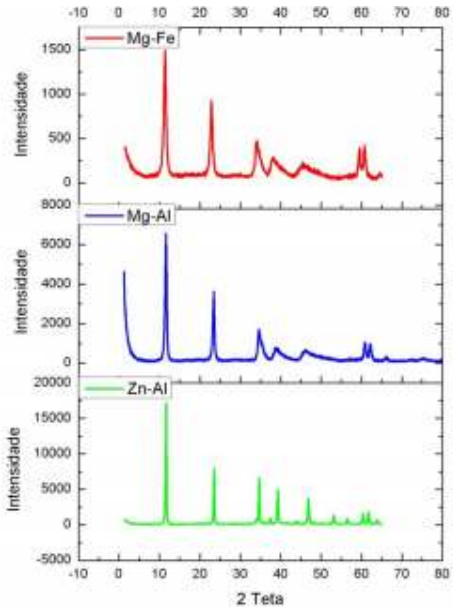


Figura 3. Difratograma das amostras de HDLs sintetizadas

3.2. Microscopia Eletrônica de Varredura

A Figura 4 abaixo identificada como a,b,c, apresenta as micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura para as amostras das aluminas ácida(a), básica(b) e neutra(c) identificadas na sua morfologia e na diferença nos tamanhos dos aglomerados.

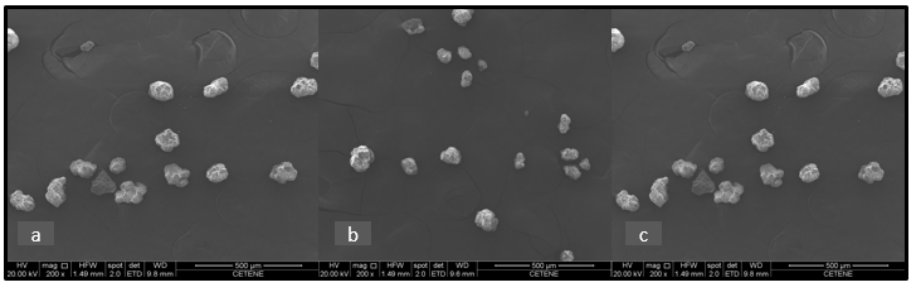


Figura 4. Aluminas ácida (a), básica (b) e neutra (c).

As Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) confirmam os resultados de cristalinidade apontados na Figura 2, ou seja, o fato dos materiais obtidos apresentarem boa cristalinidade. E, o fato da obtenção de muitos cristais do HDL Zn-Al, que resultou na alta intensidade de difração e consequente alta cristalinidade. A Figura 5 apresenta as imagens de microscopia eletrônica de varredura para os materiais sintetizados nesse estudo: (5.a) Mg-Al, (5.b) Zn-Al e (5.c) Mg-Fe.

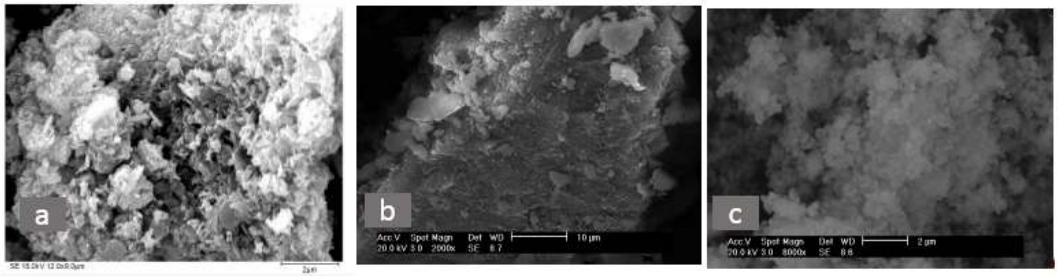


Figura 5. Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura para os HDLs: Mg-Fe (a), Mg-Al (b), Zn-Al (c).

3.3. Análise Textural – Adsorção/dessorção de N_2

As áreas apresentadas nas aluminas estão expressas na Tabela 3. Segundo Pergher, (2005), essas áreas são relativamente baixas comparadas as áreas de zeólitas também utilizados em processos adsortivos. Contudo, mostraram uma capacidade adsortiva considerável de nitrato com valores de áreas específicas e volume de poros próximos, mostrando uma similaridade para os diferentes tipos.

Tabela 3. Área específica e volume de poros das aluminas calculados a partir dos dados de adsorção.

Material	A_{BET}	V_{TOTAL}	V_{BJH}
Ácida	152	0,23	0,250
Básica	141	0,23	0,270
Neutra	127	0,24	0,250

Observou-se também, uma isoterma Tipo IV, característica de material mesoporoso, (Figura 6).

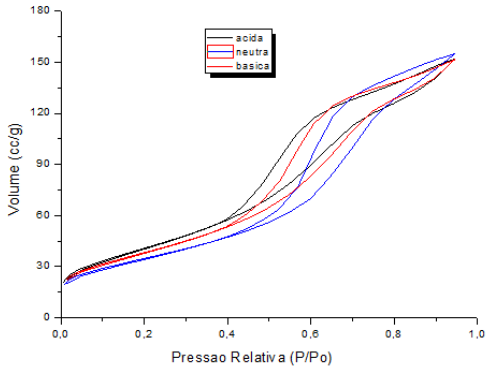


Figura 6. Isotermas de adsorção de N_2 das aluminas

3.4. Análise Termogravimétrica

A análise dos dados foi dividida de acordo com as etapas de formação das metáfases: HTD (material desidratado) e HTB (material desoxidrilado). A Figura 7 ilustra as curvas termogravimétricas obtidas nesse estudo.

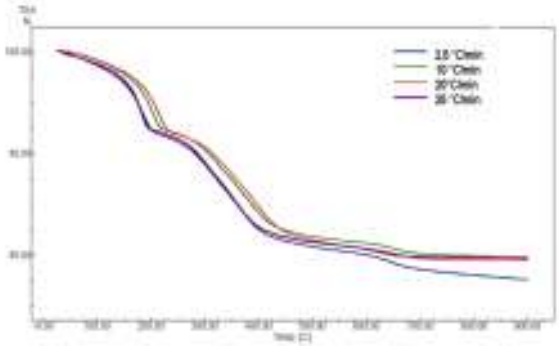


Figura 7. Curvas termogravimétricas para diferentes razões de aquecimento para HDL Mg-Al

Os dados das curvas termogravimétricas mostram que o aquecimento em razão de 2,5 °C/mim provoca uma maior perda de massa na amostra do material, por ser uma dinâmica de aquecimento lenta, apresenta uma decomposição minuciosa do material. As demais amostras apresentaram perda de massa total semelhante.

3.5. Ensaios de adsorção

Através dos ensaios de adsorção de nitrato observou-se que as aluminas já em 30 minutos adsorvem uma quantidade considerável de nitratos (aproximadamente uns 350ppm, que correspondem a uns 50% de remoção), e que tempos posteriores não incrementam esta capacidade de adsorção. Isso indica que tempos maiores que 30 minutos não são necessários, já que se alcançou o equilíbrio em 30 minutos, representado na Figura 8.

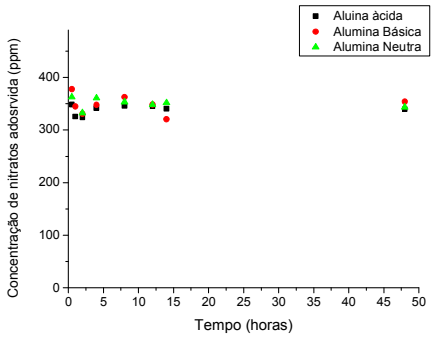


Figura 8. Quantidade de Nitratos adsorvida nas aluminas em diferentes tempos.

Os resultados de cinética de adsorção nos HDLs apontaram que as amostras de adsorvente utilizadas apresentam um rápido poder de remoção do ânion em questão, sendo assim, a saturação foi atingida em um intervalo de tempo pequeno, logo, ensaios com intervalos de tempo muito grande (>4h) foram considerados irrelevantes, uma vez que, refletiriam continuidade do equilíbrio atingido em intervalos de tempo bem inferiores, como ilustra a Figura 9, a remoção se deu em torno de 80 % do íon. Contudo, o poder máximo de adsorção é influenciado pela dinâmica de calcinação dos materiais, uma vez que os materiais calcinados em razão de aquecimento de 20°C/min apresentam um poder de adsorção cuja superioridade aproxima-se de 10% na eficiência, mas tal potencial é atingido em intervalos de tempo altos, considerando-se o fato de que >70% de nitrato é removido em apenas 5 minutos de contato, como acontece para amostras MgAl20 e ZnAl20.

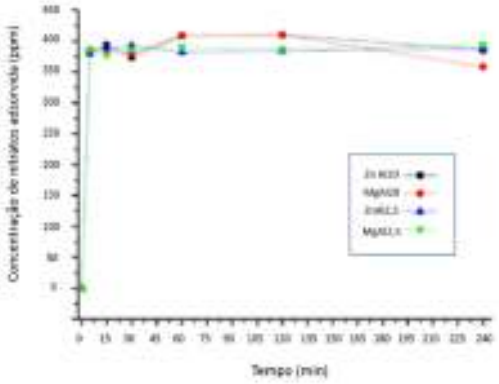


Figura 9. Cinética de Remoção de Nitrato pelas amostras sintetizadas nesse estudo.

Numa abordagem eletroquímica, os resultados obtidos no processo quando aplicadas diferentes densidades de corrente, distância entre os eletrodos usando DDB (anodo) e Cu (catodo) foram satisfatórios, mostrando que o método é eficiente para remoção do íon nitrato. Verificou-se que o aumento da densidade de corrente e a distância dos eletrodos influenciam na remoção de nitrato. Por exemplo, quando se aplicou a densidade de corrente de 6,25 mAcm-2 a uma distância dos eletrodos de 2 cm, houve a maior porcentagem de remoção (80%) do contaminante observada em 180 minutos. Entretanto, pode-se considerar que as melhores eficiências de remoção podem ser consideradas quando uma distância de 2 cm foi adotada, independentemente da densidade de corrente aplicada (Figura 10)

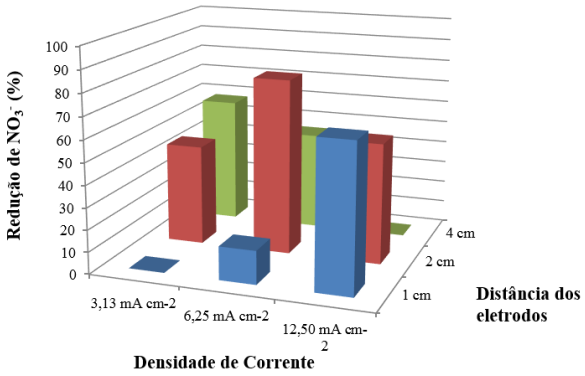


Figura 10. Redução eletroquímica da concentração de nitrato (%) em função do tempo (3hs) e da distância dos eletrodos de DDB e Cu.

4. CONCLUSÕES

Através dos resultados obtidos, neste estudo, observou-se que os materiais (tanto alumina como HDLs) são bons adsorventes para a remoção do íon nitrato alcançando capacidades de adsorção na ordem de 400mg/g. Em tremos de percentual de remoção, os compostos tipo hidrotalcitas foram mais promissores alcançando 80% de remoção. Os tratamentos eletroquímicos também apresentaram este nível de remoção. Conclui-se que ambos processos são efetivos, sendo os HDLs mais viáveis economicamente. Não se descarta a possibilidade de se empregar processos conjugados adsorção-tratamento eletroquímico para alcançar níveis maiores de remoção.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a FUNASA, ao Programa de Pós-Graduação de Ciências e Engenharia de Materiais e ao Instituto de Química da UFRN pelo apoio financeiro. Ao Laboratório de Peneiras Moleculares (LABPEMOL) pelas análises fornecidas pela infraestrutura disponibilizada.

6. REFERÊNCIAS

DAUTE, P.; FOELL, J.; LANGE, I.; KUEPPER, S; WEDL, P.; KLAMANN, JD. *Us Patent* 6.362.261, 2002.

DUBROVSKY, N.; HAMILTON, P. Nutrients in the nation's streams and groundwater: national findings and implications. *United States Geological Survey*, Reston, 2010.

GUAN, H.; BESTLAND, E.; ZHU, C.; ZHU, H.; ALBERTSDOTTIR, D.; HUTSON, J. SIMMONS, C. T.; GINICMARKOVIC, M.; TAO, X.; ELLIS, A. V. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 183, 616-621

KAPPOR, A; VIRARAGHAVAN, T. *J. of Environm*. Eng.1997,123, 371.

MATOS, C. SEQUEIRA, A. M. VELIZAROV, S.; CRESPO, J.G.; REIS, M. A. M. *Journal of Hazardous Materials,*2009, 166, 428-434.

OLIVEIRA, L. C. A.; GONÇAVES, M. OLIVEIRA, D. Q. L.; GUERREIRO, M. C.; GUILHERME, L. R. G.; DALLAGO, R. M. Solid waste from leather industry as adsorbent of organic dyes in aqueous-medium. *Jour. Haz. Mat.* Vol. 141, p. 344–347, 2007.

PERGHER, S.B.C; OLIVEIRA LUIZ C. A.; SMANIOTTO ALESSANDRA; PETKOWICZ DIEGO I. *Quím. Nova*. 2005.

SMITH, R. L.; Buckwalter, S. P.; Repert, D. A.; DANIELMILLER, D. N. *Water Research*. 2005, 39.

XU, X.; CHEN, C.;WANG, A.; GOU, W.; ZHOU, X.;LEE, D.J.; REN, N.; CHANG, J.S. *Journal of Hazardous Materials*. 2014, 264, 16-24.

ZHAN, Y.; LIN, J.; ZHU, Z. *Journal of Hazardous Materials,* 2011, 186, 1972-1978.

ADSORÇÃO DE ENXOFRE DO BENZOTIOFENO EM COMBUSTÍVEL MODELO ATRAVÉS DE ZEOLITA NaY MODIFICADA

W. M. da Costa[1]; J. H. L. Santos[1]; J. F. G. Alba[1], F. G. G. N. Chagas[2]; M. M. M. B. Duarte[1]; C. M. B. M. Barbosa[1]

1-Departamento de Engenharia Química – Universidade Federal de Pernambuco
Av. Prof. Artur de Sá s/n - Cidade Universitária - 50740-521 - Recife - PE. – Brasil
Telefone: (81) 2126-7227 – Email: jean.lsantos@ufpe.br
2- Agilent Technologies Brasil
Alameda Araguaia, 1142, 06455-000, Barueri – SP - Brasil
Telefone:(11) 4197-3500 – Email: felipe.chagas@agilent.com

RESUMO: Legislações ambientais têm sido rigorosas com as indústrias de refino de petróleo exigindo baixo teor de enxofre nos combustíveis. A hidrodessulfurização (HDS) é o principal processo empregado pelas refinarias na remoção de enxofre, porém tem um custo elevado, incentivando pesquisadores a buscar e desenvolver alternativas para complementar a HDS. O processo de adsorção tem surgido como solução. Neste trabalho foi avaliada a zeólita NaY modificada com metal de transição como adsorvente para remoção de enxofre presente na mistura modelo benzotiofeno em iso-octano que representa o combustível líquido. Os resultados de difração de raios X e BET indicaram a presença de formação de mesoporos no adsorvente NiO/NaY e que a cristalinidade intrínseca foi preservada após a incorporação do níquel. A remoção de enxofre foi de 67,5%, e a capacidade de adsorção foi de 17,7 $mg.S.g^{-1}$ de adsorvente, evidenciando que o adsorvente tem potencial para adsorção do sulfurado.

PALAVRAS-CHAVE: adsorção, dessulfurização, benzotiofeno, zeólita NaY.

ABSTRACT: Environmental legislation it has been strict with the oil refining industries by requiring low sulfur content in fuels. The hydrodesulfurization (HDS) is the main process employed by refineries in removal sulfur, but has a high cost, encouraging researchers to seek and develop alternatives to complement the HDS. The adsorption process has emerged as a solution. In this work, was studied the adsorption of sulfur by NaY zeolite modified with transition metal in the mixture model benzothiophene/iso-octane representing the liquid fuel. The results of diffraction X rays and BET showed that mesoporous appeared in the surface of adsorbent NiO/NaY and the intrinsic crystallinity was maintained after the incorporation of nickel. The sulfur removal was 67.5%, and the adsorption capacity was 17.7 $mg.S.g^{-1}$ adsorbent indicating that the adsorbent has potential in the adsorption of sulfur.

KEYWORDS: adsorption, benzothiophene, desulphurization, NaY zeolite.

1. INTRODUÇÃO

A fonte de energia mais utilizada no mundo é gerada por combustíveis fosseis que é um dos principais causadores da poluição no meio ambiente, uma vez que em sua queima geram gases contendo uma grande quantidade de impurezas (Liao *et al.*, 2015). Entre estas impurezas têm-se os compostos contendo enxofre e o nitrogênio que estão presentes no petróleo bruto e seus derivados, tais como: gasolina, diesel e combustível de aviação (Pawelec *et al.*, 2011).

O desenvolvimento da tecnologia automobilística gerado pela industrialização e o excessivo aumento do consumo de combustíveis líquidos, aumentou ainda mais os problemas relacionados ao meio ambiente, o que culminou com o despertar de uma consciência ecológica, e de novas especificações referentes há uma redução principalmente nos níveis de enxofre contidos nos combustíveis líquidos (Wang *et al.*, 2015).

As refinarias estão incentivando o desenvolvimento de tecnologias que possibilitem a produção de combustíveis mais limpos. A Regulamentação da União Europeia e dos Estados Unidos indicam que o teor de enxofre dos combustíveis líquidos não deve ser superior a 10 e 15 ppm, respectivamente (Srivastava, 2012; Khan *et. al*., 2013).

No Brasil, a especificação é de 10 ppm de enxofre para o óleo diesel desde 1° de janeiro de 2013, mas ainda ocorrerá distribuição limitada do diesel com 500 ppm para certo grupo de veículos, segundo à Resolução da Agência Nacional de Petróleo - ANP 65/2011 e de 23/2013 (Brasil, 2015).

A remoção de compostos orgânicos contendo enxofre é uma importante operação no–refino de petróleo. O processo de hidrodessulfurização (HDS) é um método eficiente na remoção de enxofre em gasolina e diesel com altas concentrações de enxofre, e é utilizado em todo o mundo. O processo HDS opera em condições de alta temperatura (300-340 ˚C) e pressão de H_2 (20-100 atm de H_2), consumindo uma elevada quantidade de hidrogênio e gerando perda significativa no número de octanas. Os compostos orgânicos contendo enxofre na gasolina após o processo HDS são tiofeno, benzotiofeno, dibenzotiofeno e derivados alquilados de tiofeno (Xue *et al*., 2005).

Porém, com o advento de novas especificações para combustíveis líquidos mais rigorosas, exigindo níveis de 10 ppm de enxofre nos combustíveis, tornou-se necessário o uso de processos complementares ao HDS (Tian *et al*., 2015).

A dessulfurização por adsorção tem sido visto como um processo promissor complementar ao HDS. Alguns adsorventes foram avaliados para remoção de compostos sulfurados presentes em combustíveis, tais como: Cu/ZrO_2 (Baeza *et al*., 2008); MCM-22 (Delitala *et al*., 2009); Pd/Si (Rodrigues *et al*., 2014) e HKUST-1 (Tian *et al*., 2015).

Entre os vários tipos de adsorventes descritos na literatura, zeólitos NaY têm sido amplamente utilizados devido à sua elevada disponibilidade. No entanto, tanto a fraca capacidade de adsorção e baixa selectividade para compostos de enxofre limitar as suas aplicações no domínio da dessulfuração de adsorção (Sun *et al*., 2015).

A incorporação de metais de transição em zeólitas através do método de troca iônica, melhoram a capacidade de adsorção e a seletividade na adsorção de compostos de enxofre contidos em combustíveis, conforme estudos de Hernández-Maldonado e Yang (2005).

Adsorventes à base de zeólitas utilizados para a remoção de compostos organosulfurados de combustíveis líquidos têm sido relatados por alguns autores: NiY e CuY (Jiang e Ng, 2006), NaY, H-USY, ZSM-5 (Ngamcharussrivichai *et. al*., 2008), Cu(I)Y, Ni(II)Y, Ce(III) (Wang *et. al*., 2011), Ni/NaY (Santos *et. al*., 2013) e NaY (Sun *et al*. 2015).

Este trabalho teve como objetivos preparar e caracterizar um adsorvente zeolítico contendo níquel para avaliar a eficiência de remoção do enxofre presente na mistura modelo benzotiofeno em iso-octano.

2. EXPERIMENTAL

2.1. Preparação do adsorvente NiO/NaY

O material de partida para a preparação do adsorvente com níquel foi a zeólita NaY com razão sílica-alumina de 5,6 fornecida pelo CENPES – PETROBRAS. O adsorvente foi preparado seguindo a metodologia de Santos *et. al*. (2013) que realizou a troca iônica da zeólita NaY com Níquel para remoção de enxofre do propanatiol.

Foi realizada troca iônica entre a zeólita NaY e a solução contendo 10% do nitrato de níquel hexahidratado sob agitação por duas horas e à temperatura de 70°C, ao decorrer da troca controlou-se o pH entre 4,5-5,0 conforme Arroyo (1992) que realizou planejamento experimental para determinar influência de temperatura, pH e razão Zn^{2+}/Na^{1+} na eficiência da troca iônica. Ao fim do

processo o material foi filtrado a vácuo e lavado com água destilada a 28°C.

O material foi seco a 110°C por 12 horas em estufa e, em seguida, foi realizada a calcinação em mufla com rampa de aquecimento de 4°C.min^{-1} até a temperatura de 550°C permanecendo nesta temperatura por 1 hora. Após resfriamento o material foi armazenado em recipiente hermeticamente fechado. Obteve-se uma quantidade de 50 g do adsorvente.

2.2. Caracterização do adsorvente NiO/NaY

2.2.1. Determinação do teor de níquel na NiO/NaY.

O teor de níquel incorporado ao suporte zeolitico foi quantificado com auxilio de um Espectrofotômetro de Absorção Atômica de duplo feixe Varian modelo 1475 Gemini em chama de ar-acetileno com comprimento de onda 307,6 nm, do Laboratório de Combustíveis da Universidade Federal de Pernambuco – UFPE.

2.2.2 Medidas de fisissorção de nitrogênio

A medidas de adsorção de nitrogênio foi realizada com o objetivo de obter a área superficial especifica e de microporo e os volumes de poros do adsorvente NiO/NaY. O equipamento Nova 2000 da Quartachrome da Universidade Federal do Rio Grande do Norte foi utilizado para realizar as análises.

2.2.3 Difração de raios X (DRX)

A difração de raios X, realizado no D-5000 da SIEMENS no Departamento de Física da UFPE, foi utilizada com o objetivo de conferir as estruturas e as fases cristalinas dos materiais zeóliticos.

2.3 Preparação da mistura modelo benzotiofeno/iso-octano

A mistura modelo que representou o combustível líquido foi composta pelo benzotiofeno na concentração de 250 mgS.L^{-1} (correspondente a 1046 mg de benzotiofeno em 1 L) como o contaminante sulfurado, e o iso-octano representando os hidrocarbonetos constituintes da gasolina. Esta concentração foi definida com base em estudos anteriores realizados pelo grupo de pesquisa e conforme Sun *et. al*., (2015).

2.4 Estudo de adsorção do benzotiofeno

Os estudos cinético e de equilíbrio de adsorção foram realizados conforme descritos a seguir:

2.4.1.Estudo cinético

O estudo cinético foi realizado em um Erlenmeyer de 250 mL sob agitação constante durante o período de 6 horas e a temperatura de 28°C. Foi utilizado 1,6 g do adsorvente NiO/NaY para 80 mL da mistura benzotiofeno/iso-octano com concentração de 250 mgS.L^{-1}.

Foram coletadas alíquotas de 0,5 mL no intervalo de 5 a 360 minutos. As amostras foram filtradas em filtros micropore. Os experimentos foram realizados em duplicatas.

A eficiência da remoção do enxofre foi calculada usando a Equação 1:

$$R = 100 \times \frac{(C_0 - C_f)}{C_0} \qquad (1)$$

sendo: R é a eficiência de remoção (%); C_o a concentração inicial de enxofre (mg.L^{-1}) e C_f a concentração final do enxofre (mg.L^{-1}).

2.4.2 Estudo do equilíbrio de adsorção

Soluções com concentrações de 50, 100, 150, 200 e 250 mgS.L^{-1} (ppm em enxofre) foram preparadas utilizando a mesma mistura modelo.

O estudo do equilíbrio foi realizado utilizando-se Erlenmeyer de 50 mL contendo 0,2 g do adsorvente NiO/NaY para 20 mL da mistura modelo sob agitação constante durante o período de 360 minutos e a temperatura de 28°C. Os experimentos foram realizados em duplicatas.

Para o cálculo da capacidade de adsorção do enxofre no benzotiofeno (q) foi utilizada a Equação 2:

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

em que: C_0 é a concentração inicial da solução (mgS.L^{-1}), C_e concentração no equilíbrio (mgS.L^{-1}), m a massa (g) do adsorvente e V o volume da fase liquida (L).

Os parâmetros de equilíbrio do processo de adsorção podem ser calculados através de equações matemáticas que se ajustam ao tipo de isoterma de adsorção, obtidos a partir dos dados experimentais (Ruthven, 1984). Os três modelos teóricos de isotermas de adsorção utilizados neste estudo são apresentados a seguir:

Modelo de Langmuir

A expressão matemática que representa a isoterma de Langmuir e dada pela Equação 3.

$$q_e = \frac{q_{\max} K_L C_{eq}}{1 + K_L C_{eq}} \qquad (3)$$

sendo: C_{eq} a concentração de adsorvato presente na fase liquida em equilíbrio (mg.L^{-1}), q_e a quantidade adsorvida em equilibrio (mg.g^{-1}), q_{max} a quantidade máxima adsorvida por unidade de massa (mg.g^{-1}) e K_L a constante de equilibrio de adsorção (L.mg^{-1}).

Modelo de Freundlich

A equação empírica de Freundlich é dada pela Equação 4:

$$q_e = K_F C_{eq}^{1/n} \qquad (4)$$

em que K_F e n são as constantes de Freundlich para o sistema, as quais são indicadores da capacidade e intensidade de adsorção, respectivamente.

Modelo de Langmuir-Freundlich

O modelo de Langmuir-Freundlich é dado pela Equação 5:

$$q_e = \frac{q_{\max} K_{LF} C_{eq}^{1/n}}{1 + K_{LF} C_{eq}^{1/n}} \qquad (5)$$

em que: K_{LF} a constante de afinidade de adsorção (L.mg^{-1}).

2.6 Análise da concentração do enxofre nas soluções

As amostras da mistura modelo antes e após os estudos cinético e de equilíbrio foram analisadas em um Cromatógrafo a Gás modelo - Varian CP 3800. Com detector tipo FID e coluna dimetilpolisiloxano (30 m x 0,25 mm x 0,25 µm).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Caracterização dos materiais

3.1.1 Determinação do teor de níquel na NiO/NaY.

A análise realizada por espectrometria de absorção atômica indicou uma incorporação de 8,7 % de níquel na zeólita NaY indicando que a troca iônica realizada, foi satisfatória.

3.1.2 Medidas de fisissorção de nitrogênio

Os resultados da caracterização textural por adsorção de nitrogênio pode ser visualizado na Tabela 1.

Tabela 1. Resultado da caracterização textural (BET) dos adsorventes NaY e NiO/NaY.

Adsorvente	Área superficial (m^2.g^{-1})	Área microporos (m^2.g^{-1})	Volume microporos (cm^3.g^{-1})
NaY	518	514	0,29
NiO/NaY	456	450	0,28

Analisando os resultados da Tabela 1, observa-se que com a incorporação de 8,7% de Níquel ao suporte NaY acarretou em uma diminuição na área superficial BET e na área de microporos. Esta diminuição possivelmente ocorreu

devido à troca do níquel com o sódio ter ocorrido principalmente nos sítios mais externos, bloqueando a entrada de N_2.

3.1.3 Difração de raios X (DRX)

Os difratogramas de raio X da zeólita NaY e do adsorvente NiO/NaY estão apresentados na Figura 1.

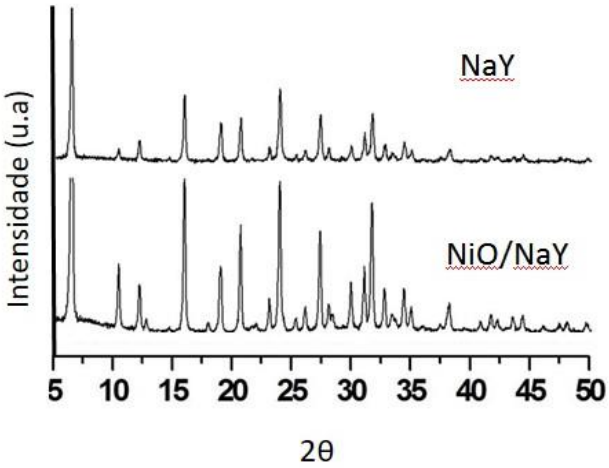


Figura 1. Difratograma da zeólita NaY e do adsorvente NiO/NaY.

Pode-se observar na Figura 1, que os picos típicos da zeólita do tipo NaY permaneceram após a incorporação do Ni na zeólita, indicando que a incorporação não promoveu alteração na estrutura, mantendo a cristalinidade do suporte zeolítico após terem sido realizadas as etapas de troca iônica e calcinação.

3.2 Estudo de adsorção do benzotiofeno

3.2.1.Estudo cinético

A evolução cinética do processo adsortivo do enxofre presente na mistura benzotiofeno/iso-octano utilizando o NiO/NaY está apresentada na Figura 2.

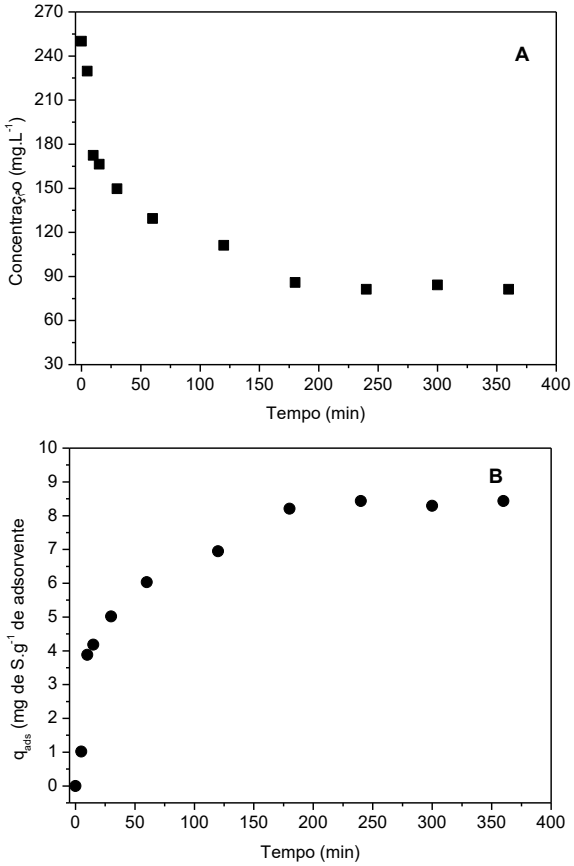


Figura 2. Evolução do estudo cinético: A – Perfil da concentração do enxofre em benzotiofeno com o tempo. B – Perfil da capacidade adsortiva com o tempo.

Na Figura 2A é perceptível a redução da concentração do enxofre com o decorrer do tempo, atingido o equilíbrio em 180 minutos com uma remoção de 67,5% de enxofre da mistura modelo.

Pode-se ser observado na Figura 2B, que a capacidade de adsorção foi de 8,44 $mgS.g^{-1}$ para o adsorvente NiO/NaY.

As cinéticas de adsorção são usualmente descritas pelos modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem (Ho *et. al.*, 1996).

A forma linear que representa o modelo cinético de pseudo-primeira ordem é dada pela Equação 6:

$$\log_{10}.(q_e - q) = \log_{10}.q_e - \frac{k_1 t}{2{,}303} \qquad (6)$$

sendo: q_e e q são as quantidades de enxofre adsorvidas (mg.g^{-1}) no equilíbrio e no tempo t (min) respectivamente; k_1 é a constante de velocidade de adsorção (min^{-1}), calculada a partir da inclinação da reta do gráfico *log(q_e-q) versus t*.

O modelo linear de pseudo-segunda ordem pode ser representado pela Equação 7:

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{k_2 q_e^{\,2}} + \frac{1}{q_e} t \qquad (7)$$

em que: k_2 é a constante de velocidade de pseudo-segunda ordem (g.mg^{-1}min^{-1}). A partir da reta do gráfico de *t/q versus t*, os valores das constantes k_2 e q_e podem ser calculados.

Além desses modelos também foi utilizado o modelo de difusão intrapartícula de Weber-Morris para avaliação do mecanismo de adsorção. De acordo com Weber e Morris (1963), se a difusão intrapartícula é o fator determinante da velocidade, a remoção do adsorbato varia com a raiz quadrada do tempo. Assim, o coeficiente de difusão intrapartícula (k_{dif}) pode ser definido pela Equação 8:

$$q_t = k_{dif} t^{1/2} + C \qquad (8)$$

sendo: q_t é a quantidade de enxofre adsorvida (mg.g^{-1}) no tempo t (min) e C (mg.g^{-1}) é uma constante relacionada com a resistência à difusão. O valor de k_{dif} (g.(mg.min$^{-0,5}$)$^{-1}$) pode ser obtido da inclinação e o valor de C da intersecção da curva do gráfico q_t versus $t^{0,5}$.

Os parâmetros cinéticos do processo de adsorção do enxofre pelo adsorvente NiO/NaY foram obtidos pelas regressões lineares dos gráficos de cada modelo. Os valores de q_e determinados experimentalmente também são mostrados na Tabela 2 para comparação.

Os estudos cinéticos revelaram que o modelo pseudo-segunda ordem forneceu o melhor ajustes dos dados experimentais, por apresentar maior valor R, e devido ao q_e cal por este modelo ser mais próximo ao q_e exp. Consequentemente, confirmando que no controle da velocidade deve estar envolvido um mecanismo de adsorção ativado ou quimissorção conforme Ho e Mackay, (1998).

Tabela 2. Parâmetros das regressões lineares determinados empregando os vários modelos de cinética.

Pseudo-primeira-ordem			
q_e exp (mg.g^{-1})	q_e calc (mg.g^{-1})	k_1 (min^{-1})	R_1
8,4	6,8	0,0171	0,9681
Pseudo-segunda-ordem			
q_e exp (mg.g^{-1})	q_e calc (mg.g^{-1})	k_2 (g.mg^{-1}min^{-1})	R_2
8,4	8,9	0,0052	0,9985
Difusão intrapartícula			
Etapas	C (mg.g^{-1})	k_{dif} **(g.(mgmin$^{-0,5}$)$^{-1}$)**	R_i
1	5,8884	3,0887	0,9999
2	2,8234	0,3878	0,9904
3	7,8451	0,0304	0,9285

Na Tabela 2, pode ser verificado que os valores da constante C foram diferentes de zero, logo a reta não passa pela origem, indicando que o mecanismo de difusão intrapartícula não é a única etapa limitante do processo de adsorção e que outros mecanismos de interação devem estar atuando simultaneamente no sistema.

Observa-se também que o processo ocorre em três fases lineares, na qual a primeira representa a adsorção instantânea ou adsorção na superfície externa, a segunda fase ocorre pela difusão das moléculas para os sítios de adsorção mais internos do adsorvente, e a terceira fase ocorre no equilíbrio onde a difusão intrapartícula começa a decair devido à menor disponibilidade de sítios para adsorção, apresentando uma ordem de $k1_{dif}>k2_{dif}>k3_{dif}$, como o esperado para as três fases conforme Bhattacharyya e Sharma (2005).

3.2.2 Estudo do equilíbrio de adsorção

Os modelos de adsorção Langmuir (Equação 3), Freundlich (Equação 4) e Langmuir-Freundlich (Equação 5), foram ajustados aos dados experimentais do estudo de adsorção do enxofre na mistura modelo, pelo *Software Origin 8.0*, através de ajustes não lineares, conforme Figura 3.

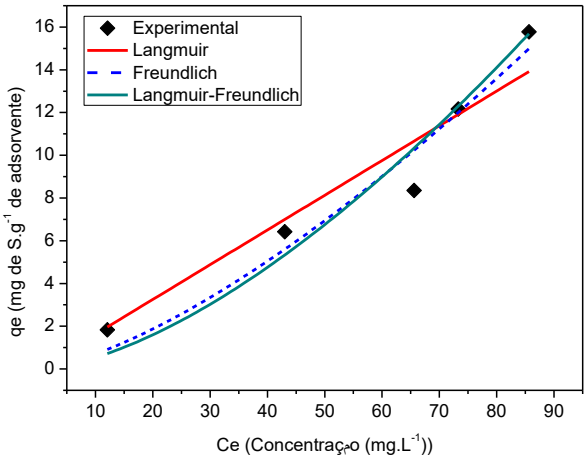


Figura 3. Isoterma de adsorção para o NiO/NaY.

De acordo com as Figura 3 pode-se confirmar que dos modelos avaliados, os modelos de Freundlich e Langmuir-Freundlich foram os que melhor se ajustaram aos dados experimentais, indicando uma adsorção em superfície heterogênea.

Os parâmetros obtidos a partir dos modelos de Freundlich e Langmuir-Freundlich estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3. Parâmetros do modelo de Freundlich e Langmuir-Freundlich ajustado aos dados experimentais.

Parâmetro	Freundlich	Langmuir-Freundlich
q_{max} (mg.g^{-1})	-	17,7 ± 1,5
K (L.mg^{-1})	0,0258	8,2x10^{-6}
n	0,69 ± 0,13	0,63 ± 0,10
R	0,966	0,963

Os valores obtidos para os coeficientes de correlação confirmam que tanto o modelo de Freundlich como o de Langmuir-Freundlich apresentaram bons ajustes aos dados experimentais.

O Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial (INMETRO) considera um bom coeficiente de correlação para ajuste de dados de R >0,90 (Ribani *et al*., 2004).

A capacidade máxima de adsorção obtida pelo modelo de Langmuir-Freundlich neste estudo foi igual a 17,7 mgS.g^{-1} de adsorvente.

Os resultados de adsorção para o NiO/NaY corroboram com os encontrados por Sun *et al* (2015) e Santos *et al.* (2013) que estudaram a adsorção de organosulfurados utilizando zeólitas com capacidade máxima adsortiva de 1,65 mg.g^{-1} (em benzotiofeno) e 7,23 mg.g^{-1} (de enxofre no propanotiol) respectivamente. Sales (2015) utilizando o adsorvente $SrNiO_3$ (óxido misto tipo perovsquita) na remoção de benzotiofeno obteve uma capacidade máxima adsortiva igual a 0,48 mmolS.g^{-1} de adsorvente.

5. CONCLUSÃO

A incorporação do metal níquel na zeolita NaY através da troca iônica foi considerada satisfatória. A caracterização textural mostrou que o volume de microporos dos adsorventes zeolíticos com níquel manteve-se estável. Resultados obtidos por DRX mostraram que a estrutura zeolítica foi mantida após a incorporação do níquel.

O modelo pseudo-segunda ordem foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais do estudo cinético. O modelo de difusão intraparticula de Weber-Morris apresentou multilinearidade, indicando que duas ou mais etapas controlam o processo.

Não foi observada diferença significativa entre os ajustes dos modelos de Freundlich e Langmuir-Freundlich.

O adsorvente NiO/NaY obteve uma capacidade máxima adsortiva de 17,7 mgS.g^{-1}, demostrando o potencial técnico de adsorvente para remoção de enxofre presentes em combustíveis líquidos.

6. REFERÊNCIAS

ARROYO, P. A. *Dissertação de Mestrado*, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, 1992.

BAEZA, P; AGUILA, G.; GRACIA, F.; ARAYA, P. *Catal. Commun.*, v. 9, 751-755, 2008.

BHATTACHARYYA, K. G.; SHARMA, A. *Dyes Pigm.*, v. 65, p. 51-59, 2005.

BRASIL, *Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis* . 2015. Disponível em: http://www.anp.gov.br/?pg=75150&m=diesel%20s500&t1=&t2=diesel%20s500&t3=&t4=&ar=0&ps=1&1456325247185, acessado em *14/01/2016.*

DELITALA, C.; CADONI, E.; DELPIANO, D.; MELONI, D.; ALBA, M.D.; BECERRO, A. I.; FERINO, I. *Microporous Mesoporous Mater*, V.118, 11-20, 2009.

HERNÁNDEZ-MALDONADO, A. J.; YANG, F. H.; QI, G. S.; YANG, R. T. *Appl. Catal. B Environ*. 56 (2005) 111–126.

HO, Y. S.; MACKAY, G. *Trans. IChemE*, 76, 183–191, 1998.

HO, Y. S.; WASE, D. A. J.; FORSTER, C. F. *Environ Technol*. 17, 71-77, 1996.

JIANG, M.; NG, F. T. T. *Catal. Today*, v 116, (4), 530–536, 2006.

JUANG, R. *J. Chem. Technol. Biot*, v.70, p.391-399, 2002.

KHAN, N. A.; HASAN, Z.; JHUNG S. H. *Adv Porous Mater*.1: 91–102, 2013.

LIAO, J. J.; BAO, W. R.; Chang, L. P. *Fuel*, 140, 104 – 112, 2015.

NGAMCHARUSSRIVICHAI, C.; CHATRATANANON, C.; NUNTANG, S.; PRASASSARAKICH, P. *Fuel* 87, 2347–2351, 2008.

PAWELEC, B.; NAVARRO, R.M; CAMPOS-MARTIN, J.M.; FIERRO, J. L. G. *Catal. Sci. Technol*. 1, 23-42, 2011.

RIBANI, M.; BOTTOLI, C. B. G.; COLLINS, C. H.; JARDIM, I. C. S. F.; MELO, L. F. C. *Quím. Nova*, v. 27, p. 771-780, 2004.

RODRIGUES, A. K. O.; RAMOS, J. E. T.; CAVALCANTE JR., C. L.; RODRÍGUEZ-CASTELLÓN, E.; AZEVEDO, D. C. S. *Fuel*. v. 126, 96-103, 2014.

RUTHVEN, D. M. *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*. New York: John Wiley &Sons, 1984.

SALES, P. B. P., *Tese de Doutorado*, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da UFPE, Recife, 2015.

SANTOS, J. H. L.; LIMA FILHO, N. M.; DUARTE, M. M. M. B.; CHIARO, S. S. X.; BARBOSA, C. M. B. M. *Braz. J. Petrol. Gas*, v. 7 n. 3, 119 – 127, 2013.

SRIVASTAVA, V. C. *RSC Adv*; 2: 759–83, 2012.

SUN, H.Y.; SUN, L. P.; LI, F.; ZHANG, L. *Fuel* 134, 284 – 289, 2015.

TIAN, F.; FU, Z.; ZHANG, H.; ZHANG, J.; CHEN, Y.; JIA, C. *Fuel* 158, 200 – 206, 2015.

WANG, L; SUN, Z; DING, Y; CHEN, Y.; LI, Q; XU, M.; LI, H.; SONG, L. *Appl. Surf. Sci*. 257, 7539–7544, 2011.

WANG, T.; WANG, X; GAO, Y.; SU, Y.; MIAO, Z.; WANG, C.; LU, L.; CHOU, L.; GAO, X. *J. Energy Chem*. 24, 503 – 511, 2015.

WEBER, W. J.; MORRIS, J. C. *J. Sanitary Engineering*, Division ASCE. 89, 31 – 60. 1963.

XUE, M.; CHITRAKAR, R.; SAKANE, K.; HIROTSU, T.; OOI, K.; YOSHIMURA, Y; FENGC, Q; SUMIDA, N. *J. Colloid Interface Sci*, 285, 487–492, 2005.

YANG, R. T.; HERNÁNDEZ-MALDONADO, A. J.; YANG, F. H. *Science*, 301, 79-81, 2003.

ADSORÇÃO DE HCl EM PASTA DE CIMENTO ADITIVADA COM EPOXY-ETILENODIAMINA PREPARADA COM ÁGUA DO MAR – CINÉTICA, EQUILÍBRIO E TERMODINÂMICA

D. O. Santos[1]; I. M. G. dos Santos[1]; J. F. S. Ribeiro[2], A. R. Cestari[2]

1-Departamento de Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Sergipe.
Avenida Marechal Rondon, s/n - CEP: 49100-000 – São Cristóvão- SE – Brasil.
Email: danilo.quimico@yahoo.com.br
2- Laboratório de Materiais e Calorimetria, Departamento de Química/CCET, Universidade Federal de Sergipe.
Avenida Marechal Rondon, s/n - CEP: 49100-000 – São Cristóvão- SE – Brasil.

RESUMO: Uma nova pasta de cimento para poços de petróleo modificada com Epoxy-etilenodiamina foi preparada e curada em água do mar. O desempenho desta pasta foi avaliado comparando-se à uma pasta de cimento padrão. As principais características morfológicas da pasta modificada foram preservadas, mesmo após o contato com a solução aquosa de HCl. A análise da modelagem cinética sugere que reações na superfície da pasta constituem a principal interação na interface pasta modificada/HCl, diferente da pasta padrão, onde a difusão de HCl foi o principal mecanismo de interação. Os dados de equilíbrio tiveram melhor ajuste ao modelo de Sips. A análise termodinâmica apresentou valores negativos para a Energia Livre de Gibbs e valores positivos de variação de entalpia e entropia. Os resultados deste estudo demonstram a melhoria nas características da pasta de cimento com a adição do sistema Epoxy-Etilediamina na presença de fluidos ácidos e pode ser uma alternativa viável na cimentação de poços de petróleo.

PALAVRAS-CHAVE: Pasta de cimento, Resina Epoxy, Cinética, Equilíbrio, Termodinâmica.

ABSTRACT: A new cement slurry for oil wells chemically modified with epoxy and ethylenediamine was prepared and cured in sea water. The performance of this cement slurry was evaluated by comparing with a standard cement slurry. The main morphological features of the new slurry were preserved even after contact with the aqueous solution of HCl. The analysis of kinetic modeling suggests that surface reactions are the main interaction mechanism at modified slurry/HCl, but HCl diffusion was the main mechanism at standard slurry/HCl interface. The sorption equilibrium data were best fitted to the Sips model. The sorption thermodynamic analysis showed negative values for the Gibbs free energies and positive values of sorption enthalpy and sorption entropy. The results of this suggest the improvement of cement slurry in the presence of low amounts of epoxy-ethylenediamine system, even in the presence of acidic fluids and the new slurry can be a viable alternative for oil wells cementing.

KEYWORDS: Cement slurry, Epoxy resins, Kinetics, Equilibrium, Thermodynamics.

1. INTRODUÇÃO

As pastas de cimento são utilizadas em operações de cimentação de poços de petróleo e essa etapa afeta a produção final do poço. Um erro neste estágio pode ocasionar comunicações indesejadas dentro do reservatório ou causar danos ao meio ambiente com contaminações de

aquíferos. A estabilidade química das pastas de cimento é um requisito importante para o sucesso da etapa de cimentação de poços petrolíferos (LIU *et al*, 2016).

Operações de acidificação são utilizadas aumentar a produção nos poços de petróleo, empregadas para remover parcialmente algumas formações rochosas no subsolo. Geralmente usa-se soluções aquosas de ácido clorídrico (HCl) para essa finalidade. No entanto, o ácido clorídrico pode reagir com as estruturas cimentadas do poço, levando a enfraquecimentos das estruturas químicas das pastas de cimento endurecidas, podendo ocasionar sérios acidentes ambientais. Dessa maneira, para a obtenção de pastas de cimento que apresentem estabilidades químicas adequadas são adicionados aditivos químicos específicos (LOKUGE e ARAVINTHAN, 2013).

Tipicamente, para evitar altos custos com transporte e armazenamento de água potável, nos poços de petróleo *offshore* utilizam água do mar em operações de cimentação (WEERDT e JUSTNES, 2015). No entanto, a ação negativa dos íons cloretos e sulfatos, presentes na água do mar, sobre as pastas de cimento são significativos, causam a deterioração das estruturas cimentadas, levando à necessidade de manutenções periódicas e reparos estruturais nos poços. Esses reparos são motivo de grande preocupação na indústria petrolífera, em função dos altos gastos financeiros associados a esse tipo de procedimento (LIU *et al*, 2016).

Nesse trabalho, foram preparadas pastas de cimento em água do mar. Com a finalidade de produzir pastas de cimento mais resistentes a ataques químicos, utilizou-se uma resina epóxi como aditivo, sendo o endurecedor a etilenodiamina. A interação entre a resina e o endurecedor propiciará a formação de estruturas químicas reticuladas, que sabidamente podem dificultar ou mesmo impedir a difusão de várias espécies químicas para o interior das estruturas cimentadas dos poços de petróleo (CESTARI *et al*, 2008). Para comparar a eficiência dessa pasta aditivada, foram também preparadas pastas, denominadas de padrão, compostas por cimento, sílica e água (destilada e do mar). Os materiais preparados à base de cimento foram caracterizados por técnicas físico-químicas convencionais. Em adição, estudos com modelagem cinética e de equilíbrio foram realizadas para investigar a adsorção do HCl nas distintas pastas de cimento.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Preparação das pastas de cimento

As pastas de cimento foram preparadas segundo as normas da *American Petroleum Institute* (API). Foram confeccionados corpos de prova denominados pasta padrão, constituídos por cimento, água (50%) e sílica (35%), bem como corpos de prova denominados Epoxy-EDA, contendo cimento, água (50%) e sílica (35%), resina epóxi Araldite PY 340 e o endurecedor etilenodiamina (EDA) (5% Resina/Endurecedor - 1:2). A confecção dos corpos de prova foi realizada num misturador industrial com palhetas de metal. Para a pasta padrão, o cimento e a sílica foram misturados previamente e essa mistura foi lentamente adicionada à água. Na preparação das pastas modificadas, a resina, a água e o endurecedor foram misturados previamente. À essa mistura, foram adicionados o cimento e a sílica e agitados durante 1 minuto com rotação de 12000 rpm. As pastas foram transferidas para moldes cilíndricos e endureceram inicialmente ao ar livre por 24 horas, sendo posteriormente desenformadas e curadas em meio aquoso por 28 dias (CESTARI *et al*, 2009).

2.2 Interação das pastas de cimento com as soluções de HCl

Os estudos cinéticos foram realizados em banhos termostáticos do tipo Dubnoff. Foram realizados testes nas temperaturas de 25, 35, 45 e 55ºC, com o objetivo de obter perfis das interações da solução ácida em função do aumento gradual da temperatura, o que sabidamente é um parâmetro importante no ambiente de poço (CESTARI *et al*, 2013). Após determinados tempos de contato, as concentrações do ácido na solução eram determinadas com a utilização de um pH-metro. Todos os experimentos foram realizados em triplicata. As quantidades de ácido que interagiram com as pastas de cimento foram calculadas utilizando-se a expressão a seguir (CESTARI *et al*, 2009):

$$Q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{m} \quad (01)$$

Onde Q_t é a quantidade de ácido que reage por grama de cimento em mol g^{-1}, C_0 é a concentração inicial do ácido em mol L^{-1}, C_t é a concentração do ácido no dado tempo *t* em mol L^{-1}, *V* é o volume da solução aquosa de HCl em litros e *m* é a massa das pastas de cimento em gramas.

Os experimentos de equilíbrio foram realizados da mesma maneira que nas determinações cinéticas. A faixa de concentração do ácido clorídrico foi 0,01 – 0,1 mol.L^{-1}.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Caracterização das pastas de cimento

Nesse trabalho, as curvas de TG/DTG foram empregadas para determinar o teor de hidróxido de cálcio (portlandita) das pastas de cimento hidratadas, pois sua decomposição química ocorre na faixa de temperatura de 350-500ºC. A quantidade de portlandita presente nas pastas de cimento influencia na resistência ao ataque químico, pastas com porcentagem maior de $Ca(OH)_2$ apresentam menor resistência ao ataque de ácidos e sulfatos (LIU *et al*, 2016).

A Figura 1 apresenta as curvas de TG/DTG das pastas padrão e modificada, antes e após a interação com o ácido clorídrico. Os resultados, antes da interação com o HCl, mostram três eventos principais de perdas de massa. O primeiro situa-se entre 25-160ºC, devido à evaporação da água fisicamente adsorvida nas superfícies e nos poros das pastas, além da desidratação do silicato de cálcio hidratado. O segundo evento corresponde à decomposição da portlandite, entre 410ºC e 475ºC. O terceiro evento de perda de massa ocorreu entre 580ºC e 700ºC, devido à liberação de CO_2 no processo de decomposição do carbonato de cálcio (ANJOS *et al*, 2013). As curvas de TG/DTG das pastas padrão, antes do ataque ácido, apresentam perfis distintos das pastas após a interação com ácido. A análise destas curvas sugere que após o ataque ácido, a portlandita presente na pasta hidratada é consumida pelo HCl.

A curva de TG/DTG da pasta de cimento aditivada com resina Epoxy-EDA apresenta maiores perdas de massa do que as pastas padrão, devido à presença dos componentes poliméricos orgânicos destas amostras. Em adição aos eventos da pasta padrão, há perda de massa entre 285-420ºC decorrente da decomposição da resina Epoxy-EDA (ABO-EL-ENEIN *et al*, 2015). A curva de TG/DTG, após a interação com ácido clorídrico apresenta praticamente o mesmo perfil, sugerindo que esta pasta apresenta degradações térmicas menores que as pastas padrão frente ao ataque ácido.

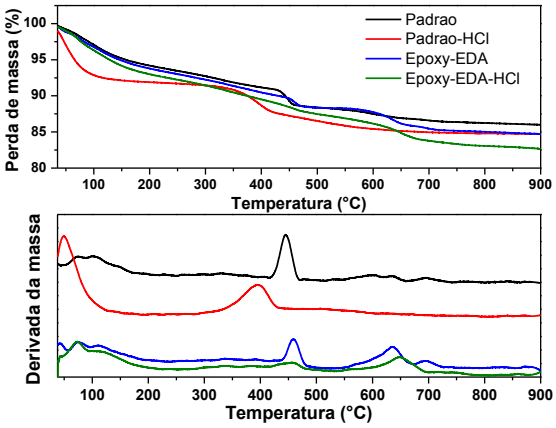


Figura 1. Curvas de TG e DTG das pastas padrão e modificada.

A partir das curvas de TG/DTG, as quantidades de portlandita são determinadas usando-se a equação 2 (CESTARI *et al*, 2013):

$$(\%) = \frac{\Delta CH(\%).MM_{CH}}{MM_{água}} \quad (02)$$

Onde ΔCH(%) é a perda de massa durante a degradação de $Ca(OH)_2$ como porcentagem de massa perdida, MM_{CH} e $MM_{água}$ representam as massas molares de portlandita e água, respectivamente.

Para a pasta padrão e para a Epoxy-EDA, a quantidade de portlandita encontrada foi de 12,70% e 9,02%, respectivamente. Após o ataque com HCl, a quantidade de portlandita foi calculada apenas para a pasta Epoxy-EDA, pois para a pasta padrão, não se verificou evento térmico de perda de massa relacionada à presença da portlandita. Para a pasta Epoxy-EDA, a porcentagem de portlandita (5,29%) foi menor após o ataque ácido, sugerindo apenas destruições parciais das

estruturas da portlandita nas pastas contendo os polímeros Epoxy-EDA.

A Figura 2 apresenta os difratogramas de raios-X das pastas padrão e modificada antes e após a interação com o ácido clorídrico. Para as pastas sem ataque, os principais picos são (em 2θ): 9°, etringita, 18°, Portlandita, 21°, Silicato de cálcio hidratado, 26°, Sílica cristalina, 29°, Calcita e 43º, MgO (DJOUANI *et al*, 2011).

O difratograma da pasta padrão após a interação com HCl apresentou perfil distinto da pasta antes do ataque ácido. Neste difratograma, não há alguns picos de fases minerais presentes na pasta padrão, como os picos relativos à portlandita. O ataque ácido com HCl resulta na dissolução das fases contendo Ca, tais como $Ca(OH)_2$ e $CaCO_3$. Em meio ácido, há dissolução prioritariamente da portlandita, no entanto, também há decomposição de fases silicatos hidratados e aluminatos. O ataque ácido é geralmente uma reação progressiva, em que o processo de degradação avança gradualmente para o interior da pasta, resultando em perda nas propriedades do cimento (DONATELLO *et al*, 2013). Desta forma, percebe-se a degradação dos constituintes destas pastas com provável restrição a sílica adicionada.

Uma nova fase cristalina é encontrada no difratograma da pasta Padrão-HCl e referente à formação de Sal de Friedel, decorrente do ataque do HCl a etringita presente na pasta de cimento. Sua formação é indesejável, pois reduz a resistência das pastas de cimento em meios agressivos (DONATELLO *et al*, 2013).

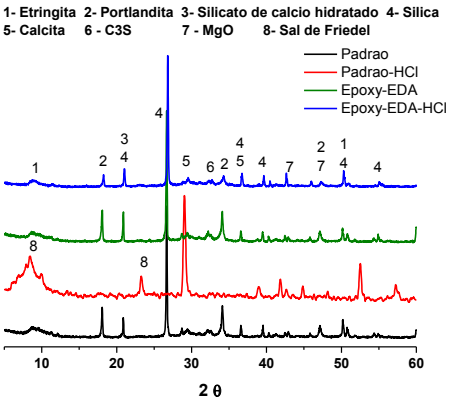


Figura 2. Difratogramas das pastas de cimento antes e após o ataque com o HCl.

O difratograma da pasta Epoxy-EDA, após a interação com HCl, é semelhante com o do material antes da interação com o ácido clorídrico. Para estes materiais verifica-se diminuição de intensidade nos picos da portlandita. Fica evidenciado que a estrutura das pastas modificadas permanece com suas principais características morfológicas, mesmo após a interação com HCl. Para estas pastas, não foi observada a formação de Sal de Friedel, composto que diminui a resistência química das pastas de cimento.

3.2 Modelagem Cinética da sorção de HCl.

Os estudos sobre degradação de cimento por ácido são examinados com teorias tais como cinética química, difusão de íons e do produto de reações químicas. Como resultados, os fatores de deterioração podem influenciar uns com os outros. Portanto, é difícil prever a deterioração do cimento causada por ataque ácido com elevado grau de precisão. A causa da dificuldade é que cada fator de corrosão sofre a influência de diversos parâmetros e não pode ser avaliado separadamente (MIYAMOTO *et al*, 2013). Diante destas dificuldades, avaliou-se a cinética de interação do HCl em distintas composições de pastas de cimento, com variação de temperatura e concentração inicial do ácido.

A Figura 3 apresenta as quantidades de ácido que interagiram com as pastas de cimento em diferentes temperaturas e concentrações com o HCl. As quantidades de ácido que interagem aumentam com o tempo de contato e permanecem constantes após um dado tempo de contato, quando ocorre o equilíbrio de interação. A análise das curvas demonstra que as quantidades de HCl que interagem com as pastas de cimento aumentam com a elevação da temperatura, de 25ºC para 55ºC nas concentrações de HCl avaliadas. Tipicamente, o aumento da temperatura intensifica o ataque ácido ao cimento (CHEN *et al*, 2006). Além disso, a quantidade de ácido que interage com as pastas é maior para todas as pastas na concentração mais elevada de HCl (0,1 $mol.L^{-1}$).

A análise da interação ácido/cimento foi realizada empregando uma função exponencial de ordem variável (Equação 03), o modelo matemático denominado de ordem variável (LOPES *et al*, 2003).

$$Q_t = Q_e.(1 - exp^{-(k.t)^n}) \qquad (03)$$

Onde Q_t representa a quantidade de ácido que interage com a pasta de cimento em determinado tempo de contato *t*, Q_e representa a quantidade de ácido que interage com a pasta de cimento no equilíbrio, *k* é a constante cinética de velocidade e *n* outra constante, associada à ordem cinética da reação.

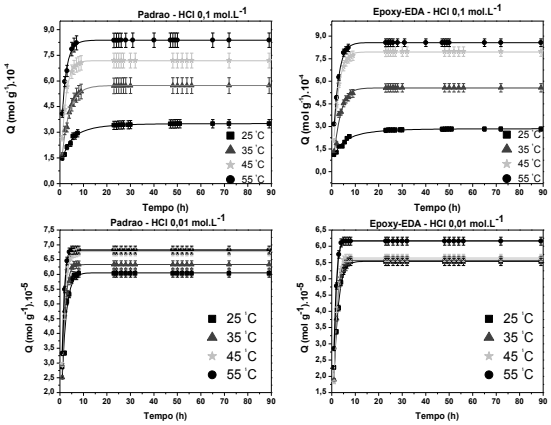


Figura 3. Resultados experimentais (pontos) e calculados (linhas) da interação do HCl com as pastas de cimento em relação ao tempo de contato a diferentes temperaturas. Concentração inicial do HCl = 0,10 mol L^{-1}.

A Figura 3 apresenta a confrontação dos pontos experimentais com o modelo matemático representado pelas linhas. A confrontação destes dados demonstra que esse modelo utilizado foi bastante adequado para descrever a cinética de interação entre a solução aquosa de HCl e as pastas de cimento. Os parâmetros cinéticos encontrados com a concentração de HCl 0,1 mol.L^{-1} são apresentados nas Tabelas 1 e 2, para todas as concentrações estudadas o padrão similar.

Os valores do parâmetro cinético *n* podem fornecer informações sobre os principais mecanismos das interações nas interfaces HCl/pasta de cimento. Tipicamente, valores de *n* acima de 1,0 sugerem que o mecanismo de interação ocorreu na superfície da pasta. Por outro lado, valores desse parâmetro menores do que a unidade sugerem que processos de difusão de HCl governam essas interações HCl/cimento (CESTARI *et al*, 2010). De modo geral, para os experimentos realizados em temperaturas mais elevadas, os processos de interação que dominaram ocorreram majoritariamente nas superfícies dos materiais à base cimento. Para as pastas aditivadas com o sistema resina epóxi-etilenodiamina o valores de *n* foram maiores que para a pasta padrão sugerindo que o polímero deve dificultar a difusão de HCl para o interior dessas pastas.

A análise dos parâmetros cinéticos indica que o ataque ácido é mais lento na pasta aditivada, pois apresentou menores valores numéricos para as constantes cinéticas (*k*), quando comparadas com a pasta padrão. Observou-se que o processo de interação ácido/cimento é dependente da temperatura. Com o aumento da temperatura, as constantes cinéticas tiveram valores mais altos, sugerindo velocidades de reação mais rápidas e desta forma, ataques ácidos mais intensos.

Outro parâmetro importante é a quantidade de ácido que interage com as pastas de cimento em função do tempo de contato. A quantidade de ácido que interagiu com a pasta padrão foi maior que para a pasta modificada, demonstrando que a pasta Epoxy-EDA tem menor afinidade com o ácido clorídrico que a pasta controle, conforme fora verificado nas caracterizações apresentadas anteriormente.

Tabela 1. Parâmetros cinéticos do modelo de ordem variável e coeficientes de correlação para interação da solução HCl 0,1 mol.L^{-1} com a pasta de cimento padrão.

Padrão-Mar								
Temperatura (°C)	**Q.10^{-4} (mol g^{-1})**	**SD.10^{-6}**	**k (h^{-1})**	**SD**	**n**	**SD**	**R^2**	**X^2.10^{-5}**
25	3,511	2,343	0,313	0,012	0,632	0,032	0,989	4,454
35	5,737	2,668	0,332	0,008	0,939	0,035	0,991	9,891
45	7,191	1,199	0,477	0,005	1,036	0,017	0,998	2,180
55	8,393	2,071	0,618	0,012	0,859	0,025	0,995	6,151

Tabela 2. Parâmetros cinéticos do modelo de ordem variável e coeficientes de correlação para interação da solução HCl 0,1 mol.L^{-1} com a pasta de cimento Epoxy-EDA.

Epoxy-EDA-Mar								
Temperatura (°C)	**Q.10^{-4} (mol g^{-1})**	**SD.10^{-6}**	**k (h^{-1})**	**SD**	**n**	**SD**	**R^2**	**X^2.10^{-5}**
25	2,851	2,987	0,255	0,014	0,636	0,042	0,982	0,570
35	5,559	4,449	0,304	0,011	1,161	0,072	0,979	2,852
45	7,953	2,767	0,396	0,007	1,139	0,037	0,994	1,146
55	8,274	9,126	0,429	0,002	1,229	0,013	0,999	0,121

3.3 Isotermas de Equilíbrio

As isotermas de equilíbrio são utilizadas para correlacionar os dados de equilíbrio com equações teóricas e estabelecer parâmetros de afinidade entre a pasta de cimento e o meio ácido. Neste trabalho, a relação entre a quantidade de ácido clorídrico que interagiu com as pastas de cimento e a concentração da solução em equilíbrio foi descrita pelos modelos de Langmuir, Freundlich e Sips (Figura 4). Os valores dos parâmetros desses modelos são mostrados nas Tabelas 3 e 4.

De acordo com os resultados apresentados nas Tabelas 3 e 4, o melhor ajuste matemático foi encontrado utilizando-se o modelo de Sips. Os resultados demonstram que para ambas as pastas a capacidade máxima de interação do HCl com as pastas (Qemax) e a constante de equilíbrio (Ks) aumentam com a elevação da temperatura de 25 para 55°C, e que estes valores são maiores para a pasta padrão que para pasta modificada sugerindo maior afinidade da solução ácida com a pasta controle.

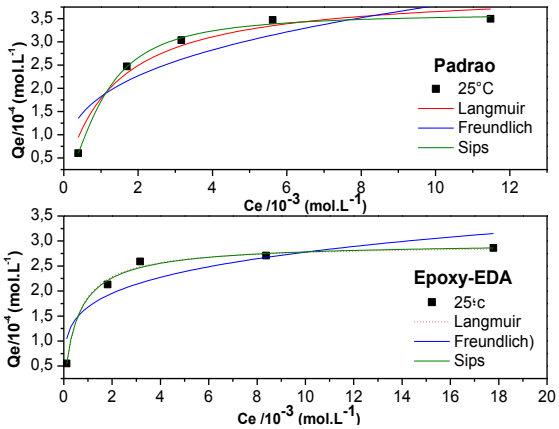


Figura 4. Confrontação dos dados de equilíbrio obtidos experimentalmente com os dados obtidos pelos modelos aplicados a 25ºC.

Tabela 3. Parâmetros no equilíbrio químico da interação entre o ácido clorídrico e a pasta padrão.

Padrão					
Modelos	**Parâmetros**	**Temperatura (°C)**			
		25	**35**	**45**	**55**
Langmuir	**Qemax (mol.L^{-1})**	4,132.10^{-4}	6,058.10^{-4}	8,560.10^{-4}	9,283.10^{-4}
	K$_L$(L.mol^{-1})	759,368	315,705	2218,448	2823,290
	X^2	6,975.10^{-4}	3,909.10^{-3}	4,333.10^{-3}	9,407.10^{-3}
	R^2	0,952	0,883	0,945	0,908
Freundlich	**K$_F$ (L.g^{-1})**	1,620.10^{-3}	2,220.10^{-3}	6,370.10^{-3}	4,980.10^{-3}
	nF	3,158	2,746	2,701	3,161
	X^2	3,790.10^{-3}	7,926.10^{-3}	1,203.10^{-2}	2,657.10^{-2}
	R^2	0,737	0,763	0,848	0,741
Sips	**Qemax (mol.L^{-1})**	3,617.10^{-4}	5,031.10^{-4}	7,315.10^{-4}	8,132.10^{-4}
	K$_S$(L.mol^{-1})	6,174.10^{4}	1,172.10^{6}	7,776.10^{7}	5,682.10^{10}
	a	1,611	2,259	2,227	2,946
	X^2	5,897.10^{-5}	1,977.10^{-3}	1,223.10^{-3}	2,408.10^{-4}
	R^2	0,996	0,941	0,985	0,998

Tabela 4. Parâmetros no equilíbrio químico da interação entre o ácido clorídrico e a pasta Epoxy-EDA.

Epoxy-EDA					
Modelos	**Parâmetros**	**Temperatura (°C)**			
		25	**35**	**45**	**55**
Langmuir	**Qemax (mol.L^{-1})**	2,928.10^{-4}	5,997.10^{-4}	1,130.10^{-3}	1,100.10^{-3}
	K_L(L.mol^{-1})	1782,327	200,411	208,507	375,754
	X^2	8,888.10^{-5}	4,018.10^{-3}	4,933.10^{-3}	1,741.10^{-4}
	R^2	0,990	0,879	0,928	0,745
Freundlich	**K_F (L.g^{-1})**	7,598.10^{-4}	1,950.10^{-3}	1,314.10^{-2}	1,139.10^{-2}
	nF	4,577	2,660	1,663	1,903
	X^2	1,870.10^{-3}	8,741.10^{-3}	8,705.10^{-3}	2,472.10^{-2}
	R^2	0,790	0,737	0,873	0,638
Sips	**Qemax (mol.L^{-1})**	2,980.10^{-4}	4,867.10^{-4}	6,881.10^{-4}	7,159.10^{-04}
	K_S(L.mol^{-1})	1,019.10^{3}	1,054.10^{6}	1,557.10^{7}	6,276.10^{9}
	a	0,930	2,373	2,610	3,361
	X^2	1,161.10^{-4}	2,336.10^{-3}	8,029.10^{-4}	3,694.10^{-3}
	R^2	0,990	0,930	0,988	0,946

3.4 Estudos Termodinâmicos

Parâmetros termodinâmicos são utilizados para avaliar a espontaneidade de processos físicos e químicos e as contribuições entálpicas e entrópicas dos materiais no equilíbrio químico. Os valores de variação de energia livre de Gibbs, variação de entalpia e variação de entropia foram calculados usando a constante de equilíbrio (Ks) ao variar a temperatura. Os valores dos parâmetros termodinâmicos foram obtidos pelo método de van't Hoff segundo as equações 4 e 5(LIU e LIU, 2008).

$$\ln(K_S) = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (4)$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (5)$$

Os valores numéricos dos parâmetros termodinâmicos de interação das pastas de cimento com as soluções de HCl são mostrados na Tabela 5.

Os valores negativos para Energia Livre de Gibbs em todas as temperaturas estudadas sugerem natureza espontânea na interação do HCl com as pastas de cimento. Os valores de ΔG tornam-se mais negativos com o aumento da temperatura e para a pasta padrão, indicando que a interação seja favorável em elevadas temperaturas e para a pasta controle. A natureza endotérmica do processo foi verificada pelos valores positivos de ΔH para ambas as pastas. Os valores positivos de ΔS sugerem que o grau de desordem na interface pasta de cimento/solução de HCl aumentou durante a interação do ácido com as pastas.

Tabela 5. Parâmetros termodinâmicos da interação das pastas de cimento com o meio ácido em diferentes temperaturas.

Pasta	T (K)	ΔH(kJ.mol^{-1})	ΔS(kJ.mol^{-1}.K^{-1})	ΔG(kJ.mol^{-1})
Padrão	298	397,03	1,43	-28,09
	308			-42,35
	318			-56,61
	328			-70,87
Epoxy-EDA	298	247,11	0,92	-27,59
	308			-36,80
	318			-46,01
	328			-55,23

4. CONCLUSÕES

Neste trabalho, foi apresentada a preparação de uma nova pasta de cimento modificada (Epoxy-EDA) preparada em água do mar. A elevada salinidade do meio promove a difusão de íons cloretos e sulfatos para o interior da pasta favorecendo a deterioração, principalmente, da pasta controle. A análise térmica sugeriu que esta pasta apresenta menores quantidades de portlandita em relação à pasta padrão. A caracterização das pastas após o contato com HCl demonstrou que a pasta modificada sofreu menor degradação que a pasta padrão. Além disso, apenas na pasta padrão, verificou-se a formação do Sal de Friedel. O estudo cinético evidenciou que a pasta padrão apresentou maior afinidade pelo ácido que a pasta Epoxy-EDA.

Estudos de equilíbrio químico e termodinâmico para a interação do ácido clorídrico com pastas de cimento foram realizados. Baseado nas isotermas de equilíbrio, o modelo matemático de Sips apresentou melhor ajuste aos dados experimentais. De acordo com a análise deste modelo, a pasta padrão apresenta maior afinidade pelo HCl que a pasta modificada, corroborando com as caracterizações das pastas realizadas após a interação com o ácido e o estudo cinético. A análise termodinâmica revelou que os processos são espontâneos, com valores de ΔG na faixa entre -70,87 a -28,59 $kJ.mol^{-1}$ tornando-se mais negativos para a pasta padrão, indicando que para esta pasta a interação é mais favorável. A variação de entalpia e entropia apresentaram valores positivos indicando processos endotérmicos e com aumento do grau de desordem no decorrer do contato sólido/solução.

A análise das caracterizações das pastas de cimento indica que a pasta padrão sofreu maior degradação que a pasta modificada. Em concordância com estes resultados, os estudos cinéticos e de equilíbrio sugeriram maior afinidade da pasta controle com o HCl. Desta forma, fica bem evidenciado que a modificação das pastas de cimento com pequenas quantidades de resina Epoxy/etilenodiamina melhoraram a resistência frente ao ataque de ácido clorídrico após longos períodos de tempos de contato.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABO-EL-ENEIN, S. A.; EL-KADY, G.; EL-SOKKARY, T. M.; GHARIEB, M. *HBRC Journal*, v. 11, n. 1, p. 7–15, 2015.

ANJOS, M. A. S.; MARTINELLI, A. E.; MELO, D. M. A. *et al*. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, v. 109, p. 291–297, 2013.

API (American Petroleum Institute). *Recommended practice for testing well cements*.22ª Ed., 1997.

CESTARI, A. R.; VIEIRA, E. F. S.; PINTO, A. A.; ROCHA, F. C. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 327, p. 267–274, 2008.

CESTARI, A. R.; VIEIRA, E. F. S.; SILVA, E. C. S.; ALVES, F. J.; JR, M. A. S. A. *Journal of Colloid And Interface Science*, v. 392, p. 359–368, 2013.

CESTARI, A. R.; VIEIRA, E. F. S.; TAVARES, A. M. G.; JR, M. A. S. A. *Journal of Hazardous Materials*, v. 170, p. 374–381, 2009.

CESTARI, A. R.; VIEIRA, E. F. S.; TAVARES, A. M. G.; JR, M. A. S. A. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 343, n. 1, p. 162–167, 2010.

DJOUANI, F.; CONNAN, C.; DELAMAR, M.; CHEHIMI, M. M.; BENZARTI, K. *Construction and Building Materials*, v. 25, p. 411–423, 2011.

DONATELLO, S.; PALOMO, A.; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A. *Cement & Concrete Composites* , v. 38, p. 12–20, 2013.

LIU, H.; BU, Y.; SANJAYAN, J. G.; NAZARI, A.; SHEN, Z. *Construction and Building Materials*, v. 104, p. 72–84, 2016.

LIU, Y.; LIU, Y. J. Separation and Purification Technology, v. 61, p. 605-609, 2008.

LOKUGE, W.; ARAVINTHAN, T. *Materials and Design*, v. 51, p. 175–181, 2013.

LOPES, E. C. N.; ANJOS, F. S. C.; VIEIRA, E. F. S.; CESTARI, A. R. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 263, p. 542-547, 2003.

MIYAMOTO, S.; MINAGAWA, H.; HISADA, M. *Construction and Building Materials*, v. 67, p. 47–54, 2013.

WEERDT, K. DE; JUSTNES, H. *Cement and Concrete Composites*, v. 55, p. 215–222, 2015.

AVALIAÇÃO DE PASTAS DE CIMENTO CONTENDO SÍLICA, BIOPOLÍMEROS E HIDROXIAPATITA PARA CIMENTAÇÃO DE POÇOS DE PETRÓLEO FRENTE À ADSORÇÃO DE ÍONS EM MEIOS SALINOS

I. M. G. Santos[1]; D. O. Santos[1]; J. F. S. Ribeiro[2]; A. R. Cestari[1,2]

1-Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais
2-Laboratório de Materiais e Calorimetria – Departamento de Química

Universidade Federal de Sergipe
Avenida Marechal Rondon, S/N – CEP 49.100-000 – São Cristóvão-Sergipe – Brasil
E-mail: ivorymarcos@hotmail.com

RESUMO: Empresas petrolíferas exploram reservatórios de hidrocarbonetos, em regiões denominadas de Pré-Sal. A cimentação dos poços de petróleo é realizada com pastas de cimento Portland-tipo G. Grupos de pesquisa têm avaliado a adição de materiais em pastas de cimento contendo sílica (SI). Entretanto, sabe-se pouco sobre as aplicações de aditivos naturais, como quitosana (QS), alginato de sódio (ALG) e hidroxiapatita (HA), extraída de escamas de peixe. Nesse trabalho, avaliaram-se as modificações que podem ocorrer em pastas de cimento através da adsorção de íons salinos. As análises indicaram que as pastas de cimento, que continham SI, HA, QS e ALG, apresentaram maior resistência química ante as soluções salinas, em comparação àquelas que continham apenas SI. Possivelmente, os aditivos presentes na matriz do cimento inibiram a formação de compostos hidratados, que poderiam formar precipitados indesejáveis, a exemplo dos sais de Friedel e Kuzel, a partir da adsorção de íons salinos.

PALAVRAS-CHAVE: adsorção; pasta de cimento; biopolímeros; hidroxiapatita.

ABSTRACT: Petroliferous companies reach hydrocarbon reservoirs in regions called pre-salt. The cementing of oil wells is performed with Portland-type G cement slurries. Research groups have evaluated the addition of materials in cement pastes containing silica (SI). However little is known about the use of natural-sources additives, such as chitosan (QS), sodium alginate (ALG) and hydroxyapatite (HA) extracted from fish scales. The aim of this study was evaluate the changes that can occur in hardened cement pastes by adsorption salt ionic species. The analyses of immersion tests indicated that the cement slurries, which contained SI, HA, QS and ALG showed higher chemical resistance against the attack of the saline solutions in relation to those containing only SI. It occurred because the additives present in the matrix cement possibly inhibited the formation of hydrated compounds that could form undesirable precipitates, an example of Friedel and Kuzel salts, from the adsorption salt ions.

KEYWORDS: adsorption; cement pastes; biopolymers; hydroxyapatite.

1. INTRODUÇÃO

No litoral do Brasil, principalmente na região sudeste, descobriram-se reservatórios de petróleo situados entre formações rochosas salinas, denominadas de Pré-Sal (Thomas, 2001). Nesse cenário, pastas de cimento Portland-tipo G são aplicadas na cimentação das estruturas internas dos poços de petróleo (Thomas, 2001). Entretanto, os processos de cimentação requerem altos recursos

energéticos e financeiros, pois as estruturas cimentadas são acometidas por condições ambientais hostis e adversas, como variações bruscas de temperatura e alta salinidade. Desse modo, as regiões cimentadas precisam de manutenções constantes e periódicas (Thomas et al. 2012).

Recentemente, as operações de cimentação dos poços de petróleo passaram a ser realizadas com pastas de cimento preparadas com água do mar, para diminuir os custos operacionais envolvidos no transporte e armazenamento de água potável (Jo et al. 2012; Vieira et al. 2014). Na água do mar, bem como nos poços e reservatórios de petróleo e gás natural, encontram-se diversas espécies iônicas, como Na^+, Cl^-, SO_4^{2-}, CO_3^{2-}, entre outras (Goni et al. 2013). Além disso, nas regiões subterrâneas dos poços de petróleo existem diversas espécies de microrganismos que metabolizam os compostos orgânicos presentes nos hidrocarbonetos e liberam gás enxofre (SO_2), que reage com água para formar ácido sulfúrico (H_2SO_4), o qual é dissociado em meio aquoso, liberando espécies iônicas H^+ e SO_4^{2-} (Thomas, 2001). Quando as pastas de cimento são bombeadas para dentro dos poços de petróleo, esses ânions e cátions salinos podem ser adsorvidos pelos compostos químicos presentes na matriz do cimento, formando precipitados salinos, a exemplo dos sais de Friedel e de Kuzel, que, ao longo do tempo, podem comprometer o desempenho e a longevidade das regiões de revestimento cimentadas (Thomas et al. 2012; De Weerdt et al. 2014).

Geralmente, os processos de cimentação dos poços de petróleo das zonas salíferas são realizados com pastas de cimento aditivadas (Thomas, 2001). Dentre os principais aditivos, adicionam-se ao cimento materiais pozolânicos sintéticos, a exemplo da sílica (SI). Polímeros sintéticos são adicionados com SI ao cimento, como poliéster, poliamida e metacrilato para tornar as regiões cimentadas ainda menos porosas e permeáveis (Cestari et al. 2012). Entretanto, as aplicações de aditivos naturais estão se tornando cada vez mais consideráveis em relação aos sintéticos, pois são renováveis e não representam riscos potenciais para poluição do meio ambiente (Friedemann et al. 2009).

Biopolímeros, como quitosana (QS) e alginato de sódio (ALG), são polímeros naturais de grande importância econômica e ambiental, que podem ser associados às pastas de cimento Portland para cimentação de poços de petróleo (Shirshova et al. 2011; Cestari et al. 2012). Por outro lado, sabe-se pouco sobre a aplicação de outros tipos de materiais naturais e renováveis, a exemplo de escamas de peixe (ESC), que são fontes naturais de colágeno (COL) e hidroxiapatita (HA) (Pati et al. 2012). Os grupos funcionais presentes nos cristais de apatita e os grupamentos característicos dos biopolímeros podem interagir com os íons metálicos existentes na matriz, aumentando as interações entre os compostos químicos, característicos do cimento, diminuindo, desse modo, a porosidade e permeabilidade da matriz (Shirshova et al. 2011). E além do mais, inibem a formação de sítios de adsorção, que possibilitam que espécies iônicas salinas sejam adsorvidas pela matriz do cimento (Yang, 2003). Essas condições tornam as pastas de cimento mais resistente perante ao ataque salino.

A exploração de hidrocarbonetos na região do Pré-Sal representa grandes desafios para as empresas petrolíferas. Nesse cenário, pastas de cimento contendo HA, extraída de ESC, QS e ALG podem contribuir para preparar novos materiais à base cimento, os quais podem apresentar consideráveis estabilidades químicas e estruturais, para serem aplicados na cimentação de poços de petróleo.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Extração da HA, a partir de escamas de peixe

A melhor condição de extração da HA, a partir de escamas de peixe, pode ser identificada em soluções de hidróxido de sódio (NaOH), na concentração de 1,0 $mol.L^{-1}$, envelhecidos a 60 °C por 48 horas.

2.2. Coleta e armazenamento da água do mar

As amostras de água do mar foram coletadas na praia de Atalaia, localizada na cidade de

Aracaju-Sergipe, em setembro de 2015. Após a coleta, as amostras foram devidamente filtradas em um funil de Buchner poroso e mantidas em refrigeração a 4 °C.

2.3. Preparação e hidratação das pastas de cimento

As pastas de cimento foram preparadas com cimento Portland-tipo G, SI, HA, QS e ALG. Dois tipos de pastas de cimento foram preparadas: PADRÃO [Razão água/cimento: 0,6; relação aditivo cimento: SI (35%)] e HA/QS/ALG [Razão água/cimento: 0,8; relação aditivo cimento: SI (35%), HA (5%), QS (5%) e ALG (5%)].

Os materiais foram misturados com água de mar em um liquidificador industrial, a uma velocidade de 12.000 rotações por minuto, durante 60 segundos (Cestari et al. 2012). Em seguida, as pastas de cimento foram transferidas para moldes cilíndricos poliméricos, onde permaneceram em temperatura ambiente por seis horas (Cestari et al. 2012). Posteriormente, os corpos de prova foram retirados dos moldes e transferidos para diferentes recipientes de polietileno, contendo 400 mL de água do mar, para serem hidratados à temperatura ambiente por 28 dias.

Após a hidratação, os corpos de prova foram lavados com água destilada, secos numa estufa a 50 °C, durante 48 horas, e armazenados num local seco.

2.4. Teste de imersão das pastas de cimento

Os ensaios de imersão foram executados para avaliar possíveis modificações das pastas de cimento frente à adsorção de espécies iônicas salinas. Foram realizados dois tipos de ensaios: I (0,5 mol.L^{-1} de H_2SO_4/5,0 mol.L^{-1} de NaCl/14 dias/60 °C) e II (0,5 mol.L^{-1} de H_2SO_4/5,0 mol.L^{-1} de NaCl/28 dias/60 °C). Os testes foram realizados em 14 e 28 dias, para mimetizar condições temporais características das aplicações de pastas de cimento em poços de petróleo (Goni et al. 2013; Vieira et al. 2014).

Inicialmente, prepararam-se soluções de H_2SO_4 e cloreto de sódio (NaCl). As mesmas foram misturadas em diferentes proporções em um recipiente de polietileno, onde permaneceram em agitação constante por 30 minutos à temperatura ambiente. Em seguida, os corpos de prova foram colocados dentro de tubos do tipo Falcon, que continham 30 mL das soluções de H_2SO_4 e NaCl. Posteriormente, os mesmos foram lavados com água destilada, secos em uma estufa a 50 ºC, durante 48 horas, raspados, pulverizados e armazenados em um ambiente seco.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Basicamente, na composição química do cimento Portland-tipo G são encontrados quatro compostos químicos anidros: silicato dicálcico (C_2S: Ca_2SiO_4), silicato tricálcico (C_3S: Ca_3SiO_5), aluminato tricálcico (C_3A: $Ca_3Al_2O_6$) e ferro aluminato tetracálcico [C_4AF: $Ca_4(Al/Fe)_2O_{10}$] (Thomas, 2001). Em meio aquoso, os mesmos reagem formando compostos hidratados, como portlandita [$Ca(OH)_2$], carbonato de cálcio hidratado [$CaCO_3(H_2O)$], silicato de cálcio hidratado [CSH: $Ca_2SiO_3(OH)_2$] e etringita [$Ca_6Al_2(SO_4)_3(OH)_{12}(26H_2O)$] (Cestari et al. 2012; Goni et al. 2013).

As análises de espectroscopia na região do infravermelho foram fundamentais para identificar grupos moleculares presentes nas pastas de cimento (Holler et al. 1998). Nos espectros, observaram-se bandas associadas às vibrações das ligações O-H, características das moléculas de água adsorvida ou de compostos químicos resultantes da hidratação do cimento, como CSH, na região em torno de 3070 a 3720 cm^{-1} (Figura 1).

As bandas em 3700 cm^{-1} foram atribuídas às ligações Ca-OH, características da portlandita (Figura 1). Não houve a sua identificação nos espectros das pastas de cimento que foram avaliadas nas condições experimentais I e II, indicando que houve degradação da portlandita presente nas pastas de cimento perante as espécies iônicas salinas (Cestari et al. 2012). Por outro lado, aquelas identificadas nas regiões em torno de 790, 1460 e 1630 cm^{-1} estavam associadas aos estiramentos dos grupamentos carbonatos (CO_3^{2-}), evidenciando que houve carbonatação dos compostos de hidratação do cimento. As bandas características das vibrações dos grupos silanóis

(Si-O) e siloxanos (Si-O-Si), caraterísticos de silicatos de cálcio hidratados, foram observadas em 840 e 930-1210 cm^{-1}, respectivamente (Figura 1).

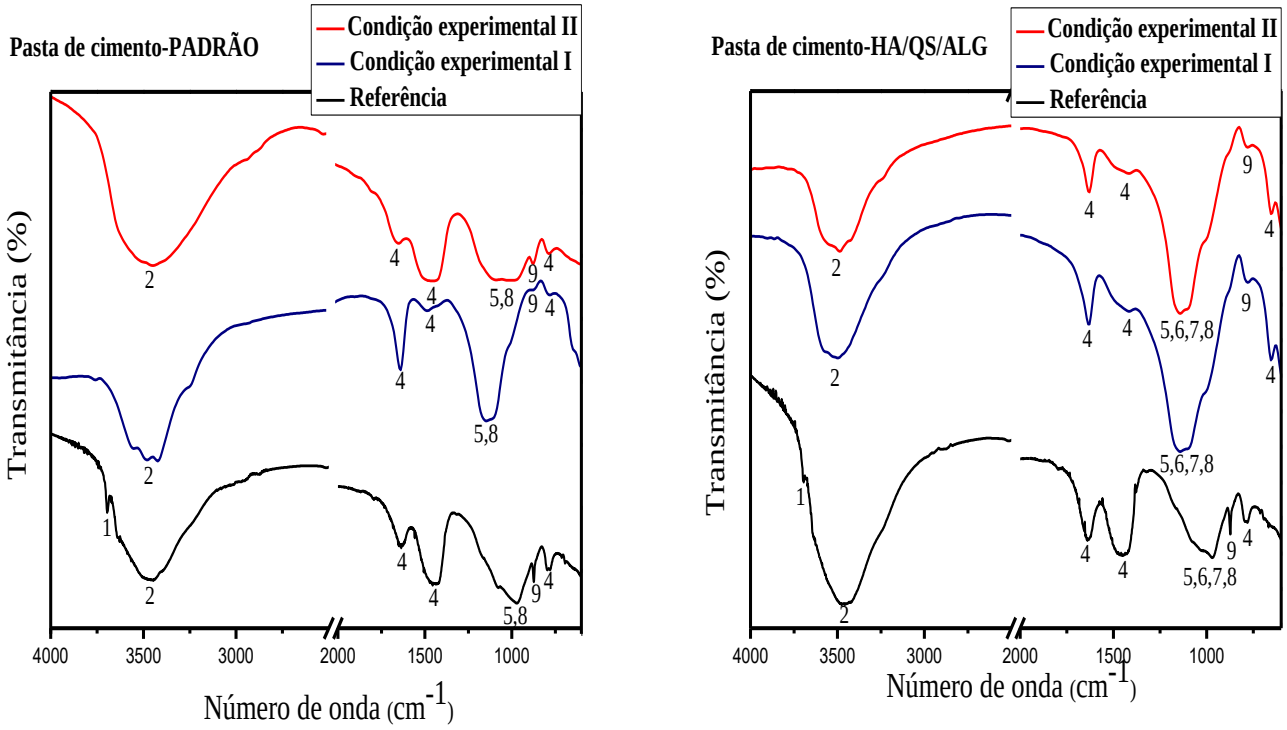


Figura 1. Espectros de infravermelho das pastas de cimento imersas em soluções ácidas em diferentes condições experimentais. Ligações e grupos moleculares: Ca-OH (1), O-H (2), COO^- (3), CO_3^{2-} (4), Si-O-Si (5), PO_4^{3-} (6), C=O (7), S-O (8), Si-O (9).

Nos espectros de infravermelho das pastas de cimento, algumas bandas apresentaram-se sobrepostas, principalmente na região em torno de 1160 cm^{-1}. Com relação às pastas PADRÃO, as bandas estavam associadas às vibrações das ligações S-O e Si-O-Si (Cestari et al. 2012). No caso das pastas HA/QS/ALG, as mesmas foram atribuídas às ligações S-O e Si-O-Si, bem como aos grupos fosfatos (PO_4^{3-}) e carbonila (C=O). Entretanto, aquelas em 1640 cm^{-1} estavam relacionadas aos grupamentos CO_3^{2-} e carboxilas (COO^-) (Figura 1). Convém ressaltar que as ligações C=O e os grupos COO^- pertenciam às estruturas poliméricas do ALG e COL, que estavam associadas aos cristais de apatita, enquanto as estruturas da QS e HA foram caracterizadas pelas ligações C=O e grupamentos PO_4^{3-}, respectivamente. Nesses casos, as bandas não foram observadas individualmente, porque as pastas de cimento foram preparadas com pequenas quantidades de HA, QS e ALG (Cestari et al. 2012).

Nas análises dos difratogramas das pastas de cimento PADRÃO, identificaram-se fases associadas ao carbonato de cálcio hidratado e portlandita (Figura 2). Há relatos na literatura, os quais afirmam que as reações de hidratação do cimento produzem, principalmente, portlandita e CSH, enquanto as reações químicas de carbonatação entre portlandita e H_2CO_3, que em meios aquosos dissocia-se em espécies ionicas H^+ e CO_3^{2-}, formam carbonato de cálcio hidratado (Cestari et al. 2012; De Weerdt et al. 2014).

De modo geral, portlandita e carbonato de cálcio hidratado são degradados em soluções que possuem íons H^+ e SO_4^{2-} (De Weerdt et al. 2014). Contudo, a degradação da portlandita é mais rápida em comparação ao carbonato de cálcio hidratado (Rahman et al. 2014). Jo et al. (2012) realizaram testes de imersão com pastas de cimento Portland, compostas somente por água e cimento, em soluções que continham 0,2 a 2,0 mol.L^{-1} de NaCl, em atmosfera reacional controlada de CO_2. Nesse trabalho, observou-se carbonatação parcial dos cristais de portlandita presentes nos corpos de prova que foram imersos nas soluções que continham H_2SO_4 e NaCl, nas concentrações de 0,5 e 5,0 mol.L^{-1}, respectivamente, durante 14 e 28 dias de imersão a 60 °C.

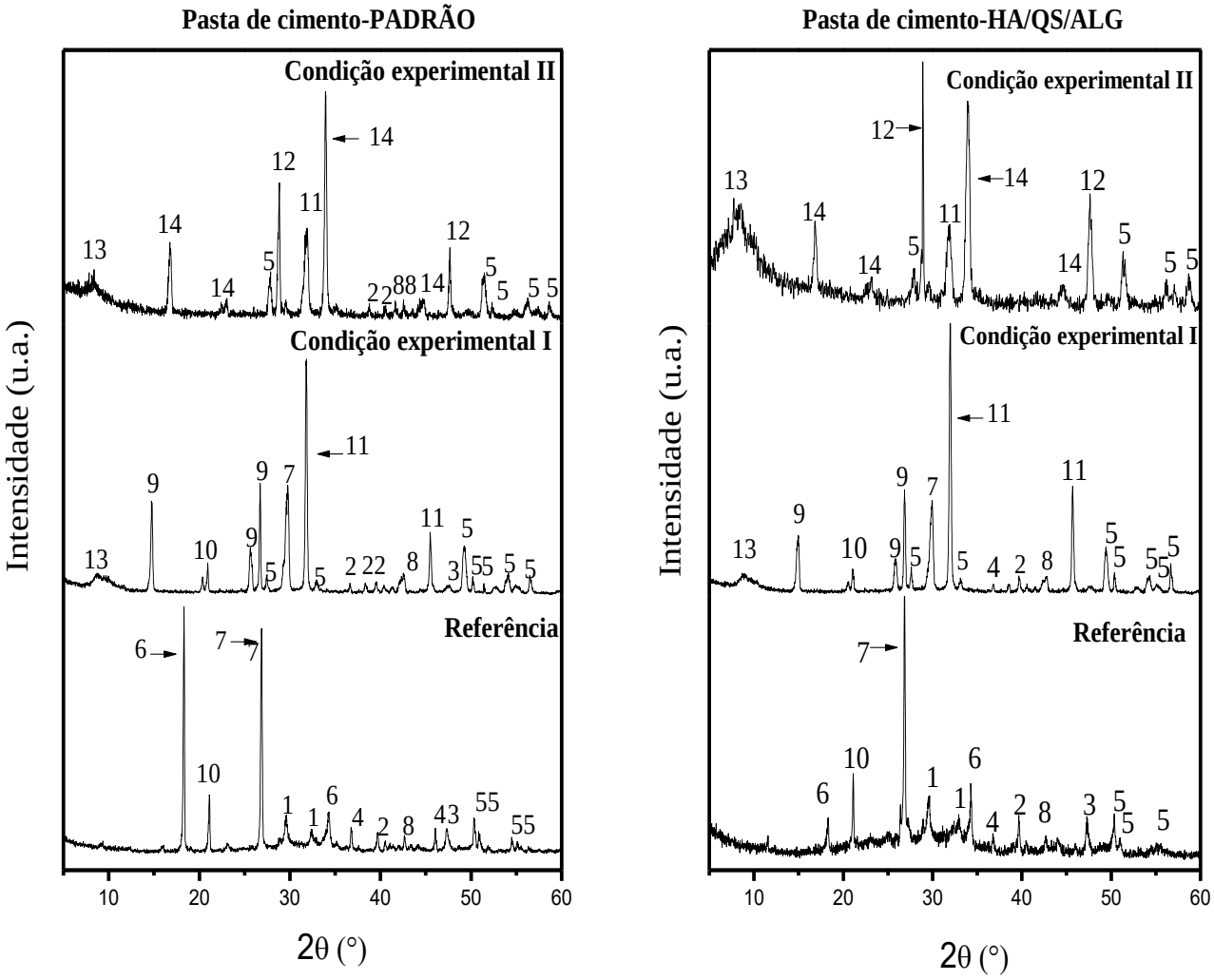


Figura 2. Difratogramas de raios X das pastas de cimento imersas em soluções ácidas em diferentes condições experimentais. Fases cristalográficas: C_3S (1), C_2S (2), C_3A (3), C_4AF (4), etringita (5), portlandita (6), CSH (7), carbonato de cálcio hidratado (8), sulfato de cálcio hidratado (9), SI (10), NaCl (11), $CaCl_2$ (12), sal de Kuzel (13), taumasita (14).

Sabe-se que as condições alcalinas do cimento podem provocar modificações nas estruturas dos aditivos naturais (Shirshova et al. 2011). Por exemplo, os grupos carboxilas

(COOH), associados aos cristais da HA, extraídos a partir de ESC e presentes na estrutura polimérica do ALG, são parcialmente desprotonados (COO^-), induzindo a formação de cargas negativas que facilitam as interações entre as estruturas poliméricas com os íons Ca^{2+} existentes na matriz, tornado as pastas de cimento mais compactas e densas (Friedemann et al. 2009). Essas condições retardam a nucleação e crescimento de cristais de portlandita, assim como podem inibir a formação de sítios de adsorção, que possibilitam que as espécies iônicas salinas sejam adsorvidas pela matriz do cimento através de interações físicas e químicas (Yang, 2003).

Nas análises dos resultados das pastas de cimento HA/QS/ALG, não foram observadas fases características do carbonato de cálcio hidratado no ensaio realizado na condição experimental II, em comparação à pasta analisada antes da realização dos testes de imersão em meio salino (Figura 2). Entretanto, identificou-se a sua formação na pasta PADRÃO, pois as reações de hidratação do C_2S produzem portlandita, que depois pode ser convertida em carbonato de cálcio hidratado, aumentando a reatividade química da matriz do cimento em face do ataque salino. Assim sendo, os resultados sugeriram que as condições salinas do meio reacional provocaram a degradação dos cristais de carbonato de cálcio hidratado, mas, os aditivos presentes na matriz inibiram a formação e precipitação de novos precipitados de portlandita, que poderiam transformar-se em precipitados de carbonato de cálcio hidratado.

As reações pozolânicas entre portlandita e Si (SiO_2) formam CSH (Cestari et al. 2012). Os difratogramas das pastas de cimento indicaram reações pozolânicas parciais, pois, mesmo com a realização dos testes de imersão, foram identificados picos referentes à SI nas estruturas dos corpos de prova monitorados na condição experimental I (Figura 2). Por outro lado, não houve identificação de qualquer fase do CSH nos ensaios realizados na condição experimental II. Provavelmente, o aumento simultâneo do teor de salinidade e tempo de imersão provocou a degradação dos cristais de CSH presentes na matriz das pastas de cimento (Cestari et al. 2012; Jo et al. 2012).

As interações químicas entre portlandita e C_3A com as espécies iônicas salinas Na^+ e Cl^- induzem a formação do composto salino, comumente denominado de sal de Friedel [$Ca_2Al(OH)_6Cl(H_2O)_2$], enquanto na presença de íons H^+ e SO_4^{2-}, formam outro tipo de composto salino chamado de sal de Kuzel [$Ca_4Al_2(OH)_{12}(SO_4)(H_2O)_6$] (Weerdt et al. 2014). Thomas et al. (2012) relataram que os sais de Friedel e Kuzel podem coexistir em pastas de cimento que são imersas em meios que contêm íons Cl^- e SO_4^{2-}. Nas análises dos difratogramas, identificou-se a formação da fase associada ao sal de Kuzel em comparação às pastas de cimento analisadas antes da realização dos testes de imersão em meio salino. Entretanto, não houve a identificação do sal de Friedel (Figura 2).

As reações químicas entre carbonato de cálcio hidratado e CSH, em meios aquosos que contém espécies iônicas Ca^{2+} e SO_4^{2-}, formam outro precipitado salino, denominado de taumasita [$Ca_3Si(OH)_6(CO_3)(SO_4)12H_2O$] (Rahman et al. 2014; De Weerdt et al. 2014). Thomas et al. (2012) relataram que os sais de Friedel e Kuzel podem coexistir em pastas de cimento que são imersas em meios que contêm íons Cl^- e SO_4^{2-}. Nos difratogramas identificaram-se picos associados às fases características da taumasita somente no ensaio realizado na condição experimental II (Figura 2). Nesse trabalho, só houve formação e precipitação desse composto salino, porque ocorreu a degradação tanto do sulfato de cálcio hidratado, quanto do CSH das pastas de cimento, que foram imersas nas soluções soluções que continham H_2SO_4 e NaCl, nas concentrações de 0,5 e 5,0 $mol.L^{-1}$, respectivamente, por 28 dias, a 60°C.

As análises das curvas de TG/DTG, foram identificados eventos térmicos associados às perdas de massa das pastas de cimento (Figura 3). O primeiro evento, que ocorreu entre 25 e 150°C estava associado à evaporação da água livre. Por outro lado, as perdas de massa associadas ao CSH ocorreram em torno de 160 a 350°C (Cestari et al. 2012; De Weerdt et al. 2014). As mesmas também poderiam estar relacionadas à decomposição térmica de compostos orgânicos presentes na matriz do cimento, bem como de outros tipos de silicatos de cálcio hidratado, a exemplo da taumasita, enquanto as perdas de massa que

aconteceram em torno de 360 a 570 e 580 a 980 °C poderiam caracterizar a desidratação da portlandita e a decomposição térmica do carbonato de cálcio hidratado, respectivamente (De Weerdt et al. 2014).

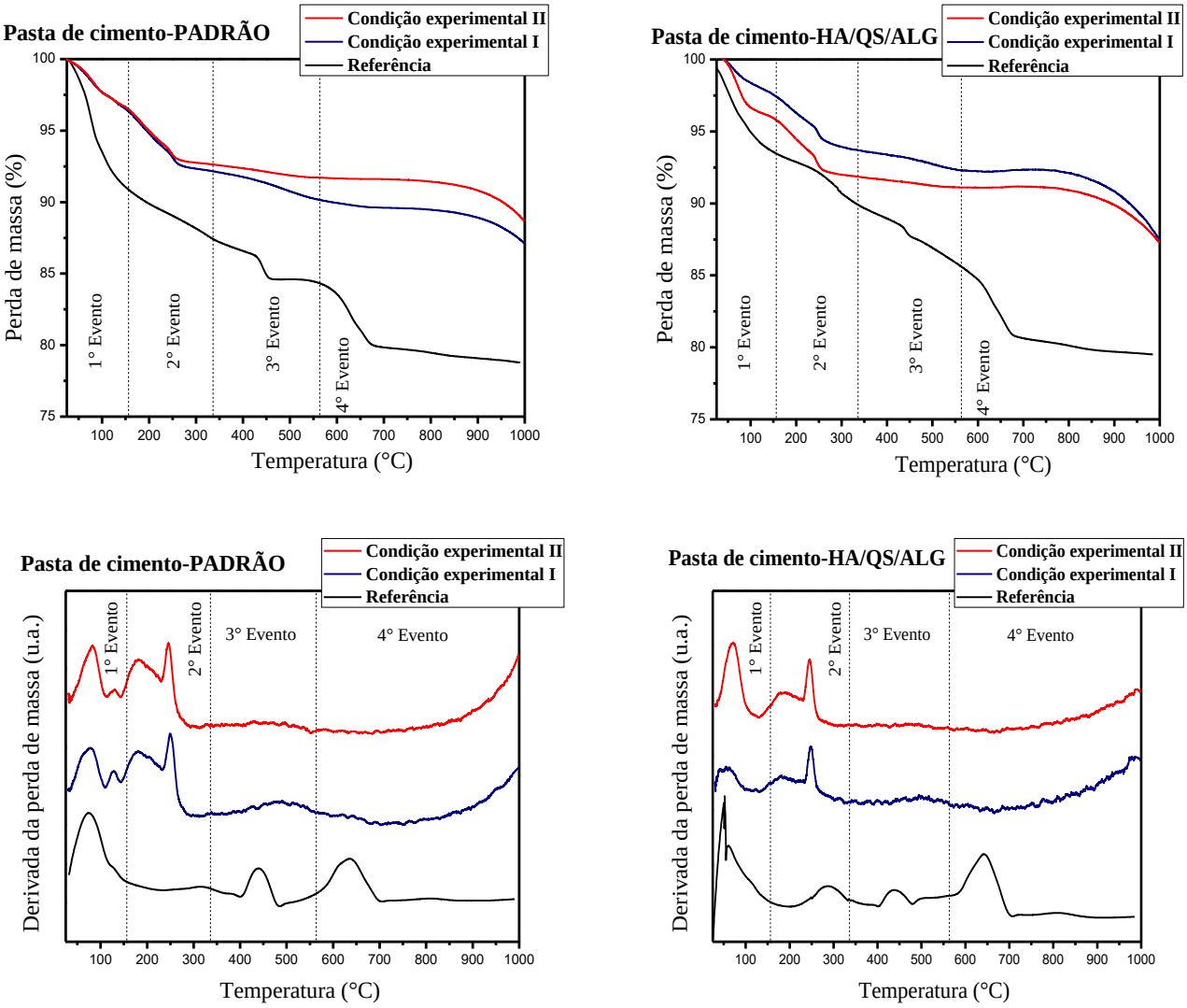


Figura 3. Curvas de TG/DTG das pastas de cimento imersas em soluções ácidas em diferentes condições experimentais.

De modo geral, as análises das curvas termogravimétricas das pastas de cimento que foram imersas nas soluções ácidas indicaram que houve decomposição térmica do carbonato de cálcio hidratado (Figura 3). No entanto, não houve identificação das suas fases na pasta de cimento HA/QS/ALG avaliada na condição experimental II (Figura 2). Provavelmente, tal comportamento pode ter ocorrido porque as estruturas dos cristais de carbonato de cálcio hidratado não exibiram cristalinidade e ordenamento suficiente para satisfazer as condições de difração da lei de Bragg (Holler et al. 1998). Desse modo, as análises de TG/DTG indicaram que ainda havia cristais de

carbonato de cálcio hidratado presentes na matriz do cimento após a realização dos testes de imersão em meio salino.

4. CONCLUSÃO

Nas pastas de cimento houve formação e precipitação de carbonato de cálcio hidratado, que aumenta a reatividade química da matriz do cimento frente ao ataque salino. No caso da pasta PADRÃO, houve a formação de novos precipitados de carbonato de cálcio, devido às reações de hidratação do composto C_2S. Mas, no caso da pasta HA/QS/ALG, possivelmente, as interações entre os ativos e os compostos hidratados retardaram a nucleação e crescimento de cristais de portlandita, que podem transforma-se em carbonato de cálcio, como também inibiram a formação de sítios de adsorção, que poderiam adsorver as espécies iônicas salinas, as quais induzem à formação de compostos salinos indesejáveis na matriz do cimento. Desse modo, as pastas de cimento HA/QS/ALG exibiram maior resistência química perante o ataque salino em comparação àquelas de composição PADRÃO.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

CESTARI, A. R.; VIEIRA, E. F. S.; ALVES, F. J.; SILVA, E. C. S.; ANDRADE JR, M. A. S. *J. Haz. Mat.*, v. 213-214, p. 109-116, 2012.

FRIEDEMANN, K.; STALLMACH, F.; KARGER, J. *Cem. Con. Comp.*, v. 31, p. 244-249, 2009.

GONI, S.; FRIAS, M.; DE LA VILLA, R. V.; GARCIA, R. *Composites*, v. 54, p. 163-168, 2013.

JO, H.; JANG, Y-N.; JO, H. Y. *Che. Eng. Sci.*, v. 80, p. 232-234, 2012.

HOLLER, F. J.; SKOOG, D. A.; NIEMAN, T. A. *Principles of Analyses Instrumental*. Saunders College Publishing, 1998.

PATI, F.; DATTA, P.; ADHIKARI, B.; DHARA, S.; GHOSH, K.; DAS MOHAPATRA, P. K. *J. Biom. Mat. Res.*, v. 100, p. 1068-1079, 2012.

RAHMAN, M. M.; BASSUONI, M. T. *Const. Buil. Mat.*, v. 73, p. 652-662, 2014.

SHIRSHOVA, N.; MENNER, A.; FUNKHOUSE, G. P.; BISMARCK, A. *Cem. Conc. Res.*, v. 41, p. 443-450, 2011.

THOMAS, J. E. *Fundamentos de engenharia de petróleo*. Rio de Janeiro: Interciência, 2001.

VIEIRA, E. F. S.; LIMA, P. F.; DOS SANTOS, I. M. G.; MANGRICH, A. S.; DE FRANÇA, A. A.; LE SAOÛT, G.; CESTARI, A. R. *J. App. Pol. Sci*., v. 131(22), p. 41044-41053, 2014.

DE WEERDT, K.; JUSTNES, H.; GEIKER, M. R. *Cem. Con. Comp.*, v. 47, p. 53-63, 2014.

THOMAS, M. D. A.; HOOTON, R. D.; SCOTT, A.; ZIBARA, H. *Cem. Con. Res.*, v. 42, p. 1-7, 2012.

YANG, R. T. *Adsorbents: Fundamentals and Applications*. Wiley-Interscience, 2003.

6. AGRADECIMENTOS

Agradecemos a CAPES e CNPq pelo suporte financeiro, bem como a empresa Schlumberger Serviços de Petróleo (Nossa Senhora do Socorro/SE, Brasil), pelo apoio técnico.

MODELAGEM COMPUTACIONAL PARA PROCESSAMENTO DE GÁS NATURAL PROVENIENTE DE POÇOS DE PETRÓLEO MADUROS EM LEITO FIXO

Jonas L. M. S. Santos[1]; Leopoldo O. A. Rojas[1]

1 - Departamento de Engenharia Química – Centro de Tecnologia – Universidade Federal da Paraíba
Jardim Cidade Universitária, s/n – CEP: 58051-900 – João Pessoa- PB – Brasil.
Telefone: (83) 3216-7385 – E-mail: jonas.laedson@hotmail.com / leopoldo@ct.ufpb.br

RESUMO: Os componentes do gás associado são amplamente utilizados na petroquímica, porém o tratamento convencional é inviável para poços maduros, tornando necessário pensar em formas mais baratas, limpas e acessíveis. O presente trabalho simula matematicamente um leito fixo de adsorção como método de separação desses componentes. Utilizando o método diferenças finitas, solucionaram-se numericamente as equações diferenciais parciais implementadas no MATLAB juntamente com as que representam a adsorção pelo modelo de Langmuir estendido. A escala em quantidade adsorvida mostra uma decrescente $q_{isobutano} > q_{dioxido\ de\ carbono} > q_{etano} > q_{metano}$ determinada por um conjunto de fatores, mas tendo a principal contribuição do coeficiente de afinidade e da capacidade de adsorção máxima. Em primeiro momento há adsorção de metano, porém com o fluxo contínuo este é deslocado pelos componentes de maior afinidade. Este fato aponta que próximo à saturação do leito a quantidade de CH_4 adsorvida é mínima, denotando a viabilidade da adsorção para o fim desejado.

PALAVRAS-CHAVE: simulação computacional, gás natural; controle do ponto de orvalho; adsorção; MATLAB.

ABSTRACT: The associated gas is widely used in petrochemical, though conventional treatment is not feasible for mature wells, making necessary to search for cheaper, cleaner and affordable processes. This paper simulates mathematically a fixed bed adsorption as a separation method of these components. Using the finite differences method, the PDE were implemented in MATLAB and solved numerically with those representing the Langmuir adsorption model. The component uptake shows the following decreasing trend $q_{isobutane} > q_{carbon\ dioxide} > q_{ethane} > q_{methan}$ due to a number of factors, but the mainly contribution were the affinity coefficient and maximum adsorption capacity. Firstly the methane is adsorbed, but due to the continuous flow it is dislocated by others components because their higher affinity coefficients. This fact indicates that close to saturation of the bed the amount of adsorbed CH_4 is minimal, demonstrating the feasibility of adsorption for the desired purpose.

KEYWORDS: computational simulation, natural gas; controlling the dew point; adsorption; MATLAB.

1. INTRODUÇÃO

O gás natural associado à exploração do petróleo tem diversas aplicações, porém o tratamento comumente utilizado por grandes empresas torna-se inviável economicamente para uma produção tão baixa de apenas 3-100 barris/dia se comparada com o poço jovem, que em média produz 20 mil barris/dia.

Geralmente utiliza-se técnicas secundárias e terciárias como injeção de água, injeção de polímeros, combustão *in situ*, injeção de hidrogênio, etc a fim de aumentar a pressão aumentar o fator de recuperação.

Quando o fator de recuperação é baixo mesmo utilizando técnicas de recuperação secundária ou terciária, podemos dizer que o campo é considerado maduro. Este fato causa desinteresse e devolução desses poços à ANP por parte das grandes companhias petroleiras abrindo margem de um negócio lucrativo para empresas de pequeno porte.

No estado da Bahia, por exemplo, tem-se mais de 100 poços que estão em operação nas mãos de pequenos produtores. Dados de 2003 revelam que 40% da produção de petróleo é feita em campos maduros por empresas privadas de menor porte.

A portaria da ANP 249/2000 determina que apenas uma parcela de 15% do gás natural oriundo desses poços chamados maduros pode ser queimado pelo fato desta queima gerar resíduos poluentes e nocivos.

Tendo em vista esta tendência, há necessidade de se aperfeiçoar a produção e, por contingência, pensar em formas de tratamento mais baratas, limpas e acessíveis como demonstra Brauns et al. (2010).

A composição deste gás associado é uma mistura de hidrocarbonetos, sendo rico em metano (CH_4) e tendo etano (C_2H_6) em uma concentração relevante que é amplamente utilizado na indústria petroquímica. A Tabela 1 expõe a composição do gás proveniente desses poços e pode-se verificar que a concentração destes é majoritária, despertando o interesse comercial crescente dantes mencionado.

Uma vez que o interesse consiste em eliminar outros componentes e conservar em fase fluida o metano e etano, é necessário um processo de separação capaz de discernir estes compostos e ser contínuo para proporcionar viabilidade econômica, técnica e ambiental.

Tabela 1. Composição média do gás associado proveniente de poços maduros em porcentagem molar.

Componente	**% mol$_{(média)}$**	**Componente**	**% mol$_{(média)}$**
CO_2	0.355	NC_5	0.093
N_2	5.591	C_6	0.102
C_1	88.899	C_7	0.032
C_2	3.619	C_8	0.043
C_3	0.767	C_9	0.021
IC_4	0.162	C_{10}	0.000
NC_4	0.237	C_{11}	0.000
IC_5	0.080	C_{12}	0.000

A adsorção dos componentes de interesse contidos no gás mostrou-se um método bastante promissor para o tratamento e a sílica-gel um adsorvente apropriado por ser uma polimerização do ácido silícico ($Si_x(OH)_{4-2x}$) gerando uma malha de siloxanos (-Si-O-Si-) formando uma estrutura amorfa contendo água no interior (Belmabkhout et al, 2009).

O presente trabalho apresenta um modelo matemático computacional que soluciona numericamente as equações de balanço de massa, fluidodinâmica em regime poroso e de adsorção pelo modelo de Langmuir simultaneamente. A finalidade de simular este processo é prever as condições e concentrações dos componentes de interesse comercial (metano e etano) em fase fluida, tendo a adsorção do gás carbônico e do isobutano e a descrição da interação entre adsorvente e adsorvato, modelando por

consequência o ponto de orvalho de acordo com as especificações desejadas.

2. METODOLOGIA

As equações do balanço de massa seguiram o modelo de difusão de Fick que para este caso particular trata de dispersão variante no tempo e no espaço gerando equações diferenciais parciais (EDP's).

O balanço de massa é o balanço de principal interesse para esse processo, já que tem a função de descrever o transporte de massa entre a fase fluida e a fase sólida. A equação utilizada considera a dispersão em um leito fixo, variante apenas em uma dimensão do espaço (eixo z) tendo L como comprimento total deste leito sendo escrita conforme é mostrado na Equação (1) a seguir:

$$\frac{\partial x_A}{\partial t} + u_z \frac{\partial x_A}{\partial z} + \left(\frac{1-\epsilon}{\epsilon}\right)\frac{\dot{q}_{ads}}{\rho} = D_L \frac{\partial^2 x_A}{\partial z^2} \qquad (1)$$

Onde x_A é a concentração mássica do componente A no fluido;

t é o tempo de processo;

z é a variação do espaço que informa o tamanho do leito;

u_z é a velocidade axial média do fluido;

ϵ é a porosidade do leito;

$\dot{q}_{ads}$ é a taxa de adsorção do componente A na fase sólida;

ρ a densidade do fluido;

e D_L é coeficiente de dispersão do leito.

Concomitantemente, foi usada a equação constitutiva de Langmuir estendida para multicomponentes como é mostrado a seguir na Equação (2):

$$q_i = q_{mi} \frac{b_i . c_i}{1 + \sum_{j=1}^{n} b_j . c_j} \qquad (2)$$

Onde q_i é a concentração superficial de adsorção do componente i;

q_{mi} é concentração superficial máxima de adsorção do componente i;

$b_{i,j...n}$ é o coeficiente de afinidade do respectivo componente;

$c_{i,j...n}$ é o concentração do respectivo componente na fase fluida;

Foi utilizado para resolução numérica das equações diferenciais parciais geradas o método de discretização de Euler implícito com atraso no tempo e centrado no espaço (Cuminato e Meneguete, 2013).

A Figura 1 ilustra este método utilizado que para a variação de tempo tem-se o intervalo entre t_0 e t_{kt} e para a variação do espaço tem-se de z_0 a z_n=L como forma de representar o volume de controle finito do leito.

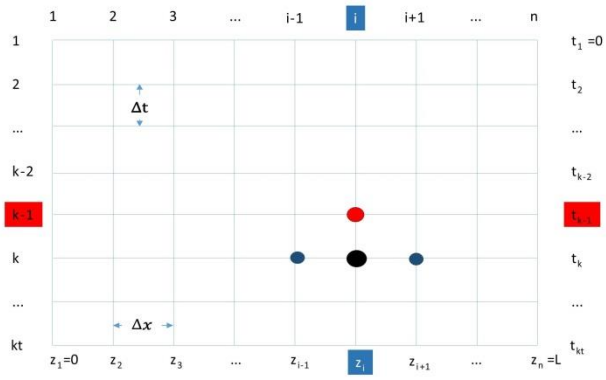


Figura 1. Ilustração do método de discretização no tempo e espaço utilizando Euler implícito.

Conjuntamente, também se utilizou o método de diferenças finitas que consiste em aproximar as derivadas em diferenças mensuráveis e finitas cada vez menores para refinar e tornar o modelo ao máximo realista. Deste método, resulta uma matriz de sistemas de equações tridiagonal que possibilita a resolução por algoritmos específicos em programas computacionais de computação numérica. No presente exposto foi utilizado uma implementação deste sistema de equações no MATLAB gerando uma rotina de cálculos para representar à problemática e obter o conjunto de vetores-solução.

3. RESULTADO E DISCUSSÃO

Dentre a composição do gás associado descrito na Tabela 1, os compostos monitorados são o metano (CH_4), o etano (C_2H_6), o isobutano (i-C_4H_{10}) e o dióxido de carbono (CO_2). Juntamente com estes também ocorre a simulação para o gás

nitrogênio (N_2), porém este é inerte não sendo monitorado diretamente, mas tendo sua composição levada em consideração nos cálculos computacionais.

O N_2 para este sistema, sendo inerte, serve apenas como gás de arraste para manter a dinâmica do leito com fluxo e pressão total constante. O objetivo é ter a adsorção seletiva favorecida para o isobutano e dióxido de carbono na sílica-gel. Uma vez que isso ocorre, temos a fase gasosa composta por metano e etano arrastado pelo nitrogênio que pode ser retirado ao fim do leito.

A Figura 2 abaixo representa as Isotermas proveniente da Equação 2 anteriormente descrita neste trabalho pelo modelo proposto por Langmuir que considera a interação dos componentes entre si e com o adsorvente denotando uma adsorção majoritária do Isobutano seguida do gás carbônico, etano e, por fim, metano.

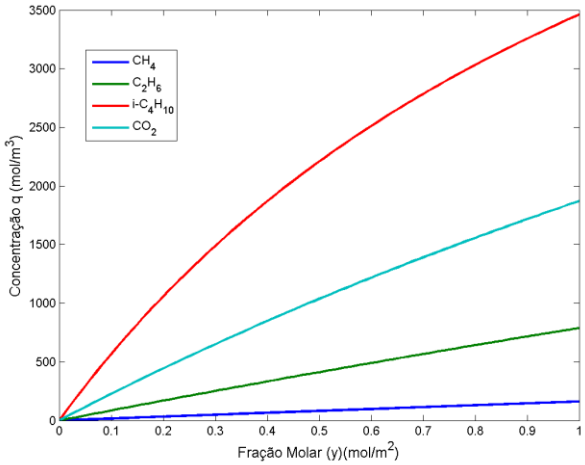


Figura 2. Isotermas segundo o modelo de Langmuir de espécies presentes no gás natural em sílica-gel.

Atribui-se a maior quantidade de adsorvato ser de isobutano ao fato deste possuir uma maior interação com o adsorvente consequente de um coeficiente de afinidade (b_i) maior em relação aos outros componentes anteriormente citados, como pode ser observado na Tabela 2 em conformidade com Mhaskar e Moharir (2011). Ainda de acordo com estes, o b_i determina a linearização da isoterma, ou seja, quanto menor o coeficiente mais próximo de uma reta será a curva e menor a afinidade do respectivo componente.

A tabela seguinte relaciona, para os componentes monitorados diretamente, os dados do coeficiente de atividade em notação científica para uma melhor percepção de diferenças e os coeficientes de concentração superficial máxima que determina quantos moles no caso ideal podem ser adsorvidos por metro quadrado.

Tabela 2. Coeficientes de afinidade e índice de concentração superficial máxima dos componentes monitorados em relação ao adsorvente.

Componente	**Coeficiente de afinidade** $(\frac{m^3}{mol})(b_i)$	**Concentração superficial máxima** $(\frac{mol_{ads}}{m^2})(q_{mi})$
CO_2	$6{,}4 \times 10^{-3}$	9470
CH_4	0.5×10^{-3}	7812
C_2H_6	$2{,}5 \times 10^{-3}$	9009
i-C_4H_{10}	$19{,}7 \times 10^{-3}$	8019

É facilmente visto que o coeficiente de afinidade do i-C_4H_{10} é determinante neste fenômeno previsto teoricamente, já que esse é cerca de três vezes maior em relação ao componente mais próximo na escala (CO_2), mesmo que o composto inorgânico tenha uma capacidade de adsorção máxima maior.

O fato do i-C_4H_{10} ter uma constante de equilíbrio maior que os demais é consequência da energia de interação entre o sólido e a sua molécula (Do, 1998), já que esta tem uma cadeia carbônica maior, aliado as forças das chamadas ligações de Hidrogênio (H-O) por também serem maiores contribuindo também para este fato de ser maior adsorvato.

Seguidamente há uma fração molar por área de adsorvente maior do gás carbônico em relação ao etano. Quando comparados os coeficientes de afinidade do C_2H_6 e do CO_2 observa-se que o do dióxido é duas vezes e meia maior que o do hidrocarboneto e isso contribui para que haja uma maior adsorção do CO_2.

Há fatores que competem com a afinidade contribuindo para a concentração superficial de adsorção que é a concentração do componente em porcentagem por mol no fluido, onde o etano tem 10 vezes mais (3.619 %/mol) que o dióxido (0.355 %/mol) e a concentração superficial máxima (CO_2 = 9470 e C_2H_6 = 9009 em $\frac{mol_{ads}}{m^3}$). Entretanto, estes fatos únicos não são suficientes para tornar a adsorção em quantidades inversas mantendo $q_{etano} < q_{dióxido}$, demonstrando assim que este equilíbrio é mais sensível ao coeficiente de afinidade.

Os dois últimos lugares nessa escala de concentração de adsorção são ocupados pelos hidrocarbonetos de cadeia curta (C_2H_6 e CH_4) e com base nos coeficientes de afinidade e concentração superficial máxima descrito na Tabela 2, verifica-se que o resultado é conforme o esperado, já que o etano tem o coeficiente de afinidade cinco vezes maior que o metano e tem uma capacidade máxima de adsorção por metro cúbico de até 15% a mais que o CH_4.

Ao analisar a Figura 3 que relaciona a concentração dos componentes no fluido fica evidente a adsorção dos quatro componentes. É possível perceber que o isobutano o dióxido de carbono e o etano são adsorvidos mais rapidamente e numa posição mais próxima a entrado do fluxo, sendo justificado pelos fatores de coeficientes de afinidade e de adsorção máxima superficial, além dos estruturais, como dantes discutidos. Este registro ocorre no tempo após a primeira variação do Δt (t_1) onde o metano é também adsorvido pela sílica devido aos sítios ativos não preenchidos pelos demais componentes, ou seja, quando não se tem preenchimento por parte dos demais componentes e o fato de existir uma concentração bem maior o metano ocupa esses sítios.

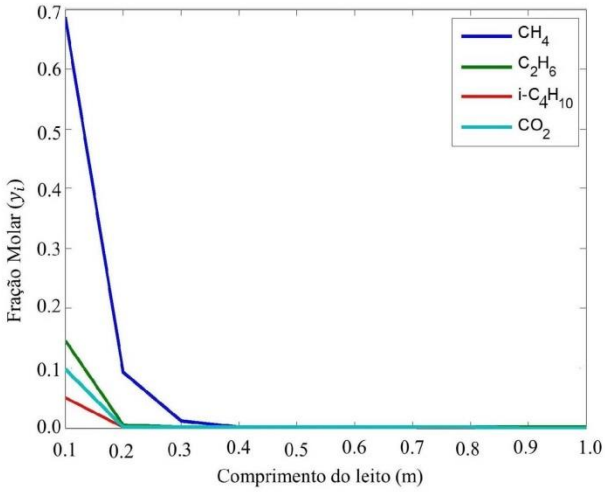


Figura 3. Adsorção dos componentes no início do processo (t_1) que relaciona concentração no fluido com a variação no espaço (m).

Após certa variação no tempo (em t_4) e com fluxo de entrada do gás natural constante, como é o sistema em questão, é percebido que há uma saturação na parte inicial do leito e o CH_4 dantes adsorvido começa a deixar os sítios por existir moléculas com maior afinidade e capacidade de adsorção máxima superficial maior. Esse fato é constatado pela curva correspondente na Figura 4 ter uma inclinação positiva no intervalo entre $0.1\ e\ 0.2\ m$ que indica uma variação positiva na fase fluida. O processo denomina-as dessorção, pois as demais moléculas, sobre tudo o i-C_4H_{10}, tem um equilíbrio maior que os hidrocarbonetos de cadeia curta.

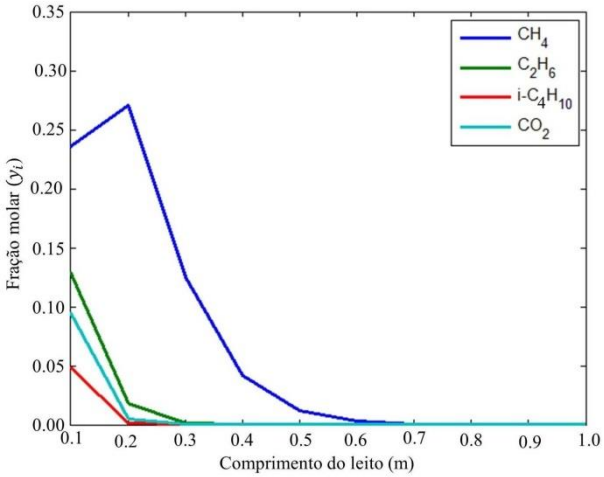


Figura 4. Adsorção dos componentes no tempo t_4 que relaciona concentração no fluido com a variação no espaço (m).

Esse fenômeno previsto teoricamente e analisando os fatores acima mencionados servem de base para entender e apontar que à medida que se aproxima o estágio de saturação do leito e, principalmente, no ponto que se atinge a saturação deste não haverá metano adsorvido, ou se houver, será uma concentração extremamente baixa. Para o etano acontece de maneira análoga e pode-se entender que não haverá perda de componente de interesse por adsorção na sílica.

4. CONCLUSÕES

O sistema mostrou-se robusto suficiente para prever as curvas isotérmicas de adsorção dos componentes monitorados. É descrito as concentrações de adsorção em ordem decrescente $q_{isobutano} > q_{dióxido\ de\ carbono} > q_{etano} > q_{metano}$ e relacionado com os fatores responsáveis por estes fenômenos.

É importante mencionar que em primeiro momento há uma adsorção por parte do metano e etano, ocupando sítios ativos não preenchidos pelos demais componentes, porém é mostrado que após o contínuo fluxo de gás natural o CH_4 dá lugar aos componentes com maior afinidade através do processo conhecido como dessorção.

Este fenômeno ocorre por fatores estruturais que derivam dos coeficientes de afinidade (b_i), da concentração superficial máxima (q_{mi}) e das concentrações iniciais na fase fluida (c_i); corroborando para entender que próximo ao ponto de saturação do leito provavelmente a quantidade adsorvida será praticamente composta por isobutano e dióxido de carbono.

Pode-se, então, afirmar que a adsorção será um método extremamente eficiente em separar os componentes e, consequentemente, regular o ponto de orvalho, tendo assim, a viabilidade técnica assegurada pela comprovação computacional.

5. REFERÊNCIAS

BELMABKHOUT, Y.; WEIRELD, G. D.; SAYARI, A. *Langmuir*, p. 13275-13278, 2009.

BRAUNS, B.; GUBITOSO, E. B. S.; MARINHO, L. C. D.; GRANDRA, R. M. *VI Congresso Nacional de Excelência em Gestão*, p. 1-19, 2010.

CUMINATO, J. A.; MENEGUETTE, M. *Discretização de Equações Diferenciais Parciais: técnicas de diferenças finitas*. Rio de Janeiro: SBM, 2013.

DO, D. D. *Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics. Vol 2*. London: Imperial College, 1998.

MHASKAR, P. R.; MOHARIR, A. S. *Adsortion*, v. 17, p. 701-721, 2011.

Estudo da Remoção de Compostos Nitrogenados Presentes em Frações Pesadas de Derivado de Petróleo através da Adsorção.

L. V. BAIA[1]; W. C. SOUZA[1]; M. A. G. FIGUEIRDO[2]; S.S.X. CHIARO[3]; R.J.F. de SOUZA[3]

1 - LETPP/Instituto de Química – Universidade do Estado do Rio de Janeiro
Rua São Francisco Xavier, 524, HPLC – CEP: 20550-900 – Rio de Janeiro - RJ – Brasil
Telefone: (21) 2334-0776 R: 218 – Fax: (21) 2334-0563 – Email: luana.ventura@uerj.br
2 - DOPI/Instituto de Química – Universidade do Estado do Rio de Janeiro
Rua São Francisco Xavier, 524, HPLC – CEP: 20550-900– Rio de Janeiro - RJ – Brasil
Telefone: (21) 2334-0776 R: 218 – Fax: (21) 2334-0563 – Email: mgaya@uerj.br
3 - Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Leopoldo A. Miguez de Mello – Petrobras
Av. Professor Horácio Macedo, 950 – CEP: 21941-915 – Rio de Janeiro – RJ – Brasil.
Telefone: (55-21) 2162-6718 – Email: sandrachiaro@petrobras.com.br

RESUMO: Processos de conversão de frações pesadas do petróleo são frequentemente usados para aumentar a produção de frações leves. No Hidrocraqueamento Catalítico (HCC) de gasóleos, compostos orgânicos nitrogenados são agentes de desativação permanente do catalisador, com isso, realiza-se etapa preliminar de hidrotratamento (HDT). Gasóleos nacionais contém elevado teor de nitrogênio orgânico, penalizando economicamente o processo. A operação de adsorção tem sido investigada no ajuste das frações do petróleo quanto a diferentes contaminantes e, neste trabalho, utilizou-se a adsorção para remoção de compostos nitrogenados de gasóleo nacional (nitrogênio total = 4000 mg/kg). Foram realizados testes cinéticos a 80, 100 e 120°C com adsorventes à base de sílica ou argila. Posteriormente, foram realizados testes em leito fixo a 100, 150 e 200°C. Os resultados indicaram uma remoção preferencial dos compostos nitrogenados básicos. O aumento da temperatura favoreceu a redução do teor de nitrogênio total, tendo a argila o melhor desempenho.

PALAVRAS-CHAVE: adsorção; nitrogenados; gasóleo; argila; sílica.

ABSTRACT: Conversion processes for heavy petroleum fractions are often used to increase the production of light fractions. In Catalytic Hydrocracking (HCC) of gas oils, organic nitrogen compounds are permanent deactivation agents for the catalyst, such that, it is held a preliminary stage of hydrotreating (HDT). National diesel contains high organic nitrogen content, penalizing the process economically. The adsorption operation has been investigated about adjusting the oil fractions at various contaminants and, in this work, it was used for adsorption removal of nitrogenous compounds from national diesel (total nitrogen = 4000 mg / kg). Kinetic tests were performed at 80, 100 and 120 °C with adsorbents based on silica or clay. Subsequently, tests were conducted in a fixed bed at 100, 150 and 200 °C. The results indicated preferential removal of basic nitrogen compounds. Raising the temperature favored the reduction of the total nitrogen content, and the clay showed better performance.

KEYWORDS: adsorption; nitrogenous; gasoil; clay; silica.

1. INTRODUÇÃO

O aumento do processamento de petróleos pesados exige tecnologias de refino capazes de adequar o rendimento e qualidade dos derivados

(produtos finais) à demanda de mercado e aos requisitos ambientais. Maiores rendimentos de resíduo atmosférico (RAT) e resíduo de destilação a vácuo (RV) nas refinarias de petróleo exigem processos de conversão capazes de convertê-los em frações mais leves e de maior valor agregado (ALBOUDWAREJ et al., 2006). Normalmente, os processos de craqueamento térmico, craqueamento catalítico e hidrocraqueamento são os processos convencionais para a produção de frações mais leves (HOSSEINPOUR et al., 2015).

Os resíduos de petróleo são formados por moléculas de elevado peso molecular, possuem menor teor de hidrogênio e maior teor de contaminantes como enxofre, nitrogênio e metais pesados. Por outro lado, os produtos desejados geralmente possuem relação H/C maior e são constituídos por moléculas de hidrocarbonetos menores e com poucos grupos de heteroátomos, como é o caso da gasolina e do diesel (ZHANG et al., 2014).

A capacidade de envenenamento de catalisadores ácidos por compostos nitrogenados, principalmente, os básicos, é citada na literatura, sendo provado que eles levam à desativação destes catalisadores (CORMA et al, 1987; FU e SCHAFFER, 1985). Tais compostos reagem de forma permanente com os sítios ácidos destes catalisadores, sendo este efeito aumentado pela presença de compostos nitrogenados aromáticos. Além disso, a presença desses compostos já foi relacionada à maior formação de coque (CHEN et al., 2016).

Em média, o RAT possui em torno de 25-30 % do nitrogênio contido no óleo cru, enquanto que o RV possui cerca de 70-75 %. Nas frações leves do óleo, a predominância é dos nitrogenados básicos, enquanto nas frações mais pesadas, os nitrogenados neutros são a maioria (CAEIRO et al., 2007).

No óleo cru, geralmente, os compostos nitrogenados ocorrem em moléculas de elevado peso molecular contendo outros heteroátomos, como enxofre e oxigênio. Contudo, compostos de médio e pequeno peso molecular, com estruturas bem definidas, são encontrados: derivados alquil de piridina, quinolina, acridina e fenantridina. Outros compostos não básicos também encontrados incluem derivados de pirrol, indol e carbazol (CAEIRO et al., 2007).

Neste contexto, torna-se necessário um pré-tratamento das frações mais pesadas do petróleo através do qual sejam removidos estes contaminantes nitrogenados antes dos processos catalíticos, especialmente no hidrocraqueamento, a fim de minimizar a desativação dos catalisadores (HAN et al.,2015).

Entre os possíveis processos de remoção, a técnica de adsorção tem sido estudada para remoção de diferentes compostos contaminantes, inclusive compostos nitrogenados (SMITH, 1978; SANTOS et al., 2012; HAN et al.,2015).

Alguns sólidos comercialmente conhecidos por suas propriedades adsortivas são a argila e a sílica. Nessa área, a argila apresentou resultados promissores na remoção de compostos nitrogenados em amostra de diesel (FIGUEIREDO et al., 2005; CHIARO et al. 2011). A sílica, por sua vez, apresentou bom desempenho na adsorção de compostos nitrogenados presentes em amostra de diesel em estudo realizado por Silva (2012).

O presente trabalho tem por objetivo, estudar a adsorção de compostos nitrogenados em dois adsorventes diferentes: sílica e argila. Nos ensaios foi utilizada carga de gasóleo do hidrocraqueamento catalítico e foram definidas diferentes temperaturas durante a adsorção.

2. METODOLOGIA

Nos testes foi utilizada amostra de gasóleo com massa específica de 0,984 g/cm^3, viscosidade a 40 °C de 278,1 cSt e viscosidade a 100 °C de 14,29 cSt, além de um alto teor de nitrogênio total (≅ 4000 ppm), enxofre total (≅7000 ppm) e nitrogênio básico (≅1650 ppm).

Foram investigadas duas amostras de adsorvente: uma sílica e uma argila. Elas foram submetidas às seguintes análises de caracterização: análise textural, determinação de composição química, análise termogravimétrica e quantificação de sítios ácidos.

2.1. Determinação de nitrogênio total

As análises para determinação de nitrogênio total foram realizadas no equipamento

Analytikjena, que utiliza o sistema horizontal *boat* para injeção das amostras. Elas foram analisadas segundo à norma ASTM D5762-11, *Standard Test Method for Nitrogen in Petroleum and Petroleum Products by Boat-Inlet Chemiluminescence*.

2.2. Determinação de nitrogênio básico

A determinação de nitrogênio básico foi realizada no equipamento Titrino Plus 848 da marca Metrohn, devidamente validado e calibrado, sendo utilizado como titulante, uma solução de $HClO_4$ em ácido acético a 0,02 mol/L. Esta metodologia foi desenvolvida de acordo com a norma UOP 269, onde são quantificados os compostos nitrogenados orgânicos básicos presentes em destilados de petróleo em uma faixa de detecção de 0,0001 a 1,0 % em massa, enquanto que a faixa de detecção para materiais viscosos como óleos pesados encontra-se entre 0,001 a 5,00 % em massa.

2.3. Caracterização dos adsorventes

- Análise textural

A caracterização textural dos adsorventes foi realizada no equipamento ASAP 2020 da Micromeritics. Foram determinados: área superficial específica; volume e diâmetro de poros; área e volume de microporos. Os métodos utilizados foram BET, BJH e t-plot, respectivamente. Os adsorventes foram pré-tratados para remoção de impurezas por uma evacuação inicial até 5 µmHg a 60 °C por 60 min. Posteriormente, a temperatura foi elevada para 350 °C e o sistema foi mantido nessa condição por aproximadamente 14 h. Após o sólido ser tratado, as isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio foram determinadas a -196 °C.

- Determinação da composição química

A determinação semi-quantitativa da composição química dos adsorventes testados foi realizada em um espectrômetro de fluorescência de raios-X por energia dispersiva (FRX-EDX-720 Shimadzu) usando o método dos parâmetros fundamentais. As amostras foram trituradas e peneiradas em granulometria de malha mesh de 170. As análises foram realizadas a vácuo.

- Termogravimetria

Os testes de gravimetria foram realizados em analisador termogravimétrico TA modelo Q500 com taxa de aquecimento de 10 $^{o}C.min^{-1}$ até 150 ^{o}C, sendo estabelecida em seguida uma isoterma por 60 min. Foi utilizado N_2, como gás de arraste, em uma vazão de 60 $mL.min^{-1}$.

- Quantificação dos sítios ácidos

As análises foram realizadas no equipamento AutoChem II 2920 acoplado a um espectrômetro de massas Balzers com quadrupolo Prisma QMS 200, sendo acompanhada a razão massa/carga igual a 15 referente à amônia. Aproximadamente 0,3 g de amostra foram secas a 500 ^{o}C por 1 h com taxa de aquecimento de 10 ^{o}C min^{-1}. Posteriormente, foi realizado o resfriamento do reator a 100 ^{o}C e a amostra foi exposta a uma mistura contendo 4 % de NH_3 em He, permanecendo nesta temperatura por 30 min. Em seguida, foi realizada a purga no reator com gás inerte (He). A dessorção à temperatura programada de amônia (TPD - NH_3) ocorreu em fluxo de He até a temperatura de 500 ^{o}C, usando-se uma taxa de 10 $^{o}C.min^{-1}$. As vazões de todos os gases e misturas gasosas praticadas foram de 60 mL min^{-1}.

2.4. Cinética de adsorção

Os testes cinéticos foram realizados em banho Dubnoff com agitação de 2,5 Hz nas temperaturas de 80, 100 e 120 °C. A relação óleo/adsorvente foi de 2:1 (massa de gasóleo 10 g e massa de adsorvente 5,0 g). Os períodos de amostragem foram: 30, 60,180, 300 e 360 minutos. Optou-se por medir a massa de gasóleo e não avolumar, pois a viscosidade desta fração faz com que fique retida amostra na parede da pipeta.

2.5. Curva de ruptura de adsorção

Os testes em leito fixo foram realizados em coluna de 71 cm de altura e 2,54 cm de diâmetro. A altura de adsorvente foi 60 cm e outros 11 cm foram preenchidos com pérola de vidro e lã de

vidro. Os testes ocorreram a 100, 150 e 200 °C em fluxo ascendente com auxílio de bomba peristáltica ALLDOS M208.

3. RESULTADO

A seguir são apresentados os resultados obtidos.

3.1. Caracterização dos adsorventes

- Análise textural

Os resultados de análise textural dos adsorventes são mostrados na Tabela 1.

Tabela 1. Análise textural dos adsorventes

Propriedade	Sílica	Argila
Área específica ($m^2.g^{-1}$)	665	259
Área de microporos ($m^2.g^{-1}$)	-	33
Volume de poros ($cm^3.g^{-1}$)	0,72	0,35
Volume de microporos ($cm^3.g^{-1}$)	-	0,01
Diâmetro médio de poros (Å)	47	74

Pelo resultado da análise textural, percebe-se que a sílica possui maior área específica e um diâmetro médio de poros que permite classificá-la como mesoporosa (Ruthven, 1995). A argila possui uma área específica quase 3 vezes menor do que a sílica, além de apresentar diâmetro médio de poros maior.

- Composição química

Na análise de composição química (Tabela 2), a sílica apresentou predominantemente óxido de silício em sua composição. A argila apresentou elevado teor de óxido de silício e significante teor de alumina, sendo classificada como argila vulcânica, do tipo bentonita (MELLO et al, 2011). O óxido de cálcio observado é proveniente dos cátions interlamelares da argila que resistiram ao tratamento ácido (TEXEIRA-NETO e TEXEIRA-NETO, 2009). A presença deste cátion é típica em argilas brasileiras que se originam de sedimentos vulcânicos de lagos e canais (Wang 2004), contudo não se pode confirmar a origem da jazida desse material por ausência de informações por parte do fornecedor.

Tabela 2. Composição química dos adsorventes

Composto	Sílica	Argila
SiO_2	99,2	78,2
Al_2O_3	-	16,5
Fe_2O_3	-	2,6
CaO	-	1,3
Outros	0,8	1,4

- Termogravimetria

Nas Figuras 1 e 2 são apresentados os resultados da análise termogravimétrica da sílica e argila, respectivamente. Nota-se uma perda de quase 12 e 15 % nas massas de silica e argila, respectivamente, durante a rampa de aquecimento até 150 °C. Segundo a literatura (SILVA, 2007), na faixa de temperatura entre 100 e 150 °C ocorre a perda de água fisissorvida na superfície de amostras de argila. Pelo perfil semelhante dos adsorventes durante a análise termogravimétrica, foram realizados pré-tratamentos a 150 °C nas amostras antes dos ensaios de adsorção, a fim de desocupar os sítios fisissorvidos com água.

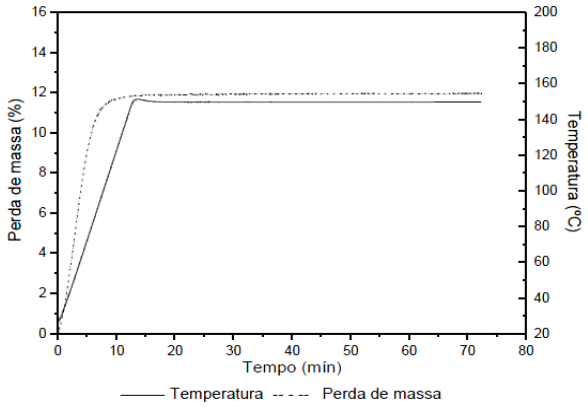


Figura1. Curva termogravimétrica da amostra de sílica

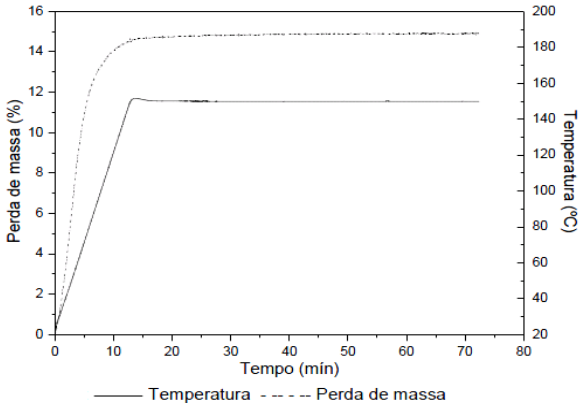


Figura 2. Curva termogravimétrica da amostra de argila

- Caracterização da acidez (TPD – NH_3)

A Tabela 3 apresenta a quantidade de sítios ácidos por grama de adsorvente para a sílica e a argila, nota-se uma considerável discrepância entre os sólidos. Praticamente, para a sílica não foram detectados sítios ácidos, enquanto a argila apresentou maior acidez, contudo ainda baixa quando comparado com outros sólidos como a zeólita USY (1518 µmol g^{-1}) (SILVA, 2007). No caso da sílica, deve-se ser cauteloso, pois a quantidade de sítios ácidos que podem ser medidos por TPD de NH_3 em uma amostra de sílica é muito pequena, devido aos grupos silanóis, presentes na sua superfície apresentarem uma acidez fraca (SILVA, 2014).

Tabela 3. Resultados de TPD de amônia

Amostra	Densidade de Sítios (µmol g^{-1})
Sílica	15
Argila	289

3.2. Cinéticas de adsorção

- Cinética de adsorção de nitrogênio total

Os dados das curvas cinéticas apresentadas na Figura 3, para a argila, indicam uma maior remoção de compostos nitrogenados com o aumento da temperatura. Esse resultado pode ser decorrente da redução da viscosidade que ocorre com o aumento da temperatura, já que se trata de uma fração bastante viscosa a baixas temperaturas (278,1 cst a 40 °C). Quando a temperatura foi aumentada para 100 °C, a viscosidade diminuiu para 14,9 cst.

Apesar de a adsorção ser um fenômeno exotérmico, no sistema em estudo, provavelmente, a maior resistência ao processo adsortivo é a difusiva, a qual foi substancialmente reduzida pelo aumento da temperatura.

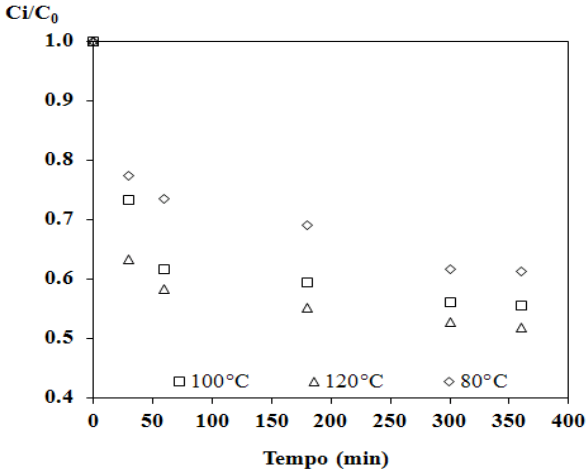


Figura 3. Curva cinética de adsorção de nitrogênio total para a argila em diferentes temperaturas: 80, 100 e 120 °C.

Na Figura 4, o comportamento observado para argila se repete com a sílica. Esse resultado reforça a hipótese levantada anteriormente, mesmo se tratando de outro sólido, com características químicas diferentes, o aumento da temperatura favorece a adsorção. Indicando que a maior resistência do processo de adsorção reside na difusão, devido à elevada viscosidade da carga.

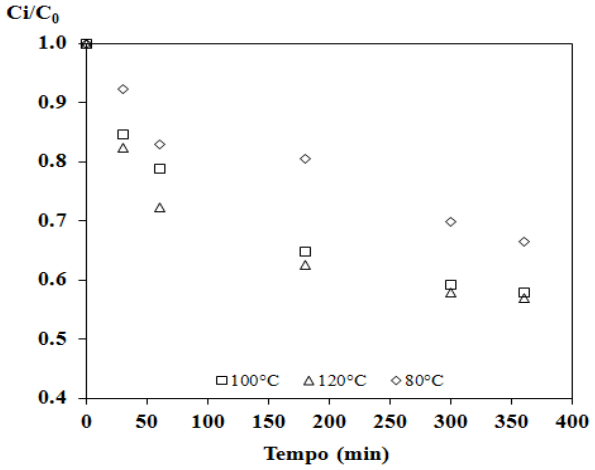


Figura 4. Curva cinética de adsorção de nitrogênio total para a sílica em diferentes temperaturas: 80, 100 e 120 °C.

Comparando-se as curvas cinéticas de adsorção apresentadas pelos dois sólidos (Figura 3 e 4), verifica-se que o tempo para atingir o equilíbrio foi menor para argila, aproximadamente 180 minutos, enquanto para a sílica este tempo de equilíbrio foi maior, próximo a 360 min.

Na temperatura de 120 °C, a porcentagem de remoção de nitrogênio para a sílica foi de 43 % e de 48 % para a argila, já a quantidade adsorvida foi 3,44 g de nitrogênio total/kg de adsorvente para a sílica, e 3,82 g de nitrogênio total /kg de adsorvente para a argila. Esta última possui a maior capacidade de adsorção de compostos nitrogenados em geral e uma cinética de adsorção mais rápida. Uma possível explicação para esse maior desempenho da argila é o fato dela possuir um maior diâmetro médio de poros, o que permitiria o acesso de uma maior quantidade de moléculas de alto peso molecular (volumosas) aos poros e, consequentemente, aos sítios de adsorção.

- Cinética de adsorção de nitrogênio básico

Devido aos contaminantes nitrogenados presentes em gasóleos serem neutros e básicos, foi realizado o monitoramento do teor de nitrogênio básico nas amostras do teste cinético com o objetivo de verificar a seletividade na remoção destes compostos (Figura 5). Não foi possível quantificar os testes cinéticos de nitrogênio básico, realizados com a argila a 80 e 120 °C e com a sílica a 80°C, devido a pouca quantidade de amostra disponível.

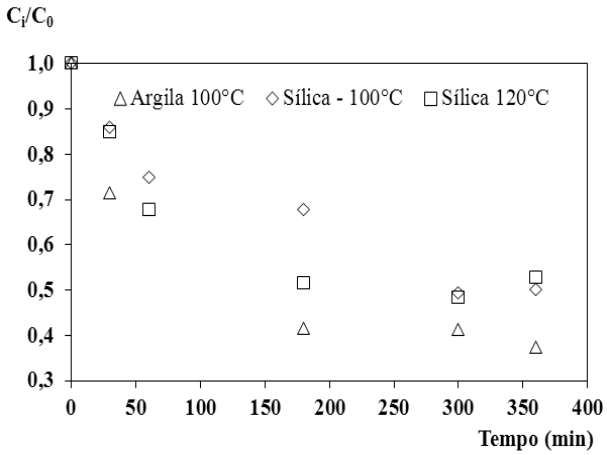


Figura 5. Curvas cinéticas de adsorção de nitrogênio básico para a argila a 100 °C e para sílica a 100 e 120 °C.

A partir dos gráficos apresentados na Figura 5, observa-se que a sílica apresentou uma maior remoção a 120 °C em relação à temperatura de 100 °C, mas este resultado foi inferior ao observado para a argila. No tempo cinético de 360 minutos, a 100 °C, a argila apresentou uma remoção de nitrogenados básicos igual a 2,04 g/kg e uma remoção de nitrogênio total de 3,41 g/kg, enquanto que a sílica apresentou uma remoção de nitrogenados básicos igual a 1,58 g/kg e uma remoção de nitrogênio total 3,14 g/kg.

Este resultado indica uma maior remoção preferencial de nitrogenados básicos pela argila em relação à sílica. Apesar do teor de nitrogênio básico presente no gasóleo ser de aproximadamente 40 % do nitrogênio total, a quantidade de nitrogenados básicos removidos pela argila correspondeu acerca de 60 % de todos os

nitrogenados removidos, enquanto que para a sílica essa relação foi de 50 %. Esta maior preferência da argila por nitrogenados básicos pode estar relacionada à maior quantidade de sítios ácidos na sua superfície.

3.3. Curvas de ruptura de adsorção

- Curvas de ruptura de adsorção de nitrogênio total

A partir dos resultados dos testes cinéticos, foram realizados testes em leito fixo. Devido a limitações de quantidade de amostra de argila disponível, optou-se por realizar a seleção da temperatura do teste de ruptura utilizando a sílica (Figura 6). As temperaturas dos testes foram: 100, 150 e 200 ºC.

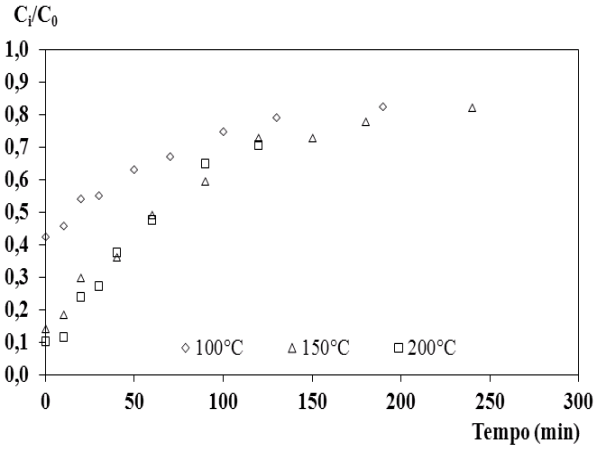


Figura 6. Curvas de ruptura de adsorção de nitrogênio total para sílica em diferentes temperaturas: 100, 150 e 200 °C.

Os resultados obtidos para sílica mostraram uma maior remoção de nitrogenados nas maiores temperaturas, sendo que os resultados a 150°C e 200°C ficaram muito próximos. Na curva de ruptura a 200°C, verificou-se que a amostra inicial apresentou uma menor concentração em relação às outras temperaturas e o seu tempo de saturação foi muito próximo do verificado para a temperatura de 150°C.

Frente a estes resultados, selecionou-se a temperatura de 200 °C para realização do teste de adsorção em leito fixo utilizando a argila. Na Figura 7, são apresentadas as duas curvas de ruptura de adsorção obtidas nessa temperatura para a argila e a sílica, de forma a facilitar a comparação.

Conforme pode ser observado na Figura 7, a argila e a sílica apresentaram capacidades de remoção próximas, com uma ligeira maior remoção da argila nos tempos inicias do teste (3,31 g de nitrogênio total/kg de adsorvente para a sílica e 3,65 g/kg para a argila).

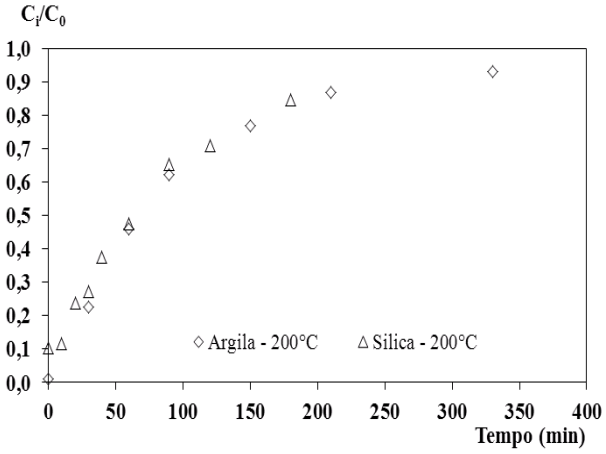


Figura 7. Curvas de ruptura de adsorção de nitrogênio total para argila e sílica a 200 °C.

A remoção de compostos nitrogenados por parte da argila pode estar associada ao fato dela possuir maior acidez, proveniente do tratamento ácido que sofrem para aumentar a sua área superficial original. Nesse processo, sítios, antes inacessíveis, tornam-se acessíveis, conferindo maior acidez. Esta última promove uma maior remoção dos compostos nitrogenados básicos, que são os principais compostos nitrogenados inibidores dos processos de hidrocraqueamento catalítico e hidrotratamento. A remoção de compostos nitrogenados pela sílica pode estar relacionada à interação desses contaminantes com os grupos silanóis, presentes na superfície da sílica, que apresentam uma acidez fraca, que não pode ser medida por TPD de NH_3. Estes grupos estariam formando ligações de hidrogênio com os contaminantes adsorvidos (SILVA, 2014).

Além disso, verificou-se que o diâmetro médio de poros da argila é superior ao da sílica, o

que pode ter facilitado a difusividade por parte das moléculas, pois a corrente de gasóleo estudada, além de apresentar uma elevada viscosidade em relação a outras frações usualmente tratadas (diesel e querosene), contém moléculas de alto peso molecular.

6. CONCLUSÕES

Pelos dados apresentados, pode-se inferir que o aumento da temperatura favoreceu a adsorção dos compostos nitrogenados, ao reduzir a viscosidade do meio, ou seja, reduziu a resistência difusiva do adsorbato aos sítios de adsorção dos dois sólidos.

A maior capacidade de adsorção de nitrogênio básico observada para a argila pode estar relacionada à presença de sítios ácidos na sua superfície.

7. REFERÊNCIAS

ALBOUDWAREJ H., FELIX J., TAYLOR S., BADRY R., BREMNER C., BROUGH B. *Oilf. Rev.*, v.18, p. 34–53, 2006.

CAEIRO, G.; COSTA, A.F.; CERQUEIRA, H.S.; MAGNOUX, P.; LOPES; J.M.; MATIAS, P.; RIBEIRO, F. R. *App. Catal. A*: General, v. 320, p. 8–15, 2007.

CORMA, A.; FORNÉS, V.; MONTÓN, J.B.; ORCHILLÉS, A.V. *Ind. Eng. Chem. Res*., v. 26, p. 882, 1987.

CHEN, X.; LI, T.; XIN, L.; YANG, Y.; SHAN, H. YANG, C. *Cat. Com.*, v.74, p. 95 – 98, 2016.

CHIARO, S. S. X.; SANTOS, B. M.; ZOTIN, J. L.; FIGUEIREDO, M.A. G.; SOUZA, W. C.; SOUZA, L. S. *In: Cong. Bras. de Cat. 16*, Campos do Jordão, 2011.

FIGUEIREDO M.A.G.; ZOTIN, F.Z.; SILVA JÚNIOR, P.F.; MEIRELLES, S.L.; CORRÊA, H.L.; PINTO, B.E.; RAMOS, R.M.S.; PINTO, R.R.; CHIARO, S.S.X. *In: Merco. Cong. On Chem. Eng. 2., H. Merco. Cong. On Proc. Syst. Eng. 4*, Rio de Janeiro, 2005.

FU, C.M.; SCHAFFER, A.M. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev*., v. 24, p. 68, 1985.

HAN, X.; LIN, H.; ZHENG, Y. *J. of Haz. Mat.*, v. 297, p. 217 – 223, 2015.

GUERRA, D. L. *Rev. de Ciên. Agro - Amb. Alta Flor*., v. 9, n. 1, p. 141 - 152, 2011.

HOSSEINPOUR, M.; FATEMI, S.; AHMADI , S. *Fuel*, v. 159, p. 538 –5 49, 2015.

MELLO, I. S.; CARVALHO M. A.; FERREIRA, J. N.; COGO, J. M., SILVA R. A. RANA MS, SA´MANO V, ANCHEYTA J, DIAZ JAI. *Fuel*, v. 86, p. 1216 – 1231, 2007.

RUTHVEN, D. M. *Adsorption*. *In: Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. Virgínia: John Wiley & Sons, 1995.

SANTOS, A. L.; REIS, R. A.; ROSSA, V.; REIS, M. M.; COSTA, A. L. H.; VELOSO, C. O.; HENRIQUES, C. A.; ZOTIN, F. M. Z.; PAREDES, M. L. L.; SILVEIRA, E. B.; CHIARO, S. S. X. *Materials Letters*, v. 83, p. 158 – 160, 2012.

SILVA JR, P. F. *Dissertação (Mestrado)*, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.

SILVA, J. M. P. F.; SILVEIRA, E. B.; COSTA, A. L. H.; VELOSO, C. O.; HENRIQUES, C. A.; ZOTIN, F. M. Z.; PAREDES, M. L. L.; REIS, R. A.; CHIARO, S. S. X. *Ind. & Eng. Chem. Res*., v. 53, p. 16000 − 16014, 2014.

SILVA, L.S. *Dissertação (Mestrado)* - Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2012.

SMITH, R. *Patent US 4.090.951* assigned to Atlantic Richfield Co., 1978.

TEXEIRA-NETO, E.; TEXEIRA-NETO, A.A. *Quím. Nova*, v.32, n.3 São Paulo, 2009.

WANG, C.C.; JUANG, L.C.; LEE, C.K.; HSU, T.C.; LEE, J.F.; CHAO, H.P. *J. of Col. and Sci*., v. 280, p. 27 - 35, 2004.

ZHANG, Y.; YU, D.; LI, W.; GAO, S.; XU, G. *Fuel*, v. 117, p. 1196 – 1203, 2014.

SYNTHESIS OF ACTIVATED CARBONS INTENDED FOR NATURAL GAS STORAGE BY CHEMICAL ACTIVATION WITH H_3PO_4 OR $ZnCl_2$ FOLLOWED BY GASIFICATION WITH CO_2

M. J. Prauchner[1]; Francisco Rodríguez-Reinoso[2]

1- Instituto de Química – Universidade de Brasília
Campus Darcy Ribeiro, C.P. 4478, Brasília/DF, CEP: 70904 970, Brazil
Email: marcosjp@unb.br
2- Departamento de Química Inorgánica, Universidad de Alicante
Apartado 99, E-03080, Alicante, Spain
Email: reinoso@ua.es

ABSTRACT: Activated carbons intended for natural gas storage were synthesized through chemical activation with H_3PO_4 or $ZnCl_2$ and gasification with CO_2. The raw material was coconut shell, a cheap and abundant agricultural by-product, what is important considering the large scale application of natural gas storage. Efforts were focused on obtaining materials with as high as possible volumetric CH_4 adsorption capacities (V_{CH4}). The best results were achieved by submitting the precursor to a slight chemical activation, just the sufficient to minimize the presence of useless macropores that originate from the precursor botanical structure, followed by physical activation with CO_2 to develop a narrow PSD located around the optimum diameter for methane adsorption. This combined methodology permitted to obtain V_{CH4} as high as 100, 145 and 148 V/V for granular, powdered/pressed and monolithic carbons, respectively.

KEYWORDS: activated carbon; activation; adsorption; natural gas

1. INTRODUCTION

The employment of Natural Gas (NG) as an energy source has grown in the last three decades mainly because: (i) it is cheaper than petroleum derivatives; (ii) it is a relatively clean-burning fuel if compared to coal and petroleum derivatives; (iii) there is a great interest of many nations in diversifying their fuel mix. Recently, the interest in NG has intensified even further due to the exploration of large shale gas reservoir in countries such as China, USA, Argentine and Mexico.

In this context, Adsorbed Natural Gas (ANG) has showed to be a very interesting alternative to substitute the compressed and liquefied forms of the gas (CNG and LNG, simultaneously) in the gas use, transportation and storage. Special interest concerns vehicular application, because ANG has permitted to store at relatively low pressures (around 3,0 MPa) amounts of gas similar to those stored in CNG vessels at much higher pressures (usually above 200 bar). (Lozano-Catelló et al, 2002) Nowadays, some companies have commercialized ANG cylinders for vehicular application.

Among the several adsorbents tested so far for the purpose of storing NG, activated carbons (ACs) have rendered the best results (Marco-Lozar et al., 2012). These materials usually present elevated porosity and high affinity for organic substances. Further, a clever choice of both precursors and activation parameters permits to tailor the pore morphology according to a given adsorbate in order to enhance the adsorption capacity. In addition, activated carbons have a hydrophobic surface, which mitigates the competitive adsorption of water, and relatively high heat capacity and thermal conductivity, which is important to minimize the temperature changes and gradients during vessel filling and empting.

Since for ANG applications the activated AC is confined within a vessel of a given volume, an enhanced adsorption capacity on a volumetric basis is required. To match this condition, the carbon should present the porosity as high as possible, with a PSD that maximizes the density of the adsorbed phase. Further, it should present a relatively high bulk density, which is achieved by minimizing the useless spaces, namely: large pores (macropores); the carbon skeleton volume; interparticular spaces.

In this context, the scope of the present work is to determine activation parameters that permit to synthesize coconut shell-based ACs with improved capacity for adsorbing methane (CH_4), the major component of natural gas. The adsorbents were produced primarily in the granular form and, subsequently, in the form of monoliths, which permitted to enhance the adsorbent bulk density and, therefore, the volumetric adsorption capacity.

2. EXPERIMENTAL

2.1. Raw-material

All preparations were carried out using a dried endocarp of coconut (*Cocos nucifera*) shell, which was grounded and sieved. The experiments were carried out using a precursor particle size of 2.00–2.83 mm, unless indicated otherwise.

2.2. Activation Procedures

For the preparation of granular carbons by chemical activation, the sieved shell was first impregnated with a solution of the chemical (2 mL per gram of the precursor; 2 h; 85 ºC). The solution concentration was adjusted to provide the desired mass ratio of phosphorous or zinc to the precursor; these ratios will be expressed as X_P or X_{Zn}, respectively. As the standard procedure, at the end of the impregnation step the solution temperature was allowed to increase up to the boiling point and so kept until complete solution dryness. Then, the impregnated material was carbonized up to 450 ºC or 500 ºC (for activation with H_3PO_4 and $ZnCl_2$, respectively) for 2 h under N_2 flow (100 mL/min) and subsequently washed to remove the chemical.

Further, monolithic chemically ACs were produced in the form of discs with diameter x height of around 1,6 cm x 0,6- cm. The preparation procedure was basically the same as for the preparation of the granular samples, except that grains with smaller granulometry were used (0.5-1.0 mm) and a conforming step was introduced between impregnation and carbonization (by pressing 5.0 g of impregnated grains for 30 min in a mould under heating).

For physical activation (gasification) with CO_2 the sample (the pristine coconut shell or a previously chemically AC) was first carbonized under a flow of N_2 (100 mL/min) up to 850 ºC (2 ºC /min; 2 h). Subsequently, the carbonized material was heat treated under a CO_2 flow (100 mL/min) at 750 ºC for the desired period of time.

The obtained granular ACs were labeled according to the following rules:

- chemical activation: the letter P or Z indicates the activation with H_3PO_4 or $ZnCl_2$, respectively; it is followed by the X_P or X_{Zn} value multiplied by 100. Ex. P09 means the sample chemically activated with H_3PO_4 with a X_P of 0.09 (P?? or Z?? refers to a whole series of chemically activated carbons generally speaking).
- physical activation: the letter "B" followed by the burn-off. Ex. B52 (B?? refers to the whole series of physically activated carbons).
- combined chemical/physical procedure: the aforementioned codes are listed in sequence. Ex. Z25B30 means a sample that was first chemically activated with $ZnCl_2$ with a XZn of 0.25 and then physically activated up to a burn-off of 30%.

2.3. Characterization

The isotherms of N_2 (-196 ºC) and CO_2 (0 ºC) were obtained in a volumetric automatic system, Omnisorb 610. The micropore volume (V_{mic}) and narrow micropore volume (V_{nmic}) were determined by applying the Dubinin–Radushkevich (DR) equation to the N_2 and CO_2 isotherms, respectively. The wide micropore volume (V_{wmic}) was calculated by subtracting V_{nmic} from V_{mic}. The volume of N_2 adsorbed at a p/p_0 value of 0.95 ($V_{0.95}$) was considered to be the sum of the contributions of micro and mesopore volumes (V_{mes}). Therefore, V_{mes} was calculated by subtracting V_{mic} from $V_{0.95}$. Finally, the software Autosorb 1 was used to generate the NLDFT pore size distribution (PSD) curves from the N_2 isotherms.

The capacity of storing natural gas was evaluated by determining the adsorption isotherms of CH_4 at 25 ºC in a HPA 100 volumetric system from VTI. The CH_4 adsorption capacity (V_{CH4}) was defined as the excess volume (measured under STP conditions) of gas adsorbed at 35 bar.

The pore volumes or adsorption capacities on a volumetric basis were calculated by multiplying the respective value per mass unit by the material bulk density (ρ_b). ρ_b of granular carbons was determined by a procedure based on the ASTM D 2854-89 standards, by weighing a known volume of gently tapped grains (bulk volume – V_b). For monolithic carbons, the bulk density was determined by measuring the external disc dimensions with a caliper.

Helium densities (ρ_h) were determined in the picnometer Accupyc 1330 from Micromeritics. ρ_h is considered here as equivalent to the carbon skeleton density (ρ_{sk})

The waste volume (waste means here that it is not useful for adsorption), V_w, is considered the volume comprised by macropores (the pores that do not contribute to $V_{0.95}$) plus the interparticle space. V_w was determined as follows.

$$V_b = V_{sk} + V_{.95} + V_w,$$

V_{sk} is the volume of the carbon skeleton. V_b and V_{sk} on a mass basis correspond to $1/\rho_b$ and $1/\rho_{sk}$, respectively. As stated above, ρ_{sk} will be taken as ρ_h. Therefore:

$$V_w = 1/\rho_b - V_{0.95} - 1/\rho_h$$

3. RESULTS AND DISCUSSIONS

Gasification with CO_2 leads to a continuous porosity development (Figure 1). However, Figure 2 shows that the volumetric V_{mic} passes through a maximum at a burn-off of around 79% and decreases thereafter. This occurs because, with the pore enhancement, micropores are converted to mesopores. Indeed, Figure 1 reveals a pronounced mesopore development at high burn-offs values.

It is usually accepted that the capacity of adsorbing methane of AC increases linearly with increasing V_{mic} (Rios et al., 2009). In this context, Figure 2 shows that, the same way as V_{mic}, the volumetric V_{CH4} passes through a maximum and decreases thereafter. However, the maximum for V_{CH4} occurs at a lower burn-off (~50%) than that observed for V_{mic} (~79%). This difference can be attributed to that CH_4 is adsorbed with a maximum density within pores with diameter of ~0,8 nm or ~1,1 nm, which corresponds to the width of two and three layers of adsorbed molecules, respectively [Menon and Komarneni, 1998], as represented in Figure 3. In such small pores, the vicinity of the neighboring walls causes an overlapping of adsorption fields, so that the adsorption enthalpy increases and the pores are filled with enhanced CH_4 density. Namely, although the volumetric V_{mic} follows increasing between burn-offs of 50% and 79%, the volumetric V_{CH4} decreases because, as depicted by Figure 4, a large fraction of pores had their diameters shifted from the optimum range for adsorbing methane toward higher values, which lowers the density of the adsorbed phase.

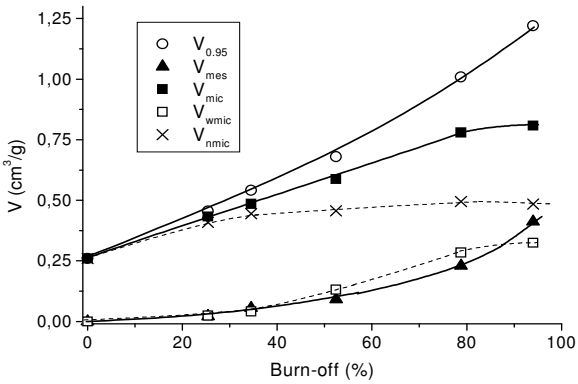


Figure 1. Pore volumes as a function of burn-off during physical activation with CO_2.

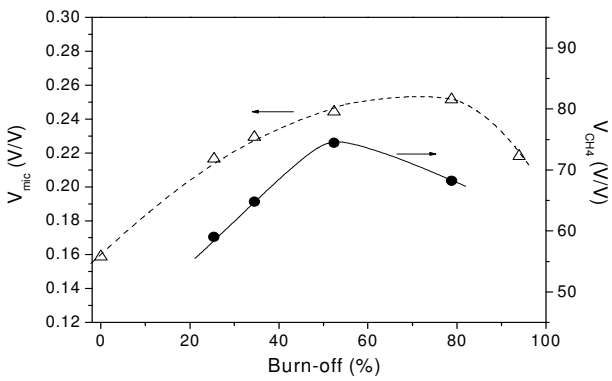


Figure 2. Volumetric V_{mic} and V_{CH4} of granular carbons as a function of burn-off during physical activation with CO_2.

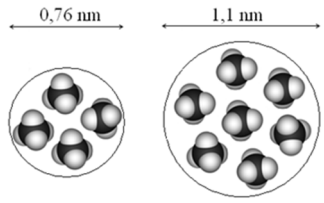


Figure 3. Representation of the transversal section of cylindrical pores filled with methane.

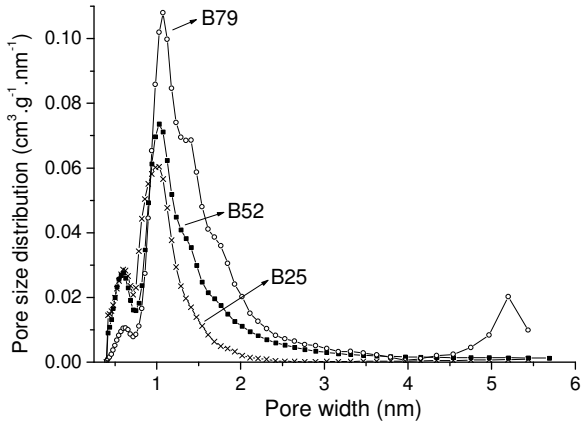


Figure 4. PSD of carbons physically activated with CO_2 up to different burn-offs.

3.2. Chemical Activation

As previously discussed (Prauchner and Reinoso, 2012), H_3PO_4 and $ZnCl_2$ act as templates for porosity development during chemical activation. Therefore, the higher the chemical loading, the higher the porosity (Figure 5).

Figure 6 shows that, the curves for volumetric V_{mic} and V_{CH4} versus the chemical loading pass through a maximum and decrease thereafter. Further, once more the maximum for V_{CH4} does not coincide with the maximums for V_{mic}. It occurs because, as Figure 7 portrays, the use of relatively high chemical loadings renders carbons with most of the pores having diameters substantially above the optimum values for adsorbing CH_4.

3.3. Comparing the Different Methodologies

Figure 8 shows that physically activated carbons present considerably higher fractions of waste space (V_w) than chemically activated carbons. This can be attributed to that the formers present macropores that originate from conductor vessels present in the botanical structure of the precursor (Figure 9). On the other hand, the attack of the dehydrating agents H_3PO_4 and $ZnCl_2$ during chemical activation leads the material to a plastic-like state in which the molecules have sufficient mobility to reorganize. In the process, the botanical structure of the precursor is erased, so that the occurrence of macropores is prevented. (Prauchner and Reinoso, 2012) The macropore suppression contributes to increase the bulk density of chemically activated carbons and, consequently, to increase their volumetric adsorption capacities.

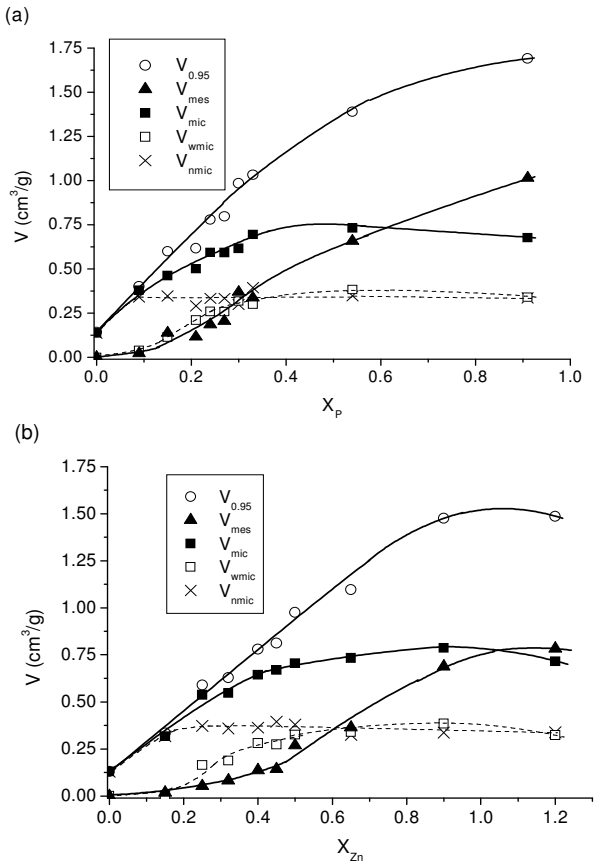


Figure 5. Pore volumes as a function of the chemical loading for chemical activation.

On the other hand, Figure 10 shows that chemically activated carbons present lower helium densities than physically activated carbons, which reflects that the formers have lower skeleton densities. This finding can be attributed to the lower carbonization temperatures to which the chemically activated carbons were submitted and they contribute to reduce the bulk density.

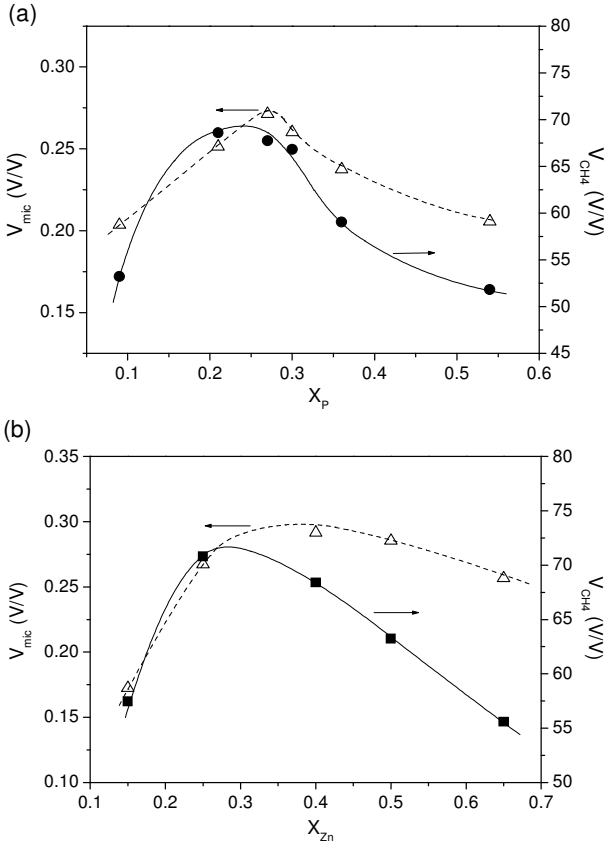


Figure 6. Volumetric V_{mic} and V_{CH4} of granular carbons as a function of X_P or X_{Zn}.

Finally, chemical activation leads to adsorbents with wider PSD than physical activation does, as it as can be observed in Figure 11. This pore enlargement leads to a decrease in the density of adsorbed CH_4 and, this way, to a reduction of V_{CH4}. Remarkably, the pore distribution for chemically activated carbons is mainly located considerably above the optimum value for storing methane (0.8 nm or 1,1 nm).

Therefore, there are aspects that favor the volumetric adsorption capacities of the carbons obtained by one or another activation pathway: macropore suppression favors the chemical procedure; on the other hand, the helium density and the PSD favor the physical process. The global result is that the verified volumetric V_{mic} and V_{CH4} were very similar for both methodologies (Figure 12).

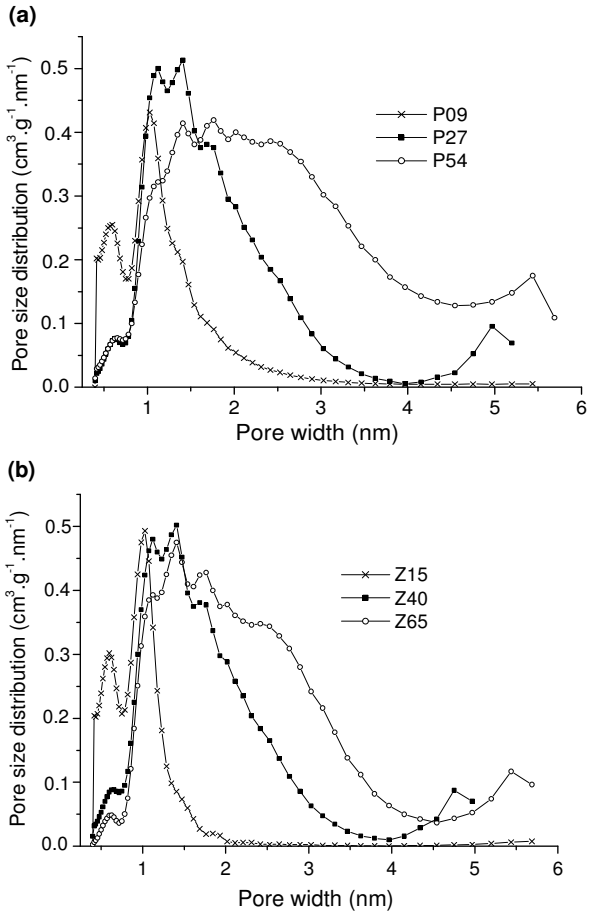


Figure 7. PSD of carbons chemically activated with using different chemical loadings.

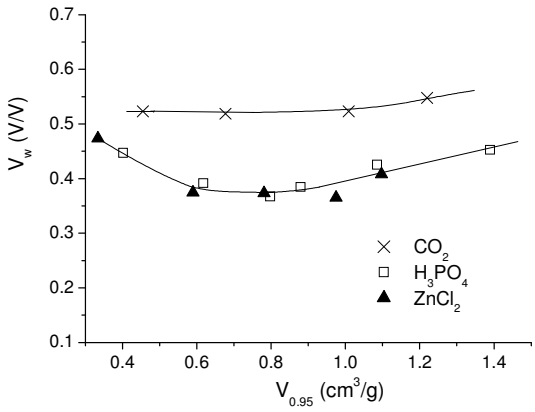


Figure 8. Volumetric V_w for granular carbons physically activated with CO_2 or chemically activated with H_3PO_4 or $ZnCl_2$.

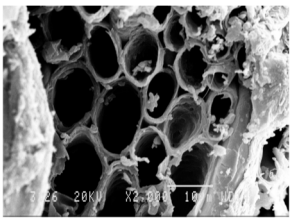


Figure 9. SEM of a coconut shell sample carbonized in the absence of chemicals.

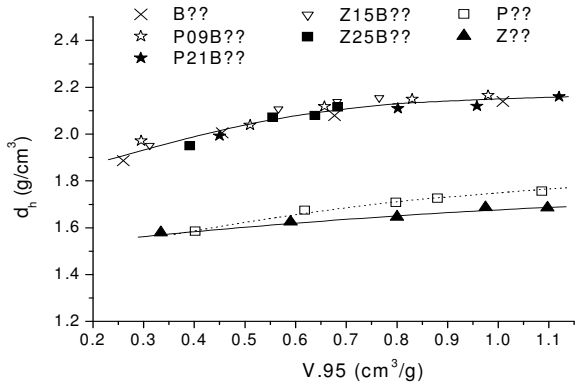


Figure 10. Helium densities for different series of granular activated carbons.

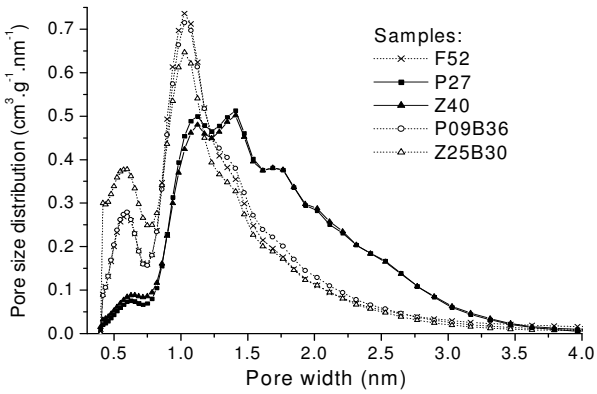


Figure 11. PSD of activated carbons with similar $V_{.95}$ prepared by different methodologies.

Figures 12 shows that the maximum volumetric V_{mic} and V_{CH4} values were lower for the carbons obtained by chemical activation with H_3PO_4 than for the samples activated with $ZnCl_2$. Since no evident difference can be detected in V_w or d_h data (Figures 8 and 10) that could explain such behavior, we were led to attribute it to that activation with H_3PO_4 renders larger pores than activation with $ZnCl_2$ does. As a matter of fact, Figure 13 shows that the isotherms of the samples activated with H_3PO_4 present, if compared to those corresponding to chemical activation with $ZnCl_2$: a sharper knee, which is indicative of a larger micropore size distribution; a higher inclination in their linear portion and a hysteresis loops, which result from the presence of mesopores.

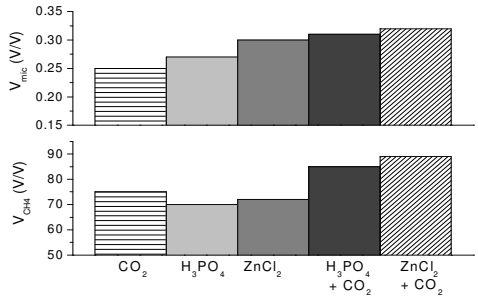


Figure 12. Maximum values of volumetric V_{mic} and V_{CH4} verified for the granular carbons obtained by different activation methodologies.

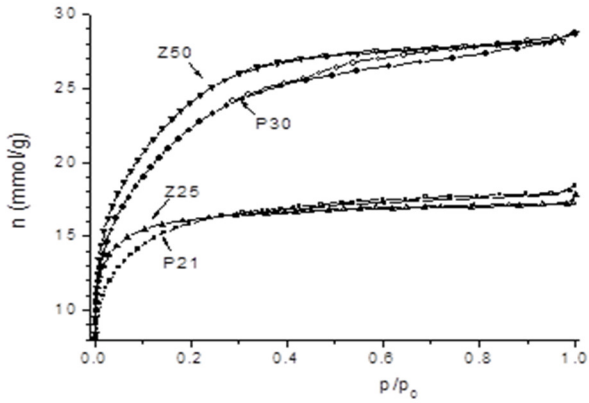


Figure 13. N_2 adsorption-desorption isotherms of carbons chemically activated with H_3PO_4 or $ZnCl_2$.

3.4. The combined methodology: chemical activation followed by gasification with CO_2

The findings reported in the previous section suggested a more appropriate methodology for producing efficient adsorbents for natural gas storage: the combination of slight chemical activation with H_3PO_4 or $ZnCl_2$, just the sufficient to minimize the presence of useless macropores that originate from the precursor botanical structure, followed by physical activation with CO_2 to develop a narrow PSD located around the optimum diameter for methane adsorption.

In Figure 11 it can be verified that the PSD of the carbons obtained by the combined procedure exhibit profiles very similar to those of the materials obtained by simple physical activation.

The volumetric V_{CH4} of the carbons attained by CO_2 gasification of previously chemically activated samples also passes through a maximum and decreases thereafter (Figures 14). As expected, the maximum values were higher for the carbons obtained by the combined activation process than those verified for each of the isolated physical or chemical methodologies (Figure 12).

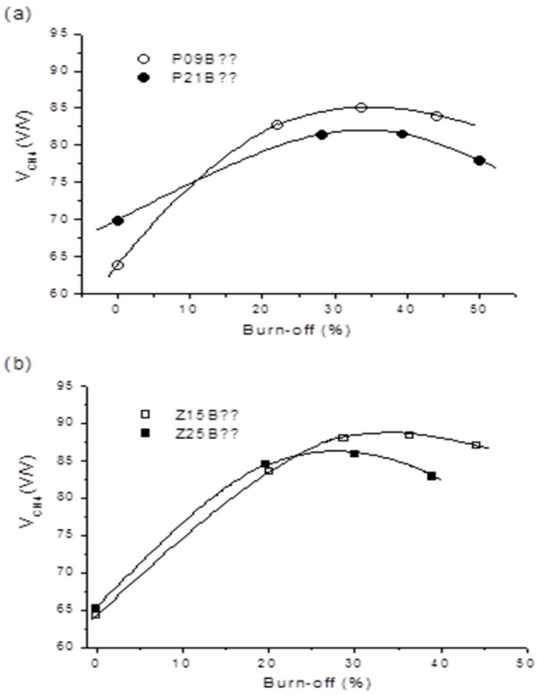


Figure 14. Volumetric V_{CH4} of granular carbons obtained by chemical activation with (a) H_3PO_4 or (b) $ZnCl_2$ followed by gasification with CO_2.

3.4. Improving the volumetric adsorption capacity by modifying the impregnation

A modification of the impregnation methodology permitted to obtain carbons with enhanced volumetric adsorption capacities. Namely, the evaporation of the impregnant solution was stopped before complete dryness and the particles were then separated by filtration (partial evaporation methodology). Of course, a higher proportion of chemical was used in the impegnant solution. The maximum volumetric V_{CH4} values then obtained were around 5% higher than those verified by using the total evaporation, supposedly because the partial evaporation leads to a more homogeneous distribution of the chemical throughout the particle.

3.5. Improving the volumetric adsorption capacity by reducing the interparticle space

The CH_4 volumetric adsorption capacities reported in sections 3.1-3.4 for granular carbons were relatively low due to the existence of elevated interparticle space. Thus, an obvious way to enhance the adsorbent performance was reducing this space, which was made by three different ways, as described in the sequence.

Firstly, the mixing of particles with different granulometries permitted to reach volumetric V_{CH4} nearing 100 V/V, as showed by Figure 15.

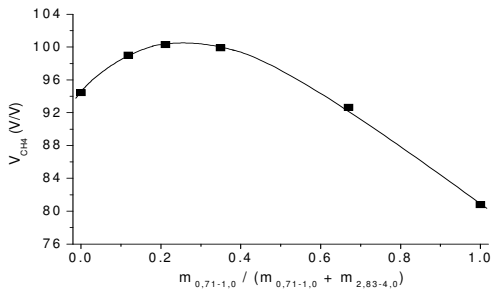


Figure 15. Volumetric V_{CH4} of the mixes, in different mass proportions, of activated carbons produced from the precursor with granulometries of 2.83–4.0 mm and 0.71–1.0 mm. Procedure: chemical activation with H_3PO_4 (partial evaporation) followed by physical activation.

Secondly, the selected ACs were ground into a powder and then pressed in a mould in order to promote a better particle packing. By determining the bulk volume under a pressure of 450 kg/cm^2, volumetric adsorption capacities of 138 and 148 V/V were determined for the materials obtained by combination of chemical activation with H_3PO_4 or $ZnCl_2$ (partial evaporation), respectively, followed by physical activation.

Finally, the activated carbons were produced in the form of discs. By using H_3PO_4 as the chemical agent, pressure, temperature and X_P values of 160 MPa, 190 ºC and 0.15 (total evaporation) were the conditions that propitiated a better conformation of the discs. By posterior gasification with CO_2, a volumetric CH_4 of 145 V/V was attained (Figure 16). On the other hand, the discs activated with $ZnCl_2$ presented cracks and failures that compromised their mechanical resistance. The reason is that $ZnCl_2$ is not so

efficient as H_3PO_4 to promote tar formation during the impregnation/conforming steps, being that the formed tar acts as a binding among the impregnated particles. Further, $ZnCl_2$ render more ordered and rigid carbons, which results in higher difficulties to the discs in supporting the stress they undergo during subsequent carbonization.

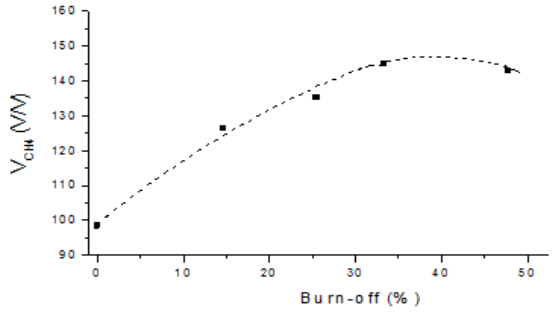


Figure 16. Volumetric V_{CH4} of the discs obtained by chemical activation with H_3PO_4 (X_P = 0.15; total evaporation;) followed by gasification with CO_2 up to different burns-offs.

4. CONCLUSIONS

ACs intended for NG storage were synthesized through chemical activation with H_3PO_4 or $ZnCl_2$ and gasification with CO_2. The raw material was coconut shell, a cheap and abundant agricultural by-product, what is important considering the large scale application of NG storage. The best results were achieved by submitting the precursor to a slight chemical activation, followed by subsequent gasification. This combined methodology permitted to obtain ACs that conciliate low waste spaces, as characteristic for chemically activated carbons, with narrow PSDs, as characteristic for physically activated carbons. The best results are summarized in Figure 17: volumetric CH_4 as high as 100, 145 and 148 V/V were achieved for granular, powdered/pressed and monolithic carbons, respectively.

5. AKNOLEGMENTS

The authors thanks the Brazilian Oil Company (PETROBRAS) by financial support.

6. REFERENCES

LOZANO-CATELLÓ, D.; CAZORLA-AMORÓS, D.; LINARES-SOLANO. A. *Fuel*, v. 81, p. 1777-1803, 2002.

MARCO-LOZAR, J. P.; CAZORLA-AMORÓS, D. LINARES-SOLANO. A. et al. *Internat. J. Hydrogen Energy.* v. 37, p. 2370 - 2381, 2012.

MENON, V. C.; KOMARNENI, S. J. *Porous Mater.,* v. 5, p. 43-58, 1998.

PRAUCHNER, M. J.; RODRIGUEZ-REINOSO, F. *Microp. Mesop. Mater.*, v.152, p.163-171, 2012.

RIOS, R.; AZEVEDO, D.; CAVALCANTE, C. et al. *Adsorption,* v. 15, p. 271-277, 2009.

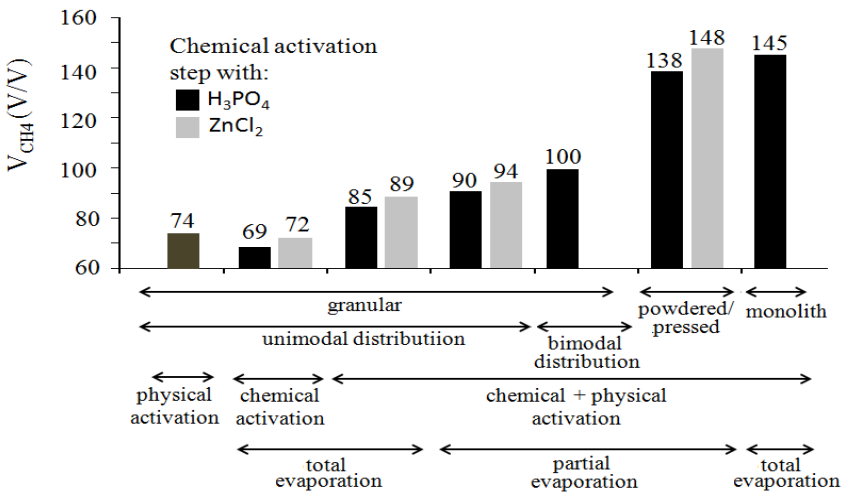


Figure 17. Volumetric V_{CH4} of the main AC produced in the present work.

CÁLCULO DO CALOR ISOSTÉRICO DE ADSORÇÃO DE CO_2 E CH_4 EM CARVÃO DA CASCA DO COCO DE BABAÇU.

P. S. Gaschi[1]; J. G. Meneguim[1]; M. A. S. D. de Barros[1]e P. A. Arroyo[1]

1-Departamento de Engenharia Química – Universidade Estadual de Maringá
Av. Colombo, 5790– CEP: 87020-900 – Maringá- PR – Brasil
Email: paolagaschi@yahoo.com.br

RESUMO: Atualmente, o gás natural desempenha papel fundamental no fornecimento de energia no Brasil e no mundo. O gás natural bruto, antes de ser utilizado como combustível deve ser submetido a um tratamento extensivo para remover os contaminantes. A remoção de CO_2 do gás natural por processo de adsorção requer o conhecimento do equilíbrio e da força de interação dos sistemas envolvidos. Este trabalho visa à determinação experimental do calor isostérico para a adsorção do CO_2 e CH_4 em carvão ativado. Dados experimentais para adsorção foram obtidos pelo método volumétrico, a baixas pressões, e o cálculo foi realizado utilizando-se as equações de van't Hoff e Clausius-Clapeyron, com a quantidade adsorvida proveniente das isotermas de equilíbrio. Os valores obtidos para o calor isostérico de adsorção estão de acordo com a literatura e sugerem que há uma forte interação e maior afinidade entre a superfície do carvão ativado e o CO_2, quando comparado com o mesmo material e o gás metano.

PALAVRAS-CHAVE: carvão ativado; CO_2; isotermas de adsorção; calor isostérico.

ABSTRACT: Currently, natural gas plays crucial role in the energy supply in Brazil and worldwide. The raw natural gas, before being used as a fuel to be subjected to an extensive treatment to remove the contaminants. The removal of CO_2 from natural gas by adsorption process requires knowledge of balance and strength of interaction of the systems involved. This work aims at the experimental determination of the isosteric heat to the adsorption of CO_2 and CH_4 in activated carbon. The experimental data were obtained for the adsorption volumetric method at low pressures, and the calculation was performed using the van't Hoff equation and Clausius-Clapeyron equation, with amount adsorbed from the equilibrium isotherms. The values obtained for the isosteric heat of adsorption are in agreement with the literature and suggest that there is a strong interaction and higher affinity between the surface of activated coal and CO_2, as compared with the same material and methane gas.

KEYWORDS: activated carbon; CO_2; adsorption isotherms; heat of adsorption.

1. INTRODUÇÃO

A produção de gás natural vem crescendo ao longo dos anos (Mofarahi e Gholipour, 2014), e com isto aumenta a necessidade de melhorias nos processos de purificação do mesmo. Muitas pesquisas recentes visam ao aprimoramento das tecnologias para a produção de gás natural purificado (Faiz e Al-Marzouqi *et al.*, 2011).

A aplicação de processos de adsorção seletiva para a separação de gases usando adsorventes sólidos é um cenário promissor para a separação de CO_2 de CH_4 (Sculley *et al.*, 2013). Por isto, uma maior compreensão do equilíbrio de adsorção é necessário para este processo ser utilizado com maior eficiência na purificação do gás natural. A determinação do calor isostérico de adsorção e da constante de Henry são

fundamentais para entender o comportamento da fase adsorvida com a variação de temperatura (Sircar, 2005) e a força das interações entre adsorvato e adsorvente.

Por meio do conhecimento exato das medidas de calor de adsorção torna-se possível projetar, operar e otimizar sistemas que utilizam os fenômenos de adsorção gasosa (Sundaram, *et al.*, 1998), tais como tanques de armazenamento de gás adsorvido e unidades de separação por adsorção. Além disso, com os valores de calor isostérico de adsorção é possível realizar uma avaliação do desempenho dos sistemas no processo de adsorção/dessorção do gás no material adsorvente, possibilitando este sistema adsorvato/adsorvente ser empregado nos processos de separação seletiva. Neste contexto, o presente trabalho visa à determinação experimental do calor isostérico da adsorção de CO_2 e CH_4 puros em Carvão da Casca de Coco de Babaçu visando processos de separação seletiva.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Materiais

O adsorvente utilizado neste trabalho foi o carvão da casca do coco de babaçu, cedido pela Tobasa Bioindustrial de Babaçu S.A. (Tocantins, Brasil).

Para os experimentos de adsorção foram utilizados os seguintes gases fornecidos pela LINDE Gas LTDA: CO_2 (99,996% de pureza), N_2 (99,99% de pureza), Hélio (99,99% de pureza) e CH_4 (99,99% de pureza).

2.2. Caracterização do Adsorvente

Neste trabalho, foi utilizado o método da análise elementar com a finalidade de determinar a natureza química do adsorvente.

2.3. Isotermas a baixas pressões

Os experimentos de adsorção em equilíbrio a baixa pressão foram realizados utilizando um analisador de adsorção gasosa da marca Micromeritics, modelo ASAP 2020. Inicialmente, as amostras foram submetidas a um pré-tratamento (desgaseificação) sob vácuo de $3{\cdot}10^{-6}$ bar á 150 °C a fim de se garantir ausência de contaminantes na superfície do sólido estudado. Em seguida, foram determinadas as isotermas de adsorção monocomponente de CO_2 e CH_4 nas temperaturas de 10, 30, 50, 70, e 90 °C e pressões entre $3{\cdot}10^{-6}$ bar e 1 bar.

O procedimento inicia-se com a aferição da massa do material adsorvente no porta amostra em aproximadamente 0,2 g de material adsorvente para cada experimento de adsorção realizado. Após isto, o conjunto amostra + porta amostra segue para etapa de pré-tratamento, que é realizada a pressão de vácuo (3.10^{-6} bar) e alta temperatura, com a finalidade de eliminar os contaminantes (etapa de ativação). Em seguida, o conjunto é submetido para a etapa de adsorção/dessorção, na qual são realizadas as isotermas de adsorção em pressões entre $3{\cdot}10^{-6}$ bar e 1 bar. Uma adaptação da seção de ativação foi feita de maneira que esta seja realizada juntamente com a etapa de adsorção/dessorção. Isto elimina o risco de contaminação da amostra de adsorvente.

O cálculo para determinar a perda de massa que a amostra apresenta após a etapa de ativação, deve ser estimado a partir de experimentos de ativação realizados para cada material diferente, nas mesmas condições de temperatura e pressão da etapa de ativação. A temperatura na célula foi controlada por um banho termostatizado. A aquisição dos dados de equilíbrio e automação da medição foram realizados por meio do pacote computacional ASAP2020 system 4.0. Deste modo, a isoterma de adsorção foi obtida a partir da determinação da quantidade adsorvida. Para isto, foi utilizada a Equação 1:

$$n_{ads,i} = n_{dosed,i} - n_{Fs,i} \tag{01}$$

Em que: $n_{ads,i}$ é a massa adsorvida (mol); $n_{dosed,i}$ é a massa total de gás (mol); $n_{Fs,i}$ é a quantidade de gás no espaço livre (mol). E a quantidade de gás no espaço livre $n_{Fs,i}$ foi obtida por meio da Equação 2:

$$n_{Fs,i} = \frac{P_{s,i}}{T_{STD}}\left(V_{FC} + \alpha P_{s,i} V_{ABT}\right) \tag{02}$$

Em que: $P_{S,i}$ é a pressão da amostra em (bar); T_{STD} é a temperatura padrão (273,15 k); V_{FC} é o volume do espaço livre na temperatura padrão

(cm^3); α é o fator de não-idealidade; V_{ABT} é o volume do espaço livre à análise da temperatura do banho, usado para correção da não-idealidade em (cm^3,na temperatura padrão).

Então a quantidade adsorvida específica foi obtida por meio da Equação 3:

$$Q_{ads,i} = \frac{n_{ads,i}}{m} \tag{03}$$

Em que: $Q_{ads,i}$ é a quantidade adsorvida específica em (mol/g); m é a massa da amostra em (g). Para calcular n foi utilizada a Equação 4, que considera o gás real, para a correção da não idealidade levando em conta o fator de compressibilidade.

$$n = \frac{PV}{RTz(P,T)} \tag{04}$$

Em que: P é a pressão (bar); V é o volume (mol); R é a constante dos gases ideais (J/mol k); T é a temperatura (K); z(P,T) é o fator de compressibilidade.

Com os dados obtidos a baixas pressões, pode-se avaliar o calor de adsorção, que irá proporcionar dados referentes ao tipo de interação nas superfícies sólidas.

2.4. Cálculo do calor de adsorção

Para realizar o cálculo do calor de adsorção foi selecionado dois métodos distintos: a Equação de van't Hoff e a Equação de Clausius-Clapeyron com a quantidade adsorvida proveniente das isotermas obtidas a baixas pressões (Wu *et al.*, 2014).

2.4.1. Equação de van't Hoff: Para obter o calor de adsorção em zero de cobertura utilizando a equação de van't Hoff, é necessário obter os valores para a constante de Henry de cada isoterma obtida na região de baixíssimas pressões. Esta relação se obtém da seguinte forma:

$$q = H\frac{P}{P_0} \tag{05}$$

Em que: q é a quantidade adsorvida (cm^3/g), P é a pressão (bar), H é a constante de Henry (cm^3/g)

Com estes valores da constante de Henry é possível obter o calor de adsorção em zero de cobertura utilizando a equação de van't Hoff, representada pela Equação 6.

$$\frac{d\ln(k_{eq})}{dT} = \frac{\Delta\overline{H}}{RT^2} \tag{06}$$

Em que: Keq é uma constante de equilíbrio, T é a temperatura (K), ΔH é a entalpia (kJ/mol), e R é a constante dos gases ideias (J/ mol·K).

Em que, integrando a Equação 6, temos:

$$\ln H = \ln H_\infty + \frac{\Delta\overline{H}}{R}\left(-\frac{1}{T}\right) \tag{07}$$

Em que: ΔH é o calor isostérico de adsorção (J/mol); H é a constante de Henry (cm^3/g), T é a temperatura (K); R é a constante dos gases (J/ mol·K).

Assim, o valor do calor de adsorção é obtido por meio da inclinação da relação linear de logaritmo da constante de Henry versus o inverso da temperatura.

2.4.2. Equação de Clausisus-Clapeyron: Utilizando a mesma região de baixas pressões é possível obter o cálculo do calor isostérico de adsorção utilizando a Equação de Clausius-Clapeyron, representada pela Equação 8.

$$Q_{ST} = -RT^2\left(\frac{\partial \ln P}{\partial T}\right)n_a \tag{08}$$

Em que: Qst é o calor isostérico de adsorção (J/mol); P é a pressão (bar); T é a temperatura (K); R é a constante dos gases (J/ mol·K); n_a é a quantidade adsorvida (mol/kg). Integrando a Equação 8 com na constante temos Equação 9, que foi utilizada para o cálculo do calor isostérico de adsorção:

$$\ln P = \frac{Q_{ST}}{RT} + C \qquad (09)$$

Em que: *Qst* é o calor isostérico de adsorção (J/mol); *P* é a pressão (bar); *T* é a temperatura (K); *R* é a constante dos gases (J/ mol· K).

Desta forma, o valor do calor de adsorção é obtido por meio da inclinação da relação linear de logaritmo de pressão versus o inverso da temperatura.

3. RESULTADOS

Os resultados obtidos a partir da caracterização e isotermas de adsorção são discutidos a seguir.

3.1. Caracterização

Os conteúdos elementares da amostra adsorvente foram estimados usando análise CHN. As composições químicas de adsorvente são resumidas na Tabela 1.

Tabela 1. Composição química do adsorvente

Adsorvente	Carbono (%)	Hidrogênio (%)	Nitrogênio (%)
Carvão Ativado	72,77	1,06	0,135

De acordo com Singh e Kumar, (2015) o elevado teor de carbono presente no adsorvente pode aumentar a interação entre o adsorvente e adsorvato, devido a forças de Van der Waals.

3.2. Isotermas de Adsorção

Nas Figuras 1 e 2 são apresentadas as isotermas de adsorção de CO_2 e CH_4 respectivamente, obtidas nas diferentes temperaturas e pressão entre $3{\cdot}10^{-6}$ e 1 bar, utilizando carvão ativado.

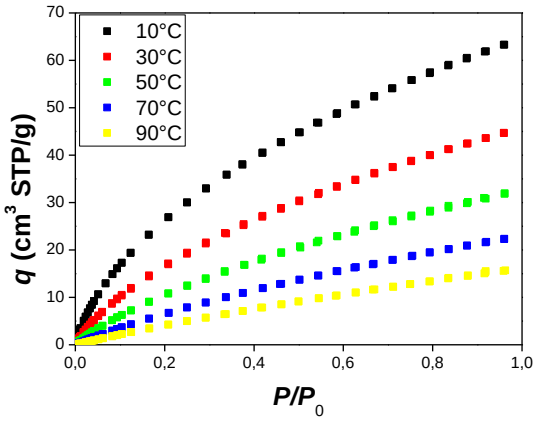


Figura 1. Isotermas de adsorção de CO_2 a baixas pressões utilizando carvão ativado em diferentes temperaturas.

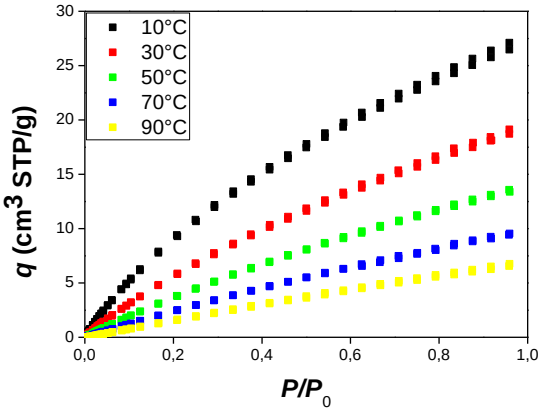


Figura 2. Isotermas de adsorção de CH_4 a baixas pressões utilizando carvão ativado em diferentes temperaturas.

A adsorção/dessorção obtidas para cada temperatura quase se sobrepõem uns com os outros, o que sugere que o processo de adsorção é reversível e as moléculas adsorvidas podem ser totalmente recuperadas durante o processo de dessorção, portanto não há presença de histerese. Pode-se observar também que quanto maior a temperatura, menor é a quantidade adsorvida, o que sugere que este é um processo exotérmico.

Na região de baixíssimas pressões as isotermas se comportam de forma linear, ou seja, a superfície do material adsorvente está livre do adsorvato, conforme é apresentado nas Figuras 3 e 4. Nesta região é possível obter a constante de Henry e calcular o calor de adsorção em zero de

cobertura utilizando as equações de van't Hoff e Clausius-Clapeyron.

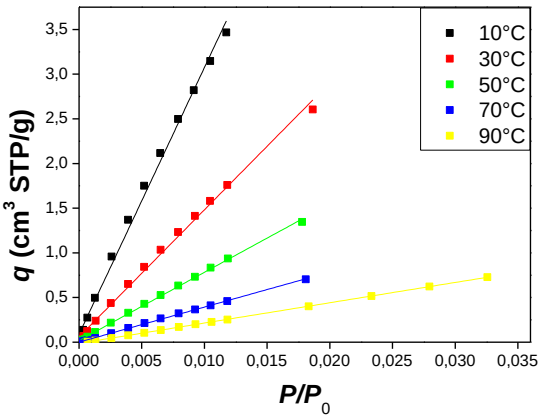


Figura 3. Isotermas de adsorção de CO_2 a baixas pressões utilizando carvão ativado na região de Henry

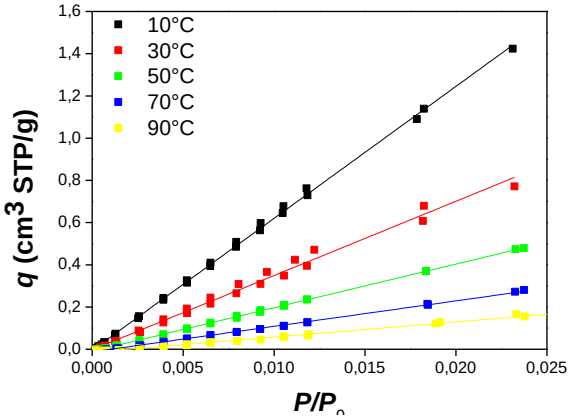


Figura 4. Isotermas de adsorção de CH4 a baixas pressões utilizando carvão ativado.

Os resultados obtidos para os valores e desvio médio da constante de Henry são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2. Valor e desvio médio das constantes de Henry para cada isoterma.

T(°C)	CO_2		CH_4	
	H (kJ/mol)	Desvio Médio H (%)	H (kJ/mol)	Desvio Médio H (%)
10	299,37	0,0046	62,26	0,0085
30	144,73	0,0245	35,99	0,0911
50	76,53	0,0012	20,64	0,0030
70	39,12	0,0037	12,06	0,0041
90	21,94	0,0383	7,23	0,0421

Os valores obtidos para o desvio médio da constante de Henry foram inferiores a 0,05% para ambos os sistemas, indicando que os resultados obtidos foram confiáveis. O calor isostérico de adsorção foi obtido a partir da inclinação da relação linear apresentada na Figura 5 para ambos os sistemas.

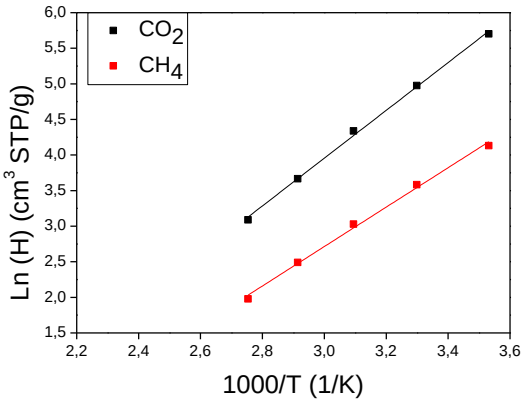


Figura 5. Calor de adsorção de CO_2 e CH_4 em carvão ativado utilizando a equação de van't Hoff.

O valor obtido a partir da inclinação da reta foi multiplicado pela constate dos gases ideias e o calor de adsorção para o sistema carvão ativado/CO_2 foi de 29,91 kJ/mol e para o sistema carvão ativado/CH_4 foi de 23,02 kJ/mol, utilizando a equação de van't Hoff.

Para realizar o cálculo do calor isostérico de adsorção a partir da Equação de Clausius-Clapeyron foi utilizada a mesma região de baixas pressões que foram apresentadas na Figura 2. O calor isostérico de adsorção foi obtido a partir da inclinação da relação linear apresentada na Figura 6. Foi fixado uma quantidade adsorvida de 1,0 cm^3 STP/g.

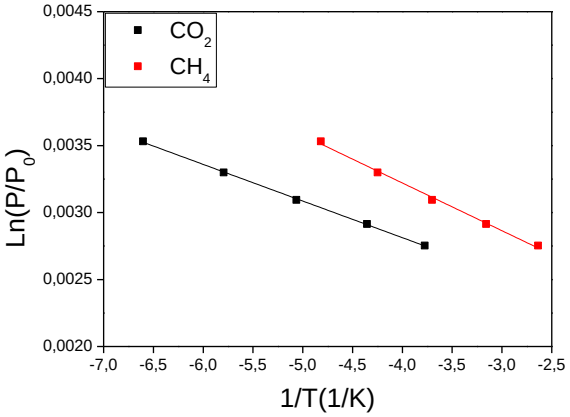


Figura 6. Calor de adsorção de CO_2 e CH_4 em carvão ativado utilizando a equação de Clausius-Clapeyron.

O valor obtido da inclinação da reta foi multiplicado pela constate dos gases ideias e o calor isostérico de adsorção obtido para o sistema carvão ativado/CO_2 foi de 29,01 kJ/mol e para o sistema carvão ativado/CH_4 foi de 23,14 kJ/mol, utilizando a equação de Clausius-Clapeyron. Para este sistema adsorvente/adsorvato os valores encontrados para o calor de adsorção utilizando a equação de van't Hoff e Clausius-Clapeyron foram bastante próximos entre si e estão de acordo com os resultados encontrados na literatura (Àlvarez-Gutiérrez *et al*, 2015; Singh e Kumar, 2015). Segundo Zhou *et al.*, (2012) o processo pode ser considerado fisissorção quando o calor isostérico é inferior 80 kJ/mol, e quimissorção quando a faixa compreende um calor isostérico entre 80-200 kJ/mol. Os valores de calor isostérico obtidos para os sistemas estudados foram inferiores a 80 kJ/mol, indicando que a adsorção para ambos os sistemas é dominado pela adsorção física.

No fenômeno de adsorção, a interação presente entre adsorvente e adsorvato pode ser relacionada com calor isostérico de adsorção, e está associada com diferentes forças, tais como interações dipolo-dipolo, Van der Waals, hidrofobia e ligação química. No início do processo de adsorção, os poros estão disponíveis na superfície e o adsorvato entra em contato direto com adsorvente, promovendo uma ligação forte do tipo Van der Waals, e o valor do calor isostérico de adsorção é máximo em baixa pressões. A pressões mais elevadas, os poros do adsorvente são ocupados, por isto, forças do tipo Van der Waals são mais fracas entre adsorvato-adsorvente, como consequência o calor de adsorção diminuiu (Zhou *et al.*, 2012). Pode-se observar que para os sistemas estudados o calor isostérico de adsorção diminui com o aumento da quantidade adsorvida conforme é apresentado na Figura 7.

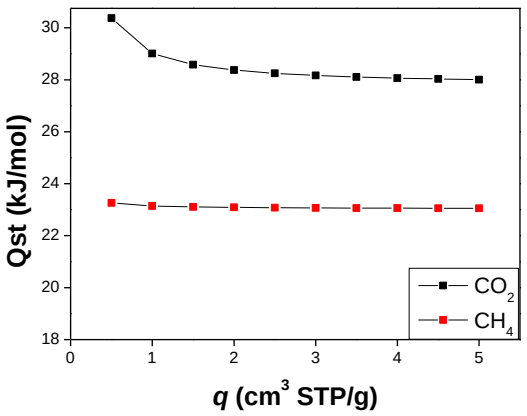


Figura 7. Calor de adsorção em função da quantidade adsorvida de CO_2 e CH_4 em carvão ativado.

Para o sistema carvão ativado/CO_2 esta variação foi mais significativa devido a interação adsorvato/adsorvente ser maior se comparada ao sistema carvão ativado/CH_4.

4. CONCLUSÃO

Neste trabalho, os resultados obtidos para ambos os sistemas indicam que o processo de adsorção ocorre por fisissorção, é exotérmico e

espontâneo. Os desvios médios relacionados a constante de Henry apresentam pequeno erro associado, sendo inferior a 0,05 % para ambos os sistemas. Os resultados obtidos para o calor de adsorção dos sistemas estudados estão de acordo com a literatura, e são bastante próximos entre si para o mesmo par adsorvente/adsorvato. Para o sistema carvão ativado/CO_2, os valores obtidos para o calor de adsorção são superiores em relação ao sistema carvão ativado/CH_4 e sugerem que há uma maior interação entre a superfície do material adsorvente e CO_2. Além disto, a variação do calor de adsorção com a quantidade adsorvida também é mais significativa para o par carvão ativado/CO_2, indicando que existe uma grande afinidade entre as moléculas de CO_2, se compararmos com CH_4 para o mesmo material. Portanto o carvão ativado da casca do coco de babaçu apresenta uma maior seletividade e capacidade de adsorção de CO_2, sendo adequado para a separação do contaminante do gás natural.

5. REFERÊNCIAS

ÁLVAREZ-GUTIÉRREZ, N.; GIL, M. V.; RUBIERA, F.; PEVIDA, C. Adsorption performance indicators for the CO_2/CH_4 separation: Application to biomass-based activated carbons. *Fuel Process Technol*, v. 142, p. 361-369, 2015.

FAIZ, R.; AL-MARZOUQI, M. Insights on natural gas purification: Simultaneous absorption of CO_2 and H_2S using membrane contactors. *Sep Purif Technol*, v. 76, p. 351–361, 2011.

MOFARAHI, M.; GHOLIPOUR, F. Gas adsorption separation of CO2/CH4 system using zeolite 5A. *Micropor Mesopor Mat*, v. 200, p. 1–10, 2014.

SCULLEY, J. P.; VERDEGAAL, W. M.; LU, W.; WRIEDT, M.; ZHOU, H.-C. High-Throughput Analytical Model to Evaluate Materials for Temperature Swing Adsorption Processes. *Adv Mater*, v. 25, p. 3957-3961, 2013.

SINGH, V. K.; KUMAR, E. A. Measurement and analysis of adsorption isotherms of CO2 on activated carbon. *Appl Therm Eng*, 2015.

SIRCAR, S. Heat of adsorption on heterogeneous adsorbents. *Appl Surf Sci*, v. 252, p. 647-653, 2005.

SUNDARAM, N.; YANG, R. Isosteric Heats of Adsorption from Gas Mixtures. *J Colloid Interf Sci*, v. 198, p. 378–388, 1998.

ZHOU, X.; YI, H.; TANG, X.; DENG, H.; LIU, H. Thermodynamics for the adsorption of SO_2, NO and CO2 from flue gas on activated carbon fiber. *Chem. Eng. J*. v. 200–202, p. 399–404, (2012)

WU, X.; YUAN, B.; BAO, Z.; DENG, S. Adsorption of carbon dioxide, methane and nitrogen on an ultramicroporous copper metal–organic framework. *J Colloid Interf Sci*, v. 430, p. 78-84, 2014.

ESTUDO DA ADSORÇÃO DE ASFALTENOS BRASILEIROS EM PARTÍCULAS DE SÍLICA ATRAVÉS DO MÉTODO DE ESPECTROSCOPIA UV-VIS

P. T. H. Nascimento[1], A. F. Santos[1], C. I. Yamamoto[1], A. P. Scheer[1].

1 – Departamento de Engenharia Química – Universidade Federal do Paraná
Rua H. dos Santos, S/No – CEP: 81.531-980 – Curitiba – PR – Brasil
Telefone (41) 3361 – 3562/ (41) 9938 – 9864 – Email: pripritiemihiguti@gmail.com

RESUMO: Os asfaltenos são definidos como a classe de compostos insolúveis em n-alcanos (heptano, hexano), entretanto são solúveis em aromáticos (tolueno). Através dessa definição conclui-se que os asfaltenos são uma mistura de frações. Neste trabalho estudou-se a adsorção dos asfaltenos precipitados com três diferentes solventes: pentano, hexano e heptano, de um petróleo brasileiro em sílica hidrofílica (Aerosil 200) através do método de espectroscopia UV-VIS. O tipo de isoterma de adsorção observada foi a de Langmuir, adsorção em monocamada. A quantidade máxima adsorvida dos asfaltenos precipitados com os três solventes, pentano, hexano e heptano, não apresentaram diferenças estatisticamente significativas: 484,06; 518,60 e 478,94 $mg.g^{-1}$, respectivamente, e as constantes de afinidade, K_L, obtidas foram de 2,8; 5,5 e 4,0 $mL.mg^{-1}$. Sendo assim, o solvente que apresentou melhores resultados de adsorção foi o hexano.

PALAVRAS-CHAVE: asfaltenos; adsorção; sílica.

ABSTRACT: Asphaltenes are defined as the petroleum fraction insoluble in *n*-alkanes and soluble in aromatic solvents as toluene. Such definition implies that asphaltenes are not a homogeneous material but a mixture of fractions. This work describes an investigation of adsorption of asphaltenes precipitate with three different solvents: pentane, hexane and heptane, from Brazilian petroleum in a hydrophilic silica (Aerosil 200) using UV-VIS spectroscopy method. The type of adsorption isotherm observed was the Langmuir, monolayer adsorption. The isotherm was analyzed both in quantitative terms, maximum adsorbed amount of asphaltenes, as in quality, constant affinity, K_L. The maximum adsorbed amount of asphaltenes precipitated with three solvents, pentane, hexane and heptane, there is no statistical differences: 484,06, 518,60 and 478,94 $mg.g^{-1}$, respectively, and the affinity constants, K_L, obtained were 2,8, 5,5 and 4,0 $mL.mg^{-1}$. Thus, the solvent better performs adsorption was hexane.

KEYWORDS: asphaltene; adsorption; silica.

1. INTRODUÇÃO

A fração de asfaltenos é comumente definida por sua solubilidade em hidrocarbonetos aromáticos, como benzeno e tolueno, e insolubilidade em solventes parafínicos, como por exemplo, pentano, hexano e heptano (Adams,

2014; Mullins, 2011; Speight, 2007; Akbarzadeh *et al.*, 2007; Sjoblom *et al.*, 2003). Os asfaltenos também são solúveis em outros líquidos de alto parâmetro de solubilidade como a piridina, o dissulfeto de carbono e tetracloreto de carbono (Speight e Moschopedis, 1981). Os asfaltenos são sólidos amorfos, de coloração variando entre o marrom escuro a preto. Normalmente, o método utilizado para obtenção dos asfaltenos é o fracionamento do petróleo pelo método SARA, o qual separa o petróleo em quatro frações: saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos, baseado nas diferenças de solubilidade e polaridade (Sjoblom *et al.*, 2003).

A fração asfaltênica não tem sua composição química totalmente conhecida, porém é estabelecido como sendo constituída por macromoléculas de alta massa molar, entre 500 a 1500 $g.mol^{-1}$. Apresentam natureza predominantemente aromática (50% dos carbonos aromáticos) e de maior polaridade formadas por anéis aromáticos policondensados, com substituições naftênicas e cadeias laterais alifáticas.

Na sua composição possuem elevado conteúdo de heteroátomos (N, O e S) e traços de metais (Fe, V, etc), cujas proporções dependem da origem do petróleo (Adams, 2014; Mullins, 2011; Speight, 2007; Sjoblom *et al.*, 2003).

Devido à sua solubilidade, diferentes frações asfaltênicas podem ser obtidas a partir de um mesmo óleo, já que os asfaltenos são insolúveis em hidrocarbonetos como propano, n-pentano, n-hexano e n-heptano (Adams, 2014; Mullins, 2011; Speight, 2007). Ao mudar a cadeia do floculante, n-pentano, n-hexano e n-heptano, as características dos asfaltenos precipitados como massa molar, polaridade e aromaticidade tendem a aumentar com o número de carbonos do alcano utilizado. Em geral, conclui-se que aumentando a cadeia do floculante, precipita-se uma menor quantidade de asfaltenos, com maior massa molar e maior polaridade (Lima *et al.*, 2010).

Asfaltenos podem ser adsorvidos por superfícies diferentes devido a polaridade da molécula (Speight, 1981). A adsorção de asfaltenos em superfícies (mineral e metálica) é uma manifestação indesejável na indústria do petróleo, uma vez que pode levar a danos em tubulações, causando entupimento indesejável e em partículas, alterando sua molhabilidade (Buckley e Liu, 1998). Diversas técnicas têm sido usadas para estudar a adsorção de asfaltenos em superfícies de sólidos, incluindo microbalança de cristal de quartzo (QCM) (Ekholm *et al.*, 2002) e espectroscopia de UV-VIS (Dudásová *et al.*, 2008). A capacidade de adsorção dos asfaltenos tem sido relatada na literatura tanto em monocamada (Ekholm *et al.*, 2002; Dudásová *et al.*, 2008; Simon *et al.*, 2009) quanto em multi camadas (Acevedo *et al.*, 1998; Labrador *et al.*, 2007; Acevedo *et al.*, 2014) dependendo do solvente e da origem dos asfaltenos. A natureza da isoterma de adsorção é dependente da concentração da solução de asfalteno, bem como a escolha do solvente utilizado para dissolver os asfaltenos. As quantidades de asfaltenos na saturação é fortemente dependente da superfície estudada (Speight, 1981). A adsorção dos asfaltenos sobre uma superfície é governada tanto pelas suas características estruturais e químicas tanto pelas propriedades químicas e físicas do adsorvente (Mullins, 2011).

Diante desse cenário, esse trabalho apresenta o estudo da adsorção de diferentes frações asfaltênicas obtidas a partir de um mesmo óleo através da precipitação com três diferentes solventes: n-pentano, n-hexano e n-heptano, em partícula de sílica.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Partícula-adsorvente

Foi utilizada como adsorvente a sílica pirogênica hidrofílica – Aerosil® 200 obtida da Evonik Industries AG na Alemanha. As propriedades físico-química estão apresentadas na Tabela 1. A área superficial foi determinada por Adsorção em nitrogênio no Micromeritics TriStar 3000 instrument e calculado pelo método Brunauer – Emmet – Teller (BET) (Rouquerol *et al.*, 1999). As características de área superficial e de poros do adsorvente foram avaliadas a partir das isotermas de adsorção/dessorção do N2 (77,4 K) em aparelho Nova Series 1000 da Quantachrome®. O volume dos poros foi calculado pelo método t-plot e a

distribuição dos poros foi determinada pelo método Barret – Joyner - Halenda (1951).

Tabela 1. Propriedades fisico-química do Aerosil®200

Propriedades	Valores
Área superficial específica ($m^2.g^{-1}$)	193 ± 8
Área dos mesoporos ($m^2.g^{-1}$)	576
Área dos microporos ($m^2.g^{-1}$)	223
Volume dos mesoporos ($cc.g^{-1}$)	0,085
Volume dos microporos ($cc.g^{-1}$)	0,013
Tamanho médio dos mesoporos (Å)	15,4
Tamanho médio dos microporos (Å)	9,7

2.2 Obtenção dos Asfaltenos

Os asfaltenos foram extraídos de um petróleo brasileiro através da precipitação com três diferentes solventes: n-pentano PA Synth (C5), n-hexano PA Vetec (C6) e n-heptano Vetec 99,5% (C7). O petróleo foi aquecido até 60 ºC em uma estufa (N480, Nova Etica) por pelo menos 1 hora, e então agitado para a garantia da homogeneidade da amostra. Os solventes foram adicionados na proporção 1:40, para cada 4 g de petróleo, 160 mL de solvente PA. Cada amostra foi agitada por 24 horas através de um agitador magnético (752A, Fisatom). Depois da agitação, os asfaltenos foram separados dos maltenos através de uma filtração com uma membrana de 45 µm da Sartorius Stedium. Outros componentes do petróleo foram completamente removidos com uma lavagem dos asfaltenos com solvente a 60 ºC. Por fim, os asfaltenos foram secos em um dessecador com silica-gel por 7 dias conforme metodologia descrita por Simon *et al.*, 2010.

2.3 Curva de Calibração

Para que se possa determinar a concentração de asfaltenos nas soluções através da técnica de espectroscopia UV-VIS se faz necessário a realização de uma curva de calibração (Alboudwarej *et al.*, 2004). Para isso foram preparadas soluções, utilizando como solvente o tolueno, de 10 diferentes concentrações variando de 0,1 a 0,01 $g.L^{-1}$, as quais foram colocadas por 30 minutos no banho sônico (USC-1880A – Unique) e então lidas no espectrofotômetro UV VIS (UV 1800, Shimadzu), no intervalo de 200 a 800 nm. A curva foi construída a partir dos valores de absorbâncias obtidos em 336 nm, utilizando uma cubeta óptica de 10 mm de acordo com a metodologia descrita por Dudásová *et al.*, 2008.

2.4 Determinação da adsorção dos asfaltenos por espectroscopia UV-VIS

Para a determinação da quantidade de asfaltenos adsorvidos na sílica adicionou-se 8,615 g de solução de asfaltenos de concentrações que variaram de 0,2 a 4 $g.L^{-1}$ com uma massa de 35 mg de sílica, somando 8,65 g final de cada solução com sílica.

As partículas ficaram sob contato em constante agitação na câmara incubadora (modelo MA-410, Marconi) com as soluções de asfaltenos a temperatura ambiente (20 ºC), por 24 horas para permitir a distribuição uniforme de todos os componentes e, assim o ponto de saturação pudesse ser atingido. Depois das 24 horas os sólidos foram separados da solução através do processo de centrifugação (Centrífuga Excelsa II, modelo 206BL), por 20 minutos a 5000 rpm. A quantidade de asfaltenos adsorvida foi calculada pela diferença de concentração da solução de asfaltenos antes e depois da adsorção. As soluções foram diluídas para que pudessem ser lidas no intervalo da curva de calibração. A concentração

foi então determinada por espectroscopia UV-VIS determinada na absorbância obtida em 336 nm.

A quantidade de asfaltenos adsorvidos no Aerosil® 200 foi calculada através da Equação 1:

$$Q = [(C_0 - C)V]/m \quad (1)$$

Em que,
C_0 = concentração inicial ($g.L^{-1}$)
C = concentração do sobrenadante ($g.L^{-1}$)
V = volume de solução (L)
m = massa de sílica por amostra (g)

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Obtenção dos asfaltenos

Esses resultados foram obtidos baseados no conceito de parâmetros de solubilidade, no qual estima qualquer interação a partir do pressuposto de que o petróleo é composto por duas fases, os asfaltenos e os maltenos. Qualquer alteração no equilíbrio das fases deste sistema de dois componentes é causada por alterações no parâmetro de solubilidade de qualquer um dos dois pseudo-componentes. Tais alterações podem ser iniciadas, por exemplo, por dissolução de um gás, ou adição de alcano (Andersen e Speight, 1999). Os asfaltenos obtidos através da precipitação utilizando três solventes parafínicos estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2. Valores das porcentagens de asfaltenos obtidos por cada solvente.

Solvente	Pentano	Hexano	Heptano
%	3,94 ± 0,02	2,32 ± 0,28	2,66 ± 0,06

A tendência encontrada não foi a esperada uma vez que ela não vai ao encontro dos resultados encontrados por Alboudwarej *et al.* (2003) e por Akbarzadeh *et al.* (2005) que concluíram que em geral, a precipitação de asfaltenos diminui na ordem de C5 > C6 > C7 > C8 > C10.

A extração do asfalteno utilizando o pentano como solvente precipitou a maior quantidade de asfalteno, porém o hexano precipitou em média menos do que o heptano. Apesar dos valores na precipitação com hexano e heptano serem muito próximos, uma possível explicação para essa troca nos resultados seria quanto a diferença na pureza dos solventes utilizados.

3.2 Curva de Calibração

Na Figura 1 é apresentado o espectro de absorbância de 10 concentrações de asfaltenos precipitados com hexano solubilizados em tolueno obtidos nos comprimentos de onda de 200 a 800 nm, a 20 °C, como exemplo dos espectros encontrados. O espectro mostra que para qualquer comprimento de onda a absorbância aumenta com o aumento da concentração. O máximo de absorbância obtida é em torno de 288 nm, sendo o mesmo valor obtido por Alboudwarej *et al*., 2004 e Marczewski e Szymula, 2002. A medida de absorbância lida é mais sensível em comprimentos de ondas correspondente ao máximo ou perto do máximo de absorbância.

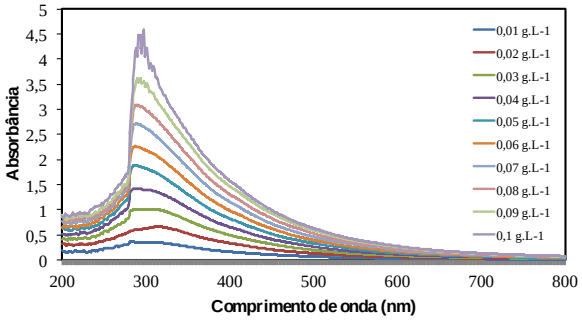


Figura 1. Espectro de absorbância de UV-VIS de asfalteno, precipitado com hexano, em tolueno.

Na Figura 2 são apresentadas as curvas de calibração obtidas para os asfaltenos, no comprimento de onda de 336 nm, obtidos pela precipitação com pentano, hexano, heptano, variando a concentração de 0,01 $g.L^{-1}$ à 0,10 $g.L^{-1}$.

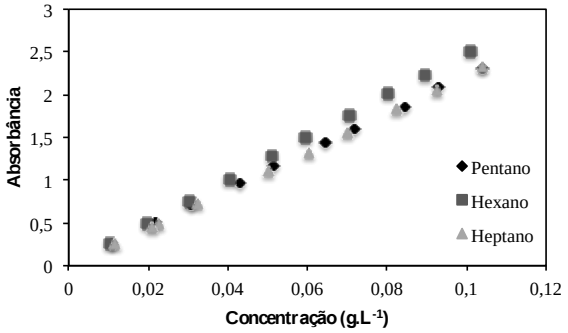


Figura 2. Curva de Calibração para a quantificação de asfaltenos dos três solventes utilizados.

Como mostrado na Figura 2, as curvas de calibrações são todas lineares em 336 nm, indicando que a absorção dos cromóforos não muda de acordo com a diluição das amostras e assim a absorção segue a relação de Beer-Lambert. A curva de calibração obtida é representada pela Equação 2.

$$C_A = K.A \quad (2)$$

Sendo, C_A a concentração da amostra em $g.mL^{-1}$, A a absorbância e K a constante de calibração.

Na Tabela 3 são apresentados os valores das constantes de calibração e os coeficientes de determinação obtidos por meio da regressão linear.

Tabela 3. Valores das constantes de calibração.

Solvente	K	r^2
Pentano	22,321	0,9994
Hexano	24,898	0,9999
Heptano	22,259	0,9998

3.3 Isotermas de Adsorção

Informações importantes sobre adsorção na interface sólido/líquido podem ser obtidas através da isoterma de adsorção apresentada pela quantidade adsorvida (Q) em função da concentração do soluto em equilíbrio (C).

Para determinar a quantidade máxima ($q_{máx}$) de asfalteno que o adsorvente é capaz de reter, foram realizados experimentos para a determinação de isotermas a 20 °C, que está ilustrada na Figura 3, sendo a 3a obtida com os asfaltenos precipitados com pentano, a 3b com hexano e a 3c com heptano.

Vários modelos têm sido propostos para a modelagem de isotermas, entre eles os modelos de Langmuir e de Freundlich, os quais foram utilizados no ajuste destes dados experimentais. O modelo de Langmuir é representado pela Equação 3.

$$q_{eq} = \frac{K_L q_{max} C_{asp}}{1+K_L C_{eq}} \quad (3)$$

Em que o parâmetro C_{asp} é a concentração dos asfaltenos no sobrenadante ($mg.mL^{-1}$), q_{max} é o limite de saturação do adsorvente ($mg.g^{-1}$) e está relacionado com a capacidade máxima de adsorção e K_L é a constante de Langmuir ($mL.mg^{-1}$) que é a razão entre a constante cinética de adsorção e a constante cinética de dessorção. K_L contém informações sobre as interações entre a superfície e asfalteno enquanto que o q_{max} depende de interação e também da conformação dos asfaltenos na interface. (Dudásová *et al.*, 2008).

A constante de Langmuir permite prever a natureza da adsorção através do fator de separação (R_L) definido por Webber e Chakkravorti (Foo e Hameed, 2010) e representada pela Equação 4.

$$R_L = \frac{1}{1+K_L C_0} \quad (4)$$

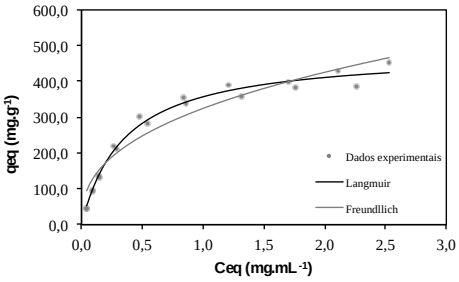
Em que K_L é a constante de Langmuir ($mL.mg^{-1}$) e C_0 a concentração inicial mais alta ($mg.L^{-1}$).

Se $R_L > 1$, a adsorção não é favorável; se $R_L = 1$ a adsorção é linear; se $R_L = 0$, a adsorção é irreversível; e se $0 < R_L < 1$ a adsorção é favorável.

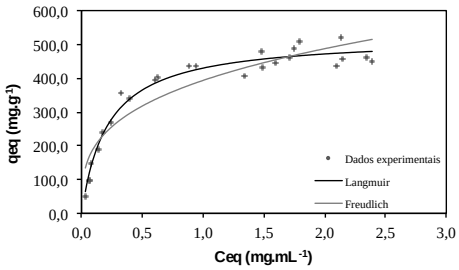
O modelo de Freundlich é representado pela Equação 5.

$$q_{eq} = K_F C_{eq}^{1/n} \quad (5)$$

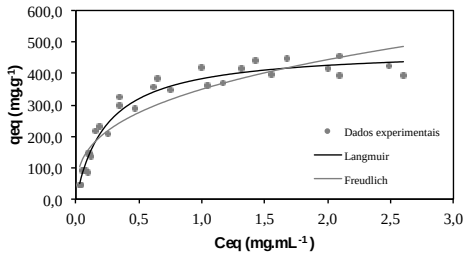
O parâmetro K_F ($(mg.g^{-1})(L.mg^{-1})^{1/n}$) indica a capacidade de adsorção do adsorvente para o adsorvato. Portanto, quanto maior o K_F maior será sua capacidade de adsorção. A constante 1/n verifica o quanto é espontânea e forte a adsorção, existência de afinidade entre adsorvato e adsorvente. Quanto menor o valor de 1/n, maior será a força de adsorção. Seus valores adimensionais devem se situar entre 0 e 1, para que a adsorção seja considerada favorável.



(a) pentano



(b) hexano



(c) heptano

Figura 3. Isotermas de adsorção dos asfaltenos em sílica: (a) obtidos com pentano, (b) obtidos com hexano e (c) obtidos com heptano.

As isotermas apresentam um aumento não linear das quantidades adsorvidas para baixas concentrações, uma inclinação da curva decrescente para atingir um patamar, alcançando o patamar para altas concentrações. Esse patamar indica a saturação da superfície através da formação de uma adsorção em monocamada.

Todas as isotermas de adsorção obtidas foram melhor ajustada pelo modelo de Langmuir, evidenciando, assim, à ocorrência de um regime de adsorção de monocamada enquanto nenhuma indicação de formação de multicamadas foi observado neste trabalho.

Os resultados são consistentes com os obtidos por Franco *et al.* (2013), Simon *et al.* (2009), Dudásová *et al.* (2008), Acevedo *et al.* (2003), Pernyeszi e Dékány (2001) e Fritschy e Papirer (1978) os quais obtiveram isotermas de adsorção de asfaltenos em partículas de sílica do tipo Langmuir. Outros autores encontraram o mesmo tipo de isoterma para a adsorção de asfaltenos em rochas (Kokal et al., 1995, Pernyeszi *et al.*, 1998, Syunyaev *et al.*, 2009); caulinita (Gaboriau e Saada, 2001); ouro (Ekholm *et al.*, 2002, Rudrake *et al.*, 2009); metal (Alboudwarej *et al.*, 2005); ferro (Balabin et al., 2011); óxido de alumínio (Nassar, 2010) e óxido de ferro (Nassar *et al.*, 2012).

Acevedo *et al.* (1995) obteve para os asfaltenos obtidos do petróleo Cerro Negro resultados semelhantes: a concentração de equilíbrio de 0,8 $g.L^{-1}$ para uma adsorção em monocamada. Entretanto esses resultados são os opostos dos obtidos por Acevedo *et al.* (2000), o qual encontrou adsorções de multicamadas e propôs uma hipótese de que para a adsorção de primeira ordem seria encontrada durante as primeiras fases de adsorção e quando os asfaltenos são adsorvidos sobre a superfície da sílica criam novos locais ativos, onde outras moléculas pode ser adsorvida. Deste modo, a saturação de superfície não limita a adsorção, pois a adsorção dos asfaltenos em asfaltenos é equivalente à formação de agregados.

Na Tabela 4 são apresentados os parâmetros dos modelos de Langmuir e Freundlich obtidos pelo ajuste não linear do software Origin.Pro 8.5, o qual utiliza como algoritmo o Levenberg–Marquardt.

Tabela 4. Parâmetros dos modelos de Langmuir e Freundlich.

Modelos	Pentano	Hexano	Heptano
Langmuir			
$Q_{máx}$ ($mg.g^{-1}$)	484,06 ± 11,97	518,60 ± 11,17	478,94 ± 13,34
K_L ($L.mg^{-1}$)	2,8 ± 0,2	5,5 ± 0,6	4,0 ± 0,4
R^2	0,98	0,96	0,96
X^2	279,0	738,9	784,3
SQE	4743,8	16994,1	21960,5
R_L	0,12	0,07	0,09
Freundlich			
K_F ($(mg.g^{-1})(L.mg^{-1})^{1/n}$)	324,79 ± 9,33	402,20 ± 11,27	349,44 ± 10,64
n	0,39 ± 0,03	0,29 ± 0,03	0,34 ± 0,03
R^2	0,93	0,86	0,87
X^2	1315,2	2812,0	2645,0
SQE	22358,7	64676,3	74058,9

A maior q_{max} dos asfaltenos pelo Aerosil 200 foi obtida com os asfaltenos precipitados com hexano no valor de 518,60 ± 11,17 $mg.g^{-1}$. Seguida pelos asfaltenos obtidos pela precipitação com pentano, 484,06 ± 11,97 $mg.g^{-1}$. E a menor q_{max} foi obtida pelos asfaltenos obtidos pela precipitação com heptano, 478,94 ± 13,34 $mg.g^{-1}$. Dessa forma a capacidade máxima de adsorção segue a ordem dos asfaltenos precipitados com hexano > pentano > heptano, apesar de não apresentaram diferenças estatisticamente significativas.

O fator de separação (R_L) foi de 0,12 para o pentano, de 0,07 para o hexano e de 0,09 para o heptano, todos dentro do intervalo $0 < R_L < 1$ o que indica que a adsorção é favorável.

A constante de Langmuir apresentou o maior valor quando utilizado como solvente o hexano, seguido pelo heptano e por fim o pentano (5,5 > 4,0 > 2,8).

Pode-se concluir que o solvente que apresentou melhores resultados de adsorção foi o hexano, pois apresentou maior capacidade de adsorção e maior valor da constante de adsorção, uma vez que $K_L = K_a/K_d$.

4. CONCLUSÃO

Neste trabalho, a adsorção de asfaltenos precipitados com pentano, hexano e heptano em sílica (aerosil 200) foi estudada. Isotermas a 20 °C foram obtidas para determinar a capacidade do adsorvente e parâmetros cinéticos atráves das isotermas de Langmuir e Freundlich. A isoterma de Langmuir foi a que apresentou a melhor predição de todos os dados experimentais. Conclui-se então, que a adsorção dos asfaltenos em sílica ocorre apenas na monocamada, não sendo observadas formações de multicamadas neste trabalho. O solvente que apresentou melhores resultados de adsorção foi o hexano.

5. REFERÊNCIAS

ACEVEDO, S.; RANAUDO, M.A. ESCOBAR, G.; GUTIERREZ, L.; ORTEGA, P. *Fuels*, v. 74, p. 595 - 598, 1995.

ACEVEDO, S.; CASTILLO, J.; FERNANDEZ, A.; GONCALVES, S.; RANAUDO, M.A. *Energy Fuels*, v. 12, p. 386 – 390, 1998.

ACEVEDO, S.; RANAUDO, M. A.; GARCIA, C.; CASTILLO, J.; FERNANDEZ, A.; CAETANO, M.; GONCALVES, S.; *Colloids ans Surfaces*, v. 166, p. 145 – 152, 2000.

ACEVEDO, S.; RANAUDO, M. A.; GARCIA, C.; CASTILLO, J.; FERNANDEZ, A.; *Energy Fuels*, v. 17, p. 257 – 261, 2003.

ACEVEDO, S.; CASTILLO, J.; CARPIO, E. H. *Energy & Fuels*, v. 28, p. 4905 – 4910, 2014.

ADAMS, J. J. *Energy Fuels*, v. 28, p. 2831–2856, 2014.

AKBARZADEH, K.; ALBOUDWAREJ, H.; SVRCEK, W. Y.; YARRANTON, H. W. *Fluid Phase Equilibria*, v. 232, p. 159 – 170, 2005.

AKBARZADEH, K.; HAMMAMI, A.; KHARRAT, A.; ZHANG, D.; ALLENSON, S.; CREEK, J.; KABIR, S.; JAMALUDDIN, A.; MARSHALL, A. G.; RODGERS, R. P.; MULLINS, O. C.; SOLBAKKEN, T. *Oilfield Review*, v. 19, p. 22–43, 2007.

ALBOUDWAREJ, H.; AKBARZADEH, K.; BECK, J.; SVRCEK, W. Y.; YARRANTON, H. W. *AIChE Journal*, v. 49, p. 2948 – 2956, 2003.

ALBOUDWAREJ, H.; JAKHER, R. K.; SVRCEK, W. Y.; YARRANTON, H. W. *Petroleum Science Technology*, v. 22, p. 647 – 664, 2004.

ALBOUDWAREJ, H.; POLE, D.; SVRCEK, W. Y.; YARRANTON, H. W. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 44, p. 5585 – 5592, 2005.

ANDERSEN, S. I.; SPEIGHT, J. G. *J. Petrol. Sci. Eng.*, v. 22, p. 53 – 66, 1999.

BALABIN, R. M.; SYUNYAEV, R. Z.; SCHMID, T.; STADLER, J.; LOMAKINA, E.I.; ZENOBI, R. *Energy Fuel*, v. 25, p. 189 – 196, 2011.

BARRET, E. P.; JOYNER, L. G.; HALENDA, P. P. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 73, p. 373–380, 1951.

BUCKLEY, J. S.; LIU, Y. *J Petroleum Sci. Eng.*, v. 20, p. 155–160, 1998.

DUDÁSOVÁ, D.; SIMON, S.; HEMMINGSEN, P. V.; SJÖBLOM, J. *Colloids and Surfaces*, v. 317, p. 1 – 9, 2008.

EKHOLM, P.; BLOMBERG, E.; CLAESSON, P.; AUFLEM, I. H.; SJÖBLOM, J.; KORFELDT, A. *Journal of Dispersion Science and Technology*, v. 247, p. 342 – 350, 2002.

FOO, K.Y.; HAMEED, B. H. Systems. *Chem. Eng. J.*, v. 156, p. 2–10, 2010.

FRANCO, C. A.; NASSAR, N. N.; RUIZ, M. A.; PEREIRA-ALMAO, P.; CORTES, F. B. *Energy Fuels*, v. 27, p. 2899 – 2907, 2013.

FRITSCHY, G.; PAPIRER, E. *Fuel*, v. 57, p. 701 – 704, 1978.

GABORIAU, H.; SAADA, A. *Chemosphere*, v. 44, p. 1633 – 1639, 2001.

KOKAL, S.; TANG, T.; SCHRAMM, L.; SAYEGH, S. *Colloids and Surfaces*, v. 94, p. 253 – 265, 1995.

LABRADOR, H.; FERNANDEZ, Y.; TOVAR, J.; MUNOZ, R.; PEREIRA, J. C. *Energy Fuels*, v. 21, p. 1226 – 1230, 2007.

LIMA, A. F.; ELIAS, C. R. E.; LUCAS, E. F.; GONZALEZ, G. *Energy & Fuels*, v. 24, p. 2369 – 2375, 2010.

MARCZEWSKI, A. W.; SZYMULA, M. *Colloids and Surfaces*, v. 208, p. 259 – 266, 2002.

MULLINS, O. C. *Annual Review Anal. Chem.*, v. 4, p. 393– 418, 2011.

NASSAR, N. N. *Energy Fuel*, v. 24, p. 4116 – 4122, 2010.

NASSAR, N. N.; HASSAN, A.; CARBOGNANI, L.; LOPEZ-LINARES, F.; PEREIRA-ALMAO, P. *Fuel*, v. 95, p. 257 – 262, 2012.

PERNYESZI, T.; PATZKO, A.; BERKESI, O.; DEKANY, I. *Colloids and Surfaces*, v. 137, p. 373 – 384, 1998.

PERNYESZI, T.; DEKANY, I. *Colloids and Surfaces*, v. 194, p. 25 – 39, 2001.

ROUQUEROL, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. Adsorption by Powders and Porous Solids. 1a ed. Academic Press: San Diego, USA, 1999.

RUDRAKE, A.; KARAN, K.; HORTON, J. H. *J. of Coll. and Inter. Sci.*, v. 332, p. 22 – 31, 2009.

SIMON, S.; JESTIN, J.; PALERMO, T.; BARRÉ L. *Energy & Fuels*, v. 23, p. 306 – 313, 2009.

SJÖBLOM, J.; ASKE, N.; AUFLEM, I.H.; BRANDAL, Ø.; HAVRE, T. E.; SÆTHER, Ø.; WESTVIK, A.; JOHNSEN, E. E.; KALLEVIK, H. *Adv. Colloid Interface Sci.*, v. 100–102, p. 399–473, 2003.

SPEIGHT, J. G. The Chemistry and Technology of Petroleum. 4a ed. CRC Press: Boca Raton, FL, 2007.

SPEIGHT, J. G.; MOSCHOPEDIS, S. E. Chemistry of Asphaltenes. American Chemical Society, 1981.

SYUNYAEV, R. Z.; BALABIN, R. M.; AKHATON, I. S.; SAFIEVA, J. O. *Energy Fuel*, v. 23, p. 1230 – 1236, 2009.

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADORES MICRO-MESOPOROSOS PARA A CONVERSÃO DE ALQUILAROMÁTICOS

A. C. B. Rêgo[1]; E. V. Nascimento[2]; T. G. S. Nascimento[2] ; A. M. Garrido Pedrosa[3] e M. J. B. Souza[1,2]

1- Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química – Universidade Federal de Sergipe.
2- Departamento de Engenharia Química – Universidade Federal de Sergipe.
3- Departamento de Química – Universidade Federal de Sergipe.
Av. Marechal Rondon, S/N – CEP: 49100-000 – São Cristóvão/SE – Brasil. Email: anacarolrego@gmail.com

RESUMO: Catalisadores micro-mesoporosos do tipo HZSM-35/MCM-41, HZSM-12/MCM-48 e HZSM-5/SM foram sintetizados através do método de mecanosíntese. Esses materiais foram caracterizados por difração de raios-X, adsorção de nitrogênio a 77 K e a atividade catalítica destes foi analisada por testes de craqueamento catalítico do isopropilbenzeno. Os difratogramas de raios-X indicaram que os materiais sintetizados apresentam os picos característicos das estruturas microporosas (ZSM-5, ZSM-35 ou ZSM-12) e mesoporosa (MCM-41, MCM-48 ou SM). Os materiais micro-mesoporsos apresentaram valores de área total determinada pelo método BET na faixa de 698 a 1306 m^2 g^{-1}. A reação de craqueamento catalítico evidenciou que os catalisadores micro-mesoporsos são adequados para a conversão do isopropilbenzeno e que o catalisador HZSM-35/MCM-41 foi o que apresentou maiores níveis de conversão.

PALAVRAS-CHAVE: Catalisadores micro-mesoporosos; zeólita; mecanosíntese.

ABSTRACT: Micro-mesoporous catalysts of HZSM-35/MCM-41, HZSM-12/MCM-48 and HZSM-5/SM type were synthesized by the mechanosynthesis method. These materials were characterized by X-ray diffraction, nitrogen adsorption at 77 K and the catalytic activity thereof were analyzed by catalytic cracking of isopropylbenzene tests. The X-ray diffraction indicated that the synthesized materials exhibit characteristic peaks of the microporous structure (ZSM-5, ZSM-35 or ZSM-12) and mesoporous (MCM-41, MCM-48 or SM). The micro-mesoporsos materials showed total area values determined by BET method in the range 698-1306 m^2 g^{-1}. The catalytic cracking reaction showed that micro-mesoporsos catalysts are suitable for the conversion of isopropylbenzene and that the HZSM-35/MCM-41 catalyst showed the highest conversion levels.

KEYWORDS: Micro-mesoporous catalysts; zeolite; mechanosynthesis.

1. INTRODUÇÃO

As nações mais desenvolvidas economicamente do mundo só estão neste patamar graças à preocupação constante em suprir suas demandas energéticas. Dentro deste contexto, as frações leves do petróleo têm presença marcante, pois abarcam os combustíveis

mais utilizados pela população civil e pela indústria de modo geral.

Diante de tal situação as empresas de refino de petróleo buscaram e buscam alternativas para aumentar a oferta das frações leves do dito óleo. Dentro deste contexto, o craqueamento catalítico fluido (FCC – *Fluid Catalytic Cracking*) é hoje um processo largamente utilizado, pois possibilita que através da quebra das frações pesadas do petróleo se obtenha frações leves com maior valor agregado (Ribeiro, 2007).

A quebra das moléculas ocorre devido à ação da temperatura e as propriedades catalíticas do meio, e sendo assim a escolha do catalisador apropriado pode determinar o sucesso do processo de craqueamento. Logo, desenvolver catalisadores de craqueamento mais eficientes é de suma importância para o aumento da oferta de frações leves de petróleo.

Um catalisador para o craqueamento catalítico fluido é um pó fino que em geral é composto de uma zeólita ácida em base de sílica e alumina podendo conter também outros componentes específicos (Lansarin, 1997).

Com o desenvolvimento dos processos percebeu-se que o sistema microporoso da zeólita impõe certas limitações de difusão a certos materiais (Grecco et al., 2013). Os materiais mesoporosos da família M41S, constituídos pelo MCM-41, MCM-48 e MCM-50, possuem diâmetro de poro maior que as zeólitas, promovendo maior difusividade de moléculas volumosas (Kresge et al., 2004). Porém a baixa estabilidade térmica e acidez que estes materiais apresentam faz com que eles não sejam escolhidos para substituir as zeólitas em diversos processos.

Considerando-se as propriedades apresentadas de forma isolada pelos materiais micro e mesoporosos, percebeu-se que estas poderiam ser complementadas em um único material que apresentasse ambas as propriedades. Espera-se que estes materiais apresentem características bem mais vantajosas do ponto de vista catalítico em diversos processos, tal como o craqueamento catalítico de frações pesadas de petróleo (Wang et al., 2011).

Portanto, espera-se que o material micro-mesoporoso possua a elevada acidez e estabilidade térmica das zeólitas com a elevada área específica e difusividade dos mesoporosos, propriedades estas que vão interagir de maneira sinergética no compósito formado (Coriolano et al., 2013)

O presente trabalho tem como objetivo investigar o desenvolvimento, caracterização e aplicação de catalisadores heterogêneos micro-mesoporosos do tipo HZSM-35/MCM-41, HZSM-12/MCM-48 e HZSM-5/SM na conversão catalítica de isopropilbenzeno.

A combinação dos dois tipos de estrutura (microporosa zeolítica e mesoporosa) pode gerar um catalisador compósito que apresenta propriedades atrativas para usos em catálise, como é o caso da conversão catalítica de alquilaromáticos visando à produção seletiva de olefinas.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Síntese

2.1.1. Zeólitas

A síntese da zeólita microporosa HZSM-5 foi realizada através da calcinação do produto comercial CBV8014 que representa a amostra ZSM-5 amoniacal (NH_4ZSM5). As condições de calcinação utilizadas foram: faixa de temperatura de 30˚C a 450˚C, a uma razão de aquecimento de 10˚C/min, durante um tempo de 4 horas.

A zeólita HZSM-35 foi obtida a partir da calcinação do produto comercial CP914C, que representa a amostra ZSM-35 amoniacal (NH_4ZSM-35), a 450ºC por 2 horas numa taxa de aquecimento de 10ºC/min.

A zeólita NaZSM-12 utilizada foi sintetizada com base no procedimento de síntese do trabalho de Santos et.al. (2015). O material microporoso foi sintetizado a partir de soluções aquosas saturadas, contendo fontes dos elementos estruturais (fonte de Al e fonte de Si), um agente mineralizante (OH) e o agente direcionador da estrutura desejada cloreto de metiltrietilamônio (MTEACl). O gel foi cristalizado em autoclave a temperatura de 140°C por um período de 120 horas. O sólido obtido, depois de lavado para eliminação dos resíduos, foi calcinado a 450°C por 2 horas para a remoção do direcionador de estrutura numa taxa de aquecimento de 10ºC/min.

Para obtenção da zeólita ZSM-12 na forma ácida foi realizado um procedimento de troca iônica: Cerca de 1g do material microporoso tipo NaZSM-12 foi adicionado a solução de cloreto de amônio 1 mol/L a 50ºC por duas horas. O sólido foi filtrado à vácuo com água destilada. O procedimento foi repetido por mais duas vezes. Posteriormente o material foi seco em estufa a 100ºC por duas horas, em seguida levado a mufla a 450ºC por duas horas numa taxa de aquecimento de 10ºC/min. A amostra obtida foi denominada HZSM-12.

2.1.1. Materiais mesoporosos

A metodologia adotada para síntese do MCM-41 foi baseada em alguns trabalhos da literatura (Beck et al., 1992; Souza et al., 2004). A solução aquosa contendo uma fonte de sílica foi adicionada a outra solução contendo o agente direcionador de estrutura sob agitação constante até a formação do gel de síntese. O gel foi envelhecido via tratamento hidrotérmico a 100°C por um período de 24 horas sendo pH corrigido com ácido acético para uma faixa de 9-10. As amostras foram lavadas com água destilada e secas a 100°C por 2 horas. O sólido obtido foi calcinado a 450°C por 2 horas para remoção do direcionador de estrutura.

O MCM-48 foi sintetizado através do método hidrotérmico seguindo o procedimento experimental adaptado da síntese de Doyle et al. (2003) e outros trabalhos da literatura (Roth; Sewell, 2000; Souza et al., 2005). A solução aquosa contendo o direcionador e o agente mineralizante foi submetida a aquecimento e agitação (40ºC por 30 min), posteriormente foi adicionado a

essa solução a fonte de sílica. A solução formada foi mantida sob agitação e aquecimento por mais 30 minutos à 40ºC formando o gel de síntese. O gel foi envelhecido via tratamento hidrotérmico a 120°C por um período de 24 horas. As amostras foram lavadas com água destilada e secas a 100°C por 2 horas. O sólido obtido foi calcinado a 450°C por 2h para remoção do direcionador de estrutura.

A síntese da sílica mesoporosa (SM) foi realizada através do método hidrotérmico a 100°C por um período de 24 horas utilizando-se como fonte de sílica e sódio a sílica gel e o silicato de sódio; o brometo de cetiltrimetilamônio (CTMABr) foi utilizado como direcionador estrutural da sílica mesoporosa. Ao final da síntese, o material foi filtrado a vácuo, lavado com água destilada, e em seguida seco em estufa a 100˚C por 2 horas e depois calcinado a 450˚C por 2 horas.

***2.1.3. Compósitos micro-mesoporosos*:**

Os catalisadores micro-mesoporosos foram obtidos através da mistura mecânica. Primeiramente foram pesadas as massas dos materiais microporosos (HZSM-5, HZSM-35 ou HZSM-12) e dos mesoporosos (SM, MCM-41 ou MCM-48) previamente calcinados e secos em uma estufa a uma temperatura de 100˚C por 1 hora. Após as pesagens dos materiais microporoso e mesoporoso, estes foram misturados através da moagem num almofariz durante 20 minutos até homogeneização.

A moagem foi realizada em quatro etapas: uma quantidade equivalente a ¼ da massa do material microporoso e ¼ do material mesoporoso foi espalhada no almofariz e submetidos à moagem manual continua durante 5 minutos. Este procedimento foi repetido por mais de três vezes, sendo que a cada etapa a massa dos materiais microporo e mesoporoso foi adicionada sobre o material já moído contido no almofariz.

2.2. Caracterização

Todos os catalisadores sintetizados foram caracterizados via difratometria de raios-X. Os difratogramas foram obtidos com radiação CuKα (λ = 1,5406 nm) e 2θ na faixa de 1,5 a 10 e 10 a 55°, sendo o passo de varredura de 0,020°/ min.

As isotermas de adsorção de N_2 foram obtidas a 77 K, com pressão relativa variando de 0,05 e 0,90, usando um equipamento da Quantachrome Instruments. Essas isotermas foram usadas para determinar as propriedades texturais dos catalisadores. A área total foi calculada pelo método BET enquanto que o volume do poro foi calculado pelo método BJH.

Os testes catalíticos foram realizados utilizando-se uma molécula modelo para avaliar o potencial destes em reações de craqueamento catalítico. Os testes foram conduzidos em uma unidade catalítica operando em leito fixo que simulou em escala laboratorial as condições utilizadas na indústria. Como resposta do teste de avaliação do catalisador tem-se a conversão da molécula modelo.

Para a preparação desse leito catalítico, 300mg do catalisador micro-mesoporoso na forma de pó foi colocado entre duas camadas de lã de quartzo e alocado de forma simétrica à distância longitudinal do reator com referência a

sua entrada e saída. O teste foi conduzido sob fluxo de nitrogênio de 50 mL.min^{-1} partindo da temperatura ambiente até a temperatura de reação (450 °C), com razão de aquecimento de 5°C/min. O reagente escolhido foi o composto de moléculas modelo isopropilbenzeno (cumeno) e os produtos reacionais foram analisados em um cromatógrafo Agilent 6890N com detector FID.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os catalisadores estudados são formados por um material microporoso e um material mesoporoso.

Os difratogramas (Figuras 1, 2 e 3) referentes aos compósitos apresentam na região de baixo ângulo (2θ < 6°) os picos característicos às estruturas das fases mesoporosas e na região compreendida entre 6º e 55º encontra-se as reflexões características às fases microporosas.

Na Figura 1 tem-se o difratograma para o compósito HZSM-35/MCM-41, onde podem ser observados os picos característicos à zeólita HZSM-35. Os picos mais intensos da zeólita estão em 2θ ≈ 7,7º, 9,2º, 22,4º e 25,5º os quais se referem, respectivamente, aos planos de reflexão (110), (200), (321) e (202) (Vaughan., 1966). Na região de baixo ângulo pode-se verificar os picos representativos do MCM-41 referentes aos planos de reflexão (100), (110) e (200) localizados respectivamente em 2θ ≈ 2º, 4º e 4,5º (Grecco et al., 2013).

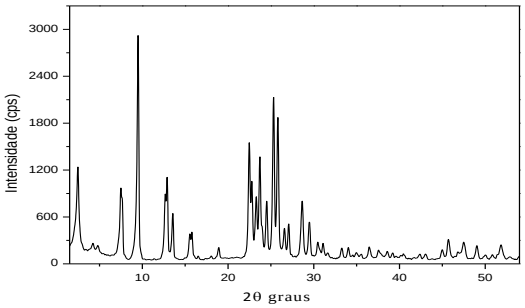


Figura 1. Difratograma de raios- X do compósito HZSM-35/MCM-41.

No difratograma de raios–X referente ao compósito HZSM-12/MCM-48 (Figura 2) podem ser observados os picos característicos à zeólita ZSM-12, que comprovam a formação da estrutura Mobil Twelve (MTW). O pico mais intenso aparece em 2θ igual a 20,88º que se refere ao plano de reflexão (310), as outras reflexões estão em 2θ ≈ 7,5º, 8,9º e 23,1º que se referem respectivamente aos planos (200), (202) e (406) (Santos et al., 2015). A fase mesoporosa do MCM-48 no catalisador pode ser identificada através dos picos de difração (211), (220), (420) e (322) localizados respectivamente em 2θ ≈ 2,7º, 3,2º, 4,9º e 5,1º (Souza et al., 2015).

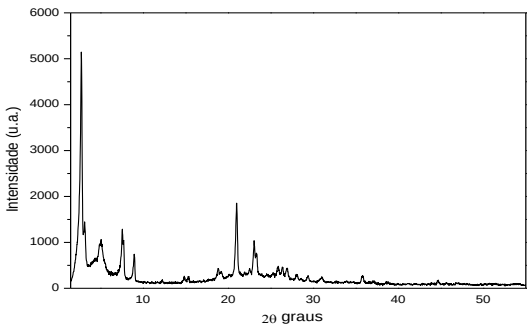


Figura 2. Difratograma de raios- X do compósito HZSM-12/MCM-48.

Na Figura 3 têm-se os difratogramas de raios-X do catalisador compósito do tipo HZSM-5/SM. O difratograma apresentou picos devido à zeólita e devido a SM.

A identificação da fase da zeólita ZSM-5 foi realizada com base na comparação dos difratogramas da zeólita em estudo com dados da literatura (Treacy, 2001). O difratograma de raios-X da zeólita HZSM-5 exibiram estruturas cristalinas bem definidas refletidas nos intensos picos isso comprova que a amostra é formada por um material com estrutura do tipo MFI com alto grau de pureza. As linhas de difração mais intensas ocorrem próximas a 2θ = 8,8° e 24,8°. Estes picos são característicos desse tipo de material. A SM exibe dois picos em aproximadamente 2θ = 2° e 2θ = 5° e uma elevação na linha de base com perfil de banda entre 2θ = 15° e 30°. Este lombo é tipicamente observado em sílicas amorfas e os dois primeiros picos observados entre 2θ = 2° e 5° são típicos para sílicas mesoporosas. O catalisador HZSM-5/SM apresenta alguns picos característicos da HZSM-5 em ângulos 2θ =8,9° e também em 2θ = 25°. Esses picos estão relacionado a cristalinidade presente na zeólita ZSM-5.

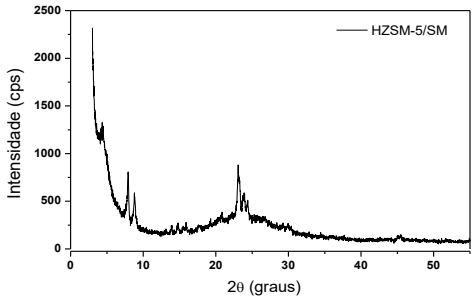


Figura 3. Difratograma de raios-X do compósito HZSM-5/SM.

Os valores de área total e volume de poro (Vp) para os materiais micro-mesoporosos (Tabela 1) estão dentro do esperado, pois se mostraram intermediários aos valores dos microporosos e dos mesoporosos constituintes. Este fato ocorre porque os catalisadores são resultado de uma mistura mecânica das parcelas micro e mesoporosa.

Na Figura 4 estão dispostos os resultados dos testes catalíticos de craqueamento do isopropilbenzeno com os catalisadores.

De acordo com os resultados pode-se observar que o catalisador HZSM-35/MCM-41 foi o que mostrou um maior grau de conversão em relação aos demais catalisadores. O catalisador que apresentou o menor grau de conversão foi o HZSM-12/MCM-48.

Tabela 1. Parâmetros texturais dos catalisadores.

Catalisador	Área total (m^2/g)	Vp (cm^3/g)
HZSM-35/MCM41	698	0,35
HZSM-12/MCM48	743	0,37
HZSM-5/SM	1306	0,35

Os elevados valores de conversão obtidos para o catalisador HZSM-35/MCM-41 comprovam seu bom desempenho catalítico, sendo os dados já esperados, visto que a zeólita possui baixa razão silício/alumínio (= 7,6) e desta forma está bastante ácida. Além disso, a presença dos mesoporos hexagonais do MCM-41 contribuiu para o aumento da difusividade do compósito e consequente aumento da conversão catalítica. Os valores de conversão para

esse compósito diminuíram com o passar do tempo devido à formação de coque, o qual obstruiu os poros do catalisador.

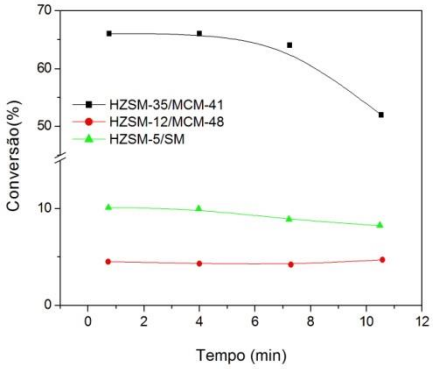


Figura 4. Conversão do isopropil-benzeno sobre os catalisadores.

Para a reação utilizando o material HZSM-12/MCM-48, pode-se observar que foram obtidos baixos valores de conversão. Considerando a composição dos catalisadores verifica-se que a zeólita foi sintetizada com alta razão silício/alumínio = 200 e não houve incorporação de heteroátomos à sílica pura do MCM-48, sendo ambos os materiais de baixa acidez, assim como o material micro-mesoporoso formado por eles. Logo, as baixas porcentagens de conversão estão relacionadas a baixa acidez do catalisador.

O catalisador HZSM-5/SM obtido nesse estudo mostrou um grau de conversão maior do que o catalisador HZSM-12/MCM48. Estes resultados mostram que o sistema de poros da SM e a acidez da zeólita HZSM-5 afetou a atividade a ponto de ser melhor do que para o catalisador HZSM-12/MCM48. A zeólita HZSM-5 (com razão sílica/alumina de 80) possuem mais sítios ácidos quando comparado ao da HZSM-12.

O principal produto formado pela reação de craqueamento catalítico da molécula de isopropilbenzeno é o propeno e o benzeno na proporção de 1:1. Porém há formação de outros produtos sendo em quantidades bem reduzidas, podendo ser formados por reações secundárias quando se tem a presença de catalisadores com força ácida elevada (Annuar *et al.*, 2014).

Trabalhos recentes mostraram que catalisadores micro-mesoporosos (HZSM-12/MCM-41) sintetizados mecanicamente, apresentou melhor propriedade com realação a esses materiais atuando de forma individual (Santos, 2015).

4. CONCLUSÃO

Os difratogramas de raios–X dos catalisadores micro-mesoporosos foram obtidos com êxito e com boa ordenação de sua estrutura, mesmo sendo submetidos ao processo de calcinação. Os difratogramas de raios-X destes materiais mostraram a presença das fases micro e mesoporosa em conjunto.

Os parâmetros texturais obtidos para os catalisadores possuem valores intermediários aos das parcelas microporosa e mesoporosa formadoras, indicando que o material possui ambas as parcelas atuando de maneira sinergética em sua estrutura.

O teste catalítico mostrou que o compósito HZSM-35/MCM-41 possuiu melhor potencial catalítico em reações de craqueamento, tendo o melhor resultado de conversão quando comparado aos demais materiais. Os resultados dos testes catalíticos indicam que estes são fortemente influenciados pela acidez da zeólita presente no material micro-mesoporoso.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANNUAR, N. H. R.; JALIL, A. A.; TRIWAHYONO, S.; FATAH, N. A. A.; THE, L. P.; MAMAT, C. R., *Applied Catalysis A: General*, v.475, p.487-496, 2014.

BECK, J. S.; VARTULI, J. C.; ROTH, W. J., LEONOWICZ, M. E.; KRESGE, C. T.; SCHIMITT, K. D.; CHU, C. T. W.; OLSON, D. H.; SHEPPARD, E. W.; McCULLEN, S. B.; HIGGINS, J. B.; SCHLENKER, J. *J. Amer. Chem. Soc.*, v. 114, p. 10834-10843, 1992.

CORIOLANO, A. C. F.; SILVA, C. G. C.; COSTA, M. J. F.; PERGHER, S. B. C.; CALDEIRA, V. P. S.; ARAUJO, A. S. *Micro. Meso. Mat.*, v. 172, p. 205 – 212, 2013.

DOYLE, A.; HODNETT, B. K. *Micro. and Meso. Materials*, v.63, p.53-57, 2003.

GRECCO, S. T. F.; RANGEL, M. C.; URQUIETA-GONZÁLEZ, E. A. *Quim. Nova*, v.36, n. 1, p. 131-142, 2013.

KRESGE, C. T.; VARTULI, J. C.; ROTH, W. J.; LEONOWICZ, M. E. *Stud. Surf. Scie. Catal*, v. 148, p. 53 – 72, 2004.

LANSARIN, M. A.; Modelagem e simulação de seção de conversão de uma unidade FCC, Tese de doutorado, UEC, São Paulo, 1997.

RIBEIRO, P. T. Modelagem e Controle De Unidades De Craqueamento Catalítico, Dissertação de mestrado em Engenharia Química, UEC, São Paulo, 2007.

ROTH, W. J.; SEWELL, N. J. U. S. *US Patent No*: 6,096,288. 12 Out 1998, 1 Ago 2000.

SANTOS, S. C. G.; MACHADO, S. W. M.; PEDROSA, A. M. G.; SOUZA, M. J. B. Journal of Porous Materials, v.22, p.1145-1151, 2015.

SOUZA, M. J. B.; SILVA, A. O. S.; AQUINO, J. M. F. B.; FERNANDES JR, V. J.; ARAUJO, A. S. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 75, p. 693-698, 2004.

SOUZA, M. J. B.; SILVA, A. O. S.; AQUINO, J. M. F. B.; FERNANDES JR, V. J.; ARAUJO, A. S. *Journal of thermal analysis and calorimetry*, Budapeste, v. 79, p. 493-497, 2005.

SOUZA, M. J. B.; PEDROSA, A. M. G., CECILIA J. A.; GIL-MORA A. M.; RODRÍGUEZ-CASTELLÓN E. Catalysis Communications, v.69, p.217-222, 2015.

TREACY M. M. J.; HIGGINS J. B., Collection of Simulated XRD powder patterns for zeolites, 4ª Edição. Elsevier, Amsterdam, 2001.

VAUGHAN, P. A. *Acta Crysta.*, v. 21, p. 983-990, 1966.

WANG, Y.; CUI, D.; LI, Q. *Micro. Meso. Mat.*, v. 142, p. 503 – 510, 2011.

6. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e a CAPES.

ADSORÇÃO DO CORANTE RODAMINA B EM ARGILA NATURAL, PILARIZADA E ORGANOFILIZADA.

A. Parodia[1,2]; A. J. Schwanke[1,2]; E. Rigoti[1,2], J.A. Prasniski[2]; S. B. C. Pergher[1,2]

1- Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais – Universidade Federal do Rio Grande do Norte .
2- Laboratório de Peneiras Moleculares - LABPEMOL - Instituto de química – Universidade Federal do Rio Grande do Norte

Campus Universitário Lagoa Nova – CEP: 59078-970 – Natal- RN – Brasil
Telefone: (84) 3215-3883 Email: andersonparodia@gmail.com

RESUMO: Uma argila bentonita natural (Bofe) proveniente da jazida de Boa vista (PB) foi submetida a dois tratamentos (organofilização e pilarização), as quais foram caracterizadas por difração de raios X. Posteriormente as amostras provenientes destes procedimentos foram aplicadas em um ensaio de adsorção de Rodamina B, um corante orgânico. Os ensaios foram realizados empregando 0,5 g de amostra de argila em 100 mL de uma solução 50 ppm de Rodamina. Alíquotas de 1 mL foram retiradas em tempos de 0 a 8 h, 24 e 72 h, as quais foram analisadas por UV vis. A amostra que apresentou o melhor resultado foi a Org 5/2 que obteve um percentual de remoção de aproximadamente 97 %.

PALAVRAS-CHAVE: Argila, PILC, Organofílica, Rodamina B.

ABSTRACT: A natural bentonite clay (Bofe) from the deposit of Boa Vista (PB) was subjected to two treatments (organophilization and pillarization), which were characterized by X-ray diffraction. Subsequently, the samples from these procedures were applied in a adsorption test of an organic dye called Rhodamine B. The tests were conducted using 0.5 g of clay in 100 mL of a 50 ppm solution of Rhodamine. Aliquots of 1 mL were withdrawn at times of 0 to 8 h, 24 and 72 h, which were analyzed by UV-vis. The sample showing the best result was the Org 5/2 who achieved a percentage removal of approximately 97 %.

KEYWORDS: Clay, PILC, organophilic, Rhodamine B.

1. INTRODUÇÃO.

A poluição de águas por corantes têxteis traz grandes problemas ambientais. A remoção de cor dos efluentes é de grande importância (Claussen & Takashima, 2007) e pode influenciar consideravelmente o meio aquático com alterações nos ciclos biológicos. Os resíduos de corantes orgânicos são os que se destacam pela toxicidade (Mitall et. al., 2010).

Argilas têm sido amplamente utilizadas pela humanidade desde a antiguidade, são comumente definidas como materiais naturais, terrosos, de granulação fina que, quando umedecidos com água, apresentam plasticidade (Teixeira-Neto & Teixeira-Neto, 2009).

A argila hidrofílica é um adsorvente ineficaz para compostos orgânicos (Cavalcanti et. al., 2009). Apesar do principal foco de modificação de argilas direcionado à ciência dos materiais ser a organofilização das mesmas para aplicação em nanocompósitos poliméricos (Paiva et. al, 2008), essas argilas podem ser utilizadas para a remoção de efluentes orgânicos pela substituição dos cátions inorgânicos presentes em sua estrutura original pelos surfactantes catiônicos maiores (Cavalcanti

et. al., 2009), como pode ser visualizado na Figura 1.

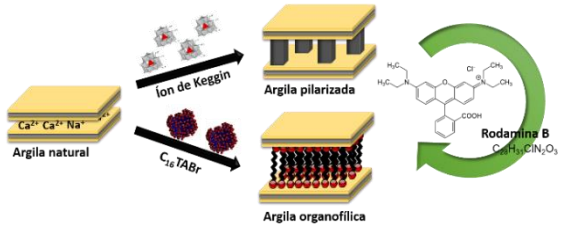


Figura 1. Esquema da troca dos cátions naturais da argila por íons de Keggin ou por moléculas de surfactante CTABr para a pilarização e organofilização, respectivamente.

As argilas Organofílicas são estruturalmente diferentes mesmo quando as argilas são preparadas com surfactantes similares (He et. al. 2010). Isso indica que a estrutura e as propriedades das argilas organofílicas são afetadas não somente pelo tipo de surfactante, mas também, pelo mineral utilizado.

Outro processo de modificação química das argilas que pode influenciar na sua capacidade de adsorção é a pilarização. Argilas pilarizadas são materiais com estruturas abertas e rígidas obtidas pela intercalação de espécies volumosas nos espações interlamelares (Teixeira-Neto & Teixeira-Neto, 2009). O material resultante, depois da calcinação, contém óxidos que funcionam como pilares, mantendo as camadas das argilas separadas e expondo as superfícies internas das argilas (Pergher & Sprung, 2005)

Baseado nessa versatilidade das argilas e na necessidade crescente de tratamentos ambientais, o presente trabalho estuda o comportamento de uma argila natural a qual foi submetida aos processos de organofilização, pilarização assim como a própria amostra natural no processo de adsorção do corante Rodamina B (Figura 2).

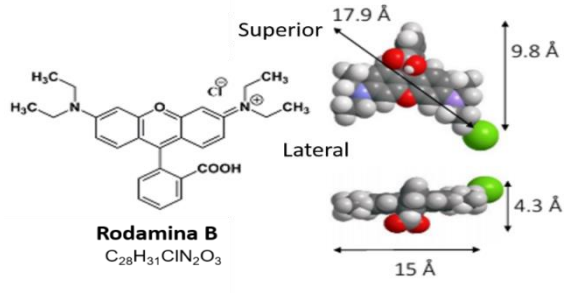


Figura 2. Dimensões moleculares da Rodamina B. Adaptado da literatura (Canning et al. 2014).

2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

2.1 Material

A argila utilizada foi do tipo bentonita, proveniente de Boa Vista-PB (Bofe). Previamente, parte da argila foi organofilizada com diferentes relações de massa argila/surfactante (Org), parte foi pilarizada com alumínio (PILC) e outra parte utilizada sem qualquer tipo de beneficiamento (Nat).

2.2 Organofilização

As argilas foram organofilizadas de acordo com Paiva et. al. (2008). Nesse procedimento, uma quantidade de surfactante é intercalada na região interlamelar da argila.

Onde se pesou 5 g de argila em quatro balões de fundo redondo e acrescentou-se 50 mL de água destilada para que ocorra a expansão lamelar das argilas. As mesmas foram mantidas em agitação durante uma hora, a temperatura ambiente. Após uma hora, pesou-se em quatro béqueres 0,5, 1, 2 e 4 g de Brometo de Hexadeciltrimetilamônio, solubilizados em 25 mL de água destilada. Após ocorre a mistura da solução na suspensão. As soluções de argila + surfactante ficaram em agitação magnética durante 20 h, a temperatura ambiente.

Após as 20 h, as suspensões foram filtradas, lavadas e secas a temperatura ambiente por 30 h. Todos os materiais foram macerados e peneirados a um granulometria de 42 µm.

As argilas, após estre procedimento, receberam a nomenclatura: Org 5/0,5, Org 5/1, Org 5/2 e Org 5/4, referentes a quantidade de argila utilizada por quantidade de surfactante utilizada em gramas.

2.3 Pilarização

O processo de pilarização da amostra de argila natural (Nat) deu-se seguindo procedimento já descrito em literatura (Pergher & Sprung, 2005).

Inicialmente prepara-se a solução do agente pilarizante (*Solução i)*, pesando-se 12 g de Cloreto de alumínio hexahidratado e 4 g de hidróxido de sódio, mantendo uma relação OH/Al igual a 2. Após a solubilização dos reagentes, goteja-se a

solução de hidróxido de sódio na solução de cloreto e deixa-se a uma temperatura de 60 ºC em agitação magnética por 24 h.

Aproximadamente 3 g de argila foram misturadas a 300 mL de água e deixadas em agitação magnética por 2 h para que ocorra a expansão lamelar (*Suspensão ii)*.

Depois de decorridos os tempos de preparo verteu-se a solução *i* em *ii*. Após 2 h decorridas do processo de intercalação a amostra é filtrada, seca em estufa, macerada, peneirada a 42 µm e calcinada a 450 ºC por 3 h.

2.4 Testes de Adsorção

Os testes de adsorção do corante Rodamina B foram realizados utilizando 0,5 g dos adsorventes previamente preparados e 100 mL de uma solução de 50 ppm do composto orgânico. A solução, em contato com o adsorvente, ficou em agitação constante em uma mesa orbital (Solab SL-180D) a uma rotação de 200 rpm.

Para a determinação da quantidade de corante adsorvido, retirou-se alíquotas de 1 mL em intervalos de tempo de 1 até 8 h, seguidos de medições em 24 e 72 h, ao todo retirou-se cerca de 10 mL do volume total para análise das alíquotas, o que representa 10 % do volume total. As alíquotas foram filtradas utilizando um filtro de 0,41 µm (Millipore). Após análise inicial dos resultados, repetiu-se o experimento, retirando-se alíquotas de 10 em 10 minutos em um intervalo de 1 hora.

As alíquotas foram analisadas em um espectrofotômetro UV-vis (Hach DR5000), onde observou-se a quantidade de corante adsorvida no comprimento de onda de 555 nm.

2.5 Caracterização

Os materiais foram caracterizados por difração de raios X em um aparelho Bruker D2 Phaser utilizando radiação Cu Kα (λ=1,54Å) com um filtro de Ni, com passo de 0,02 º, corrente de 10 mA, voltagem de 30 kV, utilizando um detector Lynxeye.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Difração de raios X

A Figura 3 apresenta os difratogramas das amostras de argila natural (Nat) e argila pilarizada (PILC).

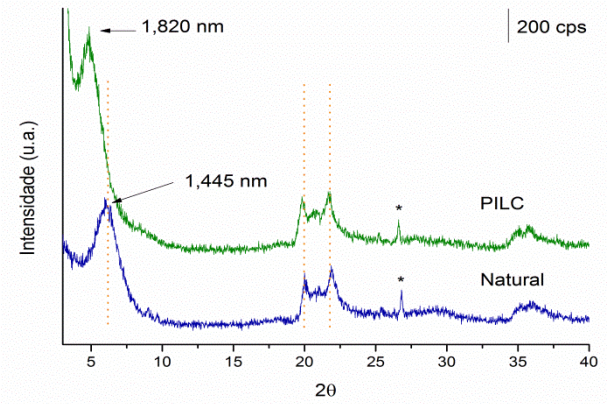


Figura 3. Difratogramas das argilas naturais e pilarizadas.

Observa-se na Figura 3 que as reflexões características das argilas do tipo esmectitas (em 2θ= 6, 20 e 22 °) se mantém após o processo de pilarização, o que confirma que o tratamento conserva a integridade estrutural das lâminas. Também é possível identificar a fase de quartzo como impureza da argila natural, em ângulos de 2θ= 26.5 °. Após o processo de pilarização, observa-se o deslocamento do plano basal d_{001} para ângulos mais baixos, o que demonstra que a pilarização foi realizada com sucesso. Desta forma, durante o processo de calcinação os pilares de alumínio se transformam em óxidos e estão fixados entre as lamelas da argila, mantendo as mesmas separadas. Para a argila pilarizada é estimado galerias de até 0,84 nm (subtraindo o espaçamento basal encontrado de 1,820 nm da espessura média da lamela da argila tipo 2:1; 0,98 nm).

A Figura 4 apresenta os difratogramas das amostras organofílicas.

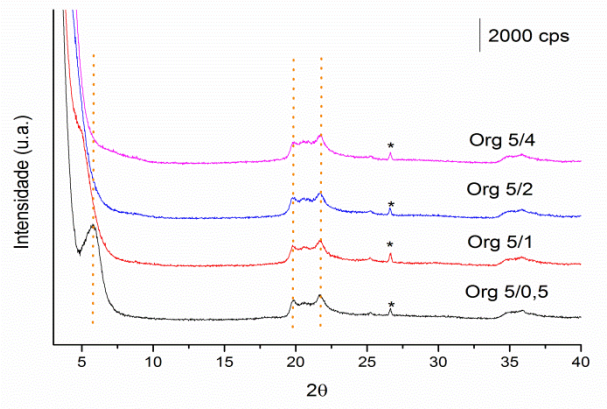


Figura 4. Difratogramas das argilas naturais organofilizadas.

Observa-se na Figura 4 que as reflexões características da argila do tipo esmectita também se mantêm após o processo de organofilização, confirmando a integridade estrutural das lâminas, porém a reflexão do plano d_{001} só pode ser facilmente visualizada para a amostra Org 5/0,5. Sendo assim, realizou-se análises de difração de baixo ângulo (2θ= 1-10 °) e seus resultados estão apresentados na Figura 5.

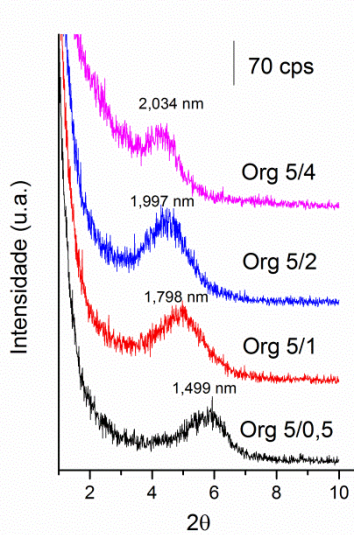


Figura 5. Difratogramas de baixo ângulo das argilas naturais organofilizadas.

Observa-se que o aumento da quantidade de surfactante à suspensão de argila na etapa de organofilização provoca o deslocamento da reflexão d_{001} para ângulos mais baixos. Este deslocamento é mais evidente na amostra com maior quantidade de surfactante adicionada (Org 5/4) a qual apresentou um espaçamento basal de 2,034 nm. Considerando que o surfactante empregado CTABr, possui uma dimensão teórica molecular de ~2,0 nm e um grupo cabeça com tamanho de ~0,67 nm (He et. al. 2006) e conhecendo a espessura de uma lamela de argila (0,98 nm), é atribuído que para amostras com maior quantidade de surfactante (Org 5/4 e 5/2), este, encontra-se acomodado na forma de monocamada lateral, como indicado no esquema da Figura 6.

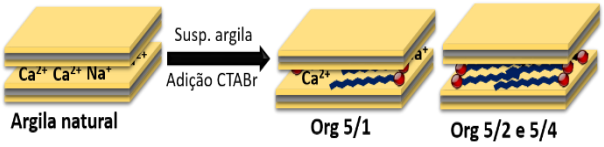


Figura 6. Esquema de acomodação do surfactante na região interlamelar das argilas baseados nos valores de espaçamentos basais .

Para o caso a amostra Org 5/0,5, os valores de espaçamento basal (1,499 nm) são semelhantes ao da argila natural (1,445 nm) apresentado na Figura 3, o que indica que em baixas quantidades de surfactante a troca dos cátions da argila por moléculas orgânicas não ocorre.

3.2 Adsorção

A Figura 7 apresenta os resultados obtidos pelo processo de adsorção.

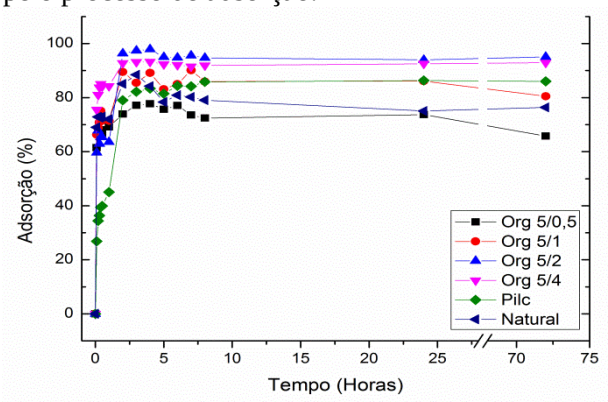


Figura 7. Resultados de adsorção de Rodamina B, tempos de 0 a 72 h.

Observa-se na Figura 7 que após um período de 2 h o sistema entra em equilíbrio e não ocorre mais adsorção da Rodamina B. Dessa forma a amostra que apresentou o melhor resultado foi a amostra Org 5/2 que apresentou uma redução da

concentração de corante na solução na faixa de 97 % após decorridas 5 h do inicio dos ensaios e se manteve após 24 e 72 h.

A argila com maior concentração de surfactante, Org 5/4 apresentou uma adsorção na faixa de 92 % decorridas 5 h de ensaio e mantiveram-se constantes em tempos de 24 e 72 h.

A amostra natural obteve um resultado de adsorção de 88 % em um tempo de 3 h, sendo este seu ponto de adsorção máxima. Isto ocorre principalmente pela capacidade de inchamento da argila e sua capacidade de troca catiônica, uma vez que a Rodamina B possui uma carga positiva, a qual pode ser trocada pelos cátions naturais da argila. As amostras organofílicas Org 5/0,5 e 5/1 apresentaram uma quantidade máxima adsorvida de 77 % e 90 % em tempos de 4 e 7 h respectivamente.

Nota-se na Figura 7 que as amostras Org 5/0,5, Org 5/1, Nat e PILC tiveram um comportamento de adsorção similar entre elas, na faixa entre 2 e 8 h, onde a concentração adsorvida apresentou uma variação entre quantidades adsorvidas e dessorvidas até as 24 h, onde alcançam o equilíbrio.

A amostra PILC apresentou um valor adsorvido no final do ensaio de aproximadamente 86 %. Porém, a região interlamelar da argila pilarizada possui um tamanho de 0,85nm (altura da galeria), e como a molécula da Rodamina B possui dimensões maiores, como mostrado na Figura 2, a molécula poderia ser adsorvida somente na sua conformação lateral (0.43 nm), o que possivelmente explica os valores de adsorção inferiores às outras amostras estudadas nos tempos de 0 a 1 h, como apresentado na Figura 8.

A Figura 8 apresenta um corte expandido de pontos entre 0 e 1 h do ensaio de adsorção.

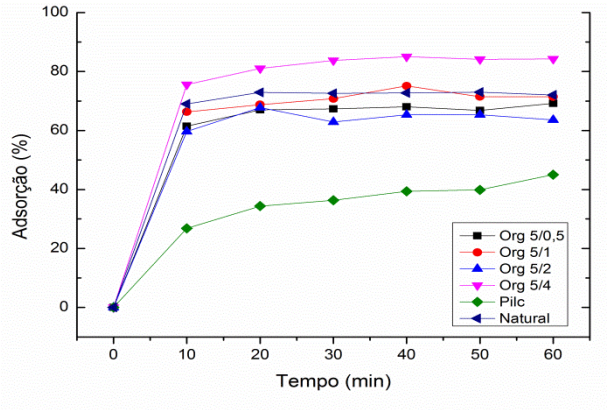


Figura 8. Resultados de adsorção de Rodamina B, tempos de 0 a 1 h.

Analisando a Figura 8 nota-se que há um elevado grau de adsorção já nos primeiros 10 min para quase todas as amostras, exceto a amostra PILC. O comportamento das amostras na primeira hora do ensaio apresenta-se similar ao restante do tempo do ensaio (1 – 72 h). De uma forma geral pode-se afirmar que o tempo máximo adequado para adsorção é de cerca 8 h, onde as amostras apresentam uma quantidade adsorvida estável.

As amostras organofílicas teriam uma maior afinidade com a molécula orgânica, fazendo com que já em tempos iniciais, ocorra uma adsorção alta, que com o tempo, entrará em equilíbrio.

No caso da amostra natural, o principio de troca catiônica favorece a adsorção do corante entre as lamelas, devido a molécula de Rodamina B possuir a característica de um cátion.

Já a pilarizada, não possui característica hidrofóbica (não está organofilizada) e não apresenta a característica de troca catiônica devido ao processo de pilarização. Dessa forma, incialmente ela não tem afinidade pela Rodamina B, mas com o tempo e devido a sua alta acessibilidade, o corante vai se inserindo na região interlamelar fazendo que o processo de adsorção inicie, e no equilíbrio chegue a atingir os 86 %.

4. CONCLUSÕES

Conclui-se que as argilas bentonitas são materiais interessantes para serem empregados com adsorventes de corantes e especificamente da Rodamina B. A capacidade de adsorção da argila pode ser incrementada com tratamentos como a

pilarização (aumentando a acessibilidade) e organofilização.

O material mais eficiente foi a argila organofilizada Org 5/2 que obteve um percentual de remoção do corante na faixa de 97 % em um tempo de até 5 h.

5. AGRADECIMENTOS

A UFRN
A CAPES
A CNPQ
A PPGCEM

6. REFERENCIAS

CANNING, J.; HUYANG, G.; MA, M.; BEAVIS, A.; BISHOP, D.; COOK, K.; MCDONAGH A.; SHI, D.; PENG, G.D.; CROSSLEY, M.J. *Nanomaterials*, v. 4, p. 1-18, 2014.

CAVALCANTI, J.V.F.L.; ABREU, C.A.M.; SOBRINHO, M.A.M.; BARAÚNA, O.S.; PORTELA, L.A.P. *Quim Nova*, v. 32, p. 2051-2057, 2009.

CLAUSEN; D. N.; TAKASHIMA, K. *Quim. Nova*, v. 30, p. 1896, 2007.

HE, H.; FROST, R.L.; BOSTROM, T.;YUAN, P.; DUONG, L.; YANG, D.; XI, Y.; KLOPROGGE J.T. *Appl Clay Sci*, v. 31, p. 262-271, 2006.

HE, H.; MA,Y.; ZHU, J.; YUAN, P.; QING, Y. *Appl. Clay Sci*, v. 48, p. 67-72, 2010.

MITTAL, A.; MITTAL, J.; MALVIYA, A.; KAUR, D.; GUPTA, V. K. J. *Colloid Interface. Sci*, v. 343, p. 464-473, 2010.

OLIVEIRA, L.H.; ARRAES, D.D.; GOMES, G.E.; LIMA, A.E.O.; RAMOS, P.H. *EBA10*, 2014.

PAIVA, L.B.; MORALES, A.R.; DÍAZ, F.R.V. *Cerâmica*, v. 54, p. 213-226, 2008.

PERGHER, S.B.C; SPRUNG, R. *Quim. Nova*, v. 28, p. 777-782, 2005.

TEIXEIRA-NETO, E.; TEIXEIRA-NETO, A.A. *Quim. Nova*, v. 32, p. 809-817, 2009.

OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE ADSORVENTES PROVENIENTES DA PIRÓLISE A VÁCUO DE LODOS RESIDUAIS DE ETA E ETE.

A.R. Vasques Mendonça[1]; P. A. Lago[2]; R. P. Campêlo[2]; D. Maia[3]; B. Penna[3]; S. S. Brum[4]

1, 2,3 - Instituto de Química – Universidade de Brasília. Laboratório de Materiais e Combustíveis (LMC) e Laboratório de Desenvolvimento de Processos Químicos (LDPQ).
Campus Darcy Ribeiro – CEP: 70910 – 000 Asa Norte – Brasília – DF – Brasil.
Telefones: (61) 3107-3819; (61) 82791415 – E-mails: andressa_vasques@hotmail.com; andressavasques@unb.br.
4 - Instituto de Química – Universidade de Brasília. Laboratório de Materiais e Combustíveis (LMC).

RESUMO: Este estudo tem como objetivo colocar a produção de adsorventes por pirólise como uma alternativa ao descarte dos lodos residuais provenientes do tratamento de água (ETA) e esgoto (ETE) dos grandes núcleos urbanos. Análises TGA/DTA, BET, bem como testes de umidade, cinzas, sólidos fixos e voláteis foram realizados para caracterização físico-química dos materiais. Em seguida, amostras de lodo impregnadas com carbonato de potássio e não impregnadas foram pirolisadas em reator a vácuo a 600 ºC. Cinéticas de adsorção foram realizadas visando obter o percentual de remoção de corante reativo têxtil em diferentes pHs. O ETA impregnado removeu 100% do corante em pH 4 e 99,4% sem controle de pH. O adsorvente de ETA não-impregnado removeu 53,7% e 54,8%, respectivamente. Os adsorventes provenientes de lodos residuais de ETE não obtiveram resultados de remoção significativa de corante.

PALAVRAS-CHAVE: Adsorventes; lodos residuais, tratamento de efluentes, remoção de cor.

ABSTRACT: The aim of this study is the production of wastewater (ETA) and sewage (ETE) sludge-based adsorbent by pyrolysis as an alternative for the deposition of residual sludge from urban centers. Analysis TGA/TGA, BET, humidity, ashes, fixed and volatile solids were performed for materials physical-chemical characterization. Then, samples impregnated with potassium carbonate and not impregnated were pyrolysed in vacuum reactor, under 600ºC. The adsorbents, impregnated and not, were tested in batch for reactive dye adsorption in different pHs. The impregnated ETA adsorbent removed 100% of the dye in pH 4 and 99,4% without pH control. Not-impregnated ETA removed 53,7% and 54,8%, respectively. ETE adsorbents did not work in the removal of RR-141 dye using the process above.

KEYWORDS: Adsorbents, sewage sludge, wastewater treatment, dye removal.

1. INTRODUÇÃO

A gestão dos resíduos de esgoto nos núcleos urbanos tem se mostrado um problema complicado e oneroso. O crescimento da população mundial, o rigor das normas de tratamento e a democratização do saneamento nas cidades acarretaram um aumento acentuado no volume de lodo proveniente dos tratamentos de água e esgoto. (Pokorna *et al.*, 2009); (Agrafioti *et al.*, 2013).

Métodos térmicos têm sido introduzidos como alternativa à deposição do lodo residual em aterros, alternativa mais empregada, porém, associada a problemas ambientais como lixiviação de metais pesados. A pirólise, que tem sido investigada como alternativa viável, consiste no tratamento térmico do precursor em atmosfera

inerte e a temperaturas superiores a 300 ºC, tendo como produtos um sólido de estrutura porosa, um líquido chamado de bio-óleo ou óleo pirolenhoso, e gases, ambos com alto valor energético. (Vasques, 2012); (Pokorna *et al*., 2009).

A pirólise realizada com baixa taxa de aquecimento e longo tempo de residência é chamada pirólise lenta, e favorece a formação de sólidos carbonosos (Almeida, 2008). Como observado por Pokorna *et al*. (2009), os sólidos provenientes da pirólise do lodo residual possuem alto teor de cinzas, significando alta presença de matéria inorgânica em conjunto com a estrutura carbonosa. Espectroscopias FT-IR apontam presença de alumino-silicatos entre as cinzas, reforçando o seu potencial como adsorvente. Vasques *et al*. (2009), que investigou o processo de adsorção de corantes reativos, mostra a presença de matéria inorgânica como motriz do fenômeno de adsorção por dupla camada elétrica, que consiste na atração de partículas do corante carregadas em solução aos óxidos presentes na superfície do adsorvente. Como o fenômeno é regido pelas forças iónicas, o pH da solução assume papel fundamental na eficiência do processo adsortivo.

Então, dentro deste contexto, esse trabalho traz como objetivo geral a produção e caracterização físico-química de adsorventes produzidos a partir da pirólise de lodos residuais de estações de tratamento de água e esgoto.

2. MATERIAL E MÉTODOS

Os lodos de esgoto (ETE) e água (ETA) foram coletados na estação de tratamento de água e esgoto da CAESB, Brasília-DF. O material foi primeiramente seco ao sol para retardar sua biodegradação. Em seguida, os lodos foram moídos e peneirados em peneira série Tyler de abertura de 250 µm.

2.1. Preparação dos adsorventes

Amostras de 50 g de lodo ETA e ETE foram pirolisadas, por meio de pirólise lenta, em reator batelada a 2 kPa de vácuo manométrico, para garantir a ausência de oxigênio no interior do reator. O material foi pirolisado a 600 ºC por 2 horas. Também foram preparadas amostras impregnadas com carbonato de potássio (K_2CO_3), em proporção 1:1 em massa. O carbonato de Potássio foi misturado com os lodos *in-natura* e água até a formação de uma solução homogênea, depois, levado à estufa por 24 h a 105 ºC. Em seguida, a mistura foi pirolisada seguindo o mesmo procedimento. Os gases liberados durante a pirólise foram condensados visando a obtenção do bio-óleo. Após o processo de pirólise, foram obtidas as massas de sólido e bio-óleo formadas. A massa de voláteis pode ser obtida por meio de um balanço de massa:

$$M_{sólido} + M_{bio\text{-}óleo} + M_{gás} = 50 \pm 1{,}0 \text{ g}$$

As diferentes massas percentuais desses produtos indicam o rendimento do processo para a produção dos adsorventes para cada um desses materiais.

Após a ativação térmica por pirólise, realizou-se a ativação química com ácido acético 1M, na proporção de 6 g de lodo para 100 mL de ácido. A mistura foi levada à mesa agitadora orbital e então agitada por 2 horas. Em seguida, fez-se a lavagem do adsorvente duas vezes com ácido acético 1M e três vezes com água destilada a fim de remover o excesso de ácido presente. O adsorvente após a lavagem foi levado à estufa a 105ºC por 24 h.

2.2. Caracterização e Análises

Para os lodos *in-natura* ETA e ETE, foi realizada caracterização por teor de sólidos fixos, voláteis, umidade e cinzas, seguindo o *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (1989).* Foram realizadas análises DTG/DTA, em fluxo de nitrogênio, para investigar o comportamento térmico dos lodos ETA e ETE *in-natura*. Todas as amostras sólidas; ETA e ETE *in-natura*, adsorventes não impregnados e adsorventes impregnados com carbonato de potássio, foram analisadas por microscopia eletrônica (MEV) e EDS acoplado, o qual detecta a composição química da amostra examinada, além de fornecer micrografias do material.

Também foram realizadas análises de área superficial dos adsorventes de ETA e ETE, impregnados e não impregnados, obtida por análise de adsorção de nitrogênio e calculada segundo o

método de Brunauer–Emmett–Teller, MultiPoint BET.

2.3. Cinéticas de adsorção

Os adsorventes foram submetidos a ensaios cinéticos de adsorção visando a remoção do corante reativo RR-141 do meio, onde um grama de adsorvente foi adicionado a 100 mL de uma solução de 300 mg/L de corante, permanecendo sob agitação mecânica a 500 rpm por 240 minutos. A concentração do corante ao longo do processo foi obtida em intervalos de tempos determinados por espectroscopia UV-VIS, seguindo a lei de Lambert-Beer. Foram realizados, para cada adsorvente, um ensaio cinético com o pH da solução de corante e um com o pH 4, a fim de investigar a influência do pH no processo de adsorção do corante. Por meio de um balanço de massa, foi possível determinar a quantidade de corante adsorvida por grama de adsorvente e assim determinou-se o melhor adsorvente tendo como parâmetro a maior porcentagem de remoção de corante do meio adsortivo.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados da caracterização físico-química dos lodos ETA e ETE estão dispostos na Tabela 1.

Tabela 1. Caracterização Físico-química dos lodos.

	ETA	ETE
Umidade (B.U. %)	10%	22%
Sólidos Fixos	46%	30%
Sólidos Voláteis	54%	70%
Cinzas	36%	33%

A compreensão do comportamento térmico do material precursor é ferramenta essencial para a predição do rendimento do processo de pirólise para obtenção do material adsorvente. A fração inorgânica do lodo residual se encontra no sólido final do processo de pirólise, junto ao carvão. A conversão térmica de lodos residuais e biomassas tem como resultado imediato, além do carvão e bio-óleo, a decomposição da matéria orgânica em gases não-condensáveis, radicais livres e hidrocarbonetos saturados que podem sofrer isomerização, condensação, polimerização, etc. (Rocha *et al*, 2004).

As análises térmicas TGA e DTA permitem o conhecimento dos possíveis eventos térmicos relacionados à conversão térmica dos lodos em determinadas condições. A partir delas é possível detectar diferentes reações de degradação e oxidação presentes em uma dada temperatura. A TGA, Análise Termogravimétrica, fornece a perda de massa como função da temperatura. Já a DTA, Análise Térmica Diferencial, mede as diferenças de temperatura entre um referencial e a amostra, aquecidos por uma única fonte. Podendo assim, detectar reações endotérmicas ou exotérmicas na amostra (Vasques, 2012).

As Figuras 1 e 2 apresentam as curvas de perda de massa dos precursores ETA e ETE, respectivamente, submetidos a uma taxa de aquecimento de 20ºC/min até 700ºC.

Em ambos os materiais, tanto ETA como ETE, percebe-se uma estabilização da perda de massa em aproximadamente 600ºC. Isso significa que a partir dessa temperatura, o sólido deixa de sofrer degradação térmica e reações secundárias de polimerização, isomerização ou craqueamento, uma vez que a sua massa permanece constante. O sólido remanescente é uma mistura de carbono fixo e cinzas.

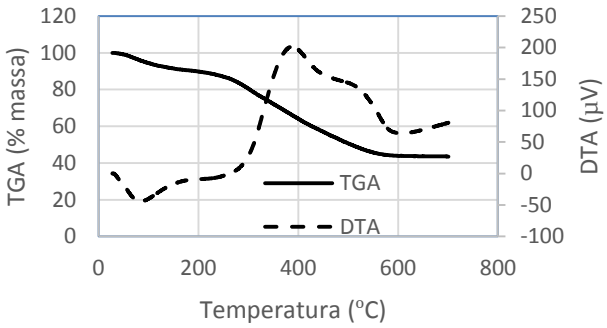


Figura 1. Análises TGA/DTA do lodo ETA.

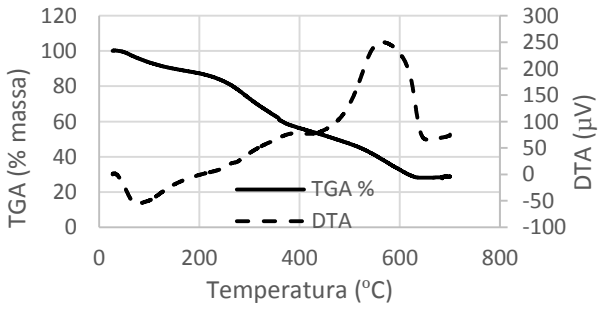


Figura 2. Análises TGA/DTA do lodo ETE.

As curvas de TGA e DTA do lodo ETA apresentam um pico endotérmico (DTA) acompanhado de uma perda de massa de aproximadamente 9% até os 160ºC. Esse evento térmico é característico da desidratação do material. A partir dessa temperatura, até a faixa de300ºC, observa-se um outro evento térmico, onde uma perda de massa de mais 11% é acompanhada do fim do pico endotérmico e o início de um pico exotérmico, indicando a liberação de energia.

Na combustão/pirólise de matéria orgânica, esse primeiro pico é identificado pela decomposição de biodegradáveis de cadeias curtas e outros compostos semi-voláteis, e pode estar relacionado a decomposição de matéria orgânica. Ainda, pode estar também associado a presença de sulfatos, como por exemplo sulfato de alumínio, utilizado como floculante no processo de tratamento de águas. O sulfato de alumínio perde água quimicamente ligada por volta de 300 ºC (Oliveira *et al*., 2004).

A partir dos 350 ºC, observa-se a maior liberação de energia do processo, com ápice aos 392 ºC, até aproximadamente 500ºC. Esse grande pico exotérmico é acompanhado de uma grande perda de massa, de 30%. Esse pico é característico da degradação de matéria orgânica, polímeros orgânicos que podem estar presentes no lodo, provenientes do processo de tratamento da água. Entre os 500 e 600 ºC, a perda de massa de aproximadamente 7% e comportamento exotérmico ameno pode estar relacionada a decomposição de um material orgânico de difícil degradabilidade. O 1% de massa perdida após os 650ºC pode estar associado a oxidação de inorgânicos, como carbonatos.

Já nas curvas de TGA e DTA do lodo ETE, observa-se um mesmo pico endotérmico com perda de massa de 12% até os 160ºC, relativa à massa úmida. Na curva TGA do ETE, os dois eventos subsequentes são claramente observados: A queima dos biodegradáveis e semi-voláteis até 350ºC e a degradação de polímeros até a faixa dos 500ºC. Ambos eventos de comportamento exotérmico, o primeiro teve perda de massa de 25 % e o segundo, de 16 %. A partir dos 500 ºC, observa-se o maior pico de liberação exotérmica do processo do ETE, diferentemente do ETA. É possível também detectar uma perda de massa de 19% após os 500 ºC, referente a sólidos de difícil degradação e formação de cinzas, mais que o dobro da perda de massa do ETA. A degradação desses sólidos libera grande quantidade de energia segundo o pico do DTA (Vasques, 2012; Nozela, 2014; Oliveira *et. al*, 2004).

É possível perceber que, em comparação ao ETE, o lodo ETA é composto por uma menor quantidade de microrganismos, correspondente à fração biodegradável detectada no TGA. O lodo ETA também possui maior quantidade de sólidos fixos. A maior fração decomposta no ETA foi de polímeros orgânicos. Já o ETE, possui compostos que são degradados a temperaturas entre 550 e 650ºC em uma quantidade superior, restando uma menor quantidade de sólidos fixos.

Após as análises termogravimétricas, foi realizada a pirólise lenta à vácuo e mediu-se a conversão da massa de lodo em sólido, bio-óleo e gases voláteis. Os resultados são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2. Conversão dos lodos residuais em produtos e subprodutos do processo de pirólise.

% massa	ETA	ETE	ETA + K_2CO_3	ETE + K_2CO_3
Sólido	60	28	75	76
Bio-Óleo	24	18	15	10
Voláteis	16	54	10	14

O lodo ETA possuiu maior conversão para sólidos e bio-óleo no processo em relação ao ETE, tendo melhor rendimento para esses produtos. A pirólise de ETE produz mais gases, que por sua vez são mais difíceis para captação e armazenamento.

Os óleos e gases da pirólise podem ser aproveitados por seu valor energético. A pirólise do lodo ETA mais uma vez apontou para a formação de material carbonoso fixo em sua massa final.

Ao ser submetida a altas temperaturas na ausência de oxigênio, a matéria orgânica que não se volatiliza se reorganiza em carvão, diferindo do grafite por conter heteroátomos em suas cadeias, como mostrado na Figura 3. Esse processo resulta em estruturas cristalinas organizadas de forma randômica e heterogênea, dando origem a poros (Bansal e Goyal, 2005).

Figura 3. Estrutura do carvão ativado (Bansal e Goyal, 2005).

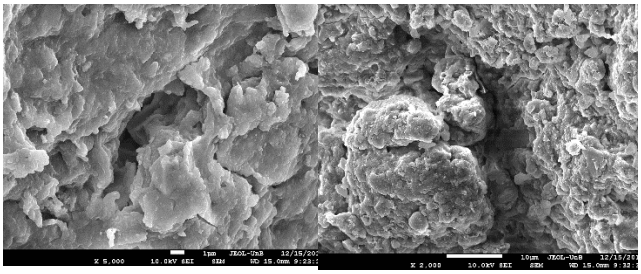
A conversão obtida do ETE não impregnado no reator pirolítico em sólido foi a mesma porcentagem da massa final obtida pela análise TGA. A porcentagem final foi de 28% a qual se aproximou também com os sólidos fixos que correspondeu a 30%. Os 18% de bio-óleo condensados, obtido por balanço de massa, indicam que a maior parte do lodo ETE é convertido em gases voláteis não-condensáveis, sugerindo novamente que a composição do sólido final é majoritariamente mineral ou inorgânica, dado o alto teor de cinzas. Como 54% da massa inicial de lodo de ETE se tornou gasosa no processo de pirólise, apenas uma pequena parcela da matéria orgânica reduz para carbono (C) durante a pirólise, já que a maior parcela é volatilizada.

Na pirólise dos lodos impregnados, a alta massa de sólido se dá pela presença do potássio no fim do processo. Essa massa acaba sendo reduzida após o processo de lavagem e ativação com ácido, que é realizado para a desobstrução dos poros e formação de grupos de superfície.

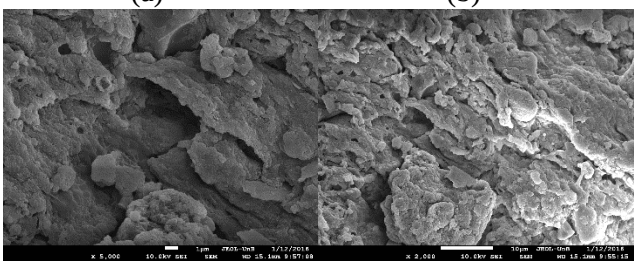
A impregnação com K_2CO_3 seguida pela pirólise é um método de ativação química. O uso de carbonatos alcalinos para a ativação surte profundos efeitos na estrutura e textura de um carvão ativado: Sais de potássio, em especial, se mostraram melhores agentes ativantes do que outros, pois durante a pirólise, formam átomos de Potássio que acabam retidos nos interstícios dos cristais de carvão. Mesmo removidos por ácido posteriormente, a estrutura carbonosa não muda de forma, deixando uma estrutura porosa ainda mais desenvolvida.

O carbonato de potássio também promove a desidratação do carvão durante a ativação. O K_2CO_3 dissocia para K_2O e CO_2 e promove uma de-hidrogenação de moléculas de água coordenadas, formando KOH. Depois, volta a reagir com o CO_2, liberando oxigênio e gás hidrogênio (Viswanathan *et al.*, 2009).

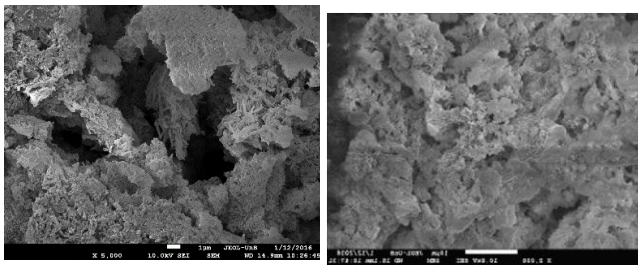
O desenvolvimento de uma estrutura porosa pode ser observado nas análises MEV dos adsorventes, como apresentam as Figuras 4(a) e (b), lodos *in-natura*, em comparação com as amostras pirolisadas, Figuras 4 (c) e (d) e ainda com as Figuras 4 (e) e (f), que apresentam maior desenvolvimento da porosidade superficial após a pirólise com agente ativante.



(a) (b)



(c) (d)



(e) (f)

Figura 4. Micrografias de **(a)** Lodo ETA (2000x). **(b)** Lodo ETE (2000x). **(c)** Adsorvente de ETA pirolisado (5000 x). **(d)** Adsorvente de ETE pirolisado (2000x). **(e)** Adsorvente de ETA pirolisado com agente ativante K_2CO_3 (5000x). **(f)** Adsorvente de ETE pirolisado com agente ativante K_2CO_3 (2000x).

A maior presença de poros nos adsorventes que receberam tratamento com carbonato de potássio também é verificada nas análises B.E.T. realizada para os adsorventes de ETA, de acordo com a Tabela 3.

Tabela 3. Área superficial dos adsorventes de ETA.

Adsorvente	Área de superfície B.E.T. (m^2/g)
ETA	10,29
ETA (K_2CO_3)	132,01

Os ensaios cinéticos de adsorção dos adsorventes são apresentados nas Figuras 5 e 6. Os adsorventes de ETA obtiveram bons resultados em ambos os pHs, tanto para o pH 4,0, quanto para o pH da solução. Entretanto, os adsorventes de ETE não apresentaram nenhuma capacidade significativa de remoção do corante RR-141.

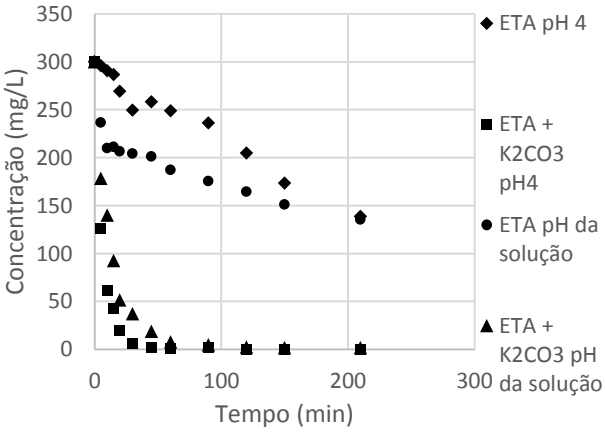


Figura 5. Cinéticas dos adsorventes ETA.

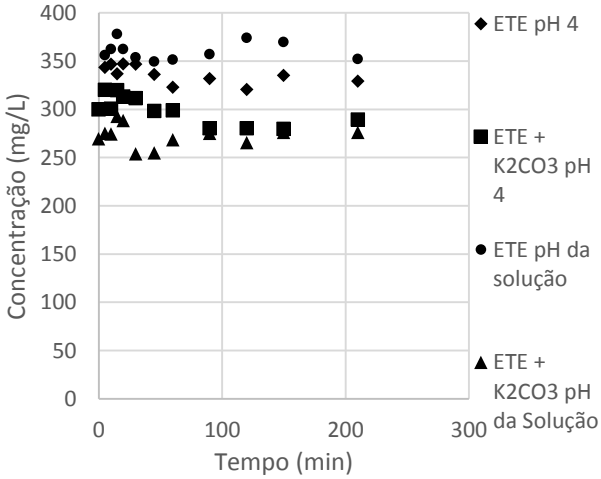


Figura 6. Cinéticas dos adsorventes ETE.

As curvas cinéticas demonstram com clareza a eficiência do processo de impregnação no lodo ETA para a adsorção do corante. A proximidade entre os resultados obtidos entre os ensaios em pH 4 e sem controle de pH pode ser explicada pela natureza levemente ácida (pH = 5,8) da solução de corante.

A não necessidade do controle de pH é uma vantagem significativa para a aplicação do processo em maior escala. A quantidade de corante removida pelos adsorventes ETA, em porcentagem é apresentada na Figura 7.

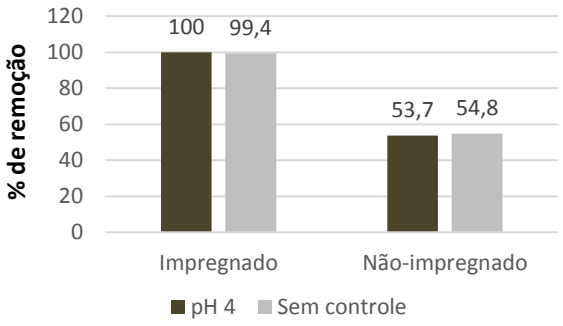


Figura 7. Remoção (%) de corante pelos adsorventes ETA.

Conforme apresentado na Figura 6, as cinéticas comprovam a baixa capacidade de remoção de corante do meio quando pelo adsorvente preparado a partir da pirólise de lodo residual de ETE utilizado nos ensaios.

Durante os ensaios cinéticos com os adsorventes de ETE, uma suspensão do adsorvente com a fase aquosa foi formada. Isso pode ter acontecido devido à presença de impurezas não removidas dos poros do adsorvente durante o processo de ativação ácida, mostrando a ineficiência deste processo para esse material, dificultando assim, além da leitura das alíquotas no UV-Vis, o processo de adsorção. Isso pode ser observado nas cinéticas apresentadas na Figura 6, onde concentrações superiores a concentração inicial de 300 mg/L são obtidas. O processo adsortivo também sofreu influência devido à natureza heterogênea dos lodos, conforme comportamento térmico já observado e também, conforme resultados apresentados na literatura (Vasques Mendonça *et al.*, 2015a), Vasques Mendonça *et al*., 2015b).

4. CONCLUSÃO

O resíduo proveniente da Estação de Tratamento de Águas (ETA) da Companhia de Saneamento Ambiental do Distrito Federal (CAESB) constitui-se num material com grande potencial para aproveitamento como adsorvente e o mesmo é utilizado com eficiência ao tratamento de efluentes líquidos. Já o adsorvente proveniente do lodo residual de ETE da CAESB não apresentou boa capacidade de remoção de corante, ressaltando a diferença na composição dos lodos em estudo conforme análises termogravimétricas apresentadas. A maior quantidade de sólidos fixos no lodo de ETA favoreceu a obtenção de uma melhor partícula adsorvente.

5. REFERÊNCIAS

AGRAFIOTI, E.; BOURAS, G.; KALDERIS, D.; DIAMADOPOULOS, E. *J. Anal. Applied Pyrol.*, v. 101, p 72-78, 2013.

ALMEIDA, M. B. B. Dissertação de mestrado. UFRJ, Rio de Janeiro, 2008.

BANSAL, R. C.; GOYAL, M. *Activated Carbon Adsorption.* Boca Raton: Taylor & Francis group, 2005.

NOZELA, W. C.; CRESPI, M. S.; MAINTINGUER, S. I.; ALMEIDA, S.; RIBEIRO, C. A. *Caracterização térmica de resíduo com potencial energético gerado em tratamento de efluente.* Serra Negra: IX Cebratec, 2014.

OLIVEIRA E. M. S.; MACHADO S. Q.; HOLANDA J. N. F.; *Cerâmica*, v. 50, p. 324-333, 2004.

POKORNA, E.; POSTELMANS, N.; JENICEK, P.; SCHERUS, S.; CARLEER, R.; YPERMAN; J. *Fuel*,v. 88, p. 1344-1350, 2009.

ROCHA, J. D.; PÉREZ, J. M. M.; CORTEZ, L. A. B. *Aspectos Teóricos e Práticos do Processo de Pirólise de Biomassa.* Itajubá: UNIFEI, 2004.

VASQUES, A. R. Tese de doutorado. *UFSC*, Florianópolis, 2012.

VASQUES, A. R.; SOUZA, S. M. G. U.; VALLE, J. A. B.; SOUZA, A. A. U. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, v. 84, p. 1146-1155, 2009.

VASQUES MENDONÇA, A. R.; TAKAKI, L. M.; LAGO, P. A.; CAMPÊLO, R. P.; SOUSA, A. P. L.; SOARES, A. P.; FIRME, B. A. P.; LEAL, P.; MAIA, D. In: *18º CBCAT Congresso Brasileiro de Catálise*, 2015, Porto Seguro - BA. 18º CBCAT, 2015a.

VASQUES MENDONÇA, A. R.; TAKAKI, L. M.; LAGO, P. A.; CAMPÊLO, R. P.; SOUSA, A. P. L.; SOARES, A. P.; FIRME, B. A. P.; LEAL, P.; MAIA, D. In: *18º CBCAT Congresso Brasileiro de Catálise*, 2015, Porto Seguro - BA. 18º CBCAT, 2015b.

VISWANATHAN, B.; INDRA, P.; VARADARAJAN, T. K. *Methods of activation and specific application of carbon materials*. Chennai: Indian Institute of Technology Madras, 2009.

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE MEMBRANAS HÍBRIDAS DE QUITOSANA E ORGANOSILANO PARA APLICAÇÃO COMO ADSORVENTE.

F. S. C. dos Anjos[1]; A. R. Cestari[2]

1- Departamento de Ciência e Engenharia de Materiais – Universidade Federal de Sergipe.
Rod. Marechal Rondon, s/n – CEP: 49100-000 – São Cristóvão- SE – Brasil
Email: fscanjos@yahoo.com.br
2- Departamento de Química – Universidade Federal de Sergipe.
Rod. Marechal Rondon, s/n – CEP: 49100-000 – São Cristóvão- SE – Brasil
Telefone: (79) 2105-6656 – Email: cestari@ufs.br

RESUMO:
A quitosana é um polissacarídeo natural obtido da desacetilação alcalina da quitina. A biocompatibilidade da quitosana foi comprovada em implantes em tecidos vivos e a sua baixa toxidade foi verificada em animais. A modificação vem sendo estudada para melhorar suas propriedades físico-químicas. Neste trabalho a membrana de quitosana foi modificada com a adição de APTES por duas metodologias diferentes. Três membranas foram obtidas: membrana de quitosana, membrana de quitosana com adição de APTES (CH/Add/APTES) e membrana de quitosana imersa em solução de APTES (CH/APTES). A espectroscopia de absorção no infravermelho (FTIR) indicou que houve a formação de ligações entre as cadeias de quitosana e APTES. As membranas CH/Add/APTES e CH/APTES apresentaram maior estabilidade térmica. A membrana CH/APTES apresentou maiores taxa de intumescimento.

PALAVRAS-CHAVE: Membrana; Quitosana; APTES.

ABSTRACT:
Chitosan is a natural polysaccharide obtained by the alkaline deacetylation of chitin. The biocompatibility of chitosan has been demonstrated in tissue implants, as well as their low toxicity in animals. Modifications of chitosan have been investigated in order to improve the physio-chemical properties. In the present study, chitosan membrane was modified by APTES addition using two distinct methods. Three types of membrane were produced; pure chitosan, chitosan with APTES addition (CH/Add/APTES) and chitosan membrane submersed in APTES solution (CH/APTES). The formation of bonds between Chitosan and APTES was indicated by Infra-red spectroscopy (FTIR). CH/Add/APTES and CH/APTES membranes exhibit greater thermal stability over the pure chitosan (CH), yet the CH/APTES membrane shows a higher swelling rate.

KEYWORDS Chitosan; Membrane; APTES.

1. INTRODUÇÃO

A quitina é um polissacarídeo natural, encontrada na carapaça de crustáceos, insetos e fungos, sendo o segundo biopolímero mais abundante na natureza. A quitosana é o produto da N-desacetilação da quitina em meio alcalino. Convencionou-se nomear a quitina com grau de desacetilação (GD) acima de 65% de quitosana (Silva et al. 2010). Na quitina há a presença de grupos acetil ($-CO-CH_3$) e na quitosana há grupos amina ($-NH_2$), com mostrado na Figura 1.

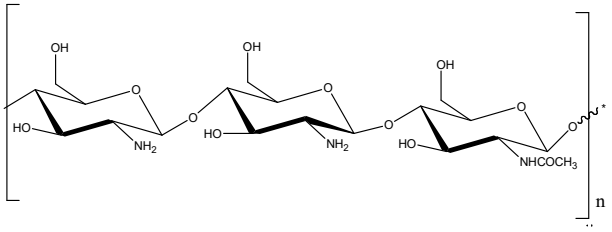


Figura 1. Estrutura idealizada da quitosana parcialmente desacetilada.

A biocompatibilidade da quitosana foi comprovada em implantes em tecidos vivos e a sua baixa toxidade foi verificada em animais. Estas propriedades vêm permitindo o emprego da quitosana em formulações farmacêuticas e médicas (Li et al. 2011).

As unidades de repetição da quitosana formam ligações β-(1→4)-glucosaminas que contêm grupos hidroxi e aminas primárias. Esses dois grupos químicos funcionais oferecem diversas possibilidades de modificação e imobilização de várias espécies ativas biologicamente, como as proteínas e enzimas (Hoven et al. 2007). Diversas rotas de modificação da quitosana vêm sendo estudadas com a adição de grupos que conferem caráteres hidrofílico/hidrofóbico às estruturas das quitosana quimicamente modificadas. Há estudos que mostram que o caráter hidrofílico ou hidrofóbico da estrutura química da quitosana influencia fortemente na adsorção de proteínas (Hoven et al. 2007; Kamiya, Yamazaki, e Ogino 2014).

O objetivo desse trabalho foi o desenvolvimento de membranas de quitosana modificada com a adição de 3-aminopropriltrietoxisilano (APTES) para a formação de membranas com superfície mais hidrofílica. Para isso a membrana foi modificada com duas metodologias diferentes. As membranas obtidas foram caracterizadas por espectroscopia de absorção na região do infravermelho, microscopia de varredura eletrônica, análise térmica e grau de intumescimento. O grau de desacetilação da quitosana foi determinado por titulação potenciométrica.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Membrana de quitosana com APTES (CH/Add/APTES).

As membranas de quitosana foram modificadas com a introdução de 3-aminopropriltrietoxisilano (APTES). Assim 1,50 g de quitosana foram dissolvidas em 100 mL de solução de ácido acético sob agitação por 24 horas. A solução de APTES foi preparada dissolvendo 0,5 g de APTES em 50 mL de etanol acidificado com 0,5g de água acidificada com HCl (pH ~ 1,5). Esta solução foi deixada sob agitação por 48 horas para completa hidrólise do APTES (Spirk et al. 2013).

Para a reação da quitosana com o APTES foi pesado 12 g da solução de quitosana e adicionado 6 g da solução de APTES foi então deixa sob agitação vigorosa por 30 minutos. Para a formação da membrana 20 mL desta solução foi colocada em uma placa de petri e colocada em uma estufa a 60° C, após 18 horas a membrana é formada. A membrana foi colocada por 30 minutos em solução de NaOH a 0,1 mol.L^{-1}, e em seguida foi lavada com água destilada.

2.2 Membrana de quitosana imersa em APTES (CH/APTES).

Foram dissolvidos 1,50 g de quitosana em 100 mL de solução de ácido acético a 2%, sob agitação, por 24 horas. A solução de quitosana foi colocada em uma superfície de polietileno para o processo de evaporação do solvente, em uma estufa a 60°C. Após a evaporação do solvente e formação da membrana, esta foi imersa na solução de APTES por 24 horas, e em seguida foi lavada com água destilada (Spirk et al. 2013).

2.3 Caracterização.

A titulação foi realizada de acordo com o procedimento descrito na literatura em Jiang, Chen, e Zhong, 2003. A quitosana purificada (0,20 – 0,23 g) foi dissolvida em 25 ml de uma solução de ácido clorídrico padronizada (0,102 mol.L^{-1}) e 100 ml de água destilada. Sob agitação vigorosa o excesso de ácido clorídrico foi titulado com a solução de hidróxido de sódio padronizada (0,09 mol.L^{-1}) contendo 0,1 mol.L^{-1} de cloreto de potássio. A

solução de NaOH foi adicionada com passos de 0,5 mL e o pH para cada volume adicionado anotado. A titulação seguiu até o pH 6,0. As titulações foram feitas em triplicata.

Os espectros na região do infravermelho foram obtidos utilizando um espectrômetro Marca Perkin Elmer, em uma faixa de comprimento de onda de 4000 a 600 cm^{-1}, no modo reflectância total atenuada (ATR). As curvas da análise térmica foram obtidas aquecendo-se massas entre 20 e 30 mg de um dado material obtido entre 30 a 1000° C, com taxa de aquecimento de 10° $C.min^{-1}$, sob fluxo de nitrogênio de 50 $mL.min^{-1}$. As morfologias das superfícies das membranas foram analisadas em um microscópio eletrônico de varredura (Modelo Jeol, Carry Scope JCM-5700), modo SEI (imagem de elétrons secundários), utilizando-se a potência do feixe de 10kV e uma abertura do feixe de 30 nm. As amostras foram fixadas em porta amostras (stubs), com adesivo de carbono dupla face, e então recobertas com uma fina camada de ouro depositada por sputtering, sob vácuo de ~10^{-5} torr.

O intumescimento das membranas foi realizado em dois meios diferentes, em água e em solução tampão fosfato salino (PBS), pH 7,4. A capacidade de intumescer foi determinada pela imersão da membrana com uma massa conhecida, na solução a temperatura constante, 37° C. Em diferentes intervalos de tempos, as membranas foram retiradas das soluções e tiveram suas superfícies secas por papel absorvente e a sua massa medida em balança analítica. O grau de intumescimento (S) foi calculado segundo a Equação 01:

$$S = \left(\frac{W_t - W_0}{W_0}\right) \times 100 \qquad (01)$$

Onde: W_0 é a massa da amostra seca em gramas, W_t é a massa da amostra em diferentes intervalos de tempo durante a imersão (em gramas). Todas as medidas foram realizadas em triplicata e os respectivos desvios padrão foram calculados.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A determinação do grau de desacetilação da quitosana foi feita por titulação potenciométrica pelo método desenvolvido por Jiang et al. (2003) que propuseram uma função linear. Essa função é mostrada a seguir nas Equações 02 e 03.

$$Y = V + \frac{V_0 + V}{C_B}([H^+] + [OH^-]) \qquad (02)$$

e

$$X = \left\{\frac{C_1 V_1}{C_B \times 10^{-pH}} + \frac{K_w(V_0 + V)}{C_B \times 10^{-2pH}} - \frac{V_0 + V}{C_B} - \frac{V}{[H^+]}\right\} \qquad (03)$$

Onde C_1 é a concentração da solução de HCl ($mol.L^{-1}$), V_1 o volume da solução de HCl adicionado para a dissolução da quitosana (mL), C_B a concentração da base forte ($mol.L^{-1}$), V o volume da base forte adicionada, V_e o volume no ponto de equivalência, pH em cada ponto da titulação potenciométrica, V_0 o volume da solução de quitosana, $[H^+]$ a concentração em $mol.L^{-1}$ de H^+ no decorrer da titulação e K_w o produto iônico da água;

A partir dessas equações foram traçados os gráficos Y em função de X. Os coeficientes lineares dessas retas fornecem os valores do volume de equivalência, ou seja, o volume de ácido clorídrico em excesso, que foi utilizado para o cálculo do grau de desacetilação a partir das Equações 04 e 05 (Tan et al. 1998):

$$d = \frac{(C_1 V_1 - C_B V_e)}{1000} \qquad (04)$$

e

$$GD\% = \left(\frac{d}{\left(\frac{W - 161d}{204} + d\right)}\right) \times 100 \qquad (05)$$

Onde W é a massa em gramas da quitosana utilizada em cada titulação.

A quitosana normalmente precipita em solução com pH superior a 6,0. Essa precipitação causa uma redução na concentração de quitosana na solução provocando um erro considerável na função linear. Além disso, a precipitação pode causar o recobrimento da superfície do eletrodo, perdendo a precisão das medidas. Por essa razão a titulação é finalizada antes do início da precipitação da quitosana, ou seja, antes que o valor do pH ultrapasse 6,0 (Jiang et al. 2003).

Os volumes de equivalência obtidos da extrapolação dos gráficos Y versos X foram dispostos na tabela 01, assim como o grau de desacetilação calculados a partir das Equações 04 e 05.

Tabela 01: Volumes de equivalência e grau de desacetilação obtidos das titulações potenciométricas da quitosana.

V_e (mL)	W(g)	d/10^{-4}	GD%
18,09	0,2215	8,278	
17,97	0,2140	8,392	67,56±1,33
17,76	0,2188	8,592	

A Figura 2 apresenta os espectros de absorção na região do infravermelho para a membrana de quitosana, para a membrana de quitosana modificada com APTES (CH/Add/APTES) e para a membrana de quitosana imersa em solução de APTES (CH/APTES). As bandas características da quitosana são observadas em 3300, 1634 e 1543 cm^{-1}, referentes às vibrações de estiramento do grupo O-H, aos estiramentos relativos aos grupamentos amida I (C=O) e às deformações angulares N-H relativas à amida II, respectivamente (Chen et al. 2007).

A banda referente aos estiramentos Si-O-Si não pode ser facilmente associada, pois aparece sobreposta com as vibrações glicosídicas C-O-C da quitosana, na faixa entre 1100 e 1040 cm^{-1} (Silva et al. 2013). Assim, é possível observar nos espectros das membranas com APTES a formação de um ombro na região em 1100 cm^{-1} aproximadamente, o que pode confirmar esta sobreposição (Liu, Su, e Lai 2004; Trujillo et al. 2015). Não foram observadas diferenças entre os espectros de infravermelho das membranas CH/APTES e CH/Add/APTES.

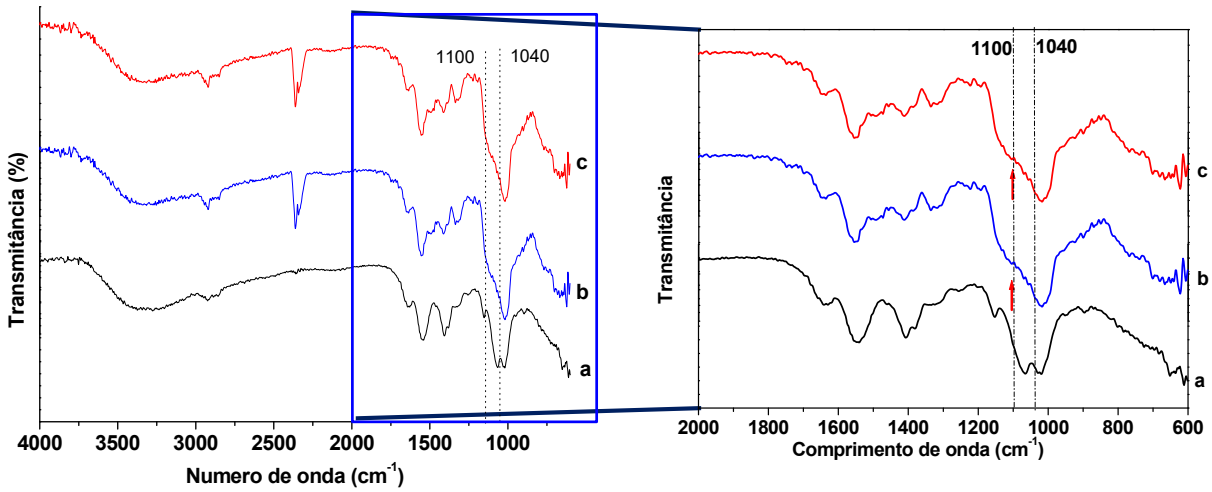


Figura 2. Espectros de absorção na região do infravermelho: (a) Membrana de quitosana; (b) membrana CH/APTES e (c) membrana CH/Add/APTES.

A estabilidade térmica das membranas foi avaliada pela analise térmica sob atmosfera de nitrogênio. A figura 3 mostra as curvas termogravimétricas (TG) e o DTG das membranas de quitosana, observa-se que não há grandes diferenças entre as perdas de massas das membranas modificadas e não modificadas. A primeira perda de massa de todas as membranas é relativa a perda de água da superfície e de desidratação, já que geralmente a quitosana possui um comportamento altamente hidrofílico, devido à presença em sua estrutura de grupos hidroxi e aminos (Gocho et al. 2000; Ludwiczak e Mucha 2010), assim a completa remoção da água torna-se difícil (Pandis et al. 2014). Além disso, há também a perda de água oriunda das reações de condensação dos grupos Si–O para as membranas com a adição do APTES (Al-Sagheer e Muslim 2010; Silva et al. 2011).

A segunda perda de massa referente a termodecomposição da quitosana. A membrana

inicia-se em torno de 155° C pode estar associada a despolimerização da quitosana e a degradação da estrutura do polissacarídeo (Kittur et al. 2002; Pandis et al. 2014). Nas membranas CH/APTES e CH/Add/APTES a degradação térmica se iniciou em 171° e 182° C, respectivamente, isso indica que as membranas CH/APTES e CH/Add/APTES tem uma maior estabilidade térmica, o mesmo foi observado por Liu *et al* (2004). Após aproximadamente 400° C toda a quitosana foi decomposta, deixando uma massa residual de aproximadamente 30%.

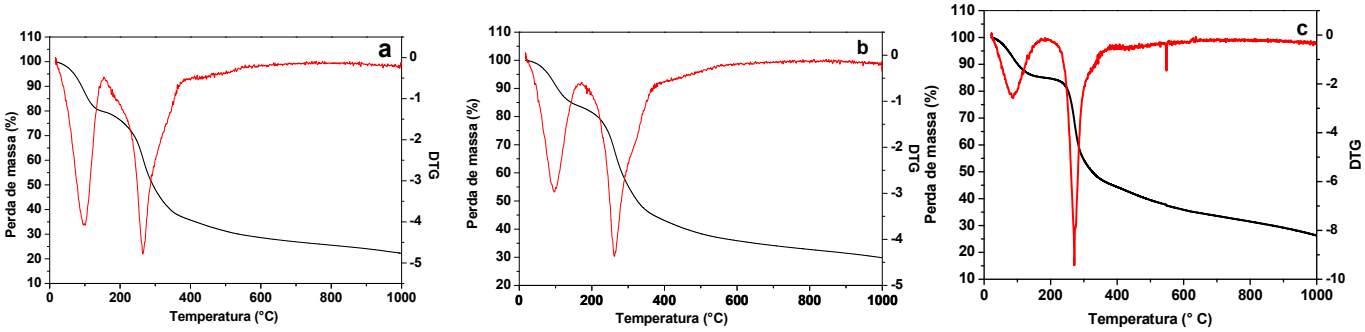


Figura 3. Curvas termogravimétricas das membranas de quitosana: (a) Membrana de quitosana; (b) membrana CH/APTES e (c) membrana CH/Add/APTES.

As micrografias da superfície das membranas de quitosana, mostradas na Figura 4, apresentam algumas diferenças entre as membranas de quitosana e as membranas modificadas. A membrana de quitosana tem superfície pouca irregularidade. As membranas CH/APTES apresentaram superfície com algumas irregularidades, diferente da membrana de quitosana. A presença do APTES na superfície pode ter contribuído para a formação de uma superfície com menos irregularidades sem separação de fases (Chen et al. 2007; Liu et al. 2004; Vakili et al. 2015). Já as membranas CH/Add/APTES apresentam maior irregularidade, já que o APTES foi adicionado à solução de quitosana, diferente da membrana CH/APTES, onde a membrana foi imersa na solução de APTES.

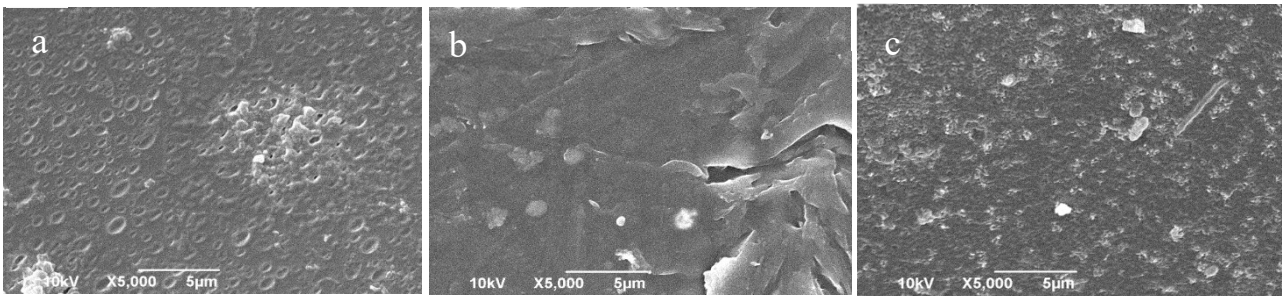


Figura 4. Micrografia das superfícies das membranas: (a) Membrana de quitosana; (b) membrana CH/APTES e (c) membrana CH/Add/APTES. Todos os aumentos são de 5.000 vezes.

O grau de intumescimento é um parâmetro importante relacionado com o mecanismo e liberação de drogas, pois a permeabilidade de um sistema polimérico é fortemente dependente do seu conteúdo em água (Lacerda et al. 2014).

A Figura 5 indica o comportamento de intumescimento das membranas em água e em PBS

em diferentes intervalos tempos. Observa-se que não há grandes variações do grau de intumescimento das membranas em meio aquoso, ou seja, as amostras apresentam altas taxas de intumescimento logo na primeira hora, e se mantendo praticamente constante no período restante. Em PBS ocorreu praticamente o mesmo, exceto, pela membrana de quitosana imersa em APTES (CH/APTES), que apresentou maior grau de intumescimento.

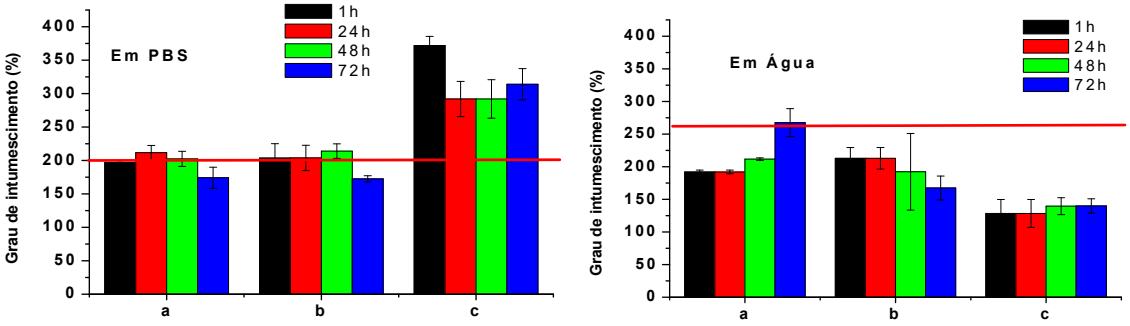


Figura 5. Gráficos do grau de intumescimento das membranas estudadas em água (direita) e em PBS (esquerda). (a) Membrana de quitosana; (b) Membrana CH/Add/APTES e (c) Membrana CH/APTES.

5. CONCLUSÃO

Não houve grandes variações do grau de intumescimento durante o período de tempo estudado. A membrana CH/APTES apresentou as maiores taxas de intumescimento em PBS, o que a torna interessante para uso biomédico. No espectro de infravermelho foi observada a banda característica das vibrações Si-O, sugerindo que a membrana de quitosana foi modificada. A membrana CH/APTES apresentou a superfície mais lisa, sem muitas irregularidades. As membranas de quitosana foram modificadas com a adição de APTES e apresentam potencial para aplicação como adsorventes, pois possuem alto grau de intumescimento e podendo ser utilizadas na adsorção de proteínas e/ou fármacos.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AL-SAGHEER, F.; S. MUSLIM. *J. Nanomater.* v 2010, p. 1 -7, 2010.

CHEN, J. H.; LIU, Q. L.; ZHANG, X. H.; ZHANG, Q. G. J. Memb. Sci., v 292, p. 125–132, 2007.

GOCHO, H.; SHIMIZU, H.; TANIOKA, A.; CHOU, T. J.; NAKAJIMA, T. *Carbohydr. Polym.* v 4, n 11, p. 87–90, 2000.

HOVEN, V. P.; TANGPASUTHADOL, V.; ANGKITPAIBOON, Y.; VALLAPA, N.; KIATKAMJORNWONG, S. *Carbohydr. Polym.* v 68, n 1, p. 44–53, 2007.

JIANG, X.; CHEN, L.; ZHONG, W. *Carbohydr. Polym.* v 54, n 4, p. 457–463, 2003.

YASUTAKA, K.; YAMAZAKI, K.; OGINO, T. *J. Colloid Interface Sci.* v 431, p. 77–81, 2014.

KITTUR, F. S.; PRASHANTH, K. V. H.; SANKAR, K. U.; THARANATHAN, R. N. *Carbohydr. Polym.* v 49, p. 185–193, 2002.

LACERDA, L.; PARIZE, A. L.; FÁVERE, V.; LARANJEIRA, M. C. M.; STULZER, H. K. *Mater. Sci. Eng. C.* v 39, p. 161–167, 2014.

LI, X.; NAN, K.; CHEN, H.; XU, Y. *Int. J. Pharm.* v 420, p. 371–377, 2011.

LIU, Y. L.; SU, Y. H.; LAI, J. Y. *Polymer* v

45, p. 6831–6837, 2004.

LUDWICZAK, S.; MUCHA, M. *Carbohydr. Polym.* v 79, p. 34–39, 2010.

PANDIS, C.; MADEIRA, S.; MATOS, J.; KYRITSIS, A.; MANO, J. F.; RIBELLESET J. L. G. *Mater. Sci. Eng. C.* v 42, p. 553–561, 2014.

PARK, S. B.; YOU, J. O.; PARK, H. Y.; HAAM, S. J.; KIM, W. S. *Biomaterials* v 22; p. 323–330, 2001

SILVA, G. S.; OLIVEIRA, P. C.; GIORDANI, D. S.; DE CASTRO, H. F. *J. Brazilian Chem. Soc.* v 22, p. 1407–1417, 2011.

SILVA, R. C.; ANDRADE JR, M. A. S.; CESTARI, A. R. *Quim. Nova* v 33, p. 880–884, 2010.

SILVA, S. S.; OLIVEIRA, J. M.; BENESCH, J.; CARIDADE, S. G.; MANO, J. F.; REIS, R. R. *J. Bioact. Compat. Polym.* v 28, p. 385-397, 2013.

SPIRK, S.; FINDENIGA, G.; DOLISKAB, A.; REICHELA, V. E.; SWANSONA, N. L.; KARGLA, R.; RIBITSCHA, V.; STANA-KLEINSCHEK, K. *Carbohydr. Polym.* v 93, p. 285–290, 2013.

TAN, S. C.; KHOR, E.; TAN, T. K.; WONG, S. M. *Talanta* v 45, p. 713–719, 1998.

TRUJILLO, S.; PÉREZ-ROMÁN, E.; KYRITSIS, A.; RIBELLES, L. G. J. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* v 53, p. 1391–1400, 2015.

VAKILI, M.; RAFATULLAH, M.; SALAMATINIA, B.; IBRAHIM, M. H.; ABDULLAH, A. Z. *Carbohydr. Polym.* v 132, p. 89–96, 2015.

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE CARVÃO ATIVADO A PARTIR DO BAGAÇO DE CAJU

Arthur P. S. Paiva[1*]; Sibele B. C. Pergher[1]; Fábio G. Penha[2]

1- Laboratório de Peneiras Moleculares – LABPEMOL- Instituto de química – UniversidadeFederal do Rio Grande do Norte - Avenida senador Salgado Filho, 3000 –CEP 59078-970 – Natal - RN – Brasil
Telefone: (84) 3215-3883 – Fax: (84)3215-3131 – *Email: arthurpaiva123@gmail.com
2- IFRN – Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia – Campus Nova Cruz/Campus Pau dos Ferros. Av. José Rodrigues de Aquino Filho, 640, RN 120 – Nova Cruz (RN)

RESUMO: O caju é cultivado no Nordeste do Brasil podendo gerar resíduos durante a produção de suco e de castanha. Pode-se agregar valor a este resíduo, transformando-o em um carvão ativado. Neste sentido, a síntese do carvão ativado foi realizada empregando ativação com $ZnCl_2$ em temperatura na faixa de 400-600ºC, em mufla e em forno tubular com atmosfera inerte, e tempo de 10-60 minutos.Os materiais preparados foram caracterizados por difração de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), análise textural por adsorção de nitrogênio e adsorção de azul de metileno. Foi possível obter o carvão ativado com área de 827 m^2/g a 500ºCem 30 minutos. A análise textural indicou uma maior contribuição de microporos na área para o carvão do caju em comparação a um carvão comercial. Testes de adsorção de azul de metileno indicam capacidades de saturação semelhantes para ambos os carvões de aproximadamente 300 mg/g.

PALAVRAS-CHAVE: Adsorção; caju; carvão ativado.

ABSTRACT: Cashew is cultivated in northeastern Brazil and could generate waste during the production of juice and nuts. We can add value to this waste, turning it into an activated carbon.In these sense, the synthesis of activated carbon was performed using activation with $ZnCl_2$ in the temperature range 400-600ºC in muffle and tube furnace with an inert atmosphere, and time of 10-60 minutes. The prepared materials were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), textural analysis by nitrogen adsorption and adsorption of methylene blue. It was possible to obtain activated carbon with an area of 827 m^2/g at500ºC in 30 minutes. The textural analysis indicated a greater contribution to the micropore area to the cashew coal compared to a commercial coal. Methylene blue adsorption saturation capacity tests indicate similar for both coals of approximately 300 mg / g.

KEYWORDS: Adsorption; cashew; activated carbon.

1. INTRODUÇÃO

Este trabalho trata da utilização de resíduos da agroindústria local, bagaço do caju, na síntese de material adsorvente de alto valor agregado, carvão ativado, visando sua aplicação no tratamento de água como adsorvente para compostos orgânicos e metais pesados.

A produção de caju é realizada em larga escala principalmente na região nordeste, em especial nos estados do Rio Grande do Norte, Ceará e Piauí. O cultivo do caju tem como principal finalidade o comércio da castanha do caju. Enquanto isso o próprio caju é utilizado na produção de sucos, mas existe um grande desperdício do bagaço que muitas vezes acaba indo para aterros sanitários.

Estima-se que apenas 15% da produção seja aproveitada devido a perecibilidade do produto, que acaba se deteriorando em menos de um dia.

O estado do Rio Grande do Norte, destaca-se na produção do caju a mesorregião do oeste potiguar, sendo o cultivo uma das principais atividades econômicas da região. A principal área frutífera dessa mesorregião fica no município de Pau dos Ferros, com isso foram utilizados rejeitos dessa região para sintetizar carvões ativados.

Os carvões ativados são materiais constituídos principalmente de carbono que exibem uma área interna bem desenvolvida devido à porosidade. Esta característica juntamente com a presença de grupos funcionais sobre sua superfície faz com que o carvão seja um dos materiais mais utilizados no processo de adsorção para a remoção de poluentes de água e efluentes (Pezoti Jr et al 2014; Hashemian et al, 2014; Ozdemir et al, 2014).

O carvão ativado é um produto que possui sua limitação na indústria pois o seu custo de produção é um pouco elevado, uma alternativa seria utilizar resíduos da agroindústria como precursor (Ozdemir, 2014). Alguns dos precursores que vem sendo utilizados são: sabugo de milho, palma, casca de coco, amêndoa, caroço de azeitona, pêssego (Yahya et al., 2015).

Um carvão pode ser ativado de duas formas: quimicamente ou fisicamente, nesse trabalho optou-se por utilizar uma ativação química que também é chamada de ativação úmida. Na ativação química ocorre a impregnação de um agente desidratante no precursor, esse agente influencia na pirólise do material para a produção do carvão. Após essa impregnação ocorre uma pirólise no material. Por fim ocorre uma lavagem com ácido e em seguida uma lavagem com água para remover componentes químicos e para ocorrer a abertura dos poros (Rodriguez-Reinoso e Molina-Sabio, 1992).

O objetivo geral do trabalho é de aproveitar o pedúnculo de caju como precursor na produção de carvões ativados, através de ativação química utilizando como agente desidratante o cloreto de zinco, $ZnCl_2$. Como objetivos específicos pretende-se: Analisar o efeito da temperatura e tempo de pirólise na síntese do carvão ativado, caracterizar o carvão obtido por difração de raios-x (DRX), análise textural por adsorção/dessorção de nitrogênio e microscopia eletrônica de varredura (MEV) e avaliar a poder adsorvente do carvão produzido com um carvão ativado comercial.

2.MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Amostras do Caju

As amostras de caju foram obtidas de Dr. Severiano RN, próximo a cidade de Pau dos Ferros RN e estocadas a -5 ^{o}C. Todos os procedimentos para a síntese dos carvões ativados foram realizados no laboratório 71 do IFRN - Campus Pau dos Ferros.

Para a síntese, as amostras foram descongeladas, cortadas e secas em estufa a 100 ^{0}C por um período de 24 horas, como mostras as Figuras 1 e 2.

Figura 1. Amostras de caju descongeladas e cortadas.

Figura 2. Amostras secas a 100 ^{0}C por um período de 24 horas.

2.2. Impregnação Com Cloreto de Zinco ($ZnCl_2$)

O agente químico utilizado para impregnação foi o cloreto de zinco, $ZnCl_2$ (Cartula et al., 1991). Após a secagem do caju na estufa, este foi novamente cortado para obtenção de pedaços ainda menores. Para a impregnação, foi adicionado em um béquer de 250mL, 10g de caju seco, 5g de $ZnCl_2$ e 100mL de água. A mistura foi mantida sob agitação a 80 ºC até evaporação de aproximadamente metade do volume (Figura 3). A outra metade foi evaporada na estufa a 100 ºC.

Figura 3. Impregnação do caju com $ZnCl_2$.

2.3. Síntese Do Carvão Ativado

O carvão ativado foi sintetizado em mufla e em forno tubular com atmosfera inerte (N_2). A síntese em atmosfera inerte é recomendada pois pode ser realizada em temperaturas maiores durante um maior tempo. A síntese em mufla foi realizada na temperatura de 500 ºC durante um tempo de 10 e 30 minutos.

Foi obtido um forno específico para a síntese do carvão ativado com fluxo de gás nitrogênio e reator de quartzo com controle de temperatura. Neste estudo as temperaturas utilizadas foram na faixa de 400-600 ºC e o tempo de pirólise na faixa de 10-60 minutos.

Após a síntese no forno, esperou-se esfriar até a temperatura ambiente para a lavagem do carvão obtido. O mesmo foi lavado com uma solução de HCl 6 mol/L para retirada dos resíduos e abertura dos poros e após com água destilada até que a água de lavagem alcançasse o pH = 4,0.

2.4 Caracterizações do Carvão Ativado

Os carvões ativados preparados foram caracterizados por difração de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e análise textural por adsorção de nitrogênio. Estas caracterizações foram realizadas na UFRN no LABPEMOL.

Os materiais sintetizados foram caracterizados por difração de raios-X em um aparelho Bruker D2 Phaser utilizando radiação CuKα (λ = 1,54 Å) com um filtro de Ni, corrente de 10 mA, voltagem de 30 KV, utilizando um detector Lynxeye. Todas as medidas foram realizadas numa faixa de 2θ de 5 a 70°.

O equipamento utilizado nas análises de MEV é do modelo HITACHI TM3000, um microscópio de bancada. O equipamento que possui magnificação entre 15 e 30000 vezes, trabalha com tensões de 5 e 15 kV, com filamento de tungstênio, sistema de vácuo e detector de elétrons retroespalhados.

As análises de adsorção de N_2 foram realizadas na Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), em um aparelho MicromeriticsTriStar II 3020 V1.03. Antes da

análise, as amostras foram desgaseificadas durante 16 horas a 300 °C sob vácuo.

2.5 Estudos de Adsorção

Foi utilizado o azul de metileno para avaliar o poder de adsorção do carvão ativado. Os testes de adsorção foram realizados no IFRN - Campus Pau dos Ferros. Para isto, observou-se o desaparecimento do corante utilizando um UV-Visível CARY 60 no comprimento de onda igual a 665nm utilizando uma curva de calibração previamente construída de 1 a 8ppm.

O teste para verificar o poder de adsorção do carvão foi realizado da seguinte forma: 0,1g de carvão com uma solução de 500ppm de azul de metileno sob agitação durante uma hora a uma temperatura ambiente de 28 ºC e com o pH = 4,00. Através da equação 1, pôde-se medir a quantidade adsorvida pelo carvão.

$$Q = [(C_o - C_{eq})/m].V \qquad (01)$$

Onde C_o é a concentração inicial do corante, C_{eq} a concentração de equilíbrio, ou seja, que não se adsorve e permanece em equilíbrio com o adsorvente, V é o volume da soluço e m a massa de adsorvente.

As isotermas foram construídas nas condições descritas anteriormente, contudo, variou a concentração de azul de metileno entre 100 e 800ppm, sendo a quantidade adsorvida calculada pela equação 1.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Rendimento

Após as sínteses dos carvões, observou-se que as sínteses realizadas em forno com atmosfera inerte apresentaram um melhor rendimento ao final do processo,quando comparado com as sínteses realizadas na mufla. A Tabela 1, representa o rendimento para cada uma das sínteses realizadas, considerando o peso inicial do bagaço,bem como as condições reacionais empregadas sendo que a amostra de carvão 06* é a amostra de carvão comercial VETEC PA.

O baixo rendimento obtido pela síntese na mufla está relacionado com a presença de oxigênio com combustão do material. Já com o forno com atmosfera de nitrogênio, conseguiu-se utilizar altas temperaturas (600 ºC), num maior tempo (60 minutos) e ainda obtendo 43,10% de rendimento.

Tabela 1. Nomenclatura das amostras de carvão, condições de síntese e rendimento

Amostra	Local de síntese	Temperatura(ºC)	Tempo (minutos)	Rendimento (%)
Carvão 01	Mufla	500	10	17,00
Carvão 02	Mufla	500	30	8,60
Carvão 03	Forno com atmosfera inerte	500	10	55,78
Carvão 04	Forno com atmosfera inerte	500	30	42,70
Carvão 05	Forno com atmosfera inerte	500	60	42,50
Carvão 06*	Carvão comercial	-	-	-
Carvão 07	Forno com atmosfera inerte	400	60	44,40
Carvão 08	Forno com atmosfera inerte	600	60	43,10

3.2. Difratograma de Raio-X (DRX)

Todos os difratogramas apresentaram as mesmas características, no caso, apresentaram duas reflexões largas, que são características de um material amorfo, sendo em 26º e 44º atribuídas ao grafite (Sun e Webley, 2010; Xu et al., 2014). A partir desses difratogramas, percebe-se também que os materiais sintetizados apresentaram as mesmas características cristalográficas que o carvão comercial. As Figuras 4 e 5 mostram respectivamente os difratogramas do carvão comercial e de uma
das amostras sintetizadas - nesse caso carvão 03, pois todas as outras sintetizadas apresentaram o mesmo perfil.

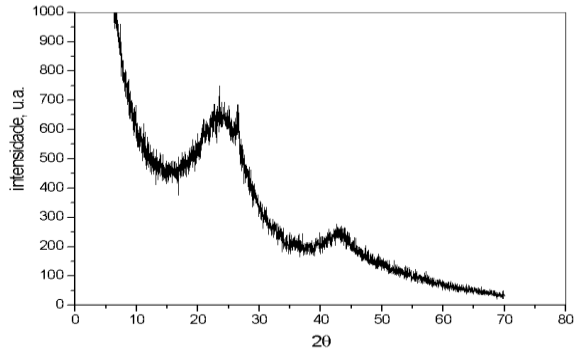


Figura 4. DRX de um carvão ativado comercial.

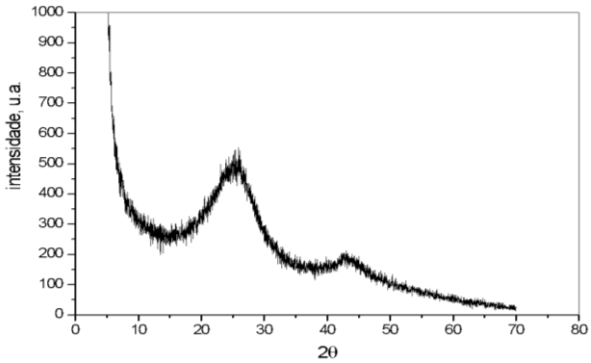


Figura 5. DRX da amostra 3 sintetizada a partir do bagaço do caju.

3.3. Área específica (A_{esp})

Foram analisadas as isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio para observar a porosidade dos carvões sintetizados. Todos os carvões sintetizados apresentaram isotermas do tipo IV, ou seja, apresenta tanto microporosidade quanto mesoporosidade (Sun e Webley, 2010; Nowicki et al., 2015; Cartula et al., 1991; Stavropoulos e Zabaniotou, 2005).

As Figuras 6 e 7 mostram respectivamente as isotermas do carvão comercial e a do carvão 04 (os outros carvões sintetizados tiveram a forma de adsorção semelhantes). Nota-se que os carvões sintetizados apresentam uma grande quantidade de N_2 adsorvida já em pressões relativas baixas indicando que são materiais microporosos, apesar de possuírem uma pequena histerese característico de materiais que apresentam mesoporos.

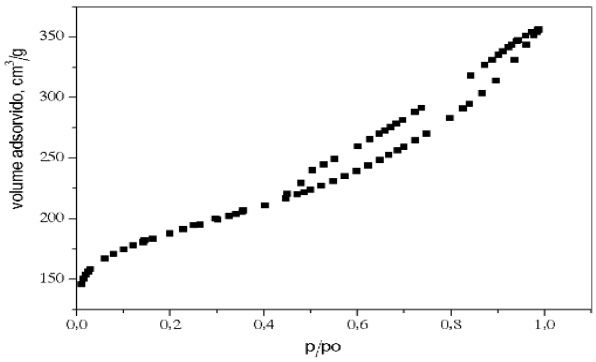


Figura 6. Isoterma do tipo IV do carvão comercial.

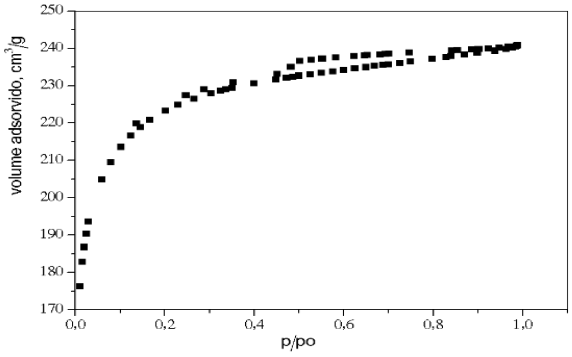


Figura 7. Isoterma de adsorção do tipo IV do carvão 04.

As quantidades de nitrogênio adsorvidas foram convertidas em área específica, utilizando-se o método BET. A superfície específica de microporos é calculada pelo método t-plot. A superfície externa, a diferença entre BET e de microporo, que compreende a contribuição de meso e macroporos (Lopes et al., 2013). Os valores das áreas BET, de microporo e área externa estão resumidos na Tabela 2.

A maior contribuição da área é a de microporos, porém existe uma contribuição da área externa (meso e macroporos) sendo esta contribuição maior para o carvão comercial.

Utilizando um tempo de pirólise de 30 minutos na temperatura de 500 ºC já foi possível a obtenção de um carvão ativado com área elevada de 860 m^2/g. Não foi observado aumento na área utilizando tempo de pirólise de 60 minutos e temperatura para 600 ºC.

Tabela 2. Valores de área BET, microporo e área externa

Amostra	Área BET (m^2/g)	Área de microporo (m^2/g)	Área externa (m^2/g)
Carvão 01	461	292	169
Carvão 02	516	310	206
Carvão 03	404	307	97
Carvão 04	860	635	225
Carvão 05	742	540	202
Carvão 06	686	358	328
Carvão 07	827	623	204
Carvão 08	765	572	193

3.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As Figuras 8, 9 e 10 mostram as micrografias do material precursor, do carvão preparado a partir do bagaço e do carvão comercial, respectivamente. Percebe-se a formação de poros para o carvão sintetizado quando comparado com o precursor. O carvão comercial apresenta morfologia homogênea, e com partículas menores que o carvão obtido do caju.

Figura 8. MEV do material precursor

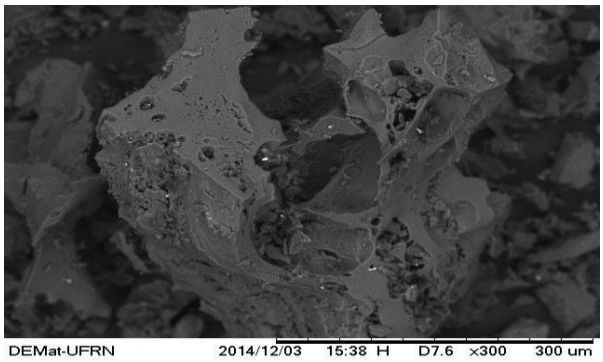


Figura 9.MEV do carvão sintetizado

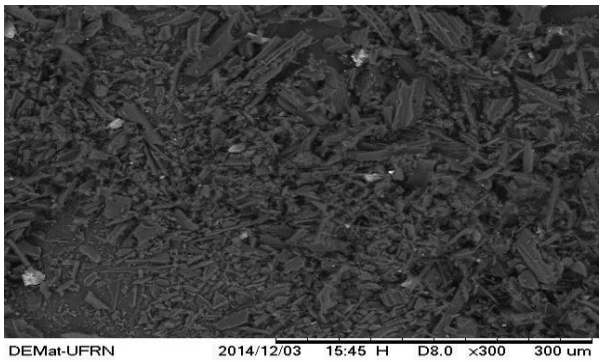


Figura 10. MEV do carvão comercial

3.5. Ensaios de Adsorção

Foi realizado um ensaio de adsorção para comparar o poder de adsorção dos materiais sintetizados, comparando com os resultados de adsorção com um carvão comercial ativado.

Na Figura 11, observa-se o poder de adsorção das diferentes amostras de carvão, sendo o ‘’q’’ do eixo “y” a quantidade de azul de metileno adsorvida por cada um desses materiais. Pela figura, conseguimos ver que o carvão 6 (o carvão comercial) possui uma maior capacidade de adsorção que as outras amostras, isso é resultado da presença de uma maior área externa nesse carvão. Partindo de 500mg/L de azul de metileno, as amostras de carvão sintetizadas a partir do caju conseguiram adsorver em torno de 160mg/g do corante. Já que o Azul de metileno é uma molécula grande, a sua adsorção acaba sendo favorecida pela presença de mesoporos na estrutura, com isso o carvão comercial teria um melhor resultado (como foi observado no experimento)

A saturação do carvão comercial com o azul de metileno fica em torno de 210mg/g, como mostra a Figura 12. Nota-se uma elevada afinidade pela adsorção em baixas concentrações do corante, já alcançando valores próximos a saturação de 200mg/g. Após isso, observa-se a presença do platô, indicando a saturação e formação de monocamada adsorvida. Quando a concentração é aumentada, tende a ocorrer a formação de multicamadas com a quantidade adsorvida passando dos 250mg/g

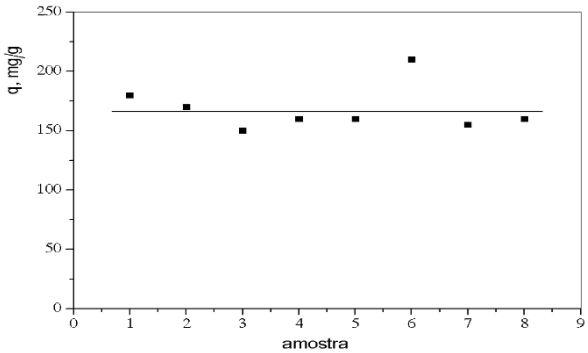


Figura 11. Comparação naadsorção de azul de metileno nas amostras de carvão de 01 a 08: concentração inicial do corante = 500ppm, massa de carvão = 0,1g, T = 28 ºC, pH = 4,00.

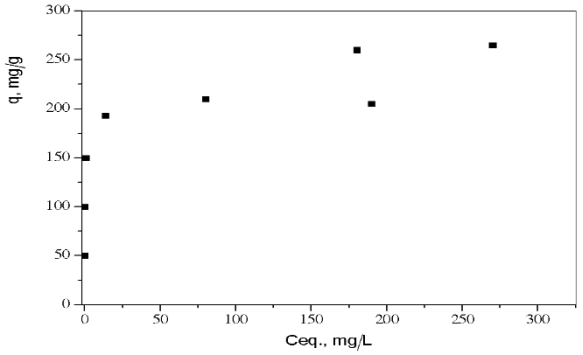


Figura 12. Isoterma de adsorção de azul de metileno sobre o carvão comercial (carvão 06): T = 28 ºC, pH = 4,00.

A Figura 13 mostra a isoterma de adsorção do azul de metileno sobre o carvão sintetizado do caju (08). Não é observado uma grande afinidade pela adsorção do corante em baixas concentrações, como foi observado para o carvão comercial. Porém, a adsorção apresenta um comportamento linear alcançando valores de adsorção próximos ao carvão comercial a altas concentrações do corante, também acima de 250mg/g. Valores semelhantes foram encontrados por Stavropoulos e Zabaniotou (2005), utilizando

carvão ativado com KOH a partir de caroço de azeitona. A capacidade máxima de adsorção variou de 190-263mg/g.

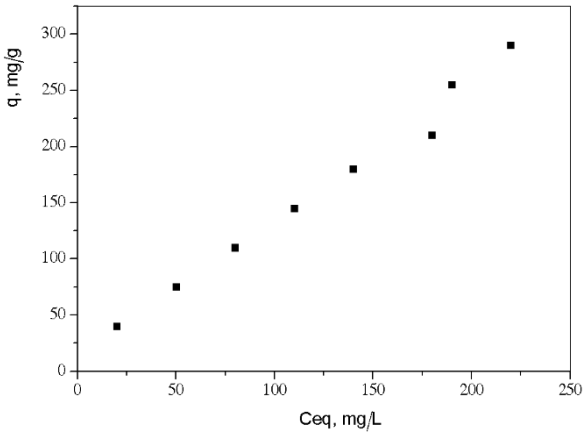


Figura 13. Isoterma de adsorção de azul de metileno sobre o carvão sintetizado do caju (carvão 08): T = 28 ºC, pH = 4,00.

4. CONCLUSÃO

Foi possível sintetizar carvões ativados microporosos a partir do bagaço do caju através de ativação química utilizando $ZnCl_2$ na temperatura de 500 ºC com um tempo de pirólise de 30 minutos. Os difratogramas de raios-X indicaram uma fase amorfa no material possuindo mesmas características cristalográficas de um carvão comercial.

A área específica do carvão ativado preparado do caju foi semelhante ao do carvão comercial, atingindo 827m^2/g, porém com uma maior contribuição de microporos.

Os testes de adsorção de azul de metileno indicam maior afinidade em baixas concentrações para o carvão comercial, contudo a capacidade máxima de adsorção foi semelhante para os dois carvões, sendo aproximadamente 300mg/g.

5. REFERÊNCIAS

CARTULA, M.; MOLINA-SABIO, M.; RODRIGUEZ-REINOSO; Carbon Vol. 29, No 7, p 999-1007. 1991.

HASHEMIAN, S.; SALARI, K.; YAZDI, Z. A.*Journalof Ind. Eng. Chem*. 20, 1892-1900, **2014**.

LOPES, C.W. BERTELLA, F. PERGHER, S. B. C. FINGER, P. H. DALLAGO, R. M. PENHA, F. G.*Perspectiva*, 37 (139), 27-35, **2013**.

NOWICKI, P.; KAZMIERCZAK, J; PIETRZAK, R. *Powder Technology*, 269, 312-319, **2015**.

OZDEMIR, I.; SAHIN, M.; ORHAN, R.; ERDEM, M. Fuel Process. Tech. 125, 200-206, **2014.**

PEZOTI JR., O.; CAZETTA, A. L.; SOUZA. I. P. A. F.; BEDIN. K. C.; MARTINS. A. C.; SILVA. T. L.; ALMEIDA. V. C. *Journal of Ind. Eng. Chem*. 20, 4401-4407, **2014**.

RODRIGUEZ-REINOSO, F.; MOLINA-SABIO, M. *Carbon*, 30 (7), 1111-1118, **1992**.

STAVROPOULOS, G. G., ZABANIOTOU, A. A. *Micropor. andMesopor Mat*. 82, 79-85, **2005**.

SUN, Y.; WEBLEY, P. A. *Chem. Eng. Journal*, 162, 883-892, **2010**.

XU, J. CHEN, H. QU, JIAO, Y. XIE, J. XING, G. *Applied Surf. Science*, 320, 674-680, **2014**.

YAHYA, M. A.; AL-QODAH. Z; NGAH. C. W. Z.; Renewable and Sust. Energy. Rev. 46, 218-235, **2015**.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq pelo apoio financeiro através do projeto474126/2012-9.

SÍNTESE DE MATERIAL MESOPOROSO MCM-41 DERIVADA DA SILICA RESIDUAL

D. I. S. Lacerda[1]; B.N. Silva[2]; P. R. C. Couceiro[1]; O. S.LacerdaJr[2]

1-Departamento de Química, Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal do Amazonas
Av. Rodrigo Otávio, 6.200 –CEP: 69077-000 – Manaus- AM – Brasil
Telefone: (92) 33052874– Email: dayane4@yahoo@yahoo.com.br
2- Laboratório de Química - Fundação Centro de Análise Pesquisa e Inovação – FUCAPI
Av. General Danilo de Mattos Areosa, 381 – CEP: 69075-351 – Manaus- AM – Brasil
Telefone: (92) 993234540– Email: olacerda_jr@hotmail.com

RESUMO: Neste trabalho, a peneira molecular MCM-41 foi sintetizada a partir do reaproveitamento de sílica gel (sílica residual) utilizada em separação de metabólicos secundários em diferentes composições molares de SiO_2:NaOH na razão molar de 2:1, 2;2 e 2:3. A recuperação da sílica residual deu-se a partir da calcinação a 550 °C, lavagem com água destilada para remoção de resíduos. A peneira MCM-41 foi obtida a partir de processo hidrotérmico em um período de 3 °dias. O material obtido foi caracterizado por difração de raios X (DRX), espectroscopia na região do Infravermelho (FT-IR) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). As amostras tiveram parâmetro de rede da cela unitária de aproximadamente de 4,81 nm, sem variação significativas nos valores calculados e que estão de acordo com os valores encontrados na literatura. Os resultados confirmam que a peneira molecular do tipo MCM-41 possui estrutura hexagonal típica nas três diferentes variações de hidróxido de sódio.

PALAVRAS-CHAVE: MCM-41; sílica gel; síntese, catálise.

ABSTRACT: In this work, MCM-41 molecular sieve was synthesized from silica gel reuse (residual silica) used in separation of secondary metabolites in different molar composition SiO_2: NaOH molar ratio of 2: 1, 2: 2 and 2: 3. The recovery of the residual silica was given from the calcination at 550 ° C, washing with distilled water to remove residues. The sieve MCM-41 was obtained from hydrothermal process in a period of 3 days. The material obtained was characterized by X-ray diffraction (XRD) spectroscopy, infrared region (FT-IR) and scanning electron microscopy (SEM). The samples had lattice parameters of the unit cell of approximately 4.81 nm without significant variation in values and are calculated according to the values found in the literature. The results confirm that the molecular sieve of the MCM-41 type has typical hexagonal structure in three different variations of sodium hydroxide.

KEYWORDS: MCM-41; silica gel; synthesis, catalysis.

1. INTRODUÇÃO

A busca por novos materiais vem intensificando a pesquisa para aplicação na quebra de moléculas de cadeias longas e ramificadas por craqueamento (Schwanke e Pergher, 2012). Em 1992, a empresa Mobil Oil Corporation desenvolveu peneiras moleculares denominadas M41S (*Mobil 41: Shynthesis*).As peneiras M41S têm arranjos tridimensionais variados, entre elas se destacam: a MCM-41 com arranjo hexagonal de tubos paralelos de silício, diâmetro de 2 a 10 nm (BECK *et al.*, 1992) e apresenta elevada capacidade de catalítica; a MCM-48 apresenta poros cilíndricos com arranjo espacial tridimensional com simetria cúbica (Alothman, 2012) e a MCM-50 de fase

lamelar, com paredes de sílica separadas por moléculas de um tensoativo presente (Rahmat *et al.*, 2010).

Os materiais do tipo MCM-41 apresentam algumas características relevantes para aplicações catalíticas e adsortivas, tais como poros de forma bem definida com estreita distribuição de diâmetro de poros, grande volume de poro, elevada área superficial que pode variar de 500 – 1200 $m^2\ g^{-1}$, alta porosidade e, consequentemente, elevada capacidade de adsorção (Wan e Zhao, 2007). Além de alta densidade de grupos silanóis internos (40 – 60 %) com superfície passiva de modificação, boa estabilidade térmica, hidrotérmica e mecânica. (Selvam *et al.*, 2001)

A típica síntese de MCM-41 é realizada a partir da mistura de sílica (fonte diversas) e base (agente mineralizante), seguida da adição de um agente direcionador. Comumente, as principais fontes de sílica são: tetraetilortosilicato (TEOS), silicatos de sódio, silicato de tetrametilamônio (TMA-Silicato) e sílica amorfa (Waterglas, Areosil e Ludox). A desvantagem desses precursores de sílica é o elevado custo e o efeito tóxico ao meio ambiente (Braga *et al.*, 2013; Lacerda *et al.*, 2013; Yang *et al.*, 2010). No entanto, vários estudos têm mostrado a utilização de outros materiais ricos em silício (resíduos) na síntese de peneira moleculares. Chiarakorn *et al.* (2007) utilizou cinza de casca de arroz, Zhou *et al.*. (2014) utilizou silicatos e Wei *et al*. (2010) sílica fume.

A sílica residual, também conhecida como sílica flash, pode ser uma excelente fonte alternativa de sílica para síntese de peneira molecular por se tratar de um resíduo pós-separação de metabólicos secundários em coluna cromatográfica (Braga *et al.*, 2013).

A alteração das condições de síntese contribuirá na obtenção de um material com propriedades diferentes, sendo os principais fatores que afetam as propriedades do MCM-41 o pH; a temperatura e tempo de síntese; a concentração e o comprimento da cadeia carbônica do direcionador; a razão molar entre o direcionador e a sílica, composição do gel e a natureza da sílica.

O presente trabalho visa avaliar a dissolução da sílica junto ao hidróxido de sódio em três razões molares diferentes na síntese MCM-41 a partir de amostra de sílica residual.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Material

Amostra de resíduo de sílica gel (60-200 µm) foi doada pelo Laboratório do CPPN-LAPAAM/INPA. Esta foi calcinada a 600 °C para remover resíduos orgânicos remanescente, seguida de lavagem com água destilada para remover cinzas e finalmente, o material foi seco em estufa a 100 °C por 12 h.

Os reagentes utilizados na síntese foram hidróxido de sódio (NaOH; 99 %; Proquímios), brometo de hexadeciltrimetilamônio ($C_{19}H_{42}NBr$; 99 %, Aldrich), ácido acético glacial (CH_3COOH; 99,8 %, Aldrich) e água destilada.

2.2. Síntese

A síntese de MCM-41 foi realizada de acordo com a metodologia proposta por Lacerda *et al.* (2013). Primeiramente, foram preparadas duas soluções, A e B, respectivamente.

Solução A – misturou-se sílica flash, hidróxido de sódio e água destilada sob agitação, a 100 °C por 30 min, para lixiviação da sílica e solubilização total da mesma. Foram preparadas três soluções A de SiO_2:NaOH:H_2O com as seguintes proporções molares: 2:1:100; 2:2:100 e 2:3:100, respectivamente.

Solução B – misturou-se brometo de hexadeciltrimetilamônio ($C_{19}H_{42}NBr$) e água destilada sob agitação constante por 30 min, na proporção molar de 1:100.

Cada solução A foi misturada com uma solução B sob agitação por 30 min, com correção do $pH \approx 10$ pela adição de solução de ácido acético (CH_3COOH) a 30 %. Em seguida, a mistura foi colocada em estufa a 100 °C por 72 h. As amostras foram denominadas de MCM-1, MCM-2, MCM-3, respectivamente.

2.3. Caracterização

As amostras de sílica gel, MCM-1, MCM-2 e MCM-3 foram analisadas por difração de raios X (DRX, método do pó), espectroscopia no infravermelho (FT-IR) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os dados de DRX foram obtidos um difratômetro PANalytical, modelo X´PERT

PRO MPD (PW 3040/60), com radiação de CuKα (λ = 1,54184 Å), corrente de 40 mA e tensão de 40 kV, em velocidade de varredura 0,02° min^{-1} no intervalo de 1 a 10 °/2θ. Os espectros de FT-IR das amostras forma obtidos em um espectrômetro Thermo Electron (modelo Nicoleti S10), com 32 varreduras na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} e resolução de 4 cm^{-1}. Cada amostra foi misturada com KBr na proporção 1:100 e prensada em disco. As microimagens foram obtidas em um microscópico eletrônico de varredura (MEV) da Carl Zeiss (modelo LEO435VP), com aceleração de 15-30 kV e 40 pA. Todas as amostras foram cobertas com fina camada ouro sublimada em um evaporador BalzersSCD050.

A análise química da sílica gel foi realizada em um equipamento de fluorescência de raios X por energia dispersiva (FRX) da Shimadzu, modelo EDX-820.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O conhecimento da composição química da amostra rica em sílica (percentual de SiO_2) é fundamental nos cálculos estequiométricos na formulação dos reagentes precursores para a síntese da MCM-41. Então, a sílica residual teve os percentuais mássicos dos elementos, na forma de óxidos: SiO_2 - 99,5 %; RuO_2 - 0,19 %; K_2O - 0,11 % e CaO - 0,09 %. Esse resultado sugere que a calcinação no resíduo de sílica gel foi eficiente para eliminar as impurezas orgânicas.

A Figura 1 mostra os difratogramas das amostras de sílica residual (a), MCM-1, MCM-2 e MCM-3 (b). A Figura 1(a) apresenta uma reflexão alargada e intensa em 2θ ≈ 22 ° típica de material amorfo, nesse caso de sílica amorfa de acordo com Rebelo *et al.* (2015), o que está em consonância a análise FRX devido ao elevado teor de sílica, que pode ser considerado um material reativo para o processo de síntese de MCM-41.

Na Figura 1(b) as reflexões em 2,12, 3,65 e 4,20 °, são correspondentes aos planos (100), (110) e (200), respectivamente, de perfis típicos de sólido mesoporoso de sílica tipo MCM-41 (peneira molecular) de estrutura hexagonal, do grupo espacial *P*6*mm*.

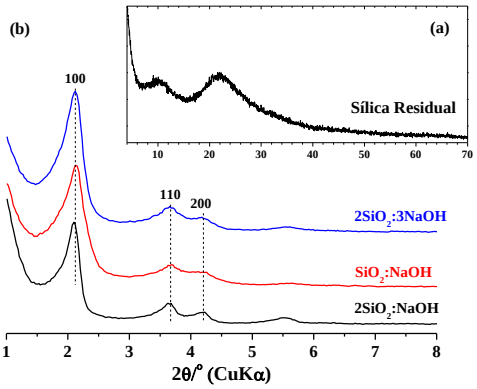


Figura 1. Difratogramas de raios X das amostras sílica residual (a), MCM-1, MCM-2 e MCM-3 (b).

A partir do valor de espaçamento da reflexão do plano (001), d_{100}, foi estimado o parâmetro de rede, *a*, com auxílio da Equação 1 (Beck, 1992):

$$a = \frac{2d_{100}}{\sqrt{3}} \qquad (1)$$

O espaçamento d_{100} é calculado pela Equação 2, lei de Bragg:

$$d_{100} = \frac{\lambda(\mathrm{CuK}\alpha)}{\mathrm{sen}\theta_{100}} \qquad (1)$$

onde $\lambda(\mathrm{CuK}\alpha) = 0{,}15418$ nm e $\theta_{100} = 1{,}06\ ^{o}$.

Assim, as amostras tiveram parâmetro de rede da cela unitária de aproximadamente de 4,81 nm, sem variação significativas nos valores calculados e que estão de acordo com os valores encontrados por Braga (2013).

Os espectros na região do infravermelho das amostras MCM-1, MCM-2 e MCM-3 são mostrados na Figura 2. Esses espectros apresentam perfis gráficos muitos semelhantes em toda a sua extensão. A banda alargada em 3415 cm^{-1} é associada ao modo de vibração de O-H do grupo Si-OH (Yang *et al.*, 2008). Bandas de absorção em 2926 e 2850 cm^{-1} são típicas de vibrações de estiramento de C-H de grupo metílico (CH_3) e metilênico (CH_2) provavelmente proveniente de resíduo de agente direcionador brometo de hexadeciltrimetilamônio ($C_{19}H_{42}NBr$) nas amostras.

As bandas de vibrações em ~1254 e ~958 cm^{-1} foram também observadas para as peneiras do tipo MCM-41, sendo destacada em todos os espectros uma grade similaridade nesta região, devido as absorções das ligações de Si-O-Si, que ocorrem na

região espectral entre 1200 - 1000 cm^{-1} (Schröder *et al.*, 2008; Lacerda *et al.*, 2013).

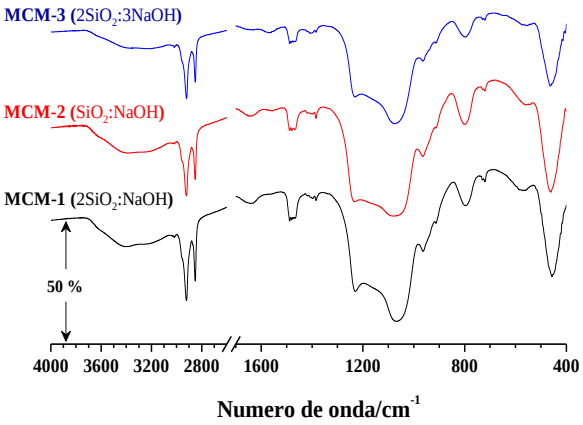


Figura 2. Espectros no IV-TF das amostras de MCM-1, MCM-2 e MCM-3.

A banda de absorção em 1254 cm^{-1} é característica de estiramento assimétrico externo e interno dos grupos siloxanos Si-O-Si, e a segunda, em 958 cm^{-1}, atribuída à modo de vibração de alongamento superficial do grupo Si-O- no mesoporoso MCM-41(Barros *et al.*, 2013). E banda de vibração em 1109 cm^{-1} é resultado da absorção de Si-O-Si de rede (Du e Yang 2012), sendo que a banda em 803 cm^{-1} pode ser atribuída a um estiramento simétrico do grupo Si-O (Uriz *et al.*, 2003). Mas, por outro lado, em 455 cm^{-1} foi observada uma absorção da ligação Si-O tetragonal (Muller *et al.*,2007; Lacerda *et al.*, 2013).

As microimagens de MEV das amostras de sílica residual, MCM-1, MCM-2 e MCM-3 são mostradas na Figura 3. Na Figura 3(a) é observado cristais irregulares (quebrados) e de tamanho superior a 10 µm, o que reflete a característica a amorfa de acordo com a análise de DRX. As demais microimagens mostram superfícies rugosas, sem forma ou definições, de aglomerados de partículas de dimensões variadas, o que permite a criação de poros com direções e volumes variados distribuídos aleatoriamente nas amostras. Essa análise reforça a aquisição de microimagens com mais alta resolução para melhor visualizar o tamanho das partículas primárias das amostras de MCM sintéticas em estudos.

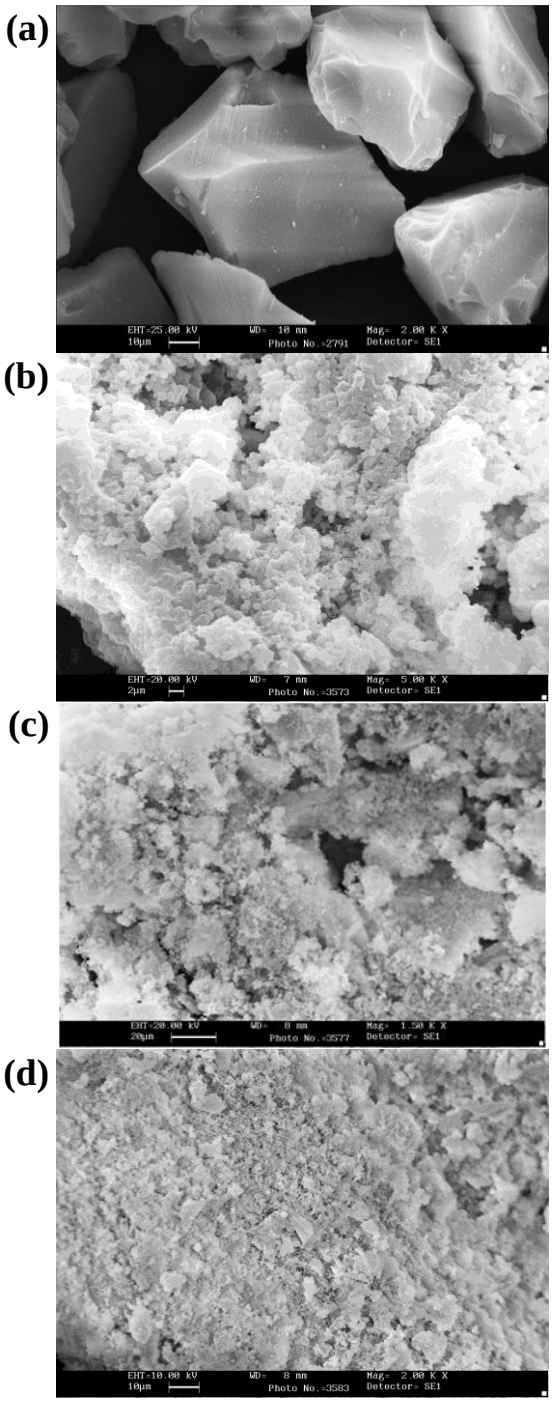


Figura 3. Microimagens de MEV das amostras: (a) sílica residual; (b) MCM-1; (c) MCM-2 e (d) MCM-3.

4. CONCLUSAO

A sílica gel (sílica residual) pode ser utilizadas como fonte alternativa de sílica na síntese de peneiras moleculares do tipo MCM-41.

Os difratogramas, os espectros de absorção na região do infravermelho, as imagens de microscopia eletrônica de varredura confirmam a formação de um material mesoporoso com estrutura hexagonal bem ordenada.

Foi obtida com êxito a síntese de MCM-41 com reflexões de material mesoporoso em 100, 110 e 210, a melhor influência foi observada para síntese de MCM-41 numa temperatura de 100 °C independente da relação molar.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALOTHMAN, Z. A. *Materials*, v. 5, p. 2874-2902, 2012.

BARROS, I. B.; SANTOS, E. S. G.; GOMES, D. E. D.; RIBEIRO, C. V. ; SILVA, C. C.; VEIGA JR, V. F. *X-RAY SPECTROM.* V. 42, P. 59-62, 2013

BECK, J. S., VARTULI, J. C., ROTH, W. J. *J. Am. Che. Soc.*, v. 114, p. 10843, 1992.

BRAGA, R. M.; TEODORO, N. M.; AQUINO, F. M.; BARROS, J. M. F.; MELO, D. M. A.; FREITAS, J. C. *Holos*. v. 5, p. 40-49, 2013.

CHIARAKORN, S.; AREEROB, T. GRISDANURAK, N. *Sci. Technol. Adv. Mat.*, v. 8, p. 110-115, 2007.

DU, C.; YANG, H. *J. colloid Interf. Sci.*, v. 369, p. 216-222. 2012.

LACERDA Jr., O. S.; CAVALCANTI, R. M.; MATOS, T. M.; VENANCIO, J. B.; BARROS, I. B., VEIGA Jr., V. F.; BARROS, I. C. L. *Quim. Nova*, v. 36, n. 9, p. 1348-1353, 2013.

MÜLLER, W. E. G.; BOREIKO, A.; WANG, X.; WIENS, M.; GREBENJUK, V. A.; *Gene*, v. 395, p. 62-71, 2007.

RAHMAT, N.; ABDULLAH, A. Z.; MOHAMED, A. R. *Am. J. Applied Sci.*, v. 12, p. 1579-1586, 2010.

REBELO, M. M., NASCIMENTO, L. D.; CORREA, J. A. M. *Cerâmica*. n. 61, p. 359-366, 2015.

SCHRÖDER, H. C.; WANG, X.; TREMEL, W.; USHIJMA, H.; MILLER, W. E. G.; *Nat. Prod. Rep*. v. 25, p. 455-474, 2008.

SCHWANKE, A. J. PERGHER, S. B. C. *Perspectiva*, v. 36, n. 36, p. 113-125, 2012.

SELVAM, P.; BHATIA, S. K.; SONWANE, C. G. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 40, p. 3237-3261, 2001.

URIZ, M. J.; TURON, X.; BERCERRO, M. A.; AGELL, G.; *Microsc. Res. Tech*. v. 62, p. 279-299, 2003

WAN,Y., ZHAO, D. *Chem. Rev.*, v. 107, n. 7, p 2821-2860, 2007.

WEI, F. Y.; LIU, Z. W.; LU, J.; LIU, Z. T. *Micropor. Mesopor. Mat.*, v. 131, p. 224-229, 2010.

YANG, H.; DENG, Y.; DU, C.; JIN, S. *Appl. Clay Sci.*, v. 47, p.c351-355, 2010.

YANG, P.; QUAN, Z.; LI, C.; LIAN, H.; HUANG, S.; LIN, J.; *Micropor. Mesopor. Mat.* v. 116, p. 531, 2008**.**

ZHOU, C.; SUN, T. GAO, Q.; ALSHAMERI, A.; ZHU, P.; WANG, H. QIU, X.; MA, Y. YAN, C. *J Taiwan Inst. Chem E*, v. 45, p. 1073-1079, 2014.

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ALUMINOFOSFATO A PARTIR DO CÁTION 123TE4MI COMO AGENTE DIRECIONADOR DE ESTRUTURA.

E. C. Gonçalves[1]; Alex Rojas[1,2]; S. B. C. Pergher[1]

1-Laboratório de Peneiras Moleculares – LABPEMOL - Instituto de Química – Universidade Federal do Rio Grande do Norte
Av. Senador Salgado Filho, 3000 – CEP: 59.072-970 – Natal-RN – Brasil.
Telefone: (84) 3211-9224 – Email: edgleuma_cg@hotmail.com
2- Instituto de Química – Universidade Federal do Maranhão
Av. dos Portugueses, s/n – 65.085-580 – São Luís-Ma – Brasil.
Telefone: (98) 3301-8246

RESUMO: Neste trabalho o zeotipo de estrutura AFI foi sintetizado a partir de um agente direcionador de estrutura (ADE) orgânico, o cátion 1,2, 3-trietil-4-metilimidazólio (123TE4MI), afim de estudar a influencia do cátion na cristalização do material zeolítico. Foram estudados diferentes tempos de síntese em estático: 4, 7 e 12 dias. O material sintetizado foi caracterizado através das técnicas de difração de raio X (DRX), análises termogravimétricas (TG) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Observou-se a formação da fase AFI pura e cristalina após 4 dias. Maiores tempos de cristalização promoveram o aumento no tamanho dos cristais (7 dias). Em 12 dias observou-se o surgimento de traços de uma nova fase não identificada. Foi possível pela primeira vez sintetizar um aluminofosfato de estrutura AFI empregando o cátion 123TE4MI.

PALAVRAS-CHAVE: Síntese; Zeotipo; AFI; ADE; 123TE4MI.

ABSTRACT: In this work AFI zeotype structure was synthesized from the organic structure directing agent (SDA), the cation 1, 2, 3-triethyl-4-methylimidazolium (123TE4MI) in order to study the influence of the cation on the crystallization of the zeolite material. It was studied different times of synthesis in static: 4, 7 and 12 days. The synthesized material was characterized by X-ray diffraction (XRD), thermogravimetric analisys (TG) and scanning electron microscopy (SEM). We observed the formation of a crystalline pure AFI phase after 4 days. Greatest times of crystallization promoted a cristal size increase (7 days). In 12 days we observed the appearance of a new phase traces not identified. It was possible for the first time synthesize an aluminophosphate with an AFI structure employing the 123TE4MI cation.

KEYWORDS: Synthesis; Zeotype; AFI; SDA; 123TE4MI.

1. INTRODUÇÃO.

As zeólitas são peneiras moleculares microporosas, compostas por aluminosilicatos cristalinos que formam uma estrutura tridimensional de tetraedros. Esses tetraedros são formados por um átomo T que estão unidos por átomos de oxigênio compartilhados, TO_4 (T= Si ou Al), para formar as unidades básicas de construção (u.b.c).

Esses materiais apresentam poros e cavidades de dimensões moleculares 2 a 12 Å capazes de acomodar moléculas, cátions, intermediários de reação, etc. Suas propriedades tem dado grande importância no uso desse material nas indústrias, segundo Martins e Pastore (2008), pois, as zeólitas são utilizadas em diversas

aplicações, tais como adsorventes para purificação de gases, trocadores iônicos em detergentes, e catalisadores no refino de petróleo, na petroquímica e na síntese de produtos orgânicos, como mostraram Luna e Schuchardt (2001).

A eficiência das zeólitas se dá devido às características especiais que elas possuem como: alta área específica; propriedades de adsorção que variam entre altamente hidrofóbicas a altamente hidrofílicas; estrutura que permite a criação de sítios ativos, como sítios ácidos; uma complexa rede de canais que lhes conferem uma maior seletividade de forma (seletividade de reagente, de produto e de estado de transição), segundo Luna e Schuchardt (2001).

1.1. Zeotipos

Os estudos mostram que é possível preparar peneiras moleculares microporosas com outras composições e que são estruturalmente similares as zeólitas. Quando ocorre a substituição dos átomos de silício e alumínio na rede zeolítica por outros átomos capazes de formar redes tetraédricas, esses materiais são denominados zeotipos, como por exemplo, os aluminofosfatos (AlPOs). A mudança do átomo tetraédrico confere aos materiais diferentes propriedades e aplicações, como também a descoberta de novas estruturas.

O primeiro aluminofosfato, denominado AlPO-5, foi sintetizado em 1982 por Wilson e seus colaboradores, como visto na Patente EEUU, 4310440. Eles utilizaram para a síntese desse material o hidróxido de tetrapropilamônio (TPAH) como agente direcionador de estrutura (ADE). Com o estudo do uso de novas aminas orgânicas e sais de amônio quaternário como ADE foi descoberto mais de 20 novas estruturas que não eram conhecidas em zeólitas.

As redes microporosas dos aluminofosfatos apresentam estruturas neutras, pois são formadas por tetraedros de AlO_4 e PO_4 que compensam a carga um do outro, como mostrado na Figura 1, fazendo com que o material não tenha capacidade de troca iônica e possua uma baixa acidez.

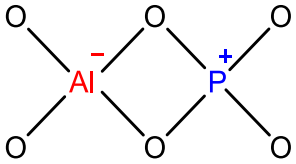


Figura 1. Representação da rede tridimensional do aluminofosfato.

Porém, existem redes de aluminofosfatos que apresentam uma alta capacidade de troca iônica, como também uma força ácida elevada devido a estruturas descontínuas, que possuem a presença de grupos aniônicos. Essa diferença de comportamento nos aluminofosfatos está relacionada com algumas variáveis, como: ADE utilizado na síntese do material; o uso de mineralizantes; presença de água; entre outras, que vão influenciar diretamente no tipo de estrutura obtida e na aplicação desse material.

Neste trabalho foi estudada a síntese de um aluminofosfato através do mecanismo de síntese hidrotermal e a estrutura obtida foi a AFI, Figura 2. Essa estrutura possui um sistema de canal de poro unidirecional (1D), formado por anéis de 12 membros (12MR), sendo então classificada como uma estrutura de tamanho de poro grande com cerca de 7,3 x 7,3 Å.

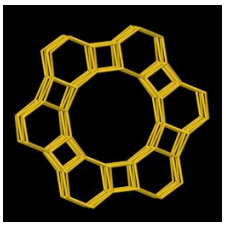


Figura 2. Representação da estrutura zeolítica AFI. (Fonte: Associação Internacional de Zeólitas)

Na preparação do material foi utilizado um ADE orgânico aromático, formado por um anel imidazólio, o cátion 1,2,3-trietil-4-metilimidazolio (123TE4MI), Figura 3, para estudar a sua influencia na cristalização do zeotipo aluminofosfato.

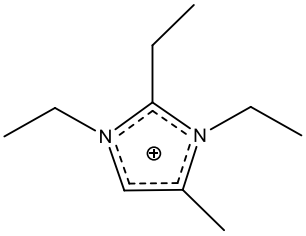


Figura 3. Representação do cátion 123TE4MI

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Síntese do cátion 123TE4MI

A síntese do cátion foi realizada, conforme descrito por Rojas (2012), a partir de uma substituição nucleofílica nos nitrogênios do composto orgânico de partida, 2-etil-4-metilimidazol. É feita uma dupla etilação no anel com excesso de iodeto de etila (reação com estequiometria 2:1), na presença de carbonato de potássio para desprotonação do nitrogênio. Os reagentes são dissolvidos em clorofórmio, exceto o carbonato de potássio, por ser insolúvel nesse solvente, e deixados em agitação por 2 dias em refluxo, a 25°C. Após os dois dias, é adicionado mais uma quantidade do iodeto de etila, para garantir a segunda etilação e deixado em agitação por mais 4 dias. O esquema da síntese está representado na Figura 4. Por fim, o material é filtrado para separar a solução do cátion imidazólio do carbonato de potássio, seguido por um tratamento no rotavapor para evaporar o clorofórmio e obter o cátion 123TE4MI na sua forma sólida.

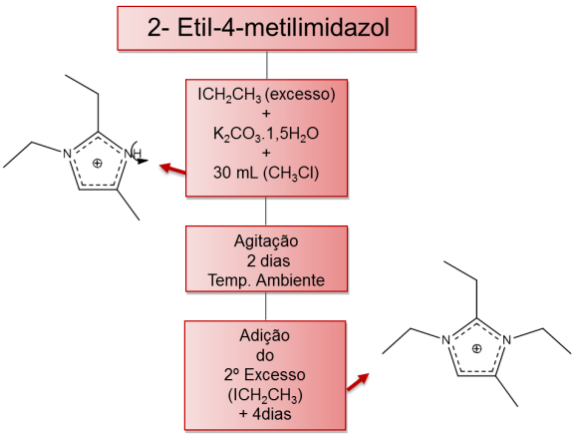


Figura 4. Fluxograma da síntese do cátion.

2.2. Síntese do aluminofosfato

O sal do cátion orgânico 123TE4MI foi utilizado na síntese das zeólitas como ADE na sua forma de hidróxido, obtido a partir de uma troca iônica. Para esse procedimento foi utilizado uma resina de troca "Dowex Monosphere 550A hydroxide form". A troca é realizada adicionando o cátion imidazólio à resina com água, e deixados em agitação magnética à temperatura ambiente por, aproximadamente, 24 horas. A dissolução do cátion é recuperada por filtração, lavada da resina e concentrada em um rotavapor. A dissolução, antes e depois da concentração, é monitorada por titulação utilizando HCl 1,0 mol/L.

A dissolução concentrada do cátion é adicionada ao béquer, juntamente com os reagentes precursores, alumínio tri-sec-butóxido (SEC) como fonte de alumínio, ácido fosfórico (85%) como fonte de fósforo. O SEC hidrolisa em agitação a temperatura ambiente (~25 ºC), portanto, o gel de síntese é deixado em agitação magnética até total hidrolise desse reagente e evaporação da quantidade de água necessária para se atingir a concentração desejada do gel, determinada por pesagem.

O gel é divido em autoclaves que são submetidas a um tratamento hidrotérmico a 160 °C em uma estufa em estático. Cada autoclave é retirada da estufa em diferentes dias de cristalização e o material obtido é medido o pH, filtrado a vácuo com várias lavagens e seco a 60 °C. Composição final do gel:

$$Al_2O_3 : 2{,}04\ P_2O_5 : 2{,}04\ ROH : x\ H_2O$$

Onde ROH representa um equivalente do direcionador de estrutura na sua forma hidróxido e x é a relação H_2O/Al_2O_3, que variou para se obter distintas concentrações.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O material preparado foi caracterizado por algumas técnicas complementares, tais como difração de raios X (DRX), análise termogravimétrica (TG) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). A DRX foi feita através do difratometro Bruker D2 Phaser, empregando uma radiação Kα de cobre (λ=1,54 Å) com um filtro de Ni, com intervalo 2θ de 2 e 50º com passo de 0,02º, utilizando uma corrente de 10 mA, a uma

voltagem de 30kV, utilizando um detector Lynxeye, com o objetivo de identificar a fase cristalina obtida e sua pureza, Figura 5.

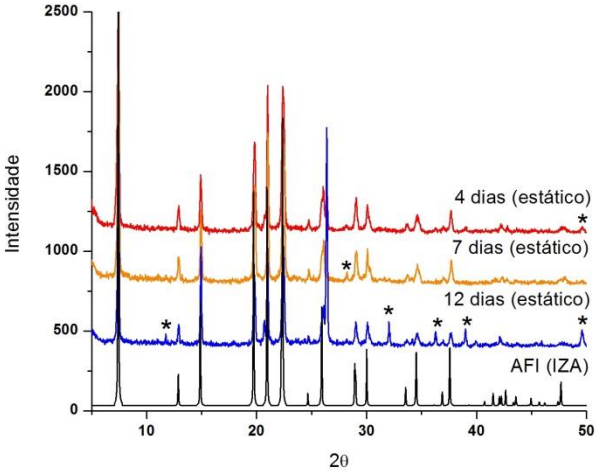


Figura 5. Difratograma de raio X do material sintetizado comparado com o DRX da literatura.

Os difratogramas apresentados na figura mostram a alta cristalinidade dos materiais de mesma composição, porém, com distintos tempos de cristalização. Comparando o difratograma de cada amostra com o da literatura, segundo a IZA, vemos que o zeotipo sintetizado é o AlPO-5, de estrutura AFI, com canais unidirecionais.

Porém, é possível observar que o aumento no tempo de cristalização favorece o aparecimento de uma fase secundária (reflexões marcadas por asterisco), que não correspondem ao da estrutura AFI e não foi identificada que fase poderia ser.

A amostra preparada em 4 dias foi submetida à análise termogravimétrica, utilizando o equipamento de modelo DTG-60AH, onde a amostra foi analisada de 0 a 1000 °C usando uma rampa com razão de 10 °C/min, sob uma atmosfera de N_2, com fluxo de 100 mL/min, utilizando um porta amostra de platina. Na Figura 6, é possível observar duas perdas de massas distintas, a primeira representa a saída de água do material, começando em 32,7 °C e indo até 222,5 °C. A segunda perda de massa corresponde à decomposição do ADE orgânico que está contido dentro das cavidades do material, essa perda de massa começa em 222,5 °C e vai até, aproximadamente, 542 °C. A perda total de massa foi de 14,3%, restando 85,7% de material inorgânico.

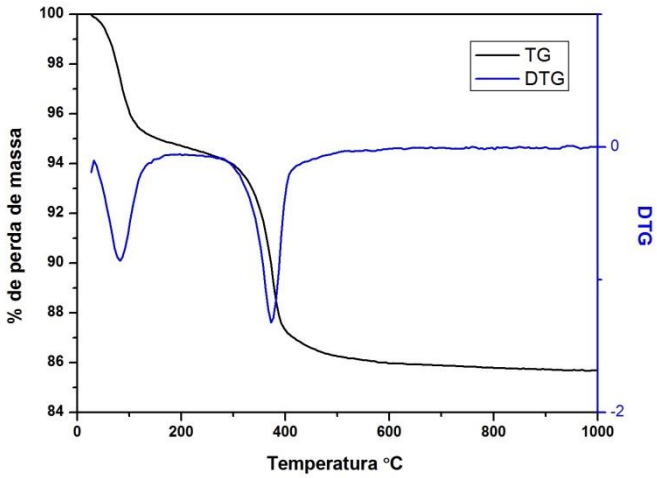
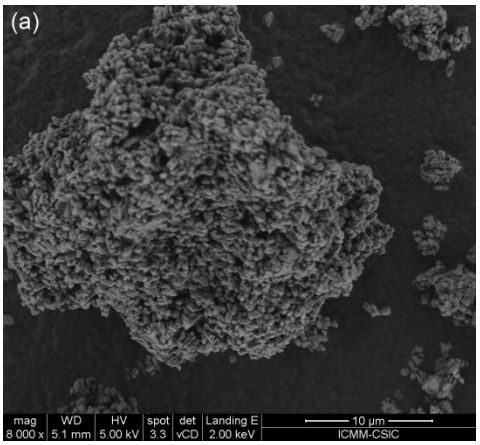


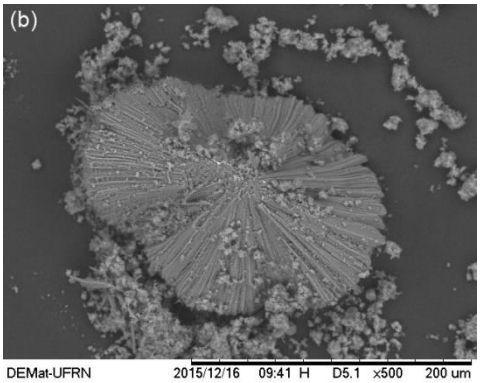
Figura 6. TG e DTG da amostra preparada em 4 dias.

As três amostras sintetizadas foram caracterizas por MEV, através do equipamento de modelo HITACH TM3000, microscópio de bancada com emissão de elétrons secundários, onde as amostras foram fixadas em uma porta amostras padrão, fazendo-se uso de fita de carbono dupla face. O MEV foi feito para avaliar o aparecimento de fases secundárias como também para definir a morfologia do material.

A Figura 7a mostra a morfologia da amostra preparada em 4 dias, podendo afirmar que o material apresenta uma única fase. Seus cristais são em forma de prismas com tamanhos diferentes e inferiores a 2 µm que crescem em aglomerados. Na figura 7b, referente a segunda amostra (7 dias), é possível observar uma diferença no crescimento dos cristais. Os cristais são em forma de prismas maiores que aparentam uma morfologia em forma de varetas largas com tamanhos superiores a 70 µm. Também é possível ver aglomerados de micropartículas.

O MEV da terceira amostra (12 dias), Figura 7c, cujo DRX apresenta reflexões diferentes da estrutura AFI, mostra aglomerados de partículas de tamanhos variados e de distintas formas.





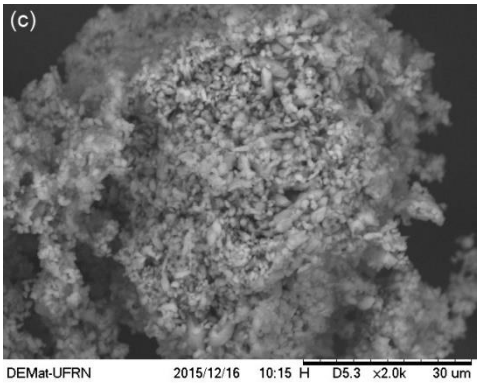


Figura 7. MEV das amostras preparadas em (a) 4, (b) 7 e (c) 12 dias.

Portanto, os MEVs mostram que há diferença entres as amostras que foram cristalizadas em distintos tempos. Porém, é possível afirmar por DRX que a fase predominante nas três amostras é a estrutura AFI. Na Tabela 1 é apresentado de maneira breve os parâmetros de síntese realizada em estático e a fase principal obtida.

Tabela 1. Resultado da síntese do aluminofosfato.

Temp. (°C)	H_2O/Al_2O_3	Tempo (dias)	Fase
		4	AFI
160	23	7	AFI
		12	AFI

4. CONCLUSÃO

A partir das técnicas utilizadas para caracterizar o material, foi comprovada a obtenção do material microporoso composto de tetraedros de alumínio e fósforo, ou seja, uma rede tridimensional de carga neutra.

Com base nos estudos feitos em laboratório, a melhor condição de síntese empregada foi em estático a 160 °C, com uma razão H_2O/Al_2O_3 = 23 podendo ser afirmado que uma concentração mais diluída do gel de síntese favorece a cristalização da estrutura AFI a partir do direconador 123TE4MI.

A estrutura obtida é bastante promissora devido aos seus poros de tamanhos grandes (7,3 x 7,3 Å) acessíveis à entrada de moléculas adequadas, permitindo o uso do material como adsorvente e catalisador.

5. REFERÊNCIAS

LUNA, F. J.; SCHUCHARDT, U. Modificação de zeólitas para uso em catálise. *Quim. Nova*, v. 24, No. 6, p. 885-892, mar. 2001.

MARTINS, G. V. A.; PASTORE, H. O. CAL-4: A SAPO-44 analogue prepared from lamellar aluminophosphate. *Microporous Mesoporous Mater.*, **Elsevier, Campinas,** v. 116, i. 1-13, p. 131-140, dez. 2008.

ROJAS, A. **Dirección de estructuras em la síntesis de zeolitas usando cationes orgánicos imidazolios.** Madrid: Universidad Autónoma de Madrid, 2012. Tese (Doutorado) - Dpto. de Nuevas Arquitecturas en Química de Materiales Instituto de Ciencias de Materiales de Madrid (ICMM-CSIC), Dpto. de Química Física Aplicada Facultad

de Ciencias, Universidad Autónoma de Madrid, Madrid, 2012.

WILSON, S. T.; LOK, B. M.; FLANIGEN, E. M., Patente EEUU, 4310440, (1982).

http://www.iza-online.org/ - Acessado 08/01/2016.

6. AGRADECIMENTOS

Ao Laboratório de Peneiras Moleculares (LABPEMOL) pelo espaço cedido para a realização das pesquisas e todo o apoio. A FUNPEC e Petrobras, pelo incentivo.

APLICAÇÃO DO CATALISADOR Ce-MCM-41 NA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO DE SOJA.

E. L. S. Souza[1]; T. R. B. Barros[1]; B. V. de Sousa[1]

1- Departamento de Engenharia Química – Universidade Federal de Campina Grande
Rua Aprigio Veloso, 882 – CEP: 58429-900 – Campina Grande - PB – Brasil
Telefone: (83) 9650-7653 – Fax: (00) 0000-0000 – Email: emylle.laisa@gmail.com

RESUMO: Este trabalho teve como objetivo a incorporação do óxido de cério na peneira molecular mesoporosa MCM-41, bem como a avaliação do desempenho desse material como catalisador na síntese do biodiesel. A peneira molecular foi sintetizada pelo método convencional com a seguinte composição molar: 1 SiO_2 : 0,30 CTABr : 11 NH3 : 144 H_2O. Em seguida, foram incorporados 15 e 25% de cério, utilizando o processo de impregnação úmida, e o material obtido foi calcinado em forno mufla. A partir dos difratogramas, verificou-se que o método de síntese adotado permitiu a obtenção da peneira molecular, bem como foi possível identificar as fases do óxido de cério na estrutura da MCM-41. O catalisador 25% Ce-MCM-41 apresentou a maior conversão de ésteres durante a reação de transesterificação, porém o teor de éster obtido encontra-se fora das especificações estabelecidas pela resolução ANP Nº 14, 2012.

PALAVRAS-CHAVE: biodiesel; transesterificação; Ce-MCM-41.

ABSTRACT: The objective of this study was the incorporation of cerium oxide in the mesoporous molecular sieve MCM-41, as well as evaluating the performance of this material as a catalyst in biodiesel synthesis. For this purpose, the molecular sieve was prepared by the conventional method using the following molar composition: 1 SiO2: 0.30 CTABr: 11 NH3: 144 H2O. Then, 15 and 25% cerium were incorporated, via humid impregnation, and the material obtained was calcined in a muffle oven. From the XRD patterns, it was verified that the synthesis method adopted allowed to obtain the mesoporous molecular sieve, and it was possible to identify the phases of cerium oxide in the MCM-41 structure. The catalyst 25% Ce-MCM-41 showed the highest esters conversion for the transesterification reaction, but the esters content obtained is outside of the specifications established by ANP Resolution Nº 14, 2012.

KEYWORDS: biodiesel, transesterification, Ce-MCM-41.

1. INTRODUÇÃO

A produção de combustíveis alternativos a partir de recursos renováveis impõe muitos desafios. O esgotamento dos recursos fósseis, os preços instáveis do petróleo e outros combustíveis e as preocupações ambientais, são as principais razões para a busca de um novo combustível, que deve ser ambientalmente correto, economicamente viável, amplamente disponível e tecnicamente aceitável. O biodiesel tem recebido a atenção dos pesquisadores por ser considerado uma das melhores alternativas de combustível. Nesse sentido, grandes esforços estão sendo feitos para produzi-lo com um menor custo e com as propriedades desejadas (Kiakalaieh *et al.*, 2013).

O Brasil é considerado um dos maiores produtores mundiais de biodiesel, graças as

suas diversas fontes vegetais distribuídas na sua vasta área territorial. A expectativa é que o país seja um dos principais produtores e consumidores de biocombustíveis do mundo, tendo em vista a capacidade já demonstrada na fabricação e utilização do etanol e o grande aumento do número de unidades de produção de biodiesel (Dib, 2010).

O método mais empregado para produção de biodiesel é a transesterificação de óleos vegetais com álcool (Kiakalaieh *et al.*, 2013). Trata-se de um processo relativamente simples, e as características físico-químicas do biodiesel obtido são muito semelhantes às do óleo diesel (Garcia, 2006). A reação de transesterificação pode acontecer com ou sem a utilização de catalisador, podendo ser catalisada tanto por catalisadores homogêneos quanto heterogêneos, ácidos ou básicos. O uso de diferentes tipos de catalisador pode melhorar a taxa e o rendimento da reação.

Os materiais porosos têm sido largamente estudados como catalisadores e suportes de catalisadores. Entre os materiais mesoporosos, a estrutura MCM-41 é a que tem sido mais estudada devido às suas possibilidades de aplicação em processos químicos (Cruz, 2010), sendo considerada bastante promissora, pois apresenta alta estabilidade térmica e hidrotérmica, além de uma elevada área superficial e grande volume de poros (Zhao *et al.*, 1998).

A fim de aperfeiçoar o potencial catalítico da MCM-41 e produzir novos catalisadores, muitos pesquisadores têm modificado esta peneira molecular através da inserção de heteroelementos, comumente íons de metais de transição trivalentes ou tetravalentes, na estrutura e/ou na superfície dos poros do material (Silva, 2009).

Neste sentido, o presente trabalho teve como objetivo incorporar o cério na peneira molecular mesoporosa MCM-41, utilizando diferentes concentrações do metal, bem como avaliar o desempenho desse material como catalisador na síntese do biodiesel.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Síntese da peneira molecular MCM-41

A metodologia utilizada na síntese da peneira molecular MCM-41 foi baseada no trabalho de Santos *et al*. (2014). Inicialmente adicionou-se o direcionador estrutural (CTABr) em água deionizada a 50 °C sob agitação, mantendo-se esta condição por 30 minutos. Em seguida, deixou-se esfriar a solução a aproximadamente 25 °C e adicionou-se a amônia (NH_3). A mistura permaneceu sob agitação durante 15 minutos. Posteriormente, adicionou-se lentamente a fonte de sílica (TEOS) ao meio reacional, agitando-se a solução por mais 2 horas. A composição molar da mistura reacional obtida foi: 1 SiO_2 : 0,3 CTABr : 11 NH_3 : 144 H_2O.

O gel formado seguiu para tratamento térmico em autoclaves na estufa, a 30 °C, durante 24 horas. O material obtido foi lavado com água deionizada para auxiliar na remoção do direcionador orgânico e ajudar no controle do pH, que deve ser mantido próximo a 11. Em seguida, realizou-se a secagem das amostras em estufa a 60°C por 24 horas.

2.2. Incorporação do metal Cério

O cério foi incorporado à peneira molecular MCM-41 via impregnação úmida, nas porcentagens de 15 e 25%, utilizando o nitrato amoniacal de cério ($(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$) como precursor. A peneira molecular foi posta em contato com uma solução aquosa 0,1 M deste sal, durante 30 minutos, sob agitação. O suporte impregnado foi então seco em estufa à 100 °C, durante 24 horas. A seguir, foram submetidos a tratamento térmico em forno mufla, utilizando uma rampa de aquecimento de 17 °C/min, em duas etapas: a primeira a 350 °C durante 3 horas e a segunda a 550 °C durante 3 horas, para retirada do direcionador e ativação do catalisador.

2.3. Avaliação catalítica - reação de transesterificação

O catalisador Ce-MCM-41 foi testado na reação de transesterificação metílica do óleo de soja, utilizando um reator PAAR modelo 4848 do tipo batelada, operando nas condições apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1. Condições de operação da reação de transesterificação metílica.

Variáveis	Condições
Óleo:Álcool (molar)	1:20
Catalisador (m/m)	3%
Rotação (rpm)	500
Pressão (psi)	Autógena
Temperatura (°C)	200
Tempo (h)	4

O óleo de soja, o álcool (metanol) e o catalisador foram colocados no reator. Este foi fechado com segurança, ajustado para as condições de operação desejadas e então se deu início à reação de transesterificação. Após o término da reação, a mistura foi colocada em um funil de decantação, permanecendo em repouso durante 24 horas para que houvesse a completa separação das fases. Posteriormente a fase mais densa, a glicerina, foi retirada restando apenas o biodiesel. Após às etapas de lavagem e secagem, o biodiesel foi encaminhado para análises.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Difratometria de Raios X – DRX

Os difratogramas de raios-X das amostras MCM-41 sintetizada e calcinada estão apresentados na Figura 1.

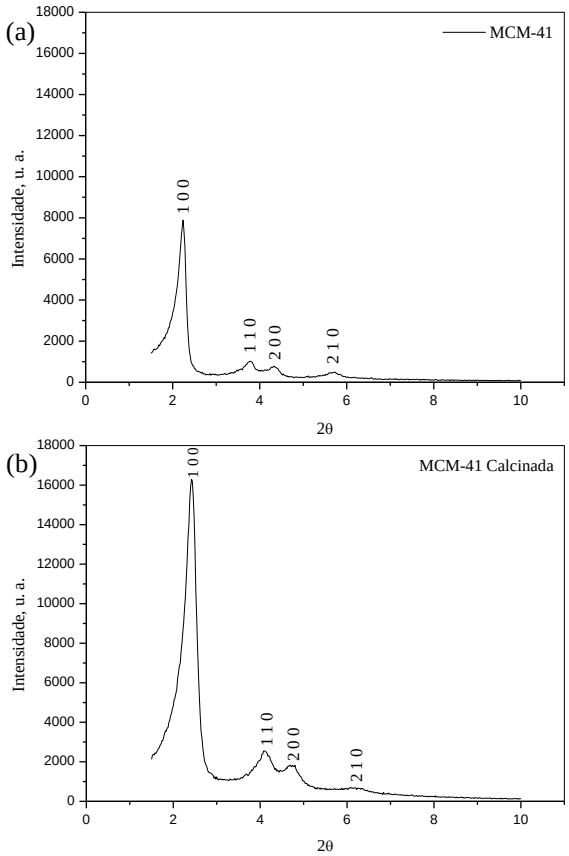


Figura 1. Difratogramas das amostras: (a) MCM-41 sintetizada e (b) MCM-41 calcinada.

Através do difratograma de raios-X apresentado na Figura 1a, foi possível confirmar a obtenção da peneira molecular MCM-41 devido à presença de picos característicos entre 2θ = 2 e 7º que, de acordo com a literatura (Ciesla e Schüth, 1999; Selvam *et al.*, 2001; Jaroniec *et al.*, 2001), indica um material de estrutura bem definida. O primeiro pico com elevada intensidade (1 0 0) e os demais com menor intensidade (1 1 0), (2 0 0), (2 1 0) são descritos pelos pesquisadores da Mobil Oil Research and Development Co. como característicos da estrutura hexagonal mesoporosa e organização da peneira molecular, respectivamente (Beck *et al*, 1992).

Verificou-se a partir da Figura 1b que o tratamento térmico para retirada do direcionador não afetou a estrutura da MCM-41, os picos correspondentes à fase hexagonal

foram mantidos. Observou-se também, que o processo de calcinação favoreceu a organização da estrutura da peneira molecular uma vez que houve aumento na intensidade dos picos. De acordo com Cheng *et al* (1997), a remoção do direcionador durante o processo de calcinação leva a uma instabilidade estrutural e química do sistema poroso. Sem o preenchimento orgânico que desempenhava a função de um pilar para estrutura, ocorre um desequilíbrio na tensão superficial da parede interna do poro, que tende a levar o sistema a contrair-se fisicamente. Dessa forma, ocorre um aumento no ordenamento do sistema poroso, aumentando a intensidade dos picos.

Os difratogramas de raios-X dos catalisadores 15% Ce-MCM-41 e 25% Ce-MCM-41, após o processo de impregnação e calcinação, são mostrados na Figura 2.

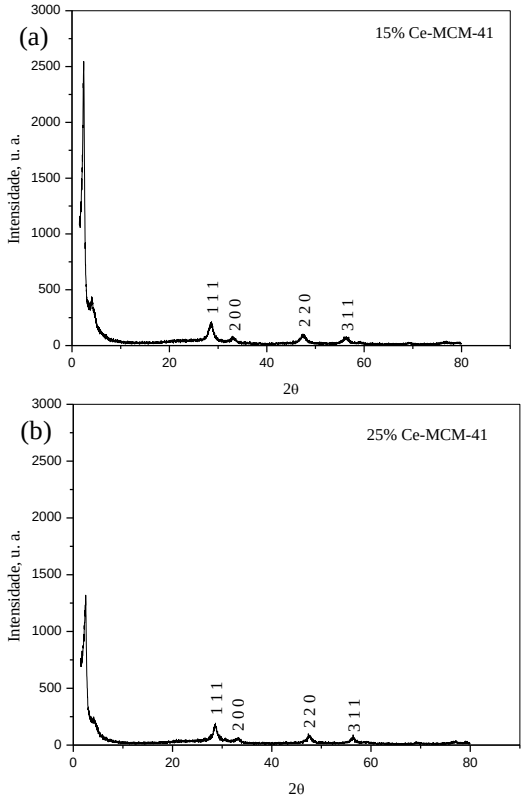


Figura 2. Difratogramas dos catalisadores: (a) 15% Ce-MCM-41, (b) 25% Ce-MCM-41, após o processo de impregnação e calcinação.

Através dos difratogramas foram identificadas as espécies do óxido de cério, formado a partir da decomposição do sal precursor, $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$, sobre a peneira molecular mesoporosa MCM-41.

Os picos característicos do óxido de cério, presentes nas duas amostras, foram identificados com auxílio da biblioteca do International Center for Diffraction Data, onde estão disponíveis cartas cristalográficas de diversos materiais. Para o óxido de cério (CeO_2) utilizou-se a carta cristalográfica número 00-004-0593.

A Tabela 2 apresenta os resultados do tamanho médio dos cristalitos dos catalisadores estudados, obtidos a partir dos difratogramas apresentados.

Tabela 2. Tamanhos médios de cristalitos dos catalisadores.

Catalisadores	Tamanho Médio do Cristalito
15% Ce-MCM-41	7,57
25% Ce-MCM-41	17,79

Pode-se observar que ocorreu um aumento do tamanho médio dos cristalitos com o aumento percentual de cério no suporte. Este fato pode ser atribuído à formação de aglomerados de partículas de cério na superfície da MCM-41 devido ao processo de ativação dos óxidos de cério através da calcinação ter sido realizado em altas temperaturas.

3.2 Análise de Redução à Temperatura Programada – RTP

Os perfis de RTP mostram o consumo de hidrogênio em função da temperatura e permitem determinar o intervalo de temperatura em que ocorre a redução das espécies metálicas do material, analisando a redutibilidade destas espécies. Com o resultado desta técnica, é

possível verificar a temperatura máxima de redução.

A Figura 3 mostra o perfil típico de redução do óxido de cério puro. Um pico de redução máximo é observado em torno de 780 K (aproximadamente 507 °C), seguido de um segundo aumento contínuo da taxa de redução, à temperaturas mais elevadas (Zimmer *et al.*, 2002).

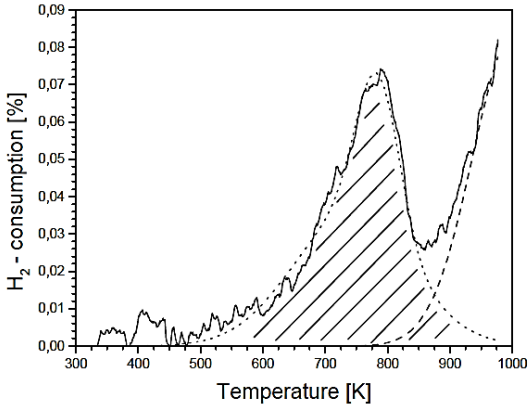


Figura 3. Perfil de Redução do CeO_2 puro.

A Figura 4 mostra os perfis de Redução a Temperatura Programada (RTP) dos catalisadores 15% e 25% Ce-MCM-41, após o processo de impregnação e calcinação.

Verifica-se que, independente de teor de cério incorporado a MCM-41, os perfis de RTP apresentaram o mesmo comportamento. Um aumento significativo da quantidade de cério não afetou bruscamente a posição dos picos. Há duas regiões distintas de redução: a primeira região marcada por um pico entre 400 e 500 ^{o}C e a segunda região definida por um pico entre 600 e 700 ^{o}C.

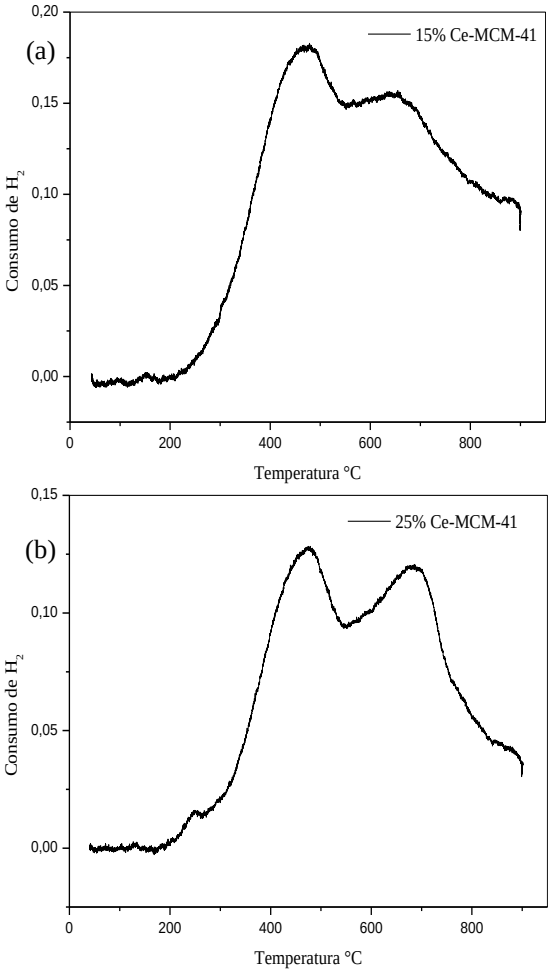


Figura 4. Perfis de Redução a Temperatura Programada (RTP) dos catalisadores (a) 15% Ce-MCM-41 e (b) 25% Ce-MCM-41.

De acordo com a literatura, o primeiro pico de redução na Figura 4 está relacionado com a redução do óxido de cério superficial (Perrichon *et al.*, 1994; Zimmer *et al.*, 2002) e o segundo pico está relacionado com a redução do oxido de cério mássico (Schimming *et al.*, 2015; Fally *et al.*, 2000).

3.3 Reação de Transesterificação

Os catalisadores 15% e 25% Ce-MCM-41 foram testados na reação de transesterificação metílica do óleo de soja, nas mesmas condições de temperatura, tempo e porcentagem de catalisador. O biodiesel obtido apresentou aspecto límpido, isento de

impurezas e coloração amarelada. A análise por cromatografia gasosa foi realizada para determinação dos percentuais de ésteres metílicos de ácidos graxos nas amostras de biodiesel. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3. Teor de éster, diglicerídeos e triglicerídeos nas amostras de biodiesel.

Amostra	Éster (%)	Diglicerídeos (%)	Triglicerídeos (%)
15% Ce-MCM-41	46,61	1,90	51,49
25% Ce-MCM-41	64,45	6,14	29,41

Através dos dados da Tabela 3 foi possível confirmar a obtenção do biodiesel, uma vez que a análise por cromatografia gasosa apresentou percentuais de ésteres metílicos consideráveis. Verificou-se um aumento considerável no teor de éster com o aumento da porcentagem de cério presente no catalisador, de 15% para 25%. A máxima conversão alcançada foi 64,45%, para o catalisador com 25% de cério.

No entanto, as especificações para o biodiesel no Brasil (resolução ANP Nº 14, 2012) ditam que o teor de éster mínimo deve ser igual a 96,5%. Sabe-se que a conversão da reação de transesterificação é altamente afetada pelas condições de operação: tempo de reação, temperatura de reação, quantidade de catalisador e razão molar álcool:óleo. Uma baixa conversão em ésteres metílicos pode ser decorrente da má escolha dessas condições.

Russbueldt e Hoelderich (2010) estudaram o efeito da temperatura para catalisadores de óxidos de terras raras suportados em alumina, e observaram que para o óxido de cério um aumento da temperatura de 200 para 250 °C promove um aumento na porcentagem de ésteres metílicos de ácidos graxos de 30% para 85%, aproximadamente. Altas temperaturas são favoráveis para a síntese do biodiesel, devido à natureza endotérmica da reação de transesterificação (Wen *et al.*, 2010). No entanto, um aumento excessivo da temperatura pode ocasionar a evaporação de metanol, diminuindo a quantidade de metanol disponível para a reação e prejudicando o rendimento.

A transesterificação é uma reação reversível e o excesso de álcool desloca o equilíbrio para a formação de produtos. Segundo Yu *et al.* (2011) o rendimento de ésteres metílicos de ácidos graxos aumenta de 77% para 90% quando a razão molar metanol:óleo aumenta de 18:1 para 30:1 e de 60% para 90% com um aumento da quantidade de catalisador de 3% para 9%.

A baixa conversão pode ser atribuída ainda a formação do oxido de cério na fase cubica tetravalente, CeO_2. Este estado de oxidação apresenta uma baixa basicidade e atividade catalítica. O cério é mais estável e desempenha seu efeito promotor por armazenar oxigênio no estado trivalente (Ce^{3+}). A fase Ce^{3+} seria obtida se ocorresse a reoxidação *in situ* com fluxo de hidrogênio da fase CeO_2 antes do processo de transesterificação, para que o efeito promotor do oxido de cério se tornasse ativo. Outra maneira de melhorar a atividade catalítica do óxido de cério seria a incorporação de um metal de transição à estrutura, o que favoreceria a formação de espécies altamente reativas.

A viscosidade, a densidade e o índice de acidez são propriedades importantes para a caracterização do biodiesel obtido. Valores de viscosidade abaixo da faixa podem levar ao desgaste excessivo nas partes auto lubrificantes do sistema de injeção, vazamento na bomba de combustível e danos no pistão. Valores de viscosidade superiores à faixa podem ocasionar um aumento do trabalho na bomba de combustível, além de proporcionar má

atomização do combustível, com consequente combustão incompleta e aumento da emissão de fumaça e material particulado.

A Tabela 4 apresenta a densidade, viscosidade e índice de acidez do biodiesel, para os catalisadores 15% Ce-MCM-41 e 25% Ce-MCM-41.

Tabela 4. Características do biodiesel.

Amostra	Densidade (kg/m^3)	Viscosidade (mm^2/s)	Acidez (mgKOH/g)
15% Ce-MCM-41	907,1	23,51	0,56
25% Ce-MCM-41	917,8	48,93	0,56

Os valores de viscosidade encontrados estão acima da faixa recomendada para o biodiesel, que é de 3 à 6 mm^2/s. Possivelmente, a elevada viscosidade se deve ao fato do biodiesel não ter apresentado conversão completa a ésteres, contendo elevados teores de triglicerídeos. Os valores de densidade e índice de acidez encontrados estão ligeiramente superiores as especificações para o biodiesel, 850 à 900 kg/m^3 e 0,5 mg KOH/g, respectivamente.

4. CONCLUSÃO

O processo de síntese adotado permitiu a obtenção da peneira molecular mesoporosa MCM-41, uma vez que os difratogramas de raios-X apresentaram picos característicos da estrutura mesoporosa. Os catalisadores 15% e 25% Ce-MCM-41 apresentaram picos característicos do óxido de cério (CeO_2) confirmando a eficiência do processo de impregnação e calcinação.

Os perfis de RTP dos catalisadores sugerem que o cério está localizado na superfície do material, uma vez que o maior pico de redução foi observado numa faixa de temperaturas que indica a redução do óxido de cério superficial.

Foi possível sintetizar o biodiesel a partir da reação de transesterificação do óleo de soja por rota metílica, utilizando como catalisador o Ce-MCM-41. O catalisador 25% Ce-MCM-41 apresentou a maior conversão de ésteres durante a reação de transesterificação, porém não encontra-se dentro das especificações estabelecidas pela resolução ANP Nº 14, 2012. Como também, as medidas de densidade, viscosidade e acidez.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BECK, J. S.; VARTULI, C.; ROTH, W. J.; LEONOWICZ, M. E.; KRESGE, C. T.; SCHMITT, K. D.; CHU, C. T-W.; OLSON, D. H.; SHEPPARD, E. W.; McCULLEN, S. B.; HIGGINS, J. B.; SCHLENKER, J. L. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 114, p. 10834, 1992.

CHENG, C.-F.; HO, D.; KLINOWSKI, J. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, v. 93, p. 193-197, 1997.

CIESLA, U., SCHUTH, F. *Micropor. Mesopor. Mat.*, v. 27, p. 131, 1999.

CRUZ, F. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2010.

DIB, F. H. Dissertação de Mestrado – Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, Ilha Solteira, 2010.

FALLY, F.; PERRICHON, V.; VIDAL, H.; KASPAR, J.; BLANCO, G.; PINTADO, J. M.; BERNAL, S.; COLON, G.; DATURI, M.; LAVALLEY, J. C. *Catal. Today*, v. 59, p. 373, 2000.

GARCIA, C. M. Dissertação de Mestrado em Química – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2006.

JARONIEC, M., KRUK, M., SHIN, H. J., RYOO, R., SAKAMOTO, Y. AND TERASAKI, O. *Micropor. Mesopor. Mat.*, v. 48, p. 127, 2001.

KIAKALAIEH T. A.; AMIN N. A. S.; MAZAHERI, H. *Appl. Energ.*, v. 104, p. 683, 2013.

PERRICHON, V., LAACHIR, A., BERGERET, G., FRETY, R., TOURNAYAN, L., TOURET, O. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, v. 90, p. 773, 1994.

RUSSBUELDT, B. M. E.; HOELDERICH, W. F. *J. Catal.*, v. 271, p. 290, 2010.

SANTOS, J. S. B.; MEDEIROS, C. D.; PEREIRA, C. E.; SOUSA, B. V. X Encontro Brasileiro Sobre Adsorção, Guarujá – SP, abril de 2014.

SCHIMMING, S. M.; FOO, G. S.; LAMONT, O. D.; ROGERS, A. K.; YUNG, M. M.; D'AMICO, A. D.; SIEVERS, C. *J. Catal.*, v. 329, p. 335, 2015.

SELVAM, P.; BATHIA, S.K.; SONWANE, C. G. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 40, p. 3237 – 3261, 2001.

SILVA, J. C. M. Dissertação de Mestrado em Química – Instituto de Química da Universidade de Brasília, Brasília, 2009.

WEN, Z.; YU, X.; TU, S. T.; YAN, J.; DAHLQUIST, E. *Bioresource Technol.*, v.101, p. 9570, 2010.

ZHAO, D.; FENG, J.; HOU, Q.; MELOSH, N.; FREDRICKSON, G. H.; CHMELKA, B. F.; STUCKY, G. D. *Science*, v. 279, p. 548, 1998.

ZIMMER, P.; TSCHO¨PE, A.; BIRRINGER, R. *J. Catal*, v. 205, p. 339, 2002.

PREPARAÇÃO DA MEMBRANA ZEOLÍTICA MOR/GAMA-ALUMINA POR SÍNTESE HIDROTÉRMICA PARA APLICAÇÃO EM SISTEMA CONTÍNUO DE SEPARAÇÃO EMULSÃO ÓLEO/ÁGUA

F. M. N. Silva[1*]; A. C. B. Junior[1]; M. G. F. Rodrigues[1]

1 - Departamento de Engenharia Química – Universidade Federal de Campina Grande, Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais, Rua Aprígio Veloso, 882 – CEP: 58429-970 - Bodocongó – Campina Grande – PB - Brasil, Fone: (83) 2101 - 1488 – * e-mail: fabymedeirosquimica@hotmail.com

RESUMO: Este trabalho teve como objetivo sintetizar, caracterizar e avaliar a capacidade da membrana cerâmica gama-alumina e membrana zeolítica MOR/gama-alumina em sistema de separação emulsão óleo/água. A membrana cerâmica gama-alumina foi preparada por decomposição térmica do sulfato de alumínio e posterior compactação e sinterização, a membrana zeolítica MOR/gama-alumina foi sintetizada por síntese hidrotérmica a partir da mistura reacional da zeólita mordenita (MOR). As membranas zeolítica e cerâmica foram caracterizadas por Difração de raios X (DRX) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Para avaliação das membranas, foi utilizado um sistema contínuo para separação emulsão óleo/água. De acordo com os resultados obtidos, foi possível verificar a efetiva formação das membranas a partir dos métodos utilizados. Foi possível observar que as membranas preparadas apresentaram potencial no processo de tratamento da água contendo óleo, observando-se que a membrana Zeolítica MOR/gama-alumina apresentou um maior percentual de remoção quando comparada com a membrana cerâmica gama-alumina.

PALAVRAS-CHAVE: Membrana cerâmica; Membrana Zeolítica; separação emulsão óleo/água.

ABSTRACT: This study aimed to synthesize, characterize and evaluate the membrane capacity ceramic gamma-alumina and zeolite membrane MOR/gamma-alumina separation system oil/water emulsion. The ceramic membrane gamma alumina was prepared by thermal decomposition of aluminum sulfate and further compacting and sintering, the zeolite membrane MOR/gamma alumina was synthesized by hydrothermal synthesis from the reaction mixture of mordenite zeolite (MOR). The zeolite and ceramic membranes were characterized by X-ray diffraction (XRD) and Scanning Electron Microscopy (SEM). For evaluation of the membranes was used a continuous system for separating oil / water emulsion. According to the results obtained, it was possible to verify the effective formation of membranes from the methods used. It was observed that membranes prepared showed potential in the treatment process of water containing oil, observing that the zeolite membrane MOR/gamma-alumina had a higher percentage removal when compared with gamma alumina ceramic membrane.

KEYWORDS: ceramic membrane; Zeolite membrane; separation oil/water emulsion.

1. INTRODUÇÃO

Águas residuais oleosas são produzidas diariamente por indústrias, como a petroquímica, têxtil, acabamento de metais, couro e processamento de aço, Wang *et al.*, (2010). A separação óleo/água tem sido um problema mundial, em função da

crescente liberação de efluentes contendo óleo, bem como derramamentos de petróleo acontecidos com frequência.

Este processo de separação da mistura óleo/água é sempre difícil e desafiador, cada vez mais atenção tem sido atraída a fim de encontrar soluções para enfrentar os problemas causados a partir das águas residuais oleosas no ambiente, Li *et al*., (2015).

Algumas tecnologias como: materiais de adsorção, separação por gravidade, coagulação, floculação e flotação são empregadas no processo de separação destas misturas. No entanto, estes métodos são limitados pela baixa eficiência no tratamento de misturas óleo/água emulsionada, configuração do instrumento complicado e alto uso da energia, Tana *et al*., (2015). Assim, os esforços em consideráveis pesquisas têm sido realizadas para o desenvolvimento de estratégias de menor custo e maior eficácia nestes processos de separação de óleo e água.

Nas últimas décadas, tem sido mostrado que a separação por membrana é uma tecnologia limpa e eficiente para o tratamento de águas residuais oleosas. As vantagens são: elevada eficiência de remoção de óleo; baixo custo de energia; design compacto em comparação aos tratamentos tradicionais, Cui *et al*., (2008).

As membranas zeolíticas fazem parte de tecnologias que apresentam alto potencial para aplicação em processos de separação em indústrias: petroquímica, química e bioquímica Caro et al., (2000) e Dong et al., (2008). Foram aplicadas inicilamente em íon-seletivo de detecção, mas adiante, com o avanço das pesquisas suas aplicações foram ampliadas a outros domínios importantes, como a separação de substâncias, reatores de membrana, sensores químicos, eletrodos de troca iônica, entre outros, Zhou e Wu (2015).

Além disso, as membranas zeolíticas foram avaliadas com um excelente rendimento de separação, podendo ser aplicadas na separação de gás, na catálise, e em separações de líquido. Entre uma série de zeólitas, o tipo de estrutura MOR chama atenção como um modelo de sistema de zeólita, que tem propriedades de separação e seletivade a hidrocarbonetos orgânicos/água, Sato *et al*., (2011).

As membranas zeolíticas têm atraído cada vez mais atenção por sua excelente resistência química a ácidos e soluções salinas. Existe grande interesse em explorar este tipo de materiais, por já terem demonstrado ser importantes na remediação de poluentes em água de produção, Heng *et al*., (2007), Heng *et al*., (2008), Li *et al*., (2007).

Alguns autores Silva *et al*., (2014), Barbosa *et al*., (2014) e Perego *et al*., (2013) utilizaram o método de separação por membranas e verificaram ser um método promissor para a separação de óleo a partir de emulsões óleo/água devido suas excelentes vantagens.

Portanto, este trabalho consistiu em sintetizar as membranas: cerâmica gama-alumina e zeolítica do tipo MOR/gama-alumina por síntese hidrotérmica, a fim de avaliar seu potencial no processo de descontaminação de águas oleosas.

2. EXPERIMENTAL

2.1. Síntese da Zeólita Mordenita

A zeólita Mordenita foi sintetizada hidrotermicamente, a composição da mistura reacional foi: $6Na_2O:Al_2O_3:30SiO_2:780H_2O$. Numa síntese típica, o hidróxido de sódio foi dissolvido em água deionizada, em seguida acrescentado o aluminato de sódio dissolvido em água à solução inicial, à temperatura ambiente. A esta mistura foi adicionado a sílica Aerosil 380, lentamente. A mistura reacional é levada a agitação mecânica por 30 minutos. Em seguida, a mistura reacional foi transferida para um cadinho de teflon em uma autoclave de aço inoxidável e levada para a estufa, onde permaneceu por 72 horas a uma temperatura de 170ºC (tratamento hidrotérmico). Após este tempo, o sólido foi recuperado por filtração, lavado e seco a 80 ºC por um período de 24 horas.

2.2. Síntese da Membrana cerâmica gama-alumina

Para a síntese da membrana cerâmica gama-alumina, inicialmente foi realizada a decomposição térmica do sulfato de alumínio ($Al_2(SO_4)_3.16H_2O$) P.A, em forno mufla, a uma temperatura de 1000°C, utilizando taxa de aquecimento de 5ºC/min por 2 horas. Posteriormente, preparou-se 200 ml de dispersão com a seguinte composição: 40% de alumina obtida anteriormente; 0,2% de PABA- ácido para-amino benzóico (dissolvido em álcool etílico); 0,5 % de ácido oléico (lubrificante) e 59,3 % de álcool etílico. Moeu-se a mistura durante 1 hora em um moinho de bolas e então colocou-se na estufa por 24 horas a 60ºC., umidificou-se com 7 % de água, deixou-se repousar por um dia. Pesou-se 3 g do material e colocou-se no molde. A prensagem foi realizada com 4 ton/cm^2. O material prensado foi submetido a sinterização a 700 ºC/1 hora. A membrana cerâmica gama-alumina foi obtida na forma de disco, onde possuía a seguinte configuração: 3,6 mm de espessura e 26,6 mm de diâmetro.

2.3. Síntese da Membrana Zeolítica MOR/gama-alumina

O método utilizado na preparação da membrana zeolítica foi a síntese direta por tratamento hidrotémico. Este método consiste na preparação da mistura reacional da zeólita mordenita, assim como descrita na seção 2.1. Neste procedimento a membrana cerâmica gama-alumina foi imersa na mistura recional da zeólita mordenita, contida em um cadinho de teflon, e está representado na Figura 1. Após 72 horas de cristalização, o sólido e a membrana zeolítica foram recuperados, lavados e secos em estufa.

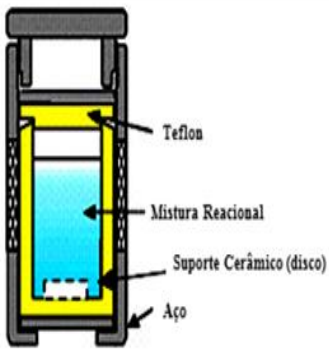


Figura 1. Esquema da autoclave usada para síntese da membrana zeolítica por síntese hidrotérmica (MOR/gama-alumina).

3. CARACTERIZAÇÃO

3.1. Difração de raio X (DRX)

Os dados foram coletados utilizando o método do pó empregando-se um difratômetro Shimadzu XRD-6000 com radiação CuKα, tensão de 40 KV, corrente de 30 mA, tamanho do passo de 0,020 2θ e tempo por passo de 1,000s, com velocidade de varredura de 2º(2θ)/min, com ângulo 2θ percorrido de 2 a 50º e de 2 a 70°.

3.2. Microscopia Eletrônica de Varredura

As análises foram realizadas em um equipamento TESCAN, modelo VEGA3, no Laboratório Multidisciplinar de Materiais e Estruturas ativas - UFCG.

3.3. Preparação das emulsões óleo/água

Para a realização dos testes, foram produzidas emulsões óleo/água com concentração de 500 mg/L. O óleo utilizado foi o óleo lubrificante, da marca Lubrax. As emulsões são preparadas sob agitação intensa (17000 rpm), rotação suficiente para a formação das emulsões, durante 20 minutos. A emulsão óleo/água foi alimentada ao sistema contínuo de Coluna de separação por membrana, nas condições de temperatura de 25°C, pressão de 1 atm e uma vazão de 5ml/min, com uma Bomba peristáltica - Cole Parmer.

3.4. Determinação da Concentração de Óleo (Método do Clorofórmio)

A concentração de óleo presente na fase aquosa do conjunto (emulsões óleo/água + água) após 6 horas foi determinada através de análises de absorbância utilizando o Espectrofotômetro de UV – Visível. Inicialmente foi preparada uma curva de calibração. A curva foi feita variando as concentrações de 0 a 1000 mg/L e o solvente utilizado foi o clorofórmio, o qual possui um pico significativo no comprimento de onda de 262 nm nas amostras avaliadas. Para determinar a quantidade de óleo presente na água a técnica consistiu em coletar 5 ml da amostra a ser analisada e adicionou-se 5 ml de clorofórmio. Agitou-se por 5 minutos e após a separação da fase, foi feita a coleta da fase solvente (clorofórmio + óleo). Foi realizada a leitura da absorbânica, em 262 nm no espectrofotômetro. E por meio da curva de calibração foi possível determinar a concentração de óleo nas amostras.

3.5.Determinação da quantidade de óleo

A percentagem de remoção total de óleo (%Rem) foi obtido por meio da equação (1):

$$\%Rem = \left(\frac{C_i - C}{C_i}\right) * 100 \quad (1)$$

Em que: %Rem é a percentagem total de remoção de óleo; C_0 é a Concentração da solução inicial (emulsão óleo/água) concentração, em mg/L; C é a Concentração da solução final (emulsão óleo/água), em mg/L.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nas Figuras 2 (a, b, c) são apresentados os difratogramas das amostras: membrana cerâmica gama-alumina, zeólita mordenita e membrana zeolítica MOR/gama-alumina, respectivamente. A partir do difratograma Figura 2 (a), é possível observar os picos característicos e bem resolvidos

da fase gama-alumina. O difratograma Figura 2 (b) evidencia a fase zeolítica Mordenita, é possível observar os picos característicos referentes à fase zeolítica MOR, sendo os principais picos refletidos em 2θ = 9,8., 22,4., 25,8., 26,4., 27,7 e 27,9°, evidenciando uma alta cristalinidade, de acordo com dados da literatura Mohamed *et al*., (2005). É possível identificar duas fases distintas como sendo as constituintes da estrutura da membrana zeolítica: MOR/gama-alumina Figura (2c), observa-se a partir do difratograma da membrana zeolítica a existência de estruturas cristalinas, com picos bem definidos, indicando que elas apresentam alta cristalinidade.

A imagem de microscopia eletrônica de varredura da secção transversal (fraturada) da membrana zeolítica MOR/gama-alumina é apresentada na Figura 3.

Na Figura 3, verifica-se a vista da superfície e a secão transversal da membrana zeolítica MOR/gama-alumina, através da mesma pode-se observar a formação de três regiões distintas: Na região (I), verifica-se a formação de um filme zeolítico constituído de cristais da zeólita mordenita.

Na região (II), observa-se a imagem da interface entre a zeólita mordenita e a membrana cerâmica gama-alumina. Já na região (III) observa-se a morfologia da membrana cerâmica gama-alumina.

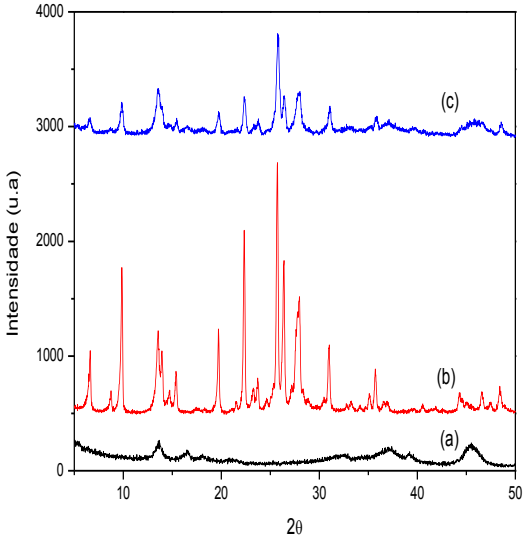


Figura 2. Difratogramas: (a) membrana cerâmica gama-alumina; (b) zeólita Mordenita; (c); Membrana Zeolítica MOR/gama-alumina.

Este resultado mostra que a membrana zeolítica possue uma superfície altamente dispersa e uniforme, no que se refere a distribuição dos cristais da zeólita mordenita sobre a superfície da membrana cerâmica gama-alumina. Na seção transversal é possível a identificação clara da diferença da membrana cerâmica em relação a fase zeolítica MOR.

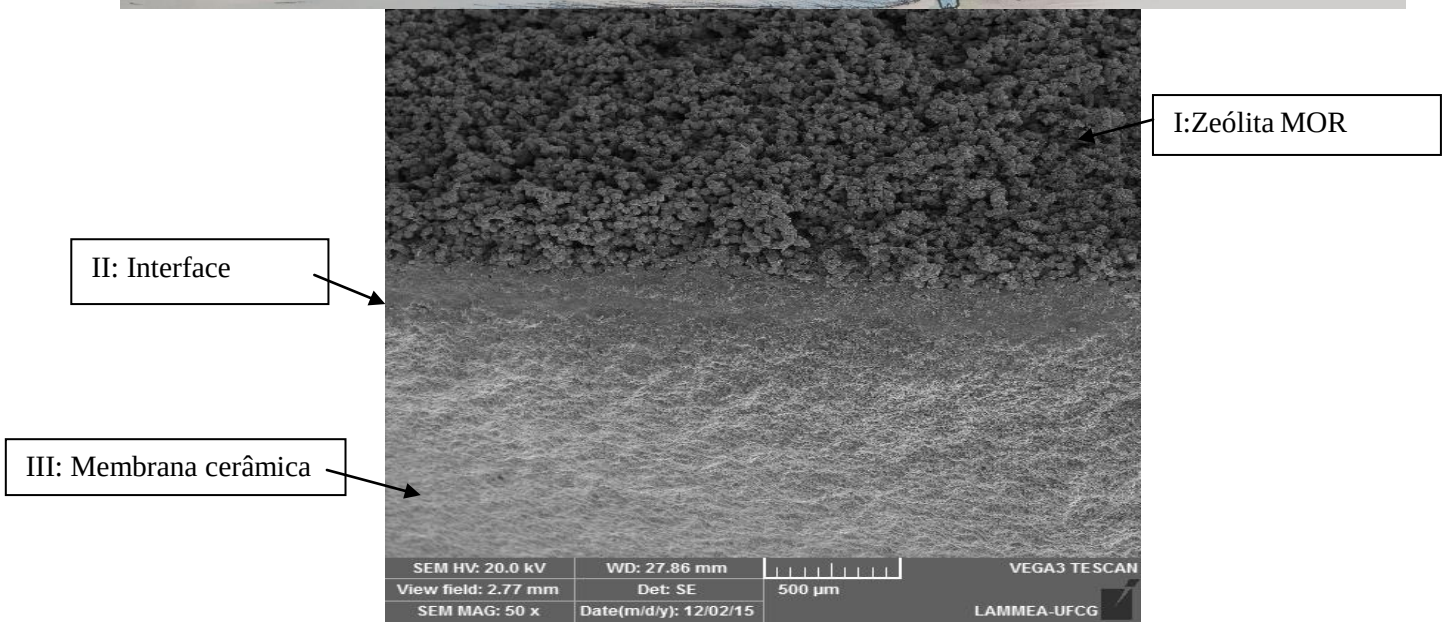


Figura 3. Micrografia da Membrana Zeolítica MOR/gama-alumina.

As performances dos processos de separação emulsão óleo/água utilizando as membranas: gama-alumina e MOR/gama-alumina foram avaliadas utilizando os experimentos de filtração em sistema contínuo, conforme descrito na seção 3.3.

O percentual de remoção do permeado em função do tempo de filtração para o experimento com a membrana cerâmica gama-alumina é exposta na Figura 4 (a).

Conforme os dados avaliados na Figura 4 (a), observa-se um aumento da remoção na emulsão óleo/água com o tempo, atingindo para a membrana cerâmica gama-alumina um valor máximo de 81,41%, crescendo com o tempo de filtração.

A Figura 4 (b) apresenta o percentual de remoção do permeado em função do tempo de filtração para a membrana zeolítica MOR/gama-alumina, observa-se que o processo atingiu um valor máximo de 88,71% de remoção para a membrana zeolítica MOR/gama-alumin, apresentando comportamento crescente ao longo do tempo.

Os resultados dos experimentos aplicando as membranas: cerâmica gama-alumina e a zeolítica MOR/gama-alumina demonstram um considerável aumento na remoção de óleo com o tempo de permeação, destacando-se um percentual maior de remoção para a membrana zeolítica avaliada neste experimento.

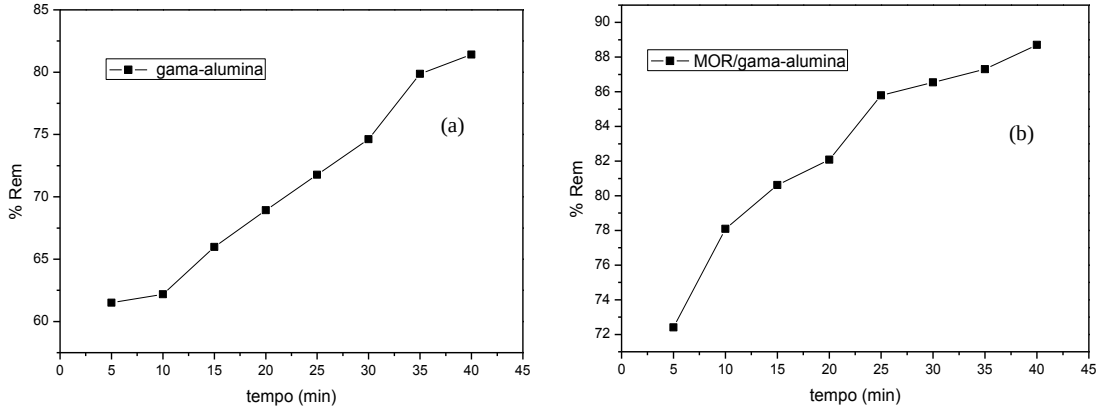


Figura 4. Percentual de Remoção da emulsão óleo/água em função do tempo para a (a) Membrana Cerâmica gama-alumina e (b) Membrana Zeolítica MOR/gama-alumina.

5. CONCLUSÃO

Através da Difração de raios x, foi possível verificar que o métodos de síntese empregados foram efetivos na obtenção da membrana cerâmica gama-alumina e membrana zeolítica MOR/gama-alumina, que apresentaram picos característicos de suas respectivas estruturas. Em concordância com a análise de Difração de raios X a Microscopia Eletrônica de Varredura corrobora com os resultados para a comprovação da formação da membrana zeolítica pelo método de síntese hidrotérmica.

O resultado que se destaca, quanto ao processo de remoção da mistura óleo/água refere-se a membrana zeolítica que apresentou um percentual de 88,71% de remoção no tempo máximo avaliado neste experimento. Neste sentido a membrana avaliada neste experimento mostra-se promissora ao processo de descontaminação de águas oleosas.

6. REFERÊNCIAS

BARBOSA, A. S.; BARBOSA, A. S.; CARTAXO, J.M.; RODRIGUES, M.G.F.; In: *Encontro Brasileiro sobre Adsorção Eba*, Guarujá-SP, 2014.

CARO, J.; NOACK, M.; M. KÖLSCH, M.; SCHÄFER, R. *Micropor. Mesopor. Mater*., v. 38, p. 3-24, 2000.

CUI, J.; ZHANG, X.; LIU, H.; LIU, S.; YEUNG, K. L. *Journal of Membrane Science*, v. 325, p. 420–426, 2008.

DONG, J.; LIN, Y.S.; KANEZASHI, M.; TANG, Z.J. *Appl. Phys*. v.104, p. 12-17, 2008.

HENG, S.; YEUNG, K.L.; DJAFER, M.; CHROTTER, J.C.; *J. Membr. Sci*., v. 289, p. 67-75, 2007.

HENG, S.; YEUNG, K.L.; JULBE, A.; AYRAL, A.; SCHROTTER, J.C.; *Micropor. Mesopor. Mater*.,v. 115, p.137, 2008.

LI, J.; YAN, L.; LI, H.; LI, W.; ZHA, F.; LEI, Z.; *J. Mater. Chem.* p.14696–14702, 2015.

LI, L. X.; LIU, N.; MCPHERSON, B.; LEE, R. *Ind. Eng. Chem. Res.* v. 46, p.1584-1589, 2007.

MOHAMED, M.M., SALAMA, T.M., OTHMAN, I., ELLAH, I.A., *Microporous Mesoporous Mater*. v. 84, p. 84–96, 2005.

PEREGO, C.; BAGATIN, R.; TAGLIABUE, M.; VIGNOLA, R.*; Microporous Mesoporous Mater*, v. 166, p. 37-49, 2013.

SATO, K., SUGIMOTO, K., KYOTANI ,T., SHIMOTSUMA, N., KURATA, T., *Journal of Membrane Science*. v. 385– 386, p. 20– 29, 2011.

SILVA, F.M. N., SANTOS, E. R. F., ARAÚJO, A. P., BARBOSA, A. S., RODRIGUES, M. G. F., *IX Ibero-American Congress on Membrane Science and Technology- Citem*, Santader – Espanha, 2014.

TANA, B. Y. L.; TAIA, M. H. J. J.; LIUB, Z.; SUNA, D., *Separation and Purification Technology, v.* 156, p. 942–951, 2015.

WANG, B.; LIANG, W.; GUO, Z.; LIU, W.; *Chem. Soc. Rev*. v. 44, p. 336–361, 2015.

WANG, L., CHEN, J.; HUNG, Y.-T.; SHAMMAS, N.; *Membrane and Desalination Technologies*, 2010.

ZHOU, Z.; WU, Xiang-Fa. *Materials Letters*. v. 160, p. 423–427, 2015.

CARACTERIZAÇÃO DA CASCA DE CAMARÃO NA VIABILIDADE DA BIOSSORÇÃO DE ÍONS METÁLICOS.

F. G. Azevedo[1], J. M. Ferreira[2] , C. M. De Abreu[3] , M. A. Da Motta[4]

1 Laboratório de Processos e Tecnologia Ambiental (LPTA) - Departamento de Engenharia Química -CTG. Universidade Federal de Pernambuco - Cidade Universitária – 50740-521 - Recife – Pernambuco. Brasil - Tel.: Fone: 81 98811-6102 – Email: bioeng.garrett@gmail.com
2 Centro de Tecnologia e Desenvolvimento Regional - CTDR/UFPB (Campus I) Avenida dos Escoteiros, s/nº, Mangabeira VII. Departamento de Tecnologia Sucroalcooleira da UFBA . João Pessoa - PB, CEP 58055-000. Brasil. Fone: Telefone:(083) 3216-7947 – Email: joelmamf@uol.com.br
3 Laboratório de Processos e Tecnologia Ambiental (LPTA) - Departamento de Engenharia Química -CTG. Universidade Federal de Pernambuco - Cidade Universitária – 50740-521 - Recife – Pernambuco. Brasil Brasil. Tel.: (81) 2126-7268 – Fax: (81) 2126-7278 – Email: moraesdeabreu@gmail.com
4 Laboratório de Processos e Tecnologia Ambiental (LPTA) - Departamento de Engenharia Química -CTG. Universidade Federal de Pernambuco - Cidade Universitária – 50740-521 - Recife – Pernambuco. Brasil Brasil. Tel.: (81) 2126-7268 – Fax: (81) 2126-7278– Email: mottas@ufpe.br

RESUMO: O referido trabalho teve como objetivo avaliar características físicas (área superficial especifica, volume e tamanho dos poros) e químico presente nos biossorventes após um tratamento térmico; para uma melhor compreensão no fenômeno de biossorção pelos métodos de BET, MEV e EDS. As amostras das biomassas foram pesadas e armazenadas em coletor plástico de volume útil de 50mL e congeladas até a sua caracterização. Os ensaios da microanálise (MEV e EDS) foram executados em CP's (Índice de capacidade potencial), previamente metalizados com ouro em sua superfície de fratura, para verificar a micrografia e a composição química do material. Na amostra de casca de camarão, a superfície apresentou um comportamento não fibroso, sem zonas de orifício, as quais possuem tamanhos regulares e com mesmo aspecto em todas as partículas. Pode-se observar, que a biomassa é caracterizada pela isoterma do tipo C ou "Constant partition" (partição constante) possuem um início linear, subgrupo 1; o que é comum em adsorvente microporoso, caracterizando uma partição entre o soluto e a superfície do adsorvente estável e indicando que o número de sítios ativos é constante, isto é; os substratos são porosos, flexíveis e regiões de diferentes graus de solubilidade para o soluto favorecendo no processo de biossorção.

PALAVRAS-CHAVE: Caracterização; biossorção; casca de camarão.

ABSTRACT: This work aimed to evaluate physical characteristics (specific surface area, volume and pore size) and chemical present in biosorbents after heat treatment; to better understand the biosorption phenomenon by the methods of BET, MEV and EDS. The samples of biomass were weighed and stored in plastic collector usable volume of 50 ml and frozen until its characterization. The tests of microanalysis (SEM and EDS) were performed in CPs (Potential Capacity Index), previously metallized with gold in its fracture surface to check the micrograph and the chemical composition of the material. In shrimp shells sample, the surface showed a non-fibrous behavior without orifice areas, which have regular sizes and same on all particles. It can be seen that the biomass is characterized by the isotherm of type C or "Constant partition" (constant partition) have a straight top subgroup 1; which is common for microporous adsorbent, featuring a partition between the solute and the stable adsorbent surface and indicating the number of active sites is constant, that is; the substrates are porous and flexible regions of different degrees of solubility for the solute favoring the biosorption process.

KEYWORDS: Characterization; biosorption; shrimp shells.

1. INTRODUÇÃO.

O reaproveitamento de resíduos sólidos industriais tem também despertado grande interesse, já que tanto a legislação vigente quanto à fiscalização relacionadas à disposição final destes resíduos tornam-se cada vez mais rigorosas e atuantes. O emprego de resíduos industriais no tratamento de efluentes líquidos, principalmente como materiais adsorventes alternativos, é muitas vezes vantajoso, pois além de remover contaminantes de efluentes, reduz o impacto As vantagens de se utilizarem biossorventes ao invés de sorventes convencionais no tratamento de efluentes industriais, estão notadamente na relação custo-benefício inerente a essa tecnologia contemporânea. Algas, bactérias, fungos materiais biológicos em geral (casca de coco, madeira, turfa, etc.), têm revelado avidez na captura de íons metálicos em ambientes aquosos, sendo que sua ubiquidade diminui o custo total de sistemas de tratamento. Exemplos de pesquisas e patentes são discutidos, demonstrando o sucesso dessa tecnologia emergente (CALFA & TOREN, 2007).

Vários fatores internos e externos ao adsorvente interferem diretamente no processo de adsorção, tais como temperatura, pH, agitação e o tamanho da partícula, este último, cita-se Ruthven (1984) que a área superficial do adsorvente grande é preferível por aumentar a capacidade de adsorção, mas a criação de uma área superficial interna grande em volume limitado inevitavelmente provoca o aparecimento de grande número de poros de tamanho pequeno em superfície de adsorção. O tamanho do microporo determina a capacidade das moléculas de soluto de acessá-lo, de tal modo que a distribuição de tamanho do poro é outra propriedade importante para a caracterização da adsortividade dos adsorventes.

Diante do exposto, o referido trabalho vem como proposta estudar, analisar o processo de biossorção utilizando casca de camarão que é um resíduo de uma indústria de fermentação na remoção de íons metálicos.

2. METODOLOGIA

A amostra da casca de camarão da espécie *Litopenaeus vannamei*, passou por um tratamento preliminar que compreendeu as seguintes operações:

Lavagem: com água para eliminar resíduos que possam estar aderidos ao material (restos de camarão) deixando apenas a película da carapaça do animal;

Secagem: em estufa Scientif series 9000 a 60º C por 36 horas (ASSENHAIMER *et al.*, 2003; CASTRO *et al.*, 2010 e GONÇALVES *et al.*, 2008), de modo a retirar toda a umidade existente no material;

Trituração: com um processador foram trituradas por 2 minutos até obter o pó.

Armazenagem: a amostra do material foi armazenada em frascos de polietileno, para manter as suas características intactas refrigeradas sob temperatura de 4◦ C (Jianlong, 2002).

Esta etapa teve como objetivo avaliar características físicas (área superficial especifica, volume e tamanho dos poros) e químico presente nos biossorventes na forma tratada; para uma melhor compreensão no fenômeno de biossorção.

Após a realização dos experimentos, as biomassas retidas na filtração foram analisadas pelos métodos de BET, MEV e EDS. Devido a sensibilidade e não operação dos equipamentos, amostras pastosas e liquidas não puderam ser analisadas. Dessa forma, apenas as amostras após o tratamento (em pó), foram analisadas (Figura 1).

Figura 1. Pó da casca de camarão triturada

A técnica possibilita investigar a superfície de amostras com magnificações da ordem de centenas de milhares de vezes. Além disso, a técnica permite a realização de microanálises por espectroscopia de energia dispersiva (EDS), que possibilita a identificação e mapeamento dos elementos químicos presentes no material.

2.1 Procedimentos experimental

2.1.1Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com EDS.

Os ensaios da microanálise (MEV e EDS) foram executados em CP's (Índice de capacidade potencial), previamente metalizados com ouro em sua superfície de fratura, para verificar a micrografia e a composição química do material.

2.1.2 Avaliação da superfície específica e volume de poros

A medida de área superficial específica, volume dos poros e a isoterma de adsorção foram obtidas por adsorção física de nitrogênio sobre o material, pelo método Brunauer-Emmett-Teller (BET). Este método baseia-se na determinação do volume de N_2 adsorvido a diversas pressões relativas, na temperatura do nitrogênio líquido, a pressões de até 2 atm e pressões relativas (P/P0) inferiores a 0,3. Para a realização deste ensaio, foi utilizado um medidor de área específica Quanta Chrome NOVA-1200E Surface and Poro Analizer, munido de software para determinar a área superficial específica. O diâmetro e o volume de poros foram obtidos pelo método Barret-Joyner-Halenda, BJH. As amostras dos biossorventes, foram gaseificadas por 3 horas a 300 ºC para remover qualquer material dissolvido no interior dos poros e na superfície do material.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Nas figuras 2(a, b, c, d, e, f), apresentam micrografias obtidas para a casca de camarão, mostrando aglomerados e partículas de tamanhos com magnitudes de 150x (Figura 2a), 1200x (Figura 2b), 5000x (Figura 2c), 10000x (Figura 2d), 20000x (Figura 2e) e 50000x (Figura 2f). A avaliação microscópica da biomassa, mostraram partículas de uma forma geométrica regular, pequena em tamanho e grande distribuição de poros.

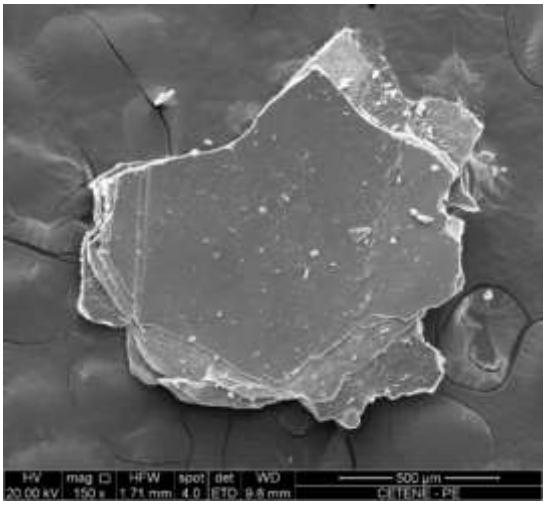


Figura 2a. Magnitude de 150x

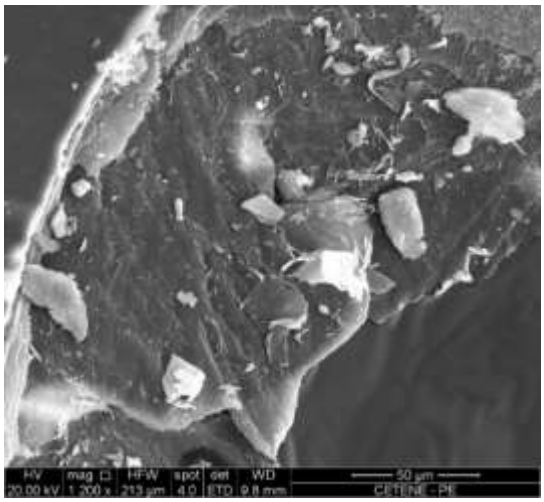


Figura 2b. Magnitude de 1200x

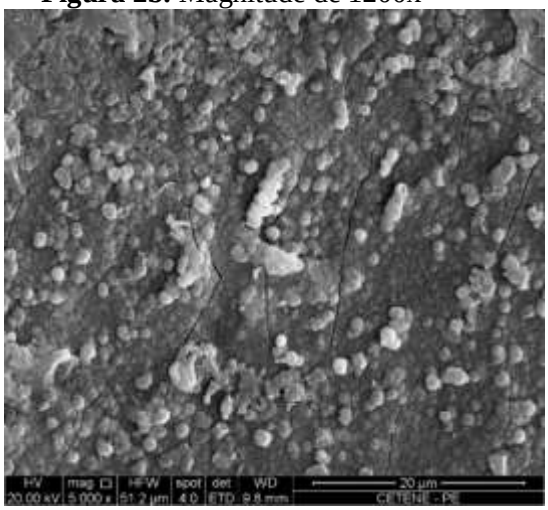


Figura 2c. Magnitude de 5000x

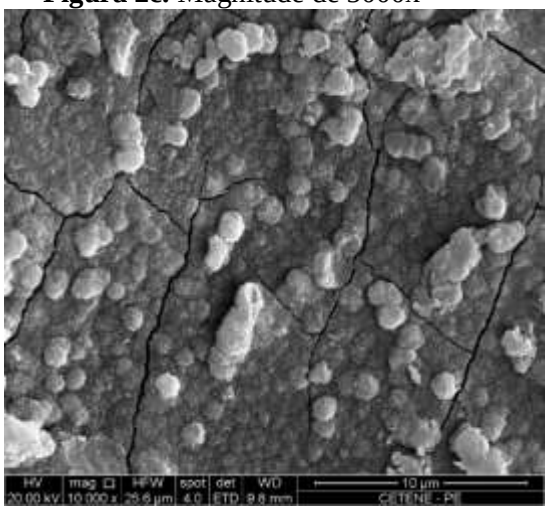


Figura 2d. Magnitude de 10000x

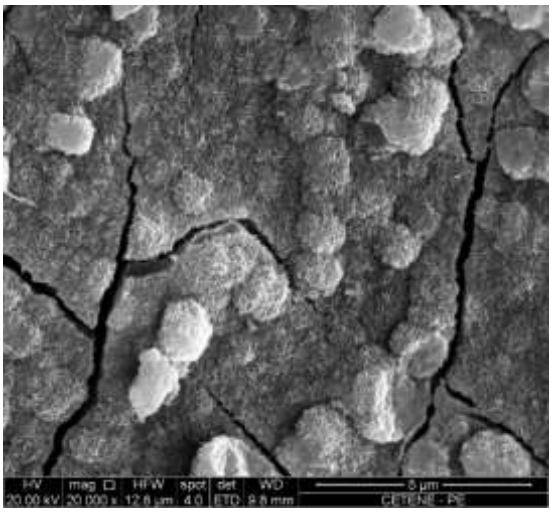


Figura 2e. Magnitude de 20000x

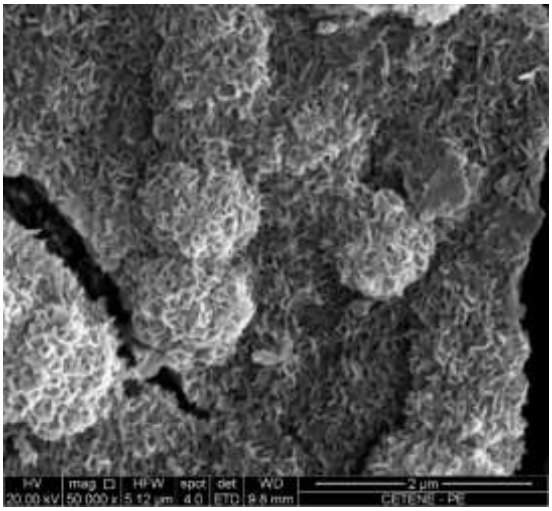


Figura 2f. Magnitude de 50000x

Observa-se à morfologia da casca de camarão, apresentaram homogeneidade e compactação, além de evidenciar presença de agregados com formação de orifícios, devido às partículas se difundirem umas nas outras, processo que promove o fenômeno do transporte de massa entre as partículas.

Na amostra de casca de camarão, a superfície apresentou um comportamento não fibroso, observado nas Figuras 2a e 2b, sem zonas de orifício, as quais possuem tamanhos regulares e com mesmo aspecto em todas as partículas.

A composição qualitativa do substrato foi avaliada pela técnica de espectroscopia de energia dispersiva (EDS) ao mesmo tempo em que sua morfologia era avaliada no microscópio eletrônico de varredura. O espectro de EDS obtido para a casca de camarão (Figura 3) mostra picos muito significativo referente à presença de C(carbono) e picos pouco significativos referente ao N(nitrogênio), K(potássio) e Mg(magnésio).

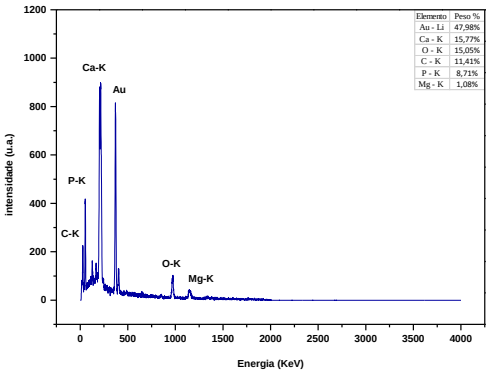


Figura 3. Espectroscopia de energia dispersiva obtida para a partícula da casca de camarão triturada

Observa-se a relação de Ca e K (cálcio e potássio) de 15,77%, , O e K (oxigênio e potássio) de 15,05%, C e K (carbono e potássio) de 11,41%, P e K (fósforo e potássio) de 8,71% e Mg e K (magnésio e potássio) de 1,08 % .

Na biomassa analisada a sua composição é característica de estruturas da membrana plasmática e quitina. Foi verificado por Mathur e Narag, (1990); Percort *et al.* (2003) e Eindu *et al.* (2004), que a quitina constitui os exoesqueletos dos animais marinhos juntamente com $CaCO_3$, proteínas, lipídios e pigmentos. Segundo Junqueira e Carneiro, (2000) a membrana é composta pela dupla camada fosfolipídica formado pelo fosfato e lipídeo cabeça formada por fosfato e as pernas por lipídeos, sendo a cabeça hidrofílica que adere na água (polar), e as pernas lipídicas hidrofóbica que repele na água (apolar). O papel funcional da membrana é selecionar tudo que entra dentro da célula, ela tem como propriedade a permeabilidade seletiva, ou seja ela é muito exigente e escolhe muito bem o que entra na célula. A membrana é formada por uma grande quantidade de proteínas e açúcares que reconhecer o que deve entrar, é o que chamamos de Epitopos ou " receptores celulares" são elas que determina o grau de imunidade de um indivíduo.

Essas propriedades verificadas na membrana plasmática e na quitina são imprescindíveis no processo de biossorção de íons metálicos.

3.2 Avaliação da superfície específica e volume de poros

A Tabela 1 apresenta resultados sumarizados obtidos pela técnica de BET da área específica e do volume dos poros, após o tratamento (em pó), na adsorção e dessorção para casca de camarão.

Tabela 1. Análise da área superficial específica e volume dos poros na adsorção e dessorção da levedura comercial entre 17.000 Å e 3.000,000 Å diâmetro.

Análise da amostra	Área Específica (m^2/g)	Volume dos poros (cm^3/g)	Tamanho do poro (Å)
Adsorção	25,77	0,040	616,30
Dessorção	44,12	0,82	741,76

Conforme pode ser observado na Tabela 1, na adsorção houve uma redução de 50% do volume dos poros, já com relação a redução de tamanho dos poros foi mínima da adsorção para a dessorção. Já com relação a área especifica, na adsorção foi reduzida a 50% em relação ao processo de dessorção. Na Figura 4, mostra a Isoterma de adsorção da casca de camarão no processo de adsorção e dessorção com N_2 a 180K. A Figura

4 estão apresentadas as evoluções das curvas da isoterma de adsorção da casca de camarão.

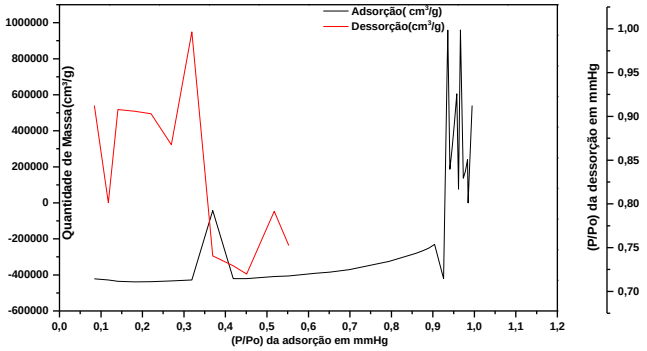


Figura 4. Isoterma de adsorção da *casca de camarão* com N2 a 180K.

Observa-se, que na figura 4, é caracterizada pela isoterma do tipo C ou "Constant partition" (partição constante) possuem um início linear, subgrupo 1; o que é comum em adsorvente microporoso, caracterizando uma partição entre o soluto e a superfície do adsorvente estável e indicando que o número de sítios ativos é constante. (GILES *et. al.* 1960).

A biomassa tem bastante afinidade em pressão relativa de valores entre 0,94 mmHg e 0,99436 mmHg. Valores inferiores a processo de dessorção é obtido.

4. CONCLUSÕES

Através dos resultados obtido pela casca de camarão tratado termicamente; foi verificado que a biomassa possui características que favorecem no processo de biossorção tais como: alta porosidade, poros bem distribuída na superfície e na composição química presença de carbono, cálcio, fosforo, magnésio; estes elementos, são presentes na membrana celular da biomassa que são os responsáveis pelos muitos grupos funcionais (carboxilas, fosfatos, hidroxilas, sulfatos e grupos) que favorecem no processo biossortivo de íons metálicos.

5. RFERÊNCIAS

CALFA, B.A.; TOREM, M.L. Biorreagentes: aplicações na remoção de metais pesados contidos em efluentes líquidos por biossorção/bioflotação. **Revista Escola de Minas**, v. 60, n. 3, p. 537-542. 2007.

EINDU, A.; NAESS, S. N.; ELGSAETER, A.; VARUM,K.M. *Biomacromolecules* **2004**, vol. *5*, p.5.

JUNQUEIRA, L. C. U. e CARNEIRO, J. Biologia celular e molecular. 7a ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 2000.

GREGG S. J.; SING K. S. W. **Adsorption, Surface Area and Porosity**. Acadmic Press, London, 4, 1982.

MATHUR, N. K.; NARAG, C. K.; *J. Chem. Educ.* **1990**, v.*67*, p.11.

PERCOT, A., VITON, C.; DOMARD, A. *Biomacromolecules* **2003**, vol.4, p.1.

RUTHVEN, D.M. **Principles of Adsorption and Adsorption Process**, John Wiley & Sons, New York, 432 p., 1984.

6. AGRADECIMENTOS

- A CAPES
- Ao CNPQ
- A FACEPE
- Ao GPTA(Grupo de processos e Tecnologias Ambientais) da UFPE.
- A Netuno Pescados

DESEMPENHO FOTOCATALÍTICO DE SUPERÁCIDOS FORMADOS POR $CuSO_4$ SUPORTADO EM METACAULINITA ORIUNDA DO SOLO AMAZÔNICO

F. X. Nobre[1]; G. C. S. Souza[1]; R. S. Bindá[1]; P. R. C. Couceiro[1]

1-Departamento de Química – Universidade Federal do Amazonas
Av. General Rodrigo Otávio, n° 6200 – CEP: 69077-000 – Manaus- AM – Brasil
Telefone: (86) 99985-4144 – E-mail: Francisco.nobre@ifam.edu.br

RESUMO: No presente trabalho, estudou-se a formação de compostos superácidos formados a partir da intercalação de sulfato de cobre ($CuSO_4$) na matriz de Metacaulinita (MC), proviniente da Caulinita coletada em solo amazônico, utilizando para tanto, a técnica de via húmida seguida de calcinação nas temperaturas de 400, 500 e 600 °C por 2 h. As caracterizações realizadas por Difração de Raios X (DRX) e espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), auxiliaram na elucidação das fases cristalinas presentes na composição da Caulinita, MC e Superácidos, indexando os planos cristalinos e comparando os modos vibracionais característicos de cada uma das amostras estudadas com as literaturas adotadas. A atividade fotocatalítica e o estudo cinético na degradação do corante Azul de Metileno (AM), resultou na melhor performance para a amostra MC-$CuSO_4$ (600°C), com 30% de degradação do corante em 120 min. e k_{ap} com valor de 0,002285 min^{-1}.

PALAVRAS-CHAVE: fotodegradação; poluentes; catálise.

ABSTRACT: In the present work, we studied the formation of superacid compounds formed from the copper sulfate intercalation ($CuSO_4$) in metakaolin matrix (MC), that comes from kaolinite collected in Amazonas state ground, using both the wet technique followed calcination at temperatures of 400, 500 and 600 ° C for 2 h . The characterizations made by X-Ray Diffraction (XRD) and spectroscopy in the infrared (FTIR), they contributed to elucidate the crystal phases present in the composition of kaolinite, MC and superacid, indexing the crystal planes and comparing the characteristic vibrational modes of each the samples studied with the adopted articles. The photocatalytic activity and kinetic study on Blue dye degradation methylene (AM) , resulted in better performance for the sample MC- $CuSO_4$ (600 ° C) with 30 % dye degradation at 120 min. and k_{ap} with a value of 0.002285 min^{-1}.

KEYWORDS: photodegradation; pollutants; catalysis.

1. INTRODUÇÃO

O controle dos níveis de poluição da água tornou-se de importância crescente nos últimos anos, sendo esta substância, indispensável para sobrevivência da vida no planeta. Assim, a principal preocupação se concentra nas reservas de água, tendo em vista que a poluição, seja na atmosfera quanto no solo, contribuem eventualmente, com a fase aquosa nos ciclos hídricos (Robinson et al. 2000).

Vários métodos vêm sendo pesquisados visando uma aplicação tecnológica adequada para a remoção de poluentes, incluindo adsorção, sedimentação, filtração por membrana e tratamentos biológico. Pesquisas básicas e aplicadas sobre este assunto foram realizadas extensivamente

durante os últimos 20 anos em todo o mundo. (Oh, 2004).

Os processos físico-químicos avançados têm sido uma abordagem mais convencional, surgindo como valiosas técnicas de purificação da água. As reações fotoquímicas diretas requerem uma fonte de luz artificial e um longo tempo para decompor os compostos orgânicos. No intuito de ultrapassar este obstáculo, a combinação de irradiação ultravioleta (UV) e outros agentes oxidantes foram considerados, o que levou ao desenvolvimento de processos de oxidação avançados (POA), que incluem UV/H_2O_2, UV/ozônio ou processos de foto-Fenton, que já provaram serem úteis para realizar a descoloração de compostos orgânicos (Oh, 2004).

Com o avanço das técnicas experimentais, a eficiência na fotodegradação de corantes têxteis com vários catalisadores foram estudados. Os catalisadores comumente usados são TiO_2, ZnO, WO_3, CdS, ZnS, $SrTiO_3$ e Fe_2O_3, destacando-se o TiO_2 como o mais ativo em experimentos de degradação de orgânicos (Cavalcante *et al.* 2013).

Os superácidos são substâncias que constituem uma classe especial de ácidos mais fortes (H0 ≤ -12) que o ácido sulfúrico 100 %, considerado até então, o ácido mineral mais forte conhecido, e têm sido amplamente utilizados como catalisadores na indústria de petróleo e síntese orgânica (Noda, 1995).

Uma das formas de obtenção de superácido sólido é o tratamento de compostos com íons sulfato suportados em óxidos metálicos como SiO_2-Al_2O_3, ZrO_2, TiO_2 e γ-Al_2O_3. As ligações covalentes S=O dos íons sulfato nos sítios ácidos da superfície dos óxidos geram alta acidez e a atividade catalítica desses compostos com maior eficiência quando submetidos à tratamento térmico por calcinação (Noda, 1995; Arata *et al*. 1990; Sohn e Park, 1998 a; Sohn, 2003; Sohn *et al.* 2002; Sohn e Park, 2002 b).

A principal vantagem dos superácidos sólidos comparado com os líquidos é a facilidade de separação do meio reacional, o que permite um funcionamento contínuo, regeneração e reutilização do catalisador. Não provocam corrosão do reator, não leva a nenhum problema ambiental por sua utilização e possuem uma alta estabilidade e atividade catalítica.

Sohn e Park, (2002 b), investigaram as propriedades como a acidez, eficiência catalítica e o desempenho desses sistemas em diversas reações como craqueamento, isomerização, dimerização, alquilação, acilação e oligomerização de hidrocarbonetos.

No presente trabalho científico, estudou-se a síntese, caracterização e eficiência catalítica de superácidos obtidos por óxidos de cobre suportados em metacaulinita (MC) proveniente do solo amazônico, na fotodegradação do corante Azul de metileno (AM), em solução aquosa.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Obtenção dos catalisadores

2.1.1. Reagentes: Ácido Clorídrico (HCl), Sulfato de Cobre Pentahidratado ($CuSO_4.5H_2O$), Metacaulinita (MC) (SiO_2-Al_2O_3), Azul de Metileno Trihidratado ($C_{16}H_{18}N_3SCl.3H_2O$).

2.1.2. Preparação da matéria prima: A amostra foi coletada próxima à superfície do solo de um perfil de estrada situado no km 40, da BR-174, no sentido Manaus-Presidente Figueiredo, de coordenadas geográficas: 2°35’83” S e 60°1’51,4” O. A preparação da amostra consistiu na desagregação manual, secagem e peneiramento para a obtenção da fração fina, que foi tratada com HCl 50 % a quente, seguida de sucessivas lavagens para a remoção de resíduos ácidos. Foi separada certa quantidade de caulinita para tratamento térmico à 600 ºC por 4 h, para a obtenção metacaulinita (SiO_2-Al_2O_3).

2.1.2. Preparação dos superácidos: Os superácidos foram obtidos seguindo o método descrito por Sohn *et al.* 2002. Na presente técnica, o sulfato de cobre ($CuSO_4$), foi suportado em óxido sílica-alumina (SiO_2-Al_2O_3) na proporção 15:1 sulfato/sílica (m/m). Em seguida, foi feita a impregnação via úmida sob agitação a temperatura ambiente por aproximadamente 1 hora, seguida de secagem em estufa à 100 ºC e calcinado em mufla a 400 °C (MC-SO_4 – 400 °C), 500 °C (MC-SO_4 – 500 °C) e 600 ºC (MC-SO_4 – 600 °C) por 120 min.

2.2. Caracterização dos catalisadores

2.2.1. Espectroscopia no FTIR: Realizou-se o estudo dos modos vibracionais da caulinita, MC e superácidos obtidos, operando um equipamento da

marca Thermo Scientific, modelo Nicolet IS10 FTIR/Smart Omni. O método empregado consistiu na formulação de pastilhas contendo uma mistura da amostra com KBr na concentração (1% m/m). As medidas foram coletadas na faixa de 4000 à 400 cm^{-1}, configurando 32 scanners e resolução de 2 cm^{-1}.

2.2.2. Difração de Raios X (XRD, método do pó): Os dados de difração foram obtidos dispondo de um difratômetro da marca SIEMENS, modelo D5000, operando com tubo de cobre sob 40 kV e 40 mA, com passos de 0,02º e faixa de varredura de 2θ entre 10 à 70º (Graus).

2.2.4. Ensaios fotocatalíticos: Os ensaios fotocatalíticos foram realizados utilizando uma lâmpada fluorescente germicida UVc, com potência de 15 W, e emissão do comprimento de onda em 253,7 nm. Foram utilizados no estudo da performance de cada catalisador, 200 mL da solução do corante Azul de Metileno (AM), de concentração 10 $mg.L^{-1}$ (10 ppm), juntamente com 15 mg de cada um dos catalisadores, separadamente, do qual permaneceram sob agitação constante e borbulhamento de ar-comprimido durante todo o processo. Os 30 (trinta) minutos iniciais, a solução permaneceu na ausência de radiação, com a finalidade de obter o equilíbrio de adsorção do corante com os catalisadores. Durante o período de estudo fotocatalítico, foram retirados alíquotas de 6 mL, seguidas de centrifugação de 5.000 (cinco mil) rpm, por 3 (três) minutos, analisando o sobrenadante no máximo de absorbância referente ao comprimento de onda 665 nm. A eficiência de adsorção/fotodegradação foram medidas utilizando um espectrofotômetro modelo GENESYS 10S, no intervalo espectral de 350 à 1000 nm, com velocidade de varredura de 6,8 nm s^{-1}. Foram utilizadas cubetas de Quartzo, dimensão de 1cm x 4,5 cm. O espectro inicial foi registrado retirando-se uma alíquota de 4 mL da solução, no momento da adição do catalisador, realizando-se o mesmo procedimento em intervalos de 10 min. consecutivos, durante os 150 min. de ensaio. As alíquotas retiradas foram centrifugadas por 3 min., com rotação de 10.000 rpm, coletando em seguida, com auxílio de uma pipeta conta gotas, o sobrenadante e este, submetido a coleta do espectro, em seguida coleta dos dados.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Mediante análise dos espectros FTIR da caulinita, apresentado na Figura 1, confirmou-se a composição essencial do argilomineral, comparando os principais modos vibracionais característicos da estrutura, sendo estes, em 472, 541 e 1011cm^{-1}, também relatados por Oliveira *et al.* (2013).

No intuito de melhorar a visualização das bandas de vibração, utilizou-se da maximização por meio de zoom no intervalo entre 1400 à 1600 cm^{-1}, como disposto na Figura 1(b), buscando obter informações que visem facilitar a discussão dos resultados. As bandas situadas em 915 e 1111 cm^{-1}, correspondem aos estiramentos vibracionais de ligações do tipo Si-O e O-Si-O, respectivamente, enquanto as bandas em 794, 753 e 696 cm^{-1} estão relacionados aos estiramentos vibracionais das ligações O-Al-OH (Gardolinski, *et al.* 2003).

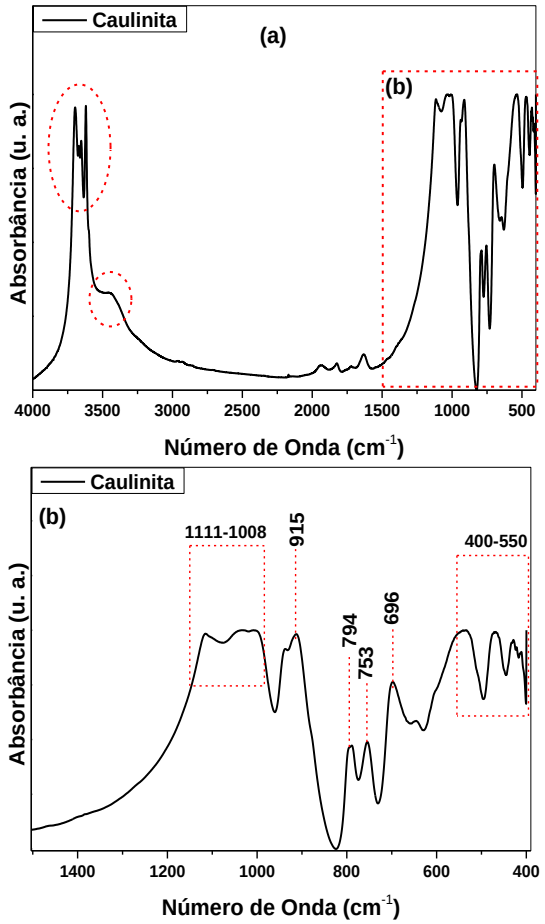


Figura 1: Espectros FTIR da Caulinita entre 400 à 4000 cm^{-1} (a) e 400 à 1600 cm^{-1} (b).

Hildebrando (2012), descreve da existência das camadas que compõem a estrutura da Caulinita, exibindo grupos hidroxilos dispostos na superfície e nas lamelas, orientados paralelamente à camada (001). Estes são identificados no espetro FTIR, confirmados pelas bandas em 3619 e 3697 cm^{-1}, respectivamente.

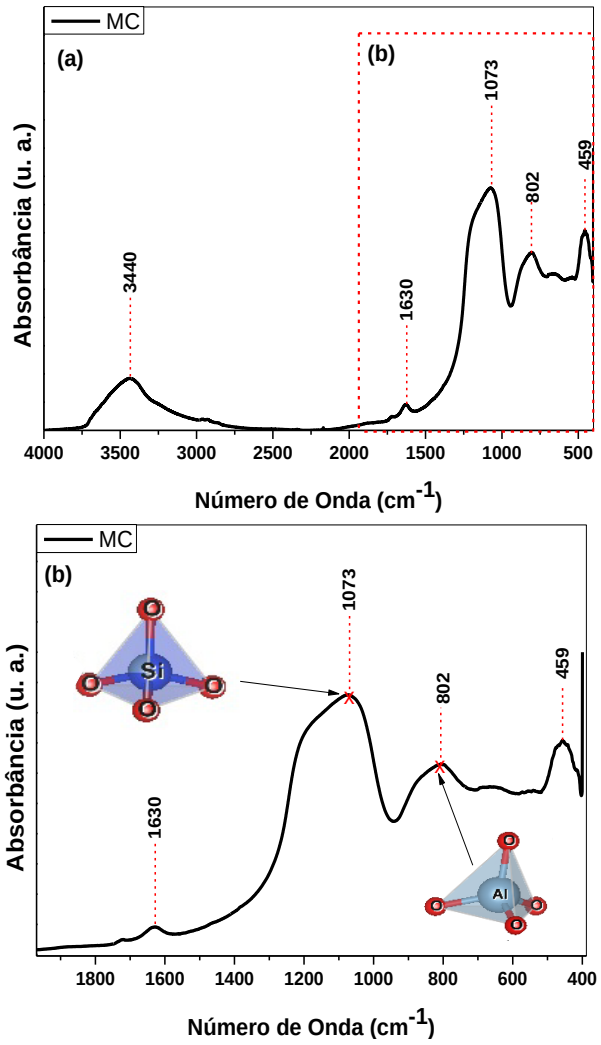


Figura 2: Espectros FTIR da Caulinita entre 400 à 4000 cm^{-1} (a) e 400 à 1950 cm^{-1} (b).

O tratamento térmico realizado com a caulinita para obtenção da metacaulinita (MC), sob o aquecimento à 600 °C, durante 4 h. resultou na modificação dos modos no espectro FTIR da Caulinita ao comparado com o espectro FTIR da MC, apresentado na Figura 2. Observa-se o desaparecimento das bandas em 3697, 3619 e 915 cm^{-1}, relacionados aos modos de estiramentos de O-H na estrutura interna e Si-OH da estrutura externa, como perda das moléculas de água.

O surgimento da banda em 802 cm^{-1} e ausência da banda em 536 cm^{-1}, confere a mudança dos sítios de coordenação dos íons alumínio Al^{VI}, para Al^{IV}, resultante da modificação da estrutura do tipo octaédrica para tetraédrica (Hildebrando, 2012).

A banda de estiramento simétrico em 1073 cm^{-1}, confirma a ruptura das ligações Si-O-Si, conferindo pouca cristalinidade ao material, dispondo os grupos OH para fora da célula unitária, resultando portanto, em maior capacidade de adsorção de molécula de água, corroborando com os modos de vibração verificados em 1630 e 3340 cm^{-1}, característicos de estiramentos simétricos de grupos O-H (Hildebrando, 2012).

O mecanismo de formação dos compostos superácidos a partir de íons sulfato, ocorre pela interação destes íons coordenados na matriz da MC por meio do efeito indutivo entre a ligação S=O, presente nos sulfatos, com os íons Si^{4+} ou Al^{3+} na superfície da MC, características de sítios ácidos de BrØnsted ou de Lewis (Sohn, 2003 a).

Os espectros obtidos para os produtos da intercalação do sulfato de cobre ($CuSO_4$) na matriz de MC, são apresentados na Figura 3, verificando bandas de estiramentos de ligações O-H, no intervalo entre 3200 à 3680 cm^{-1}. O estudo mais detalhado foi realizado na região mostrada na Figura 3 (b) e (c) (Carneiro *et al.* 2003)

A interação dos íons sulfatos com a matriz da MC pode ser verificada e confirmada na Figura 3 (c), devido ao surgimento da banda em 1384 cm^{-1}. A largura da banda em 803 cm^{-1}, sofreu leve diminuição, como resultado do grau de simetria dos sítios para os clusters tetraédricos do alumínio (Suhn e Park, 2000).

A banda pouco intensa em 1384 cm^{-1}, região ampliada e mostrada na Figura 3 (c), é característico do estiramento simétrico do S=O− intercalado na superfície da MC. (Sohn e Park, 2002; Sohn 2003 b). Não foi verificado aumento da intensidade dos modos nesta região com aumento da temperatura no tratamento térmico por calcinação.

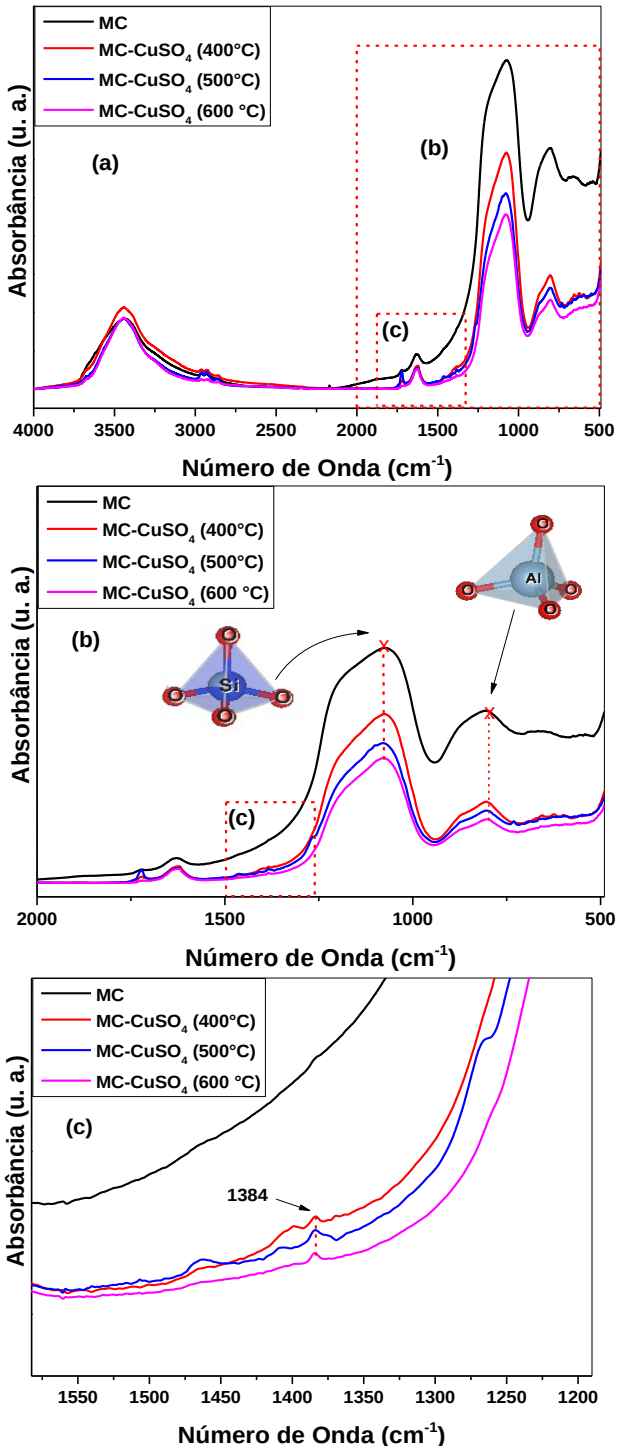


Figura 3: Espectros FTIR dos compostos Superácidos e MC no intervalo entre 500 à 4000 cm^{-1} (a) e 500 à 2000 cm^{-1} (b) e 1980 à 1620 cm^{-1} (c).

A Difração de Raios X (XRD), realizada com a amostra de Caulinita, é apresentado na Figura 4. Mediante os planos da difração, realizou-se o estudo da composição por meio da técnica dos mínimos quadrados utilizando padrão interno, utilizando o programa *X'pert Hiscore Plus, v 3.0*, desenvolvido e patenteado pela empresa PANalytical.

Por meio do presente estudo, três fases cristalinas foram identificadas com os seguintes cartões da *Inorganic Crystal Structure Data Base* (ICSD): 30297, 68698 e 100341, correspondentes às estruturas de aluminato de potássio ($KAl_3Si_3O_{10}(OH)_2$, caulinita ($Al_2(Si_2O_5).(OH)_4$) e óxido de silício (SiO_2), respectivamente (Gardolinski, 2003).

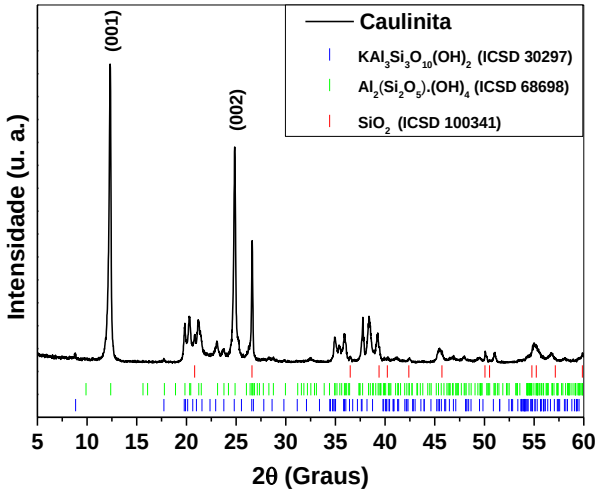


Figura 4: Difratograma da amostra de Caulinita.

O tratamento térmico realizado com a caulinita sob temperatura de 600 °C, durante 4 h, modificou totalmente sua estrutura cristalina, como mostra a Figura 5. Este efeito, já verificado anteriormente, estudando os modos vibracionais por FTIR, confirmou-se na caracterização estrutural por DRX. A elevação da temperatura levou à conversão da caulinita em metacaulinita (MC). Este processo resulta no rompimento da estrutura cristalina obtendo-se uma estrutura com alto grau de segmentos amorfos, devido modificação dos íons Al^{VI} para íons Al^{IV}, resultado da conversão de clusters octaédricos para clusters tetraédricos (Hildebrando, 2012).

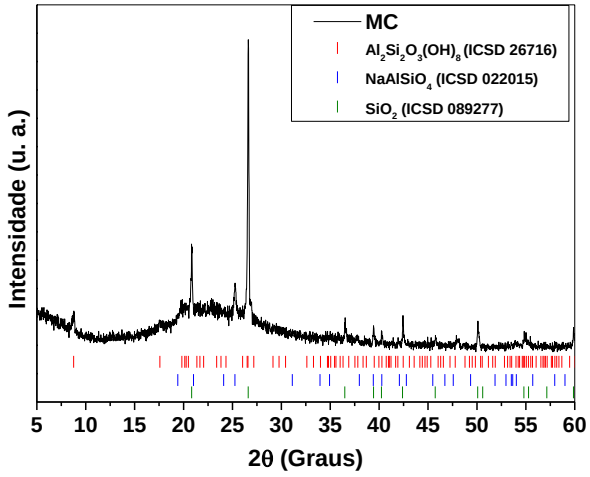


Figura 5: Difratograma da amostra de MC.

O resultado da análise de DRX dos compostos Superácidos obtidos utilizando o sulfato de cobre ($CuSO_4$) e MC estão apresentados na Figura 6.

Verificou-se que houve o surgimento dos planos de difração nos ângulos 2θ iguais à 18,5°, 25,9° e 28,3°, sendo estes, correspondentes aos índices de Miller $(0\bar{1}\bar{1})$, (011) e $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$, respectivamente. Portanto, confirmando por meio destes, a presença da fase de sulfato de cobre hidratado ($CuSO_4.H_2O$), referente ao ICSD de número 68184, não sendo evidenciado a relação do aumento ou diminuição da intensidade de algum plano em função da temperatura utilizada no tratamento térmico.

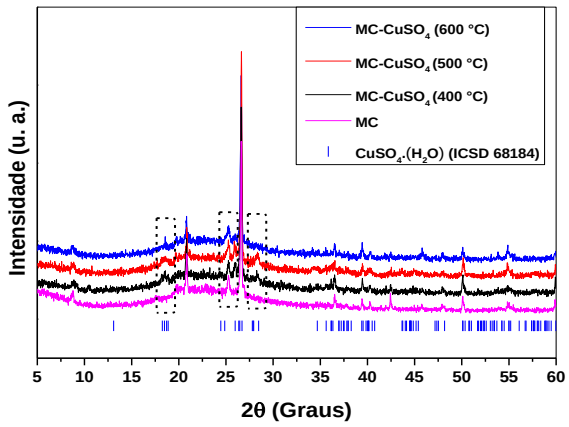


Figura 6: Difratograma dos compostos superácidos e padrão de sulfato de cobre hidratado e MC.

O estudo da atividade catalítica dos compostos superácidos sólidos obtidos, foi realizado visando uma possível aplicação na adsorção/fotodegradação do corante AM em comparação com a fotólise (efeito somente da radiação da lâmpada sobre o corante), utilizando-se os mesmos parâmetros e condições.

A evolução da atividade fotocatalítica do corante AM na presença dos compostos Superácidos, foi estudada mediante o modelo cinético de pseudo primeira ordem, apresentado pelo aquação 01, onde C é a concentração final e C_0 a concentração inicial, k_{ap} a constante de velocidade aparente e $t_{1/2}$ o tempo de meia vida (Cavalcante *et al.* 2013).

$$-\ln (C/C0) = -k_{ap}t_{1/2} \qquad (01)$$

Nos 30 min. iniciais, a lâmpada permaneceu desligada para se estabelecer o equilíbrio de adsorção dos catalisadores com a solução do corante AM, posteriormente, a reação foi iniciada na presença de radiação UVc durante 120 min.

A adsorção do corante AM na matriz dos catalisadores evidenciados como próximo de 5% e 6%, para os catalisadores obtidos a 500 °C e 600 °C, respectivamente, houve uma maior área superficial, como também a presença de grupos aniônicos, devido ao maior número de sítios de Lewis, contribuindo com a adsorção do corante, que em solução, apresenta-se como catiônico.

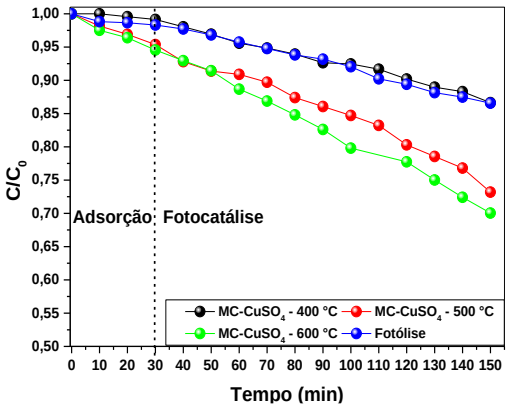


Figura 7: Evolução na degradação do corante AM na presença dos compostos superácidos e fotólise.

Dentre os compostos superácidos estudados mediante os ensaios fotocatalíticos, destaca-se o obtido em 600 °C (MC-$CuSO_4$ – 600 °C), apresentando percentual de descoloração de 30%, sugerindo que este resultado, esteja associado com a presença de maior área superficial e quantidade de sítios de BrØnsted e Lewis na estrutura obtida. O estudo cinético apresentado na Figura 8, apresentou maior valor de constante de velocidade aparente para o composto superácido MC-$CuSO_4$ – 600 °C.

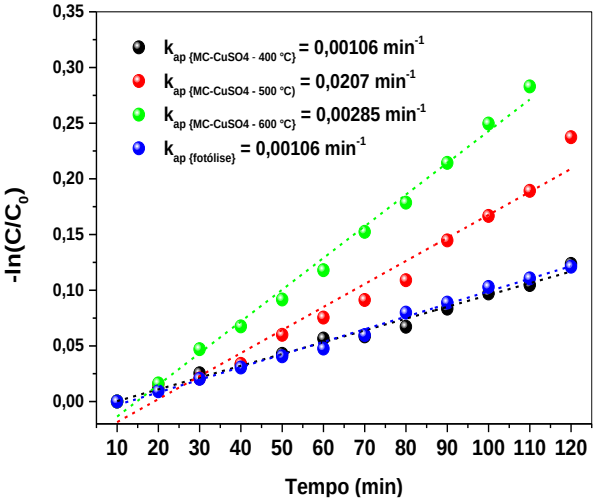


Figura 8: Linearização do perfil fotocatalítico e obtenção das constante de velocidade aparente (k_{ap}) dos compostos superácidos e fotólise.

Estudos realizados por Sohn e Park (2003), concluem que superácidos obtidos a partir do sulfato de níquel ($NiSO_4$) suportado em caulinita sintética obteve melhor atividade catalítica na dimerização do etileno, quando tratado termicamente a 500 °C, associando o perfil catalítico com a área superficial. No presente trabalho houve o aumento do perfil catalítico com o aumento de temperatura no tratamento térmico realizado.

4. CONCLUSÕES

As técnicas analíticas (DRX e FTIR), possibilitaram a caracterização da Caulinita e Metacaulinita (MC), como também, a intercalação dos sulfatos na matriz de MC para formação dos compostos Superácidos.

Os ensaios fotocatalíticos realizados na presença do corante Azul de Metileno, possibilitou verificar a performance dos catalisadores Superácidos na adsorção/degradação do corante, resultando no melhor resultado para o catalisador MC-$CuSO_4$ (k_{ap} = 0,002285 min^{-1} e 30% de descoloração), obtido mediante tratamento térmico a 600 °C.

Os estudos realizados tornaram-se pioneiros para estudos prospectivos realizados pelo grupo, que irá estudar dentre outras variáveis a relação sulfato/MC, como também, o tipo de método empregado.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ARATA, K. *Mater. Chem. Phys.*, v. 26, p. 213-237, 1990.

CARNEIRO, B. S.; ANGÉLICA, R. S.; SCHELLER, T.; de CASTRO, E. A. S.; NEVES, R. F.; *Cerâm.*, v. 49, p. 237-244, 2003.

CAVALCANTE, L. S.; LONGO, V. M.; SCZANCOSKI, J. C.; ALMEIDA, M. A. P.; BATISTA, A. A.; VARELA, J. A.; ORNALDI, M. O.; LONGO, E.; LI, M, S. *CrysEngCom.*, v. 14, p. 853-868, 2012.

GARDOLINSKI, J. E.; FILHO, H. P. M.; WYPYCH, F. *Quim. Nova*. v. 26, p. 10-35, 2003.

HILDEBRANDO, E. A. (Tese de Doutorado) *Universidade de São Paulo*, São Paulo, 2001.

HU, C.; TANG, Y.; YU, J. C.; WONG, P. K. *Appl. Catal. B-Environ.*, v.5, p. 131–140, 2003.

LAKSHMI, S.; RENGANATHAN, R.; FUJITA, S. *J. Photoch. Photobio. C.*, v.88, p. 163-167, 1994.

NODA, L. K. *Quim. Nova*, v. 19, p. 135-147, 1995.

OH, Y. C.; Tese De Doutorado. Graduate College Iowa State University. *Ames, Iowa*, 2004.

OLIVEIRA, S. P.; SILVA, W. L. L.; VIANA, R. R. *Cerâm.*, v. 59, p. 338-344, 2013.

RAFATI, A. A.; EBADI, A. *J. Mol. Liq.*, v. 209, p. 239–245, 2015.

ROBINSON, T.; MCMULLAN, G.; MARCHANT, R.; NIGAM, P. *Bioresource Technol.*, v. 77, p. 247-255, 2000.

ROBINSON, T.; MCMULLAN, G.; MARCHANT, R.; NIGAM, P. *Bioresource Technol.*, v. 77, p. 247-255, 2000.

SOHN, J. R.; PARK, E. H. J. Ind. Eng. Chem., v. 4, p. 197-204, 1998 a.

SOHN, J. R.; PARK, W. C.; PARK, S. E. Catal. Lett., v. 81, p.259-264, 2002 b.

SOHN, J. R.; PARK, W. C.; PARK, S. E. *Korean J. Chem. Eng.*, v. 19, nº4, p. 580-586, 2002.

CARACTERIZAÇÃO DA CASCA DA *Moringa oleifera* ANTES E APÓS O PROCESSO DE BIOSSORÇÃO DO HERBICIDA DIURON EM COLUNA DE LEITO FIXO.

WERNKE, G[1], HOMEM, N. C[2], VIEIRA, M. F.[2], BERGAMASCO, R.[2], KLEN, M. R. F[1]

[1]Departamento de Engenharia Química - Universidade Estadual do Oeste do Paraná (UNIOESTE)
Rua da Faculdade, 645 – CEP: 85903-000 - Toledo - Paraná, Brasil.
Telefone: (45) 3379-7094 – FAX: (45) 3379-7002. - Email: gessica.wernke@hotmail.com
[2] Departamento de Engenharia Química - Universidade Estadual Maringá (UEM) Maringá – Paraná, Brasil.
Avenida Colombo, 5790, Jardim Universitário – CEP: 87020-900 - Maringá - Paraná, Brasil.
Telefone: (44) 3011-4755 – FAX: (45) 3011-4792. – Email: ro.bergamasco@hotmail.com

RESUMO: O diuron é um herbicida utilizado em culturas de cana-de-açucar e está associado à contaminação de águas superficiais e subterrâneas. Como alternativa de tratamento dessas águas utilizou-se nesse trabalho a casca da semente da *Moringa oleifera* (MO) como biossorvente em coluna de leito fixo. A caracterização da MO foi realizada por espectroscopia de infravermelho (FTIR), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e ponto de carga zero (PCZ). Os ensaios em coluna de leito fixo foram realizados em fluxo ascendente, com uma solução sintética de 5 mg L^{-1} de diuron. Amostras do efluente foram coletadas em intervalos de tempo pré-determinados, e as concentrações das soluções coletadas foram analisadas em HPLC. Avaliou-se o efeito da vazão de alimentação (1, 2 e 3 mL min^{-1}), para uma altura de leito em 4 cm, sobre o potencial de sorção do herbicida diuron. Através dos resultados obtidos a casca da MO apresentou um biossorvente em potencial na remoção de contaminantes orgânicos.

PALAVRAS-CHAVE: tratamento de água, herbicida diuron, adsorvente natural.

ABSTRACT: Diuron is a herbicide used in sugar-cane crop and is associated with the contamination of surface and ground water. As an alternative treatment of these water, the *Moringa oleifera* (MO) seed hushs were used as biossorbent in fixed-bed column.The characterization of the MO was performed by infrared spectroscopy (FTIR), scanning electron microscopy (MEV) and point of zero charge (PCZ). The tests in a fixed bed column were carried out in up flow with a synthetic solution of 5 mg L^{-1} diuron. Samples of effluent were collected at predetermined time intervals, and concentrations of the solutions collected were analyzed by HPLC. The effect of flow rate was evaluated (1, 2 e 3 ml min^{-1}) on biossorption potential of diuron for a bed height of 4 cm. The results obtained suggest that MO seed husks camb presented as a potential biossorbent on removal of organic contaminants.

KEYWORDS: water treatment, herbicide diuron, natural adsorbent.

1. INTRODUÇÃO

O diuron [3-(3,4-diclorofenil)-1,1-dimetiluréia] é um herbicida da familia química feniluréia, utilizando em culturas de cana-de-açucar e plantas como pré ou pós-emergência (xu, lu *et al.*, 2013).

Este herbicida é associado a diversos problemas ambientais como contaminação de águas superfíciais e subterrâneas, elevando a

degradação biótica e abiótica. O principal produto proveniente de sua degradação gerado é a 3,4-dicloroanilina (3,4 DCA) de grande toxicidade e persistência no ambiente (SALVESTRINI *et al.*, 2002).

As legislações internacionais corroboram para a redução da quantidade de herbicidas aplicados na agricultura, especialmente por atuarem com valores que consideram admissíveis na faixa de 0,1 a 0,5 µg L^{-1} em água potável (FILIZOLA *et al.*, 2002). Entretanto no Brasil, a Portaria nº 2.914 de 12 de dezembro de 2011 representada pelo Ministério da Saúde (MS), estabelece valores do herbicida diuron com concentração de 90 µg L^{-1} (BRASIL, 2011).

Para atender a legislação vigente torna-se conveniente encontrar métodos eficazes para remover o herbicida diuron presente nas águas contaminadas. Nesse sentido, um processo alternativo é a utilização de adsorventes naturais como a casca da *Moringa oleifera*, pois este apresenta vantagens importantes em relação a outros materiais como o carvão ativado, sendo estes biossorventes biodegradáveis, de baixo custo e baixo volume de lodo (AKSU *et al*., 2001).

A *Moringa oleífera* é uma planta tropical e pertence à família *Moringacae*, seu fruto é uma espécie de vagem com três faces, onde todas as partes do fruto podem ser aproveitadas (PATERNIANI *et al.*, 2009).

Dentro deste contexto, o objetivo do trabalho foi de avaliar as características dos grupos funcionais (FTIR), morfologia (MEV), ponto de carga zero (pH_{pcz}) e a capacidade da casca da *Moringa oleifera* no processo de biossorção do herbicida diuron em soluções aquosas em coluna de leito fixo em diferentes vazões.

2. MATERIAL E MÉTODOS

A preparação da solução em estudo foi contaminada com o herbicida diuron (5 mg L^{-1}) preparadas a partir do produto comercial diuron 500 SC Nortox (500 g L^{-1}). As soluções de diuron foram analisadas através de cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC), marca Gilson controlado pelo Software Borns, equipado com injetor manual Rheodyne, com volume de injeção de 20 µL, bomba modelo 307, detector UV – visível modelo 151. As leituras foram realizadas em um comprimento de onda de 247 nm medidas em absorbância (ABS) e concentração (mg L^{-1}).

As cascas da *Moringa oleifera* de Aracajú - SE, Brasil, foram utilizadas como biossorventes. O preparo do biossorvente, iniciou-se com a trituração em liquidificador industrial com posterior lavagem emergida em água ultrapura com temperatura em aproximadamente 45 a 50 ^{o}C, e finalizando com o processo de secagem em estufa marca Sterilifer modelo SXCR/42 com circulação de ar em temperatura de 105°C por um período de 12 horas (AKHTAR *et al*., 2007). Um novo procedimento voltado à trituração e passagem por peneiradas de diferentes aberturas (20; 28; 32 e fundo) Tyler/Mesh com uso de um agitador rotativo marca Produtest.

2.1 Caracterização do adsorvente *Moringa oleifera*

A casca da *Moringa oleifera* foi caracterizada antes e depois do processo de biossorção quanto à presença dos grupos funcionais por Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) em uma faixa de 4000 a 400 cm^{-1}. A caracterização morfológica da casca será realizada em microscópio eletrônico de varredura (MEV) o equipamento utilizado foi o modelo Shimadzu SS 550 Superscan Scanning Electron Microscope. A faixa de pH em que as cargas superficiais líquidas do adsorvente são nulas é referida como ponto de carga zero (pH_{PCZ}) do adsorvente, os testes foram determinados pelo método "experimento dos 11 pontos".

2.2 Ensaios de adsorção do herbicida diuron em coluna de leito fixo

Os ensaios de adsorção foram realizados em uma coluna de vidro com dimensões de 9 mm de diâmetro interno e 28 cm de altura. Para o empacotamento do leito foi utilizada a metodologia de (ZACH-MAOR *et al.*, 2011) para cada experimento realizado o leito era montado de forma que continha ¼ de esferas de vidro, sobre as quais era colocada uma pequena tela de poliamida, com o objetivo de garantir que o adsorvente não

penetrasse entre as esferas evitando perdas de massa. Posteriormente, a quantidade de massa de adsorvente pré-estabelecida com valor de 0,750 g com granulometria padrão de 28 mesh era colocada e, então, água de osmose era passada de forma a retirar as possíveis bolhas de ar presentes no sistema e posterior redução da cor do adsorvente estabelecido com o uso do espectrofotômetro HACH, modelo DR 5000. Para manter a altura de leito do adsorvente fixo, outra tela de poliamida era colocada e, em seguida, adicionava-se mais ¼ de esferas de vidro para finalizar a compactação do leito. O sistema em coluna de leito fixo foi alimentada com a solução sintética contaminada com concentração do herbicida diuron 5 mg L^{-1} em temperatura ambiente, valor de pH 7 e a alimentação era conduzida por uma bomba peristáltica Masterflex em fluxo ascendente com a vazão de 1, 2 e 3 mL min^{-1}. As amostras foram coletadas em frascos de vidro, em intervalos de tempo pré-determinados para posteriores análises da concentração de diuron em HPLC.

A capacidade de adsorção do adsorvente, através das condições conhecidas em cada ensaio investigado, pode ser calculada a partir da curva de ruptura do processo. Ponto de ruptura é o ponto em que a concentração do adsorvato após o processo de biossorção (C_t) atinge 10% da concentração inicial do adsorvato (C_0), o tempo correspondente é considerado o tempo de intervalo (t_b). Quando a concentração do adsorvato final atingir 90% da concentração inicial, este é considerado o ponto de saturação da coluna, e o tempo de exaustão (t_e). A massa total de adsorvato adsorvido na *Moringa oleifera*, pode ser calculada pela seguinte Equação 01 (GONG *ET AL.*, 2015).

$$q_{total} = \frac{Q.A}{1000} = \frac{Q}{1000} \int_{t=0}^{t=t_{total}} C_{ad}\, dt \quad (01)$$

Onde t_{total} é considerado o tempo total (min) do experimento até que haja a saturação total do leito, Q é a vazão utilizada no ensaio (mL min^{-1}), A é a área abaixo da curva de ruptura, C_0 é a concentração inicial do adsorvato (mg L).

A quantidade total de adsorvato no sistema de coluna de leito fixo M_{total} é obtido a partir da Equação 02.

$$M_{total}\ (mg) = \frac{C_0 Q t_{total}}{1000} \quad (02)$$

O equilíbrio de biossorção foi determinado a partir dos dados em coluna, para se obter a capacidade de adsorvente necessário para remover o herbicida diuron. A Equação 03 expressa o equilíbrio do diuron q_{eq} (mg g^{-1}) no processo de biossorção e m é o peso seco do adsorvente (g) na coluna.

$$q_{eq}\left(\frac{mg}{g}\right) = \frac{q_{total}}{m} \quad (03)$$

O desempenho da coluna pode ser avaliado pela porcentagem de remoção total do herbicida diuron, quando relacionada a partir da razão de diuron adsorvida na coluna (q_{total}) com a quantidade de massa utilizada no leito da coluna (m_{total}), como dada na Equação 04.

$$\text{Remoção de diuron (\%)} = \frac{q_{total}}{m_{total}}\ x\ 100 \quad (04)$$

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A casca da *Moringa oleifera* foi caracterizada pelas técnicas de FTIR, MEV e PCZ. Esses resultados são apresentados nas Figuras (1, 2 e 3) respectivamente.

Na Figura 1 observa-se o espectro de infravermelho (FTIR) da casca da *Moringa oleifera* antes e após o processo de biossorção do herbicida diuron. Foram avaliados os principais grupos funcionais presentes na casca do fruto da *Moringa oleifera* e a possível modificação nas bandas do espectro.

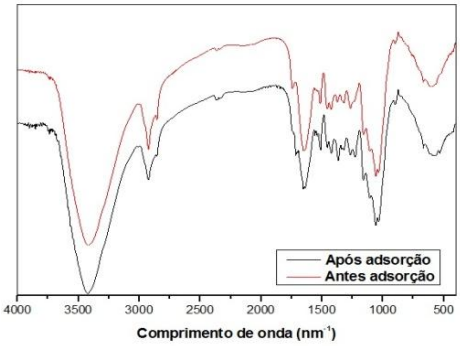


Figura 1: Espectro de FTIR da casca da *Moringa oleifera* antes e após a biossorção do herbicida diuron.

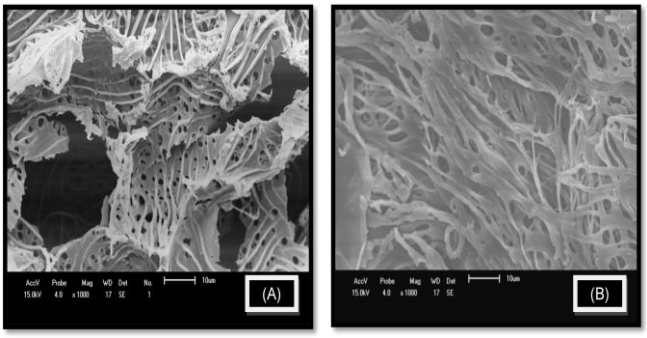


Figura 2: Microscopia eletrônica de varredura de magnitude 1000x da casca da *Moringa oleifera* (A) antes e (B) após o processo de biossorção do herbicida diuron.

Na Figura 1 quando comparados os espectros da casca da *Moringa oleifera* antes e após o processo de biossorção do herbicida diuron pode-se observar que ocorreu uma alteração entre o comprimento de onda de 1000 a 1500 cm^{-1} conhecida como "Fingerprint", após o processo de biossorção os grupos funcionais presentes na casca da *Moringa oleifera* apresentam modificações nos grupos funcionais de: hidroxilas, carboxilas, carbonilas, aminas (HJERESEN ET AL., 2001). Foram encontrados a presença de grupos OH (3400 cm^{-1}), os grupos de CH_3, CH_2 alifáticos - carbonos primários e secundários (2850 – 2960 cm^{-1}), grupos de ácidos carboxílicos (1720 – 1700 cm^{-1}), os grupos de nitrogênio (aminas e iminas, 1650 cm^{-1}). Entre as bandas 1455 – 1425 cm^{-1} também foram observados mudanças na intensidade, na banda de 1425 cm^{-1} o C-H houve deformações e a banda de 1455 cm^{-1} pode ter ocorrido deslocamento dos grupos CH_3 e CH_2 (ROYER, 2008).

A Figura 2 apresenta as micrografias obtidas por análises de microscopia eletrônica de varredura da casca da *Moringa oleifera* antes (A) e após o processo de biossorção do herbicida diuron (B).

Na Figura 2 (A) observa-se que a morfologia da casca da *Moringa oleifera* possui características de estrutura fibrosa macro e mesoporosa, correspondente a própria constituição química desses materiais, está morfologia se relaciona com a estrutura orgânica lignocelulosica devido à presença dos compostos celulose, hemicelulose e lignina. Segundo Calado *et al.* (2000) as tiloses são materiais ricos em sílica, alem disso observou-se que entre as Figuras 2 (A) e (B) não houve diferença na morfologia após o processo de biossorção.

A Figura 3 apresenta o PCZ ΔpH= 0, que se encontra em uma faixa constante de pHs final e para os valores de pH inicial foi traçada uma linha vermelha.

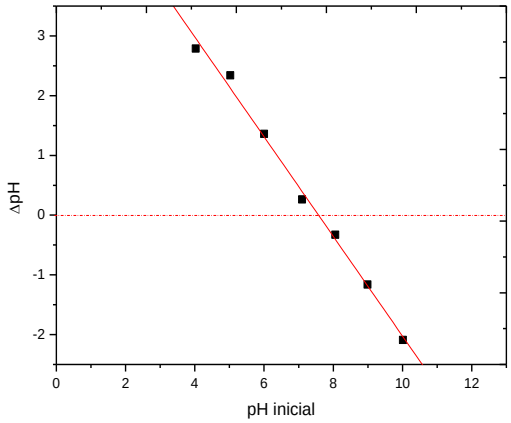


Figura 3: Carga superficial total do biossorvente da casca da *Moringa Oleifera* em função do pH.

A Figura 3 representa o ponto de carga zero, a linha vermelha disposta na transversal é representada pela diferença entre o pH final e o pH inicial que se encontram constantes. Pode ser observado que a linha vermelha transversal se encontra entre os pHs de 4 a 10, esta faixa indica como sendo o ponto de carga zero do biomaterial (REGALBUTO ET AL., 2004)

O valor obtido do calculo do pH_{PCZ} do biossorvente, foi de 7,59 o qual confere graficamente na Figura 3 quando as linhas vermelhas se encontram. Este fato pode ser justificado pelas características não-iônicas do herbicida diuron, consequentemente, o mesmo não possui cargas, e quando o herbicida se polariza ele pode adquirir cargas que se atraem com o biossorvente ocorrendo uma atração eletrostática.

Foram obtidas três curvas de rupturas para avaliação da influência da vazão de alimentação utilizando as vazões de 1, 2 e 3 mL min^{-1}, os demais parâmetros foram fixados.

A Figura 4 apresenta as curvas de ruptura para diferentes vazões avaliadas.

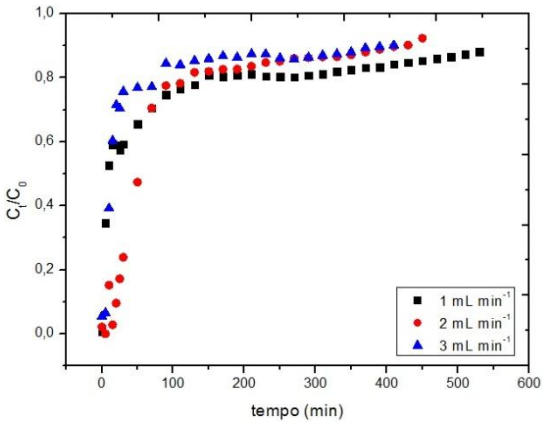


Figura 4: Curvas de ruptura obtidas nas diferentes vazões para remoção do herbicida diuron (T = 25°C, m_{ads} = 0,750 g, C_o = 5 mg L^{-1}, pH = 7).

A partir da Figura 4 observa-se que com o aumento das vazões de 2 e 3 mL min^{-1} a curva de ruptura atingiu mais rapidamente o ponto de saturação (C_t/C_0 = 0,9).

A Tabela 1 apresenta a remoção total (%) do herbicida diuron no processo de biossorção em coluna de leito fixo.

Tabela 1. Dados obtidos através das curvas de rupturas – efeito da vazão.

Vazão (mL min^{-1})	t_s (min)	q_{eq} (mg g^{-1})	Remoção total (%)
1	530	0,8820	28,05
2	450	1,7073	21,37
3	410	1,1338	17,59

Na Tabela 1, nota-se que a menor vazão apresentou a maior porcentagem de remoção do herbicida diuron quando comparada com a maior vazão volumétrica. Comportamento também pode ser observado com o tempo de saturação que diminuiu de 530 para 410 minutos.

Nguyen *et al.*, (2015) consideram que esse comportamento está relacionado ao tempo de contato entre o adsorvato e o adsorvente, pois em baixas vazões volumétricas o tempo de residência é maior, aumentando a capacidade de biossorção do adsorvente. Analisando os dados obtidos através da curva de ruptura apresentados na Tabela 1, constatou-se que a vazão 1 mL min^{-1} apresentou a melhor condição de trabalho.

4. CONCLUSÕES

Os grupos funcionais foram determinados por FTIR, apresentando uma diferença no biossorvente antes e após o processo de biossorção do herbicida diuron, entre as faixas de 1000 a 1500 cm^{-1} conhecida como "Fingerprint".

As características morfológicas da casca da *Moringa oleifera* apresentaram estrutura fibrosa, macro e mesoporosa, e após o processo de biossorção não houve diferença na morfologia.

O ponto de carga zero do biossorvente é de pH 7,59.

Os parâmetros obtidos pelas curvas de ruptura feitas em diferentes vazões indicaram que a melhor vazão operacional para o processo de biossorção em coluna de leito fixo é de 1 mL min^{-1}.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AKHTAR, M., S. MOOSA HASANY, M. I. BHANGER, S. IQBAL, "Sorption potencial of *Moringa oleifera* pods for the removal of organic pollutants fron aqueous solutions". Journal of Hazardous Mareials. 141: 546-556, 2007.

AKSU, Z. AND J. YENER, A comparative adsorption/biosorption study of mono-chlorinated phenols onto various sorbents. Waste Management, 2001. 21(8): p. 695-702.

BRASIL. **Portaria n. 2.914 de 12 de dezembro de 2011**. Conforme Anexo VII na tabela que descreve o padrão de potabilidade para substâncias químicas que representam risco à saúde. Ministério da Saúde 2011 <http://www.comusa.rs.gov.br/_common/admin/scripts/ckfinder/userfiles/files/anexos-portaria-ms-2914.pdf>. Anexo VII tabela de padrão de potabilidade para substâncias químicas que representam risco à saúde. Acessado dia 13 de janeiro de 2015.

BARROS N., BENICIO, SCARMINIO, IEDA. S, BRUNS, ROY. E. **Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**. – 3° Ed. – Campinas, SP: Editora da UNICAMP, 2007.

CALERO, M.; HERNÁINZ, F.; BLÁZQUEZ, G.; TENORIO, G.; MARTÍN-LARA, M. Study of Cr (III) biosorption in a fixed-bed column. **Journal of Hazardous Materials,** v. 171, n. 1, p. 886-893, 2009.

FILIZOLA, H.F.; FERRACINI V.L.; SANS, L.M.A.; GOMES, M.A.F.; FERREIRA, C.J.A. (2002). "Monitoramento e avaliação do risco de contaminação por pesticidas em água superficial e subterrânea na região de Guaíra". Pesquisa agropecuária brasileira, Brasília, v.37, n.5, p.659-667.

GONG, J.-L.; ZHANG, Y.-L.; JIANG, Y.; ZENG, G.-M.; CUI, Z.-H.; LIU, K.; DENG, C.-H.; NIU, Q.-Y.; DENG, J.-H.; HUAN, S.-Y. Continuous adsorption of Pb (II) and methylene blue by engineered graphite oxide coated sand in fixed-bed column. **Applied Surface Science,** v. 330, p. 148-157, 2015.

GUPTA, V., B. GUPTA, A. RASTOGI, S. AGARWAL,A. NAYAK, **Pesticides removal from waste water by activated carbon prepared from waste rubber tire.** Water Research. 45: 4047-4055, 2011.

HJERESEN, D. L.; ANASTAS, P.; WARE, S.; KIRCHHOFF, M. Peer reviewed: green chemistry progress & challenges. **Environmental science & technology,** v. 35, n. 5, p. 114A-119A, 2001.

JENA, P. R., BASU, J. K., DE, S,. **A generalized shrinking core model for multicomponent batch adsorption processes**, *Chemical Enginnering J., v.* 105, p. 267-275, 2004.

PATERNIANI, J. E. S.; MANTOVANI, M. C.; SANT'ANNA, M. R. Uso de sementes de Moringa oleifera para tratamento de águas superficiais. Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental, v. 13, n. 6, p. 765-771, março 2009.

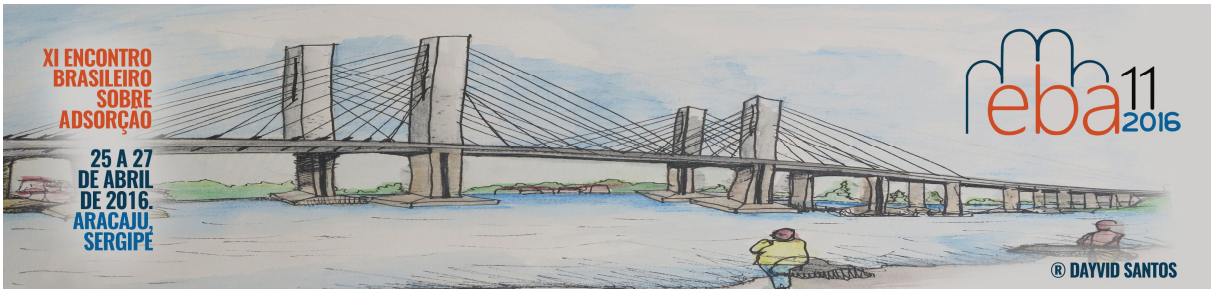
REGALBUTO, J.; ROBLES, J. The engineering of Pt/Carbon Catalyst Preparation: For application on Proton Exchange Fuel Cell Membrane. **The engineering of Pt/Carbon Catalyst Preparation: For application on Proton Exchange Fuel Cell Membrane**, 2004.

ROYER, B. Remoção de corantes têxteis utilizando casca de semente de araucaria augustifolia como biossorvente. 2008.

SALVESTRINI, S.; CERBO, P.D.; CAPASSO. (2002). "S.Kinetics of the chemical degradation of diuron". Chemospere.Caserta, Universitá di Napoli, v.48, p.69-73.

Xu, H., A. Lu, et al. (2013). "Distribution of Diuron in Coastal Seawater and Sediments from West Sea Area of Zhoushan Island." Open Journal of Marine Science **3**: 140.

ZACH-MAOR, A., R. SEMIAT, AND H. SHEMER, Fixed bed phosphate adsorption by immobilized nano-magnetite matrix: experimental and a new modeling approach. Adsorption, 2011. 17(6): p. 929-936.



USO DA CASCA DE ARROZ *in natura* E MODIFICADA COM HIDRÓXIDO DE SÓDIO PARA ADSORÇÃO DE AZUL DE METILENO

D. S. P Franco[1]; E. H. Tanabe[1]; G. L. Dotto[1]

1-Laboratório de Processos Ambientais (LAPAM) - Departamento de engenharia Química – Universidade Federal de Santa Maria, Avenida Roraima 1000 – CEP: 97015-900 – Santa Maria- RS – Brasil
Telefone: (55) 3220-8448 – Fax: (55) 3220-8448 – Email: francodison@gmail.com; guilherme_dotto@yahoo.com.br

RESUMO: A casca de arroz é um rejeito agroindustrial de grande disponibilidade capaz de ser utilizado como adsorvente. Neste trabalho foram investigadas as isotermas de adsorção de azul de metileno em casca de arroz *in natura* e modificada com hidróxido de sódio. Experimentos de isotermas de adsorção foram realizados em diferentes temperaturas (25 a 55°C) e ajustados aos modelos de Langmuir e físico-estatístico de Hill. Por fim, os parâmetros termodinâmicos (ΔS^0, ΔG^0, ΔH^0) foram estimados. Os resultados mostraram que o aumento da temperatura influenciou positivamente a capacidade de adsorção. Os valores de percentual de remoção foram de 92% e 97% para a casca de arroz *in natura* e modificada com hidróxido de sódio respectivamente. Os resultados mostraram que a modificação com NaOH foi favorável para a melhora das características adsorventes da casca de arroz.

PALAVRAS-CHAVE: Adsorção; casca de arroz; modificação superficial.

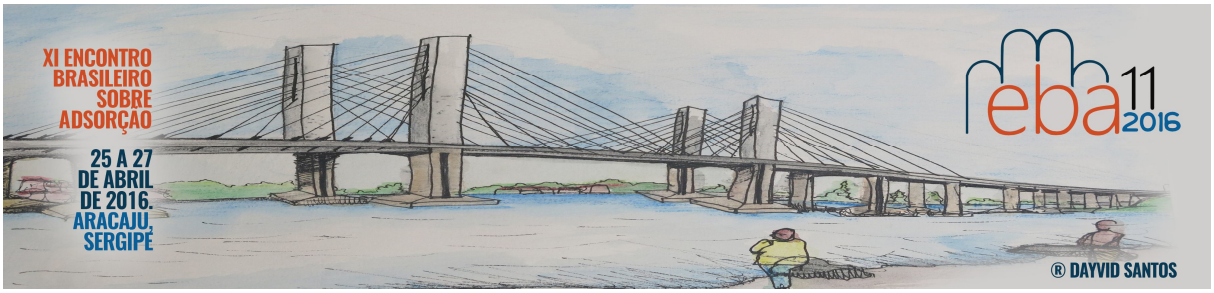
ABSTRACT: Rice husk is a high source of agro industrial reject, capable of usage in adsorption process. In this work the adsorption isotherms for methylene blue on the rice husk and rice husk modified with NaOH were investigated. Adsorption isotherms experiments were conducted for different temperatures (25°C to 55°C) and the Langmuir and physical-statistics Hill models were fitted to the experimental data. Lastly thermodynamic parameters (ΔS^0, ΔG^0, ΔH^0) were evaluated. The results showed that the temperature increase was favorable for the adsorption. The removal percentages were 92% and 97% for rice husk and modified rice husk, respectively. The results showed that the modification with NaOH was favorable to improve the adsorption characteristics of rice husk.

KEYWORDS: Adsorption; Rice Husk; Surface Modification.

1. INTRODUÇÃO

Nos dias de hoje, os estudos na área de adsorção têm um grande foco no desenvolvimento de adsorventes de baixo custo (Isah *et al.* 2015). Entre os diferentes materiais estudados, a casca de arroz é um rejeito agroindustrial abundante. Isto se deve as grandes quantias de arroz colhidas. Conforme o CONAB (2015), só no Brasil é estimado 12.435,9 de toneladas de arroz, sendo que 20% de todo arroz é casca. Esta grande disponibilidade, aliada às macromoléculas presentes na casca de arroz, como celulose, lignina e hemicelulose, as quais podem interagir com diferentes adsorbatos, torna a casca de arroz um material de interesse para adsorção (Isah *et al.* 2015).

Embora já tenham sido investigadas operações de adsorção envolvendo a casca de arroz para diferentes adsorbatos, como nos trabalhos de Safa *et al.* (2011), Amin *et al.* (2006), e Nakbanpote *et al.* (2002), a investigação e



desenvolvimento de técnicas para a modificação de sua superfície e melhoria na operação de adsorção é necessária.

Devido a está continua necessidade de melhoria dos adsorventes foi proposta a modificação da superfície da casca de arroz através do processo de hidrólise utilizando o hidróxido de sódio. Devido á esta hidrólise básica dos componentes orgânicos (lignina, celulose e hemicelulose) presentes na casca, sua superfície pode ser alterada, melhorando as propriedades de adsorção (Soltani *et al.* 2014).

Este trabalho teve o objetivo de utilizar a casca de arroz *in natura* e modificada via hidrólise básica para adsorção do azul de metileno. A casca de arroz foi modificada através da aplicação do hidróxido de sódio e caracterizada por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), difração de raios-X (DRX), e microscopia eletrônica (MEV). Isotermas de equilíbrio foram obtidas para diferentes temperaturas e os dados experimentais foram ajustados aos modelos de Langmuir e Hill. Seus parâmetros foram obtidos e analisados. Mudanças na energia livre de Gibbs (ΔG^0), entalpia (ΔH^0) e entropia (ΔS^0) foram determinadas.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Obtenção e preparação e caracterização da casca de arroz

A casca de arroz *in natura* foi obtida em uma empresa de processamento de grãos na cidade de Santa Maria, RS. A casca foi lavada diversas vezes com água destilada a fim de remover quaisquer impurezas presentes. Logo após a casca foi seca a 40°C durante 24h. As condições aplicadas para modificação da casca foram determinadas através de experimentos prévios, utilizando a seguinte metodologia: 20 g de casca de arroz foram colocadas em um béquer, onde foram adicionados 1 L de solução de hidróxido de sódio 2,5 mol L^{-1}. A suspensão foi agitada por 2 horas. Por fim, a casca de arroz modificada com hidróxido de sódio (casca-MHS) foi lavada com água destilada até pH neutro, seca a 40°C durante 24h e reservada.

A identificação dos grupos funcionais presentes nas cascas *in natura* e tratada, foi realizada através de análise FTIR (Prestige, 21210045, Japão). A cristalinidade foi determinada por DRX (Rigaku, Miniflex 300, Japão). As modificações na superfície devido ao tratamento alcalino foram avaliadas por MEV (Tescan, Vega3 SB, República Tcheca).

2.2. Experimentos de adsorção

O corante azul de metileno (AM) (índice de cor 52015, massa molar de 319,8 g mol^{-1}, λ de 664 nm) foi obtido da Aproquímica, Santa Maria, RS. Água destilada foi utilizada para preparar todas as soluções. Este corante foi escolhido por ser comum em muitos efluentes industriais coloridos.

As isotermas de equilíbrio para a casca de arroz *in natura* e casca-MHS foram obtidas em um agitador aquecido (Nova systems, Dubnoff orbital, Brasil), utilizando frascos Erlemenyers, contendo 50 mL de soluções de AM previamente ajustadas para pH 11. Os experimentos foram realizados nas seguintes condições: dosagem de 5 g L^{-1} de adsorvente, para diferentes temperaturas (25, 35, 45, 55 °C) com concentrações de AM variando de 10 a 100 mg L^{-1} e agitação de 150 rpm (o equilíbrio foi considerado quando a concentração de AM não mudou após três medidas consecutivas). Todas as concentrações de AM foram mensuradas através de espectrofotometria para o comprimento de onda máximo de 664 nm, utilizando espectrofotômetro (Shimadzu UV mini - 1240, Japão). O percentual de remoção (%R) e a capacidade de adsorção no equilíbrio (q_e) foram determinadas pelas equações 1 e 2 respectivamente:

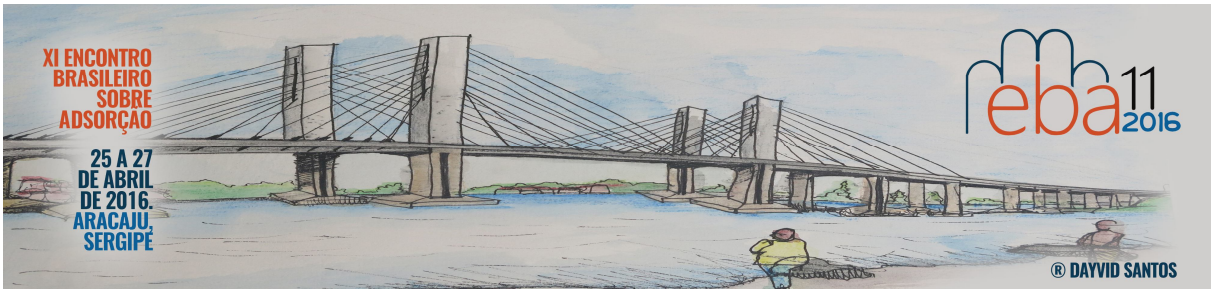
$$\%R = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} 100 \quad (1)$$

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

Onde C_0 é a concentração inicial do AM no líquido (mg L^{-1}), C_e é a concentração de equilíbrio no líquido (mg L^{-1}), m é a massa de adsorvente (g) e V é o volume de solução (L).

2.3. Isoterma de Langmuir

O modelo de Langmuir (equação 3) assume que a adsorção ocorre em monocamada em uma



superfície homogênea, onde os sítios ligantes possuem uma afinidade e energia igual (Langmuir, 1918).

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (3)$$

Onde q_m é a capacidade máxima de adsorção (mg g^{-1}) e K_L é a constante de Langmuir (L mg^{-1}).

2.4. Modelo de Hill

O modelo de Hill é derivado da física-estatística, e considera que um número variável de moléculas c por unidade de volume está sendo adsorvida em N_M sítios receptores localizados no adsorvente (Khalfaoui *et al.* 2003). A equação 4 representa o modelo de Hill.

$$N_a = \frac{nN_M}{1 + \left(\frac{c_{1/2}}{c}\right)^n} \quad (4)$$

Onde, N_a é o número de moléculas adsorvidas, n é o número de moléculas adsorvidas por sítio, N_M é a densidade do sítio receptor e $c_{1/2}$ (mg L^{-1}) é a concentração na metade da saturação.

É possível relacionar o número de moléculas adsorvidas com o número de ancoragem (n'). Este representa como as moléculas estão ancoradas de acordo com o sítio, evidenciado pela equação 5. Se n'>1, as moléculas de adsorbato estão ligadas em paralelo a superfície do adsorvente, e, se n'<1, estão ligadas perpendicularmente.

$$n' = \frac{1}{n} \quad (5)$$

2.5. Termodinâmica

Conforme Liu (2009), a estimativa dos valores da variação da energia de Gibbs (ΔG^0, kJ mol^{-1}), entropia (ΔS^0, kJ mol^{-1} K^{-1}) e entalpia (ΔH^0, kJ mol^{-1}) foi realizada a partir das equações 6,7 e 8:

$$\Delta G^0 = -RT \ln(\rho K_e) \quad (6)$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (7)$$

$$\ln(\rho K_e) = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (8)$$

Onde K_e é a constante de equilíbrio (L g^{-1}) T é a temperatura (K), R é a constante universal dos gases ($8{,}31 \times 10^{-3}$ kJ mol^{-1} K^{-1}) e ρ é massa específica da solução (g L^{-1}).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Caracterização da casca de arroz *in natura* e modifica

As imagens de MEV (x100) da casca de arroz (a) e casca-MHS (b) são apresentadas na Figura 1.

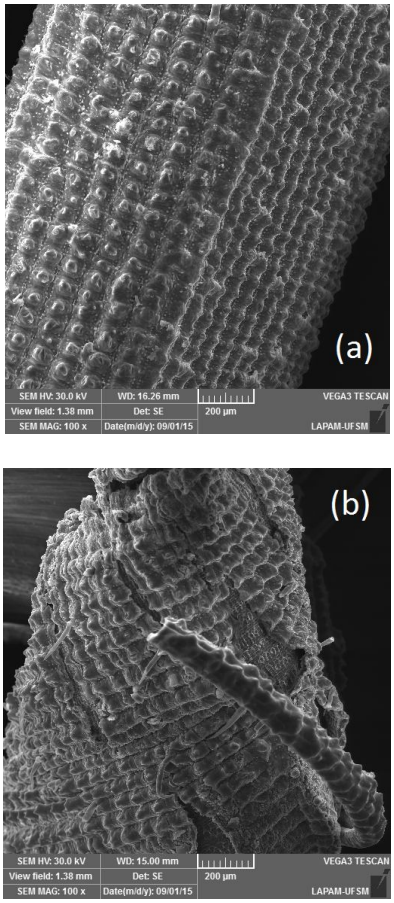
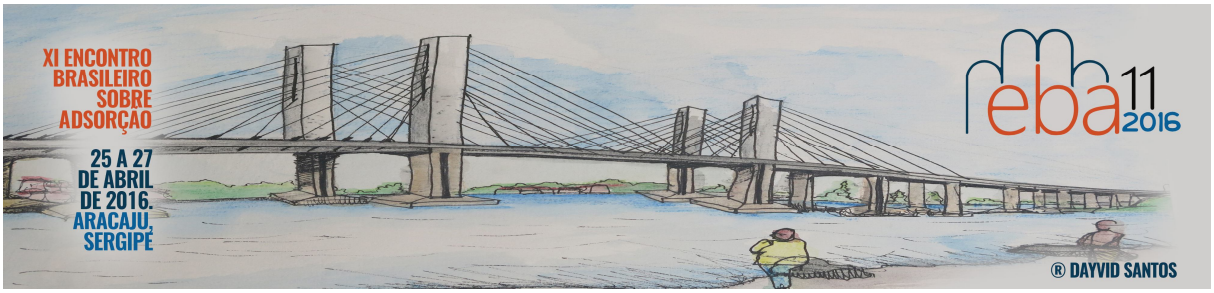


Figura 1. Imagens de MEV da (a) casca de arroz *in natura* e (b) casca de arroz-MHS.



É possível visualizar as diferenças entre as cascas de forma que a MHS possui uma superfície com rupturas que podem melhorar a adsorção, gerando novos sítios acessíveis para as moléculas de azul de metileno.

As análises de FTIR apresentadas na Figura 2 possuem espectros similares onde, as principais bandas são: 460 estiramentos vibracionais O-Si-O, 1100 estiramento das ligações Si-O-Si, 3450 água adsorvida e grupos OH de lignina e celulose. A banda de 1600 possui maior diferença de (a) para (b), e é correspondente aos grupos –C=O presentes na casca. Para a casca modificada esta banda diminuiu, demonstrando o efeito do ataque alcalino.

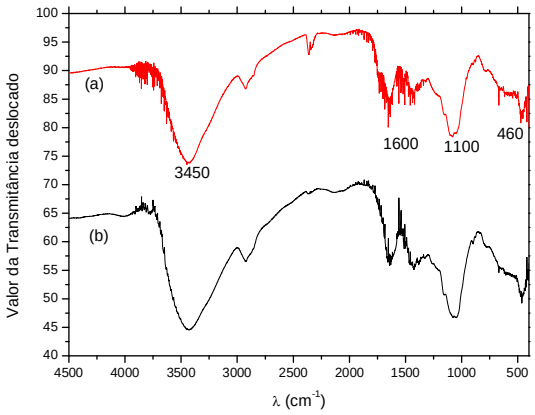


Figura 2. FTIR da casca de arroz (a) e casca de arroz-MHS (b).

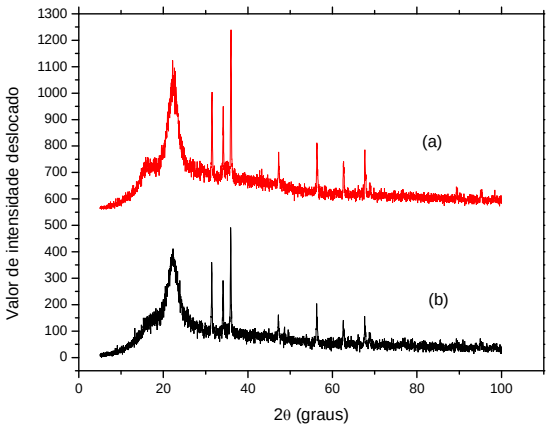
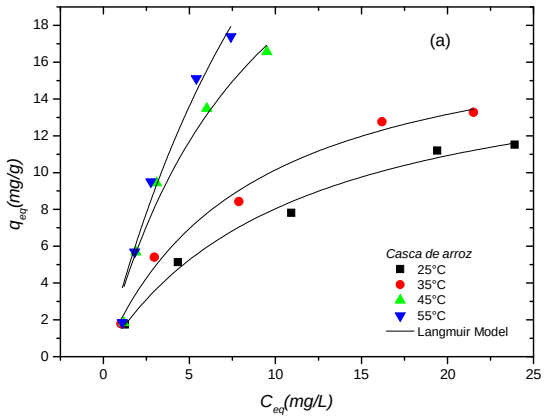


Figura 3. DRX da casca de arroz (a) e casca de arroz-MHS (b).

Em relação às análises do DRX é possível observar na Figura 3 que os 2θ possuem picos nos mesmo valores, apenas com menor intensidade para o espectro (b). Isto sugere que a cristalinidade foi diminuída após o ataque básico, gerando um material mais amorfo.

3.3 Isotermas de equilíbrio

3.3.1 Modelo de Langmuir: Foi encontrado para a casca de arroz e casca-MHS que sua curva de equilíbrio é do tipo "L2" (Figura 4) conforme as classificações feitas por Giles e sua equipe (1960). Este comportamento é associado com a ocupação continua dos sítios presentes no adsorvente, até sua saturação.



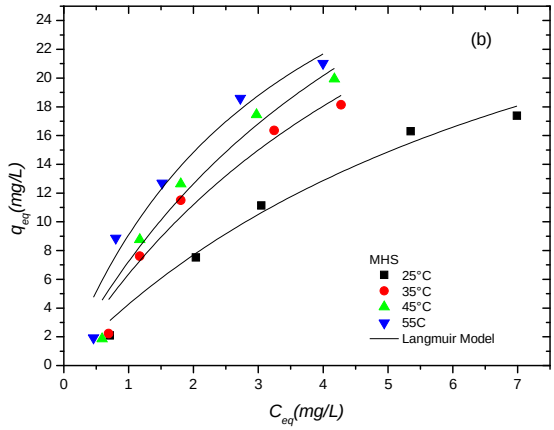
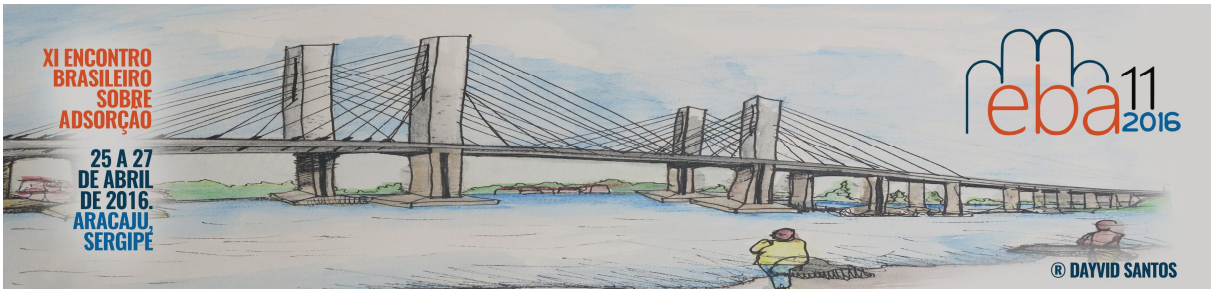


Figura 4. Isotermas de adsorção em azul de metileno para a casca de arroz (a) e casca de arroz MHS (b)



A Figura 4 apresenta as isotermas de adsorção para a casca de arroz e a casca de arroz-MHS nas diferentes temperaturas. É possível observar que o aumento da temperatura influenciou na capacidade de adsorção, aumentando a mesma. Este comportamento pode estar relacionado com efeitos de colisão térmica e de inchamento da estrutura da casca em maiores temperaturas (Amin *et al.* 2006)

Estão apresentados na Tabela 1 os parâmetros do modelo de Langmuir. Para este foram encontrados valores de $R^2 > 0{,}94$ e um EMR (erro médio relativo) de 0,4 a 1,6, mostrando que o modelo de Langmuir é satisfatório. É possível observar que para menores valores de temperatura a casca de arroz modificada com hidróxido de sódio possui um valor de capacidade de adsorção maior, sendo que nas temperaturas mais elevadas tendem a possuir valores na mesma faixa. Ainda verificou-se que o valor da constante de Langmuir foi superior em todas as condições para a casca-MHS, mostrando que este adsorvente tem mais afinidade com o AM. Levando em consideração que foi obtido um percentual de remoção de 92% e 97% (55 °C) para casca e casca-MHS respectivamente, verifica-se que a modificação com NaOH foi positiva.

Tabela 1. Parâmetro do modelo de Langmuir ajustados aos dados experimentais.

	Temperatura (°C)			
Casca de Arroz	25	35	45	55
q_m $(mg\ g^{-1})$	17,0	18,7	33,6	52,8
K_L $(L\ mg^{-1})$	0,089	0,118	0,107	0,069
R^2	0,987	0,986	0,949	0,956
EMR	0,038	0,104	0,419	0,484
Casca-MHS				
q_m $(mg\ g^{-1})$	39,19	46,46±2,3	49,7±1,8	50,3
K_L $(L\ mg^{-1})$	0,122	0,158	0,170	0,209
R^2	0,979	0,940	0,940	0,944
EMR	0,40	0,93	1,18	1,67

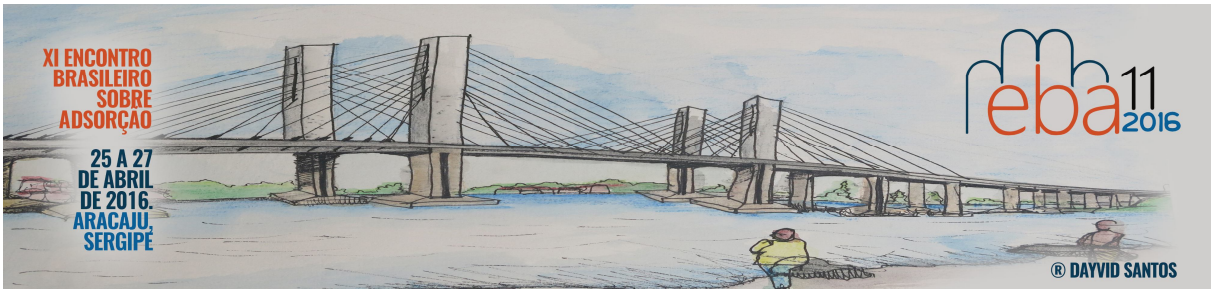
De um ponto de vista prático, o provável mecanismo envolvendo a melhora na afinidade, e percentual de remoção está diretamente relacionado ao efeito de hidrólise básica promovida pelo o hidróxido de sódio e água da solução.

3.3.2 Modelo de Hill: De acordo com Khalfaoui *et al.* (2003) a isoterma se enquadra no tipo 1 (Figura 5), a qual significa que o crescimento da curva está relacionado com a afinidade do adsorvente e do adsorbato.

A Figura 5 representa a curvas de equilíbrio ajustadas pelo modelo de Hill. Para ambos adsorventes foram encontrados $R^2 > 0{,}95$ e um EMR ente 0,9 e 1,6. Com esses valores, o modelo físico-estátistico de Hill pode ser interpretado.

A Tabela 2 representa os parâmetros determinados para o modelo de Hill. É possível observar que a concentração de meia saturação diminui com o aumento da temperatura. Isto demonstra que para temperaturas mais baixas é mais difícil para AM ser adsorvido. Ainda, os valores deste parâmetro foram mais baixos para a casca-MHS, mostrando que este adsorvente remove mais corante da solução.

Em relação ao parâmetro nN_m, este tende a ser maior para a casca de arroz MHS. Este fenômeno pode estar relacionado com a natureza



do adsorvente que, após o tratamento, possui mais sítios disponíveis para a adsorção.

Tabela 2. Parâmetros do modelo de Hill ajustados aos dados experimentais.

	Temperatura (°C)			
Casca de Arroz	25	35	45	55
$c_{1/2}$ $(mg\ L^{-1})$	18,3	9,7	3,0	2,8
nN_m $(mg\ g^{-1})$	21,0	19,8	17,9	19,2
n	0,85	0,94	1,92	2,15
R^2	0,983	0,980	0,978	0,994
EMR	0,06	0,12	0,22	0,12
Casca-MHS				
$c_{1/2}$ $(mg\ L^{-1})$	2,9	1,5	1,5	1,4
nN_m $(mg\ g^{-1})$	21,9	19,4	21,8	26,2
n	1,64	2,31	2,17	1,58
R^2	0,998	0,989	0,987	0,952
EMR	0,09	0,31	0,4	1,15

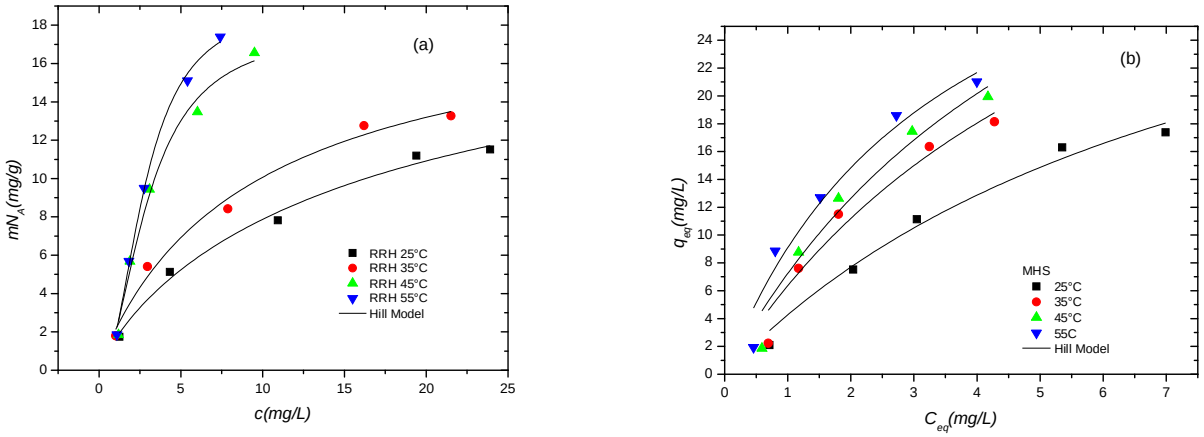
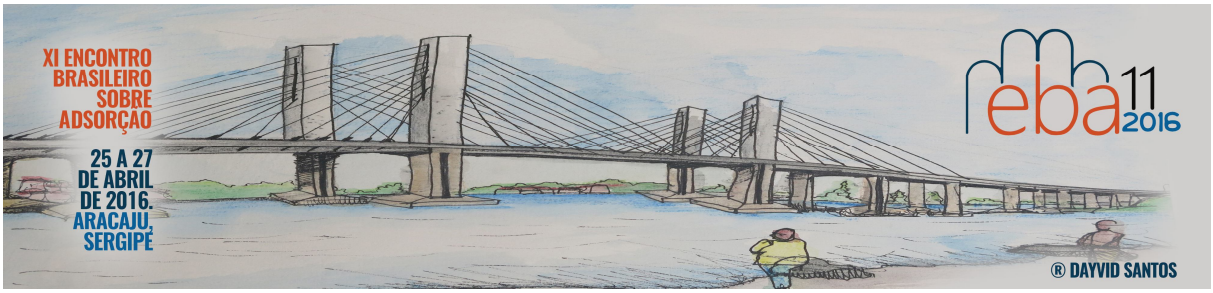


Figura 5. Curvas de equilíbrio para (a) casca de arroz e (b) casca de arroz MHS.

3.3.3 Análise Termodinâmica: Através dos experimentos foi possível aplicar os modelos termodinâmicos e determinar os parâmetros termodinâmicos apresentados na Tabela 3.

É possível observar na Tabela 3 que a adsorção é endotérmica, o que se relaciona com a melhor capacidade de remoção para as temperaturas de 45 e 55 °C. A operação de adsorção se torna mais espontâneo conforme o



aumento da temperatura, sendo que a casca arroz MHS tende a ser mais espontânea que a casca de arroz natura.

Tabela 3: Parâmetros termodinâmicos obtidos para a casca de arroz e a casca de arroz MHS.

Adsorvente	T (K)	ΔG° (kJ mol^{-1})	K_e	ΔS° (J mol^{-1} K^{-1})	ΔH° (kJ mol^{-1})
Casca de arroz	298	-18,140	1,523	0,246	70,19
	308	-19,700	2,215		
	318	-21,609	3,594		
	328	-22,331	3,667		
Casca de arroz MHS	298	-20,977	4,788	0,138	20,12
	308	-22,779	7,375		
	318	-23,876	8,475		
	328	-25,206	10,531		

4. CONCLUSÃO

Neste trabalho pode se concluir que a modificação feita na casca de arroz através da hidrólise básica demonstrou resultados positivos. Através das análises de FTIR, DRX e MEV foi possível visualizar o quanto a superfície foi alterada abrindo novos sítios para adsorção, e que, parte de sua composição (hemicelulose, celulose e sílica) foi alterada, embora mantendo sua forma semicristalina.

Em relação às isotermas foi possível avaliar uma remoção de 97% a 55 °c para a casca de arroz modificada. Os modelos de Langmuir e Hill aplicados aos dados experimentais conseguiram descrever o comportamento da adsorção do azul de metileno na casca de arroz. Os parâmetros destes modelos confirmaram a melhora na adsorção, causada pela modificação da casca de arroz com NaOH. Em relação á termodinâmica de adsorção foi possível observar a natureza endotérmica e o caráter espontâneo e favorável.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

C.H. GILES, T.H. MACEWAN, S.N. NAKHWA, D. SMITH. *J.Chem. Soc.* 1 (1960) p 3973– 3993.

CONAB, Companhia Nacional de Abastecimento. Sexto Levantamento da Safra 2015. Acesso em: dezembro 2015. Disponível em: www.conab.gov.br

I. LANGMUIR, J. Am. Chem. Soc. 40 p 1361–1403, 1918.

KHALFAOUI, M., KNANI, S., HACHICHA, M.A., BEN LAMINE, A.J. Colloid Interface Sci. 263, 350–356, 2003.

M. AJMAL, R. ALI KHAN RAO, S. ANWAR, J. AHMAD, R. AHMAD. Bioresour. Technol. 86 p147–149. 2003.

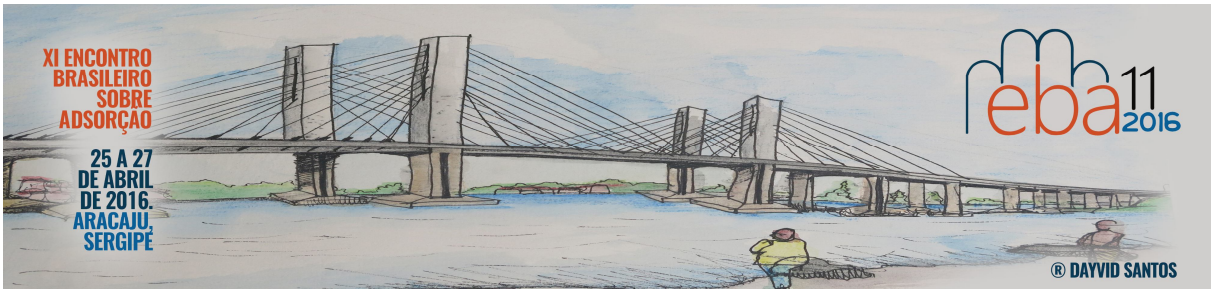
M.N. AMIN, S. KANECO, T. KITAGAWA, A. BEGUM, H. KATSUMATA, T. SUZUKI, K. OHTA Ind. Eng. Chem. Res. 45 p 8105–8110, 2006.

N. SOLTANI, A. BAHRAMI, M.I. PECH-CANUL, L. GONZÁLEZ.Chem. Eng. J., 264 (2015), pp. 899–935

U.A. ISAH, G. ABDULRAHEEM, S. BALA, S. MUHAMMAD, M. ABDULLAHI, International Biodeterioration & Biodegradation. 102 (2015) p 265-273.

Y. SAFA, H.N. BHATTI. Chem. Eng Res.Des. 89 p 2566–2574, 2011.

Y. LIU, J. Chem. Eng. Data 54 (2009) 1981–1985.


XI ENCONTRO
BRASILEIRO
SOBRE
ADSORÇÃO
25 A 27
DE ABRIL
DE 2016.
ARACAJU,
SERGIPE
reba 11
2016
® DAYVID SANTOS

AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS EM DIFERENTES CARVÕES ATIVADOS APÓS TRATAMENTO BÁSICO

I. C. Ostroski; A. B. C. Araújo; B. G. Vaz

Instituto de Química – Universidade Federal de Goiás,
Avenida Esperança, s/n – CEP: 74690-900 – Goiânia – GO – Brasil
Telefone: 62 3521 1000 Email: Indianara_ostroski@ufg.br

RESUMO: Os carvões ativados, vem sendo bastante empregados em adsorção devido à sua versatilidade, eficiência e baixos custos de operação. Atualmente, são realizados estudos acerca de metodologias que promovam a mudança das polaridades de suas superfícies, visando aumentar suas especificidades e poder adsortivo. Assim, o objetivo desse trabalho foi avaliar as propriedades físico-químicas em quatro tipos de carvão ativado após o tratamento básico. Foi observado que os carvões em estudo tiveram significativas mudanças estruturais.

PALAVRAS-CHAVE: carvão ativado; tratamento básico; caracterização de adsorventes

ABSTRACT: The activated carbons, has been widely used in adsorption due to its versatility, efficiency and low operating costs. Currently, studies are conducted about methodologies that promote the change of polarity of its surfaces, to increase their specificities and adsorptive power. The objective of this study was to evaluate the physicochemical properties of four types of activated carbon after basic treatment. It was observed that the coals in the study had significant structural changes.

KEYWORDS: activated carbon; basic treatment; characterization of adsorbents.

1. INTRODUÇÃO

Carvões ativados são materiais carbonosos porosos que apresentam uma forma micro cristalina, não grafítica e que sofreram um processamento para aumentar a porosidade interna. Uma vez ativado, o carvão apresenta uma porosidade interna comparável a uma rede de túneis que se bifurcam em canais menores e, assim, sucessivamente (Claudino, 2003). A estrutura é constituída por um conjunto irregular de camadas de carbono e os espaços entre as camadas constituem a porosidade do material. Esta constituição evita a formação de grafite, mesmo quando o carvão é aquecido a 300ºC. É exatamente esta característica que contribui para a sua propriedade adsorvente mais importante, isto é, a presença de uma estrutura porosa interna altamente desenvolvida e, ao mesmo tempo, acessível para diversos adsorvatos.

As condições de carbonização e ativação do precursor para a obtenção do carvão ativado são responsáveis pela determinação da superfície específica e tamanho dos poros, que podem ser micro, meso ou macroporos. Os microporos têm até 2 nm, e são importantes porque são responsáveis por 90% da superfície específica. Os meso e macroporos têm, como principal função, permitir o acesso das espécies – adsorvato – ao interior dos microporos (Cooney, 1999).

Além da elevada superfície interna desejada para um adsorvente, os grupos funcionais presentes em sua superfície também são importantes para o processo de adsorção, pois podem contribuir retendo o adsorvato mais fortemente por quimissorção (Leyva *et al.*, 1995) ou, até mesmo, por troca iônica, principalmente, dos íons H^+

(Lyubchik *et al.*, 2004). Assim sendo, possivelmente em um carvão podem ocorrer tanto a fisissorção, nos poros, quanto a quimissorção e/ou troca iônica, nos sítios formados pelos grupos funcionais.

Com a finalidade de diminuir os custos nos processos de adsorção, são feitas tentativas de encontrar adsorventes alternativos, que tenham um baixo custo. Recentemente, numerosas abordagens têm sido estudadas para fabricação de adsorventes, incluindo materiais naturais, biossorventes e também de resíduos industriais e agrícolas.

Os resíduos que vêm sendo muito utilizados atualmente são os derivados do coco, como os abordados neste estudo. Isso se deve principalmente ao fato de ser cultivado em mais de 80 países do mundo. Seus produtos são aplicados nas indústrias alimentícias, e como resultado, muitos resíduos são gerados e usados para estudos de remoção de corantes no processo de adsorção, como por exemplo, a casca de coco (Hameed *et al.*,2008).

Ruthven (1995), classificou os carvões ativados como uma classe de adsorventes que apresenta apolaridade em suas superfícies. Uma prática usual para aumentar os grupos superficiais e mudar a polaridade da superfície dos carvões é a sua oxidação com ar ou com soluções de ácido nítrico, peróxido de hidrogênio etc., porém sem que estes modifiquem essencialmente a textura dos poros (Rodríguez e Molina, 1998).

No intuito de aumentar essa polaridade, (Chiang, *et al.*, 2002) propôs uma metodologia que consiste em um tratamento dos carvões em soluções alcalinas concentradas, por um período de 48 horas. Após a filtração das soluções, foi averiguado um aumento dos grupos básicos na superfície dos adsorventes, quantificado pelo Método de Boehm (Boehm, 2002), conferindo assim uma maior polaridade aos carvões ativados.

Dentro deste contexto, o objetivo deste trabalho foi avaliar as propriedades físico-químicas de carvões ativados de diferentes naturezas, obtidos a partir de subprodutos tais como osso de boi e cascas de coco (babaçu, dendê e coco da Bahia), após tratamento químico em meio alcalino.

2. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

2.1. Materiais e Reagentes

Os adsorventes utilizados durante a pesquisa foram: carvão de osso bovino (Bonechar Carvão do Brasil Ltda); carvões das cascas: do coco da Bahia (*Cocus nucifera*), da Indústria Química Carbomafra S.A., de dendê (*Elaies guineenses*), da indústria Carvão Ativado Carbonmar, e babaçu (*Orbignya phalerata*), da indústria Tobasa Bioindustrial de Babaçu S.A. Todos os adsorventes foram doados gentilmente pelas empresas em questão.

Para o tratamento dos carvões ativados em meio alcalino foi utilizado hidróxido de sódio (NaOH) em escamas (Synth).

Com o intuito de facilitar o entendimento, os carvões ativados brutos de osso de boi, babaçu, coco da Bahia e dendê foram denominados respectivamente como COB, CBB, CCB e CDB. Já os seus correlatos tratados com NaOH foram respectivamente denominados COT, CBT, CCT e CDT.

2.2. Tratamento Alcalino Dos Carvões Ativados

Visando aumentar a especificidade adsortiva de compostos ácidos nos carvões ativados, estes últimos foram submetidos a um tratamento químico em meio alcalino concentrado. Para tanto, a metodologia seguida foi uma adaptação daquela já descrita por Chiang, *et. al.* (2002). Inicialmente, 10,0 g de cada adsorvente foram colocados em erlenmeyers de 125 mL. Em seguida, a cada erlenmeyer, foi adicionado 50 mL de solução de hidróxido de sódio (NaOH) 2,0 mol/L. As amostras foram colocadas em um *shaker* e mantidas sob agitação de 120 rpm por 48 horas, a 25°C. Após esse período, as amostras de carvão ativado foram filtradas e colocadas em estufa a 130°C por 24 horas. Finalmente, as amostras submetidas ao tratamento químico foram colocadas em um dessecador, até sua posterior utilização nos ensaios de adsorção.

2.3. Caracterização dos Adsorventes

Para a caracterização física dos adsorventes tratados e não tratados, foram utilizadas as técnicas de Adsorção e Dessorção de N_2 a 77K. Em se tratando da caracterização química, foram empregadas as técnicas de Ponto de Carga Zero (PCZ) e Método de Boehm.

2.3.1. Adsorção e dessorção de N_2

Nas análises de Adsorção e Dessorção de N_2 foi utilizado o equipamento Micromeritics, modelo ASAP 2020. Primeiramente, as amostras foram pré-tratadas por 24 horas a 130°C, para eliminação de água aderida à superfície dos carvões. Em seguida foram pesados 0,200g de cada amostra de carvão ativado, sendo estas amostras submetidas a uma corrente de N_2. Dessa forma, foram realizadas medições de adsorção/dessorção de N_2 na temperatura do nitrogênio líquido, a 77 K.

2.3.2. Ponto de carga zero (PCZ)

O ponto de carga zero pode ser definido como o pH do adsorvente no qual o balanço entre as cargas positivas e negativas é nulo. A metodologia empregada para sua determinação é denominada "experimento dos 11 pontos" (Regalbuto e Robles, 2004). Foi preparado uma mistura de 50 mg do adsorvente em 20 mL de solução aquosa de cloreto de sódio (NaCl) 0,1 mol L^{-1}, sob 11 diferentes condições de pH inicial (2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12), ajustados com soluções de ácido clorídrico (HCl) 0,1 mol/L ou hidróxido de sódio (NaOH) 0,1 mol L^{-1}. Após 24 horas de equilíbrio, a 25 ºC, o pH foi medido com auxílio de um pHmêtro de bancada. A partir de um gráfico de pH final versus pH inicial, o pH_{PCZ} pode ser encontrado, o mesmo corresponde à faixa na qual o pH final se mantém constante, independentemente do pH inicial, ou seja, a superfície comporta-se como um tampão.

2.3.3. Determinação dos grupos básicos (Método de Boehm)

As concentrações relativas dos diferentes grupos básicos da superfície dos carvões utilizados neste trabalho foram determinadas por titulação, utilizando-se o Método de Boehm (Boehm, 2002). Para a determinação dos grupos básicos, 1,0 g de carvão foi adicionado a um tubo de ensaio. Acrescentou-se 20 mL de solução padrão de HCl 0,1 eq/L. O tubo foi fechado e lacrado com rolha de silicone. Dentro deste, a atmosfera inerte foi obtida com o auxílio de um sistema que consistia em uma mangueira ligada ao cilindro de N_2 com uma agulha adaptada na ponta. Depois de injetado o N_2 no interior do tubo, este foi agitado em banho termostatizado a 25 ºC, durante 48 horas. Após este período, filtrou-se a solução e separou-se uma alíquota de 10 mL do filtrado. Esta alíquota foi titulada com solução padrão de NaOH 0,1 eq/L, utilizando-se como indicador a fenolftaleína. Fez-se uma prova em branco, em duplicata, tomando-se 10 mL de solução padrão de HCl sem adição do carvão. O experimento com o carvão também foi realizado em duplicata. A concentração de grupos básicos presentes nos carvões ativados (C_{gb}) foi calculada pela Equação (1):

$$C_{gb} = \frac{V_t . N_b . (V_b - V_{am})}{V_{al}} \qquad \textbf{(01)}$$

sendo que *Vb* e *Vam* são os volumes da solução padrão de NaOH gastos nas titulações do branco e da amostra, respectivamente (mL); *Vt* é o volume da solução de HCl usada no experimento (mL); V_{al} é o volume da alíquota do filtrado (mL) e *Nb* é a concentração da solução de NaOH (eq/L).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

As isotermas de adsorção e dessorção de N_2 proporcionam a caracterização física dos adsorventes. Os parâmetros obtidos foram a área específica (calculada pelo Modelo de Langmuir), o volume total de poros, o volume de microporos e o diâmetro médio de poros. Na Tabela 1 são apresentas as propriedades texturais dos adsorventes. Pelos valores do diâmetro médio de poros e volume de microporos, observa-se que as amostras de CBB, CCB e CDB bem como as mesmas respectivamente tratadas, CBT, CCT e TDC, possuem características de materiais microporosos. Isso porque o diâmetro médio dos poros destas amostras é da ordem de 20 Å, sendo este o valor máximo que caracteriza um material microporoso (Cooney, 1999). Já o COB e COT apresentam características de materiais mesoporosos, uma vez que apresentam diâmetro médio dos poros entre 20 - 500 Å e uma pequena contribuição do volume de microporos em relação ao volume total.

Tabela 1. Dados de diâmetro médio dos poros, volume total e de microporos e área superficial dos carvões ativados

Carvão	D médio Poros Å	V. total de poros cm^3/g	V. de Micro poros cm^3/g	Área Superf. m^2/g
CDB	20,5	0,26	0,18	677,6
CDT	20,7	0,19	0,13	484,5
CBB	20,8	0,12	0,07	314,6
CBT	19,7	0,26	0,20	704,7
CCB	20,8	0,16	0,12	405,1
CCT	22,2	0,04	0,02	104,4
COB	99,7	0,22	0,005	123,3
COT	116,3	0,18	0,002	83,6

Dentre os carvões estudados sem tratamento químico, a ordem decrescente de área superficial específica é a seguinte: CDB > CCB > CBB > COB, sendo os valores respectivamente 677,6 m^2/g, 405,1 m^2/g, 314,6 m^2/g e 123,3 m^2/g. A maior área específica do CDB está associada ao seu maior volume de microporos, enquanto que o menor valor para o COB pode ser explicada ao seu caráter mesoporoso, pois quanto maior o tamanho dos poros da superfície, menor sua área superficial específica (Teixeira, 2001).

Analisando-se os valores de área superficial e volume total de poros dos carvões CDT, CCT e COT, nota-se uma diminuição deste se comparado aos carvões brutos. Isto indica que a superfície destes carvões reagiu com os grupos hidroxila provenientes do hidróxido de sódio, proporcionando a ocupação de parte dos poros da superfície devido ao aumento dos grupos oxigenados.

Os dados obtidos do Ponto de Carga Zero (PCZ) e da quantificação dos grupos básicos estão representados na Tabela 2. O efeito combinado de todos os grupos funcionais presentes na superfície dos carvões mostra que o PCZ para aqueles sem tratamento químico é ligeiramente alcalino, figurando perto de 8,0. Com relação às amostras tratadas, nota-se que em todas elas houve um aumento do PCZ, principalmente no COT, provocado pela reação de hidroxilação na superfície do carvão.

Esse aumento é importante, pois proporciona um maior campo de utilização dos carvões para adsorção de compostos aniônicos, em uma faixa cada vez maior de pH inicial. Isso porque, para valores de pH inferiores ao PCZ, a carga superficial é positiva e a adsorção de ânions é favorecida. Já para valores de pH superiores ao PCZ, a carga superficial é negativa e a adsorção de cátions é favorecida (Appel *et al.*, 2003).

O aumento nos valores de PCZ pode ser justificado pelo aumento dos grupos básicos, os quais foram quantificados pelo Método de Boehm. Para todos os carvões submetidos ao tratamento alcalino, houve um aumento significativo da quantidade de grupos básicos. Isto evidencia que ocorreu reações de hidroxilação na superfície dos carvões durante o tratamento com solução de NaOH.

Tabela 2: Dados de quantificação dos grupos básicos e determinação do Ponto de Carga Zero (PCZ).

Carvão	PCZ	Grupos alcalinos (meq/g)
CDB	7,9	0,4
CDT	9,1	1,7
CBB	7,6	0,3
CBT	9,1	1,8
CCB	7,5	0,2
CCT	8,4	0,9
COB	8,1	1,4
COT	10,3	2,0

4. CONCLUSÕES

Os resultados da caracterização dos carvões por Adsorção / Dessorção de N_2, PCZ e Método de Boehm revelaram que os carvões submetidos ao tratamento químico com NaOH tiveram algumas mudanças estruturais. E com certeza, essas mudanças são muito significativas na adsorção de compostos ácidos.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

CHANDRA, V.; PARK, J.; CHUN,P.; LEE, J. W.; HWANG, I. C.; KIM, K. S. *ACS Nano* v.4, p. 3979–3986, 2010.

APPEL, C.; MA, L. Q.; RHUE, R. D.; KENNELLEY, E. *Geoderma*, v. 113, p. 77-93, 2003.

BOEHM, H. P. *Carbon*, v.40, p. 145-149, 2002.

CHIANG, H.L., HUANG, C.P., CHIANG, P.C. *Chemosphere*, v.47, p. 257-265, 2002.

CLAUDINO, A., Dissertação de Mestrado, UFSC, Florianópolis, 2003.

COONEY, D. O. *Adsorpt. Design for Waste. Treatm.*, Lewis Publisher, 1999.

HAMEED, B.H.; MAHMOUD, D.K; AHMAD, A.L. J. *Hazard. Mater*, v.158; p.65–72, 2008.

LEYVA, R. R.; FUENTER, R. L.; GUERRERO, C. R. M. *J. Chem. Technol. Biot.* v. 62, p. 64-67, 1995.

LYUBCHIK, S. I.; LYUBCHIK, A. I.; GALUSHKO, O. L. *Colloids Surfaces A*, v. 242, p. 151-158, 2004.

REGALBUTO, J. R.; ROBLES, J., *The engineering of Pt/Carbon Catalyst Preparation*, University of Illinois; Chicago, 2004.

RODRÍGUEZ, R. F.; MOLINA, S. M., Adv. Colloid Interfac., v.77, p. 271-294, 1998.

RUTHVEN, D. M., *Adsorption.* In: Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 4ª Edição, v. 1, p. 251-268, 1995.

TEIXEIRA, V. G.; COUTINHO, F. M. B.; GOMES, A. S. *Quím. Nova*, v.24, p. 808-818, 2001.

OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE BIOCOMPÓSITO DE POLIURETANO REFORÇADO COM FIBRAS DA COROA DO ABACAXI PARA A SORÇÃO DE ÓLEO VEGETAL

I.L.M. Costa[1]; J. P. Cipriano[1]; I. R. Dantas[1]; D. R. Mulinari[1]

1- Departamento de Mecânica e Energia/FAT– Universidade do Estado do Rio de Janeiro
Rod. Presidente Dutra km 298 Polo Industrial – CEP: 27537-000 – Resende- RJ – Brasil
Telefone: (24) 3381-3889 – Email: dmulinari@hotmail.com

RESUMO: Foram desenvolvidos e caracterizados biocompósitos obtidos a partir de poliuretano derivado do óleo de mamona reforçado com fibras provenientes da coroa do abacaxi para sorção de óleo vegetal. Os bicompósitos foram obtidos pela mistura em massa, do poliol com o pré-polímero (1:1) e reforçado com 5 a 20% m/m de fibra da coroa do abacaxi. Os ensaios de sorção foram realizados nos biocompósitos e no poliuretano derivado do óleo de mamona puro (PU). A capacidade de sorção dos biocompósitos foi avaliada em função do teor de fibra inserido na matriz. Pelos testes de sorção constatou-se que a maior sorção acontece para nos biocompósitos com 5% m/m.

PALAVRAS-CHAVE: biocompósito; coroa do abacaxi, poliuretano derivado do óleo de mamona; sorção de óleo.

ABSTRACT: Were developed and characterized biocomposites obtained from polyurethane derived from castor oil reinforced with fibers from pineapple crown to vegetable oil sorption. The bicomposites were obtained by mixing mass of the polyol prepolymer (1: 1) and reinforced with 5 to 20 % w / w of pineapples fibers. The sorption tests were done in the biocomposites and polyurethane pure (PU). The sorption capacity of the biocomposites was evaluated depending on the inserted fiber content in the matrix. By sorption tests it was found that most sorption occurs to the biocomposites with 5 % w / w.

KEYWORDS: biocomposite; pineapple crown; polyurethane derived from castor oil; sorption oil.

1. INTRODUÇÃO

Atualmente, estudos estão sendo desenvolvidos a fim de minimizar os impactos ambientais causados pela interferência humana, dentre estes, a poluição marinha se destaca.

Os derramamentos de petróleo e seus derivados em águas ou em terras tem causado uma grande preocupação, pois estes derramamentos não só representam uma ampla perda de material, mas também um grande impacto ambiental e social. Os combustíveis fósseis e seus subprodutos, prejudicam a aeração e a iluminação natural de cursos d'água, devido à formação de um filme insolúvel na superfície, o qual produz efeitos nocivos à fauna e flora. Além disso, o derrame

de poucos gramas de óleo acarreta na inutilização de centenas, de metros cúbicos de água para consumo. (Moraes Góes e Carvalho, 2014).

E para a contenção desses derramamentos algumas estratégias tem sido estudadas como: a recuperação mecânica, o uso de agentes de tratamentos químicos e a queima *in situ* (Tanobe, 2007). Atualmente, o método mais utilizado de contenção é a utilização de barreiras contendo materiais sorventes poliméricos. Além disso, podem ser utilizadas coberturas (*skimmers*) ou remoção manual, e até mesmo agente dispersante, porém são técnicas menos eficientes em grandes vazamentos (Wong *et al*., 2002).

Os polímeros orgânicos porosos têm sido utilizados nas tecnologias de sorção, e dentre eles os poliuretanos (PU) se destacaram (Bowen, 1970). Outro fator importante para utilização de polímeros porosos é a vantagem da possibilidade da modificação química de sua superfície.

PU são sorventes porosos com matriz polimérica hidrofóbica que possui vários grupos funcionais polares (amida, uretano, éster, entre outros), sendo assim utilizados para sorção de moléculas polares e não polares, removendo óleo e gorduras (Braun *et al.*,2003).

Macedo et al., (2014) cita que comercialmente utiliza-se o poliuretano e polipropileno como matéria-prima principal para produção de materiais sorventes, pois apresentam características favoráveis. Annunciado *et al.* (2005) também confirma que estes materiais são ideais para o estudo de sorção devido às suas vantagens, tais como, baixa densidade, baixa adsorção de água, boa resistência física e química.

Swamy e Siddaramaiah (2003) estudaram o comportamento de sorção e difusão de alcanos clorados através de membranas de PU em várias temperaturas, no qual foi verificado que o mecanismo de transporte depende da interação membrana-solvente, tamanho do adsorvato e morfologia dos segmentos de cadeias, ligações cruzadas, bem como tipo de extensor da cadeia utilizada.

Outro material interessante são os materiais lignocelulósicos, por serem provenientes de fontes renováveis, além de gerar menor impacto ambiental, possuir densidades semelhantes aos materiais sintéticos, boa capacidade de adsorção e seus resíduos tornam-se atrativos para utilização em compósitos poliméricos (Moraes Góes e Carvalho, 2014).

Hussein *et al.*, (2008) avaliaram a fibra de cana-de-açúcar como sorvente e obtiveram resultados excelentes na sorção de diferentes tipos de viscosidades de óleo. Por outro lado, Annunciado *et al.*, (2005) investigaram uma gama dessas fibras em várias condições experimentais e constataram que a granulometria da fibra influencia diretamente na capacidade de sorção das mesmas, sendo que a fibra de paina apresentou melhor capacidade de sorção.

Então, desta tomada de consciência ambiental, o objetivo deste trabalho foi desenvolver um biocompósitos de PU reforçados com fibras provenientes da coroa do abacaxi capaz de sorver vegetal.

As fibras provenientes da coroa do abacaxi vêm como uma alternativa viável e abundante, pois o Brasil é um grande produtor agrícola e, portanto, essas fibras são geradas em grande quantidade através do descarte residual dos excedentes da fruta. O abacaxi, por exemplo, está entre as frutas mais produzidas e consumidas no Brasil, na qual a coroa é um excedente que não apresenta nenhuma utilidade econômica (Sipião *et al.*, 2011).

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Para a obtenção dos biocompósitos foram utilizadas fibras provenientes da coroa

do abacaxi e o poliuretano derivado do óleo de mamona (PU).

A fibra da coroa do abacaxi utilizada no trabalho foi coletada nas feiras. As fibras foram secas em estufa a 100 ^{o}C por 24h, em seguida foram peneiradas em uma peneira. As fibras que passaram pelas peneiras de 18 mesh foram utilizadas como reforço para a preparação dos biocompósitos. O poliuretano derivado do óleo de mamona utilizado no trabalho foi fornecido pela Polyurethane, localizada em Belo Horizonte - MG.

O óleo vegetal de cozinha usado nos experimentos de sorção é comercial, adquirido em supermercado.

2.1. Obtenção dos Biocompósitos

Os biocompósitos foram obtidos pela mistura em massa, do poliol com o pré-polímero (1:1) e reforçado de 5 a 20% m/m com fibras provenientes da coroa do abacaxi. Os componentes foram misturados durante 3 minutos em uma embalagem plástica.

2.2. Caracterização dos Biocompósitos

A densidade dos biocompósitos foi determinada cortando-se os materiais com o auxílio de um estilete, nas dimensões de 40x40x10 mm sendo sua medida realizada por um paquímetro (Figura 1).

Foram aferidas as massas de cada amostra em uma balança de precisão, o valor foi descrito como massa total (kg) por unidade de área (m^3). A partir destes dados foi obtida a densidade aparente do material, de acordo com as normas da ASTM D 1985.

Figura 1. Corpo de prova para ensaio no teste de sorção e determinação da densidade.

Para avaliar as características físicas e morfológicas os biocompósitos foram caracterizados pelas técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e difratometria de raios X (DRX). Os biocompósitos foram analisados em um microscópio eletrônico de varredura HITACHI, modelo TM 3000 – software Tabletop Microscope, operando de 15 a 20 kW e utilizando detector de elétrons secundários. As amostras foram fixadas em um suporte com auxílio de uma fita de carbono autocolante dupla face e submetidas ao recobrimento metálico com ouro.

Os difratogramas foram obtidos em um difratômetro de Raios X da marca Shimadzu modelo XDR-6100, com fonte de radiação CuKα e varredura entre 10 e 50º, com passo angular de 5s/ ponto de contagem.

2.3. Capacidade de Sorção

O estudo de sorção dos biocompósitos e do PU puro foi avaliado em função do teor de fibra (5 a 20% m/m) em um tempo fixo (20 min) em um sistema estático. Para tal, os biocompósitos foram cortados em forma de blocos com o auxílio de um estilete. Posteriormente, os biocompósitos foram imersos em um béquer contendo 75 mL de óleo e deixado em repouso no tempo determinado à temperatura ambiente. Transcorrido esse tempo, as amostras foram retiradas do óleo e colocadas em um sistema suspenso com auxílio de uma peneira e

deixado drenar o óleo sorvido por cerca de 2 min. Em seguida, foram medidas as massas de óleo sorvidas pelos biocompósitos em balança de precisão. Cada um dos ensaios foi realizado em triplicata.

A porcentagem de sorção de óleo nos biocompósitos foi calculada a partir da Equação 1:

$$C_S\ (\%) = \frac{M_F - M_I}{M_I} \qquad (1)$$

onde: C_S é a capacidade de sorção do óleo, M_I e M_F correspondem as massas das amostras antes e após a imersão em óleo. O mesmo procedimento foi repetido com o poliuretano puro a fim de compará-lo aos biocompósitos.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Analisando a densidade obtida dos materiais, pode-se observar que a quantidade de fibras inseridas na matriz influenciou nos resultados. No entanto, o biocompósito com 5% m/m de fibras foi o que apresentou menor densidade, inclusive quando comparado ao PU puro (Figura 2).

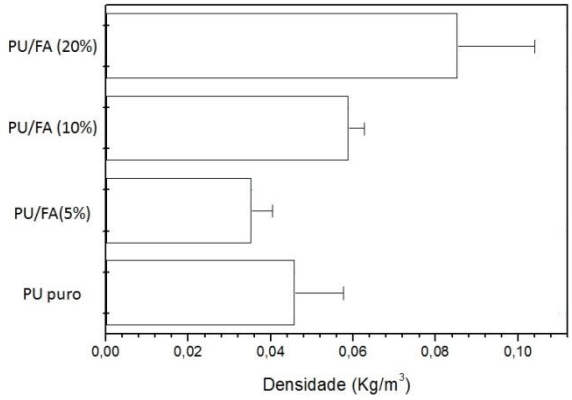


Figura 2. Densidade dos materiais.

Essas diferenças de densidades ocorreram devido à compatibilização entre fibra/ matriz, pois notou-se que as fibras não ficaram bem aderidas à matriz e formou-se aglomerados durante o processo de expansão do PU. Esta aglomeração das fibras fica bem evidente ao analisar a morfologia e as características físicas dos materiais (Figuras 3 a 10).

Analisando-se as Figuras 3 a 6 observou-se comportamento semelhante, uma superfície porosa, apresentando vários tipos de poros, como poros abertos, fechados, em forma de gaiolas e transportes, que lhes conferem grande poder de adsorção (Lopes, 2006).

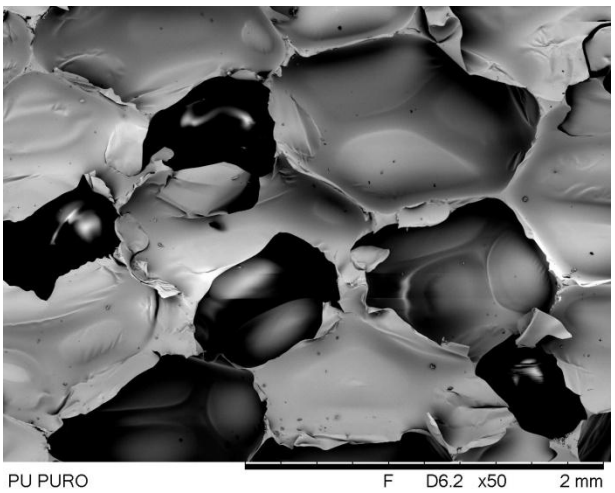


Figura 3. MEV do PU puro 50X.

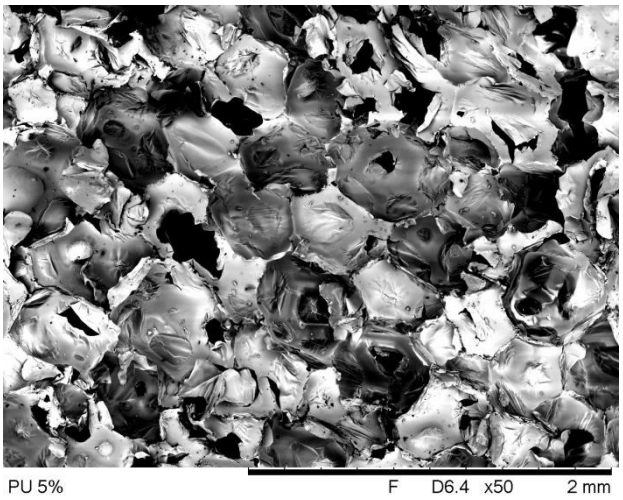


Figura 4. MEV do biocompósito PU/FA(5%m/m) 50X.

Figura 5. MEV do biocompósito PU/FA(10%m/m) 50X.

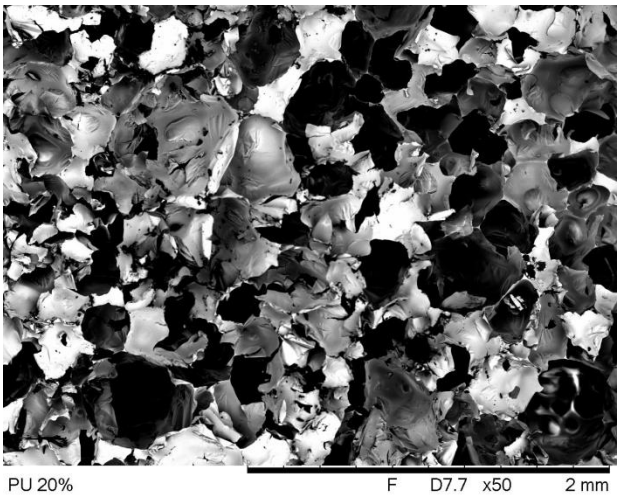


Figura 6. MEV do biocompósito PU/FA(20%m/m) 50X.

Além dos efeitos dos poros, as imagens revelaram que as partículas não estão dispostas de forma plana, ou seja, são promovidas partículas irregulares.

Notou-se também que ao inserir maior quantidade de fibras no PU, o tamanho dos poros diminuiu e houve a formação de aglomerados de fibras, as quais ficaram agrupadas em sub-partículas (microporos) e influenciaram no estudo de sorção. Essas partículas primárias (nascentes) apresentam formatos irregulares e superfície topográfica complexa, com muitas regiões reentrantes, as quais poderão influenciar no seu desempenho em reter óleos e graxas (Queiros et al., 2006).

A quantidade de fibras inseridas no PU influenciou também nas estruturas físicas dos materiais. As Figuras 7 a 10 evidenciam os difratogramas de Raios-X dos materiais.

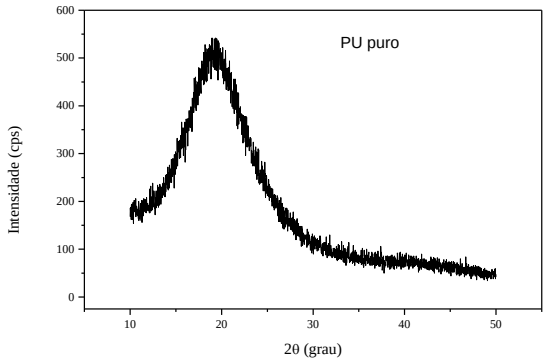


Figura 7. DRX do PU puro.

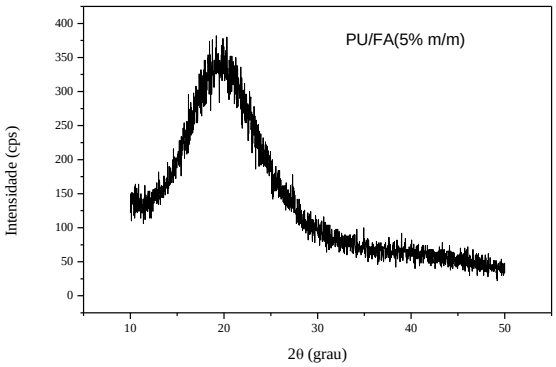


Figura 8. DRX do biocompósito PU/FA (5%m/m).

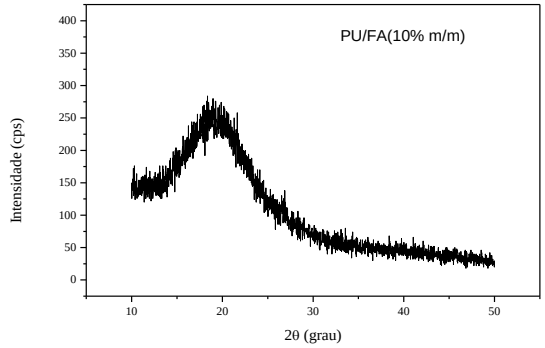


Figura 9. DRX do biocompósito PU/FA (10%m/m).

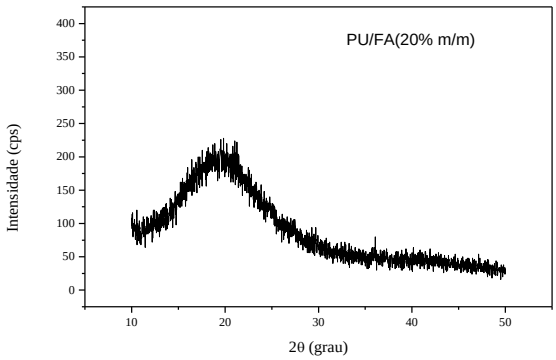


Figura 10. DRX do biocompósito PU/FA (20%m/m).

Analisando-se os difratogramas notou-se que ao inserir fibras no PU os materiais ficaram mais amorfos. O biocompósito com 20% m/m foi o material mais amorfo e qual contribuiu negativamente para o estudo de sorção.

A Tabela 2 evidencia a capacidade de sorção de óleo vegetal nos biocompósitos e no PU puro.

Tabela 2. Capacidade de sorção dos materiais.

Amostras	Sorção ($g_{óleo}/g_{material}$)
PU Puro	2,07 ± 0,1
PU/FA5%m/m	2,6 ± 0,2
PU/FA10%m/m	2,2 ± 0,03
PU/FA20%m/m	1,6 ± 0,49

O material que apresentou maior capacidade de sorção foi o biocompósito com 5%m/m de fibras. Este resultado é um indício de que a quantidade de fibras inseridas no PU contribui significativamente para o processo de sorção do óleo. O biocompósito com 20% m/m apresentou não apresentou uma quantidade de vazios significativos i foi o mais denso, isso fica muito claro ao observar a morfologia dos mesmos. E a quantidade de vazios influencia na capacidade de adsorção. Tanobe (2007) verificou que espumas mais leve possuíam maior capacidade de adsorção, pois apresentavam uma maior quantidade de vazios.

Macedo *et al.*, (2014) também verificou que espumas menos densas e com maior quantidade de vazios apresentam maior capacidade de sorção.

4. CONCLUSÃO

Com base nos resultados obtidos, observou-se que o teor de fibra influenciou na capacidade de sorção, na densidade e nas estruturas físicas e morfológicas dos biocompósitos. O biocompósito com 5% m/m de fibras foi o que apresentou maior capacidade de sorção, pois foi o menos denso e o que apresentou maior quantidade de vazios.

5. REFERÊNCIAS

ANNUNCIADO, T. R.; SYDENSTRICKER, T. H. D.; AMICO, S. C. *Mar Pollut Bull*, v50, p. 1340-1346, 2005.

BOWEN, H.J.M. *J .Chem Soc. A.*, v 333, p. 1082-1085, 1970.

BRAUN, J;. KLEIN, M.O.; BERNARDING, J.; LEITNER, M;B.; MIKA, H-D. *Polymer Testing*, v22, p. 761-767, 2003.

HUSSEIN, M. ; AMER, A. A.; SAWSAN, IS. IB. *Int. J. Environ. Sci. Tech*, v.5, p. 233-242, 2008.

LOPES, T. J. *Desenvolvimento de estratégias para aperfeiçoar a utilização de argilas adsorventes em processos industriais*. 2006. 146f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2006.

MACEDO, V.; BARROS, A. R.; SCIENZA, L. C.; ZATTERA, A. J. Espumas e compósitos de poliuretano para adsorção de óleos diversos. In: ENCONTRO BRASILEIRO SOBRE ADSORÇÃO, 10., 2014, Guarujá. Anais... Guarujá: EBA, 2014.

MORAES GÓES, M.; CARVALHO, G. M.; Síntese e caracterização de compósito de

poliuretano utilizando resíduos de madeira para a sorção de óleo mineral. In: Congresso Brasileiro de Química, 54., 2014, Natal. Anais... Natal: CBQ, 2014.

QUEIROS, Y. G. C.; CLARISSE, M. D.; OLIVEIRA, R. S.; REIS, B. D.; LUCAS, E. F.; LOUVISSE, A. M. T. *Polímeros*, v16, p. 224-229, 2006.

SIPIÃO, B. L. S.; PAIVA, R. L. M. ; GOULART, S. A. S. ; MULINARI, D. R. *Procedia Engineering*, v10, p. 2032-2037, 2011.

SWAMY, K.; SIDDARRAMAIAH, B.K. *Journal for Hardzardous Material B*, v99, p. 177-190, 2003.

TANOBE, V. O. A. *Desenvolvimento de sorventes à base de espumas de poliuretanos flexíveis para o setor do petróleo*. 2007. 153f. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência dos materiais) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2007.

WONG, K. J.; BARRIN, E.; LANE, J. *Spill Science & Technology Bulletin*, v7, p.5-8, 2002.

6. AGRADECIMENTO

Os autores agradecem à FAPERJ pelo auxílio financeiro (E-26/ 201.481/2014 e E-26/010.002016/2014).

CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES MESOPOROSOS ORDENADOS DE SILICE MEDIANTE ADSORCIÓN DE N_2, Ar, O_2, CH_4 E H_2 A 77 K: SUPERFICIE ESPECÍFICA

J. Villarroel-Rocha[1]; D. Barrera[1]; F.W. Miranda da Silva[2]; K. Sapag[1]

1- Laboratorio de Sólidos Porosos – INFAP – Universidad Nacional de San Luis
Chacabuco 917, 5700 – San Luis – Argentina
Teléfono: (+54) 2664-520300 int: 6125 – Fax: (+54) 2664-436151 – Email: sapag@unsl.edu.ar
2- Departamendo de Agrotecnologia e Ciências Sociais – Universidade Federal Rural do Semi-Árido
Av. Francisco Mota 572, CEP: 59.625-900 – Mossoró – RN – Brasil
Teléfono: (+55) 85 8715-5154 – Email: wilton.miranda@ufersa.edu.br

RESUMEN: La adsorción de gases es la técnica experimental más utilizada para caracterizar sílices mesoporosas ordenadas (OMS). En particular, la ads.-des. de N_2 a 77 K es considerada como la técnica estándar para evaluar las propiedades texturales de los materiales porosos. Sin embargo, el momento cuadrupolar del N_2 tiene interacciones específicas con los grupos silanol superficiales de las sílices, las cuales causan un efecto de orientación preferencial del N_2 adsorbido. Por esta razón, las OMS han sido caracterizados adicionalmente mediante adsorción de Ar (a 77 y 87 K). No obstante, para la caracterización, ha sido poco estudiado el uso de otros gases con momento cuadrupolar nulo, tales como el O_2, CH_4 e H_2. En este trabajo, se estudió la adsorción de N_2, Ar, O_2, CH_4 e H_2 a 77 K sobre MCM-41, MCM-48, SBA-15 y SBA-16, con el fin de obtener una información completa de la textura y estructura de poro de dichos materiales.

PALABRAS CLAVE: Sílices mesoporosas ordenadas; adsorción de gases; caracterización textural y estructural.

ABSTRACT: The experimental technique commonly used for textural characterization of ordered mesoporous silicas (OMS) is the gas adsorption, in particular N_2 adsorption – desorption at 77 K. This technique is considered as the standard experimental technique to evaluate the textural properties of porous materials. However, several authors consider that the permanent quadrupole moment of N_2 molecule has specific interactions with the silanol surface groups on silica materials, thereby causing an effect of preferred orientation of the N_2 molecule adsorbed. In this sense, several authors have characterized some of these OMS by Ar adsorption (at 77 and 87 K). However, the use as gas characterization of other adsorptives with null permanent quadrupole moment as O_2, CH_4 and H_2 is scarcely considered. In this work, the adsorption of gases as N_2, Ar, O_2, CH_4 and H_2 at 77 K were analized on MCM-41, MCM-48, SBA-15 and SBA-16 materials, in order to obtain a more complete information about their texture and pore structure.

KEYWORDS: Ordered mesoporous silicas; gas adsorption; textural and structural characterization.

1. INTRODUCCIÓN.

Los *materiales porosos* se encuentran presentes tanto de forma natural o como producto de estudio en diversas ramas de la ciencia y tecnología. Su característica fundamental es su singular estructura física, la cual consiste de poros o huecos generalmente interconectados a manera de red

dentro de una matriz sólida. Entre los diversos tipos de sólidos porosos, los materiales microporosos han sido exitosamente aplicados en procesos de adsorción y catálisis heterogénea, tales son las arcillas pilareadas, los carbones activados y las zeolitas. Sin embargo, aunque su estabilidad a la temperatura, selectividad por tamaño y forma son altas, estos materiales (con poros estrechos) presentan problemas de *difusión* a su interior cuando se involucran moléculas iguales o mayores al tamaño de sus poros (Taguchi y Schüth, 2005). Esto ha generado en el ámbito científico un gran interés en el desarrollo de materiales porosos con mayores tamaños de poro, como los *materiales mesoporosos*.

Muchos *materiales mesoporosos* han sido desarrollados en los últimos años, pero la síntesis de *materiales mesoporosos ordenados* (Kresge et al., 1992), MMO, es uno de los avances más importantes del campo de la ciencia de materiales. Estos materiales poseen interesantes propiedades, tales como: *i)* elevada superficie específica y porosidad, *ii)* estructura porosa ordenada con tamaños de poro uniformes y controlables en el rango de 2 a 30 nm, y *iii)* posibilidad de funcionalizar su superficie con diversos grupos orgánicos para determinadas aplicaciones.

En la mayoría de los casos, durante la síntesis de los MMO, el esqueleto inorgánico de éstos puede ser modificado para proporcionarle una cierta: topología, morfología, superficie específica, dimensión de sus poros, composición química, naturaleza y distribución espacial de los átomos que forman sus paredes, química superficial, etc. Todo esto con el fin de que el material resultante pueda ser utilizado en una determinada aplicación. Para eso es muy importante evaluar las propiedades que posee el material poroso resultante.

En particular, para la mayoría de las aplicaciones, la eficiencia y selectividad de los materiales porosos en un determinado proceso (ya sea de adsorción o de catálisis heterogénea) tiene una relación directa con sus propiedades texturales. Esta dependencia ha sido mostrada y estudiada en diversos trabajos de investigación para diferentes tipos de aplicaciones, como la adsorción de gases (Parra et al., 2004; Wahby et al., 2012), la adsorción de vapores (Yates et al., 2003; Janus et al., 2011), la adsorción de compuestos orgánicos (Pires et al., 2001; Huang et al., 2012), la adsorción de colorantes (Graham et al., 2001; Liu et al., 2010), la adsorción de proteínas (Vinu et al., 2004; Katiyar et al., 2005), aplicaciones catalíticas diversas (Vanhove et al., 1984; Aguado et al., 2009), entre otras. Por esta razón es que las propiedades texturales de los materiales porosos es una de las características más importantes a ser evaluada, dentro de los cuales está la *superficie específica*, expresada en m^2/g.

La técnica experimental que comúnmente se utiliza para realizar la caracterización textural de los MMO, es la adsorción de gases (Kruk y Jaroniec, 2001), en particular la adsorción-desorción de N_2 a 77 K, la cual es considerada como la técnica experimental estándar para evaluar las propiedades texturales de materiales porosos (Gregg y Sing, 1982; Rouquerol et al., 2014).

Sin embargo, diversos investigadores (McClellan y Harnsberger, 1967; Rouquerol et al., 1979; Cascarini de Torre et al., 2000) sostienen que el momento cuadrupolar permanente de la molécula de N_2 presenta interacciones específicas con los grupos silanol superficiales presentes en materiales de sílice, causando así un efecto de orientación preferencial a la molécula de N_2 adsorbida (Rouquerol et al., 1979). Una de estas investigaciones fue el de Cascarini de Torre et al. (2000), los cuales modificaron la superficie de una muestra de sílice (Spherosil) mediante tratamientos térmicos (a 800 °C) y químicos (con H_2SO_4, H_3PO_4, HCl y KCl); obteniendo de esta manera cinco muestras de sílice con diferentes grados de hidroxilación superficial; las cuales fueron caracterizadas por medio de adsorción de N_2, Ar y O_2 a 77 K. Los resultados mostraron que sólo la adsorción de N_2 a 77 K fue capaz de detectar diferencias entre dichas muestras, hecho que fue atribuido a las interacciones específicas que presenta el momento cuadrupolar de la molécula de N_2 con los grupos hidroxilo superficiales.

Por lo tanto, al momento de hacer la caracterización textural de los MMO de sílice mediante la técnica experimental de adsorción de gases o vapores, es muy importante tomar en cuenta: *i)* la estructura porosa del MMO; *ii)* los grupos superficiales que presenta el MMO; y *iii)* las propiedades del adsortivo (gas o vapor) elegido. En este sentido, varias propiedades de la superficie de

los MMO se pueden inferir a partir de un estudio comparativo de adsorción de diferentes adsorbibles con el fin de obtener la información que se necesite. Por ejemplo, la adsorción de vapores orgánicos sobre un material poroso, es más sensible a la composición química y heterogeneidad superficial del material, que la adsorción de gases (como el N_2 y Ar) a baja temperatura (Russo et al., 2008).

Por consiguiente, además de la adsorción-desorción de N_2 a 77 K, el estudio de la adsorción de otros gases e incluso de algunos vapores orgánicos, puede ser útil para obtener información complementaria acerca de la textura y/o estructura del MMO bajo estudio.

Teniendo en cuenta todo lo anteriormente planteado, en este trabajo se presenta el estudio de la adsorción de N_2, Ar, O_2, CH_4 e H_2 a 77 K sobre MCM-41, MCM-48, SBA-15 y SBA-16, con el fin de obtener la información más completa acerca de la textura y estructura de poro de dichos MMO.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1. Materiales

Se sintetizaron cuatro tipos de MMO de sílice: *i)* MCM-41 y SBA-15, constituidos por un conjunto empaquetado de poros cilíndricos unidimensionales de tamaño uniforme (con paredes de sílice amorfa), formando un arreglo hexagonal bidimensional 2D (*p6mm*); *ii)* MCM-48, que posee una mesoestructura cúbica tridimensional 3D (*Ia3d*) que consta de dos redes de canales mesoporosos, independientes e intrincadamente entrelazados, los cuales están separados por una pared de sílice amorfa; y *iii)* SBA-16, que posee una mesoestructura cúbica tridimensional 3D (*Im3m*), que tiene la peculiaridad de presentar poros de tipo caja (o jaula) y ventana (cage-like), con grandes cavidades esféricas conectadas entre sí por aberturas de menor tamaño. Estos MMO de sílice fueron sintetizados, vía procesos sol-gel bajo condiciones no hidrotérmicas (Barrera et al. 2011), mediante el uso de un agente "plantilla o template", utilizando diferentes surfactantes iónicos como el bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB) o neutros como los basados en óxidos de polietileno y polipropileno (Pluronic, tales como el P123 y el F127). Estos surfactantes se adicionan a un medio (ácido o básico) y forman un grupo de micelas ordenadas, a las que se les adiciona una fuente de silicio como el tetraetilortosilicato (TEOS). Como resultado del autoensamblado de los surfactantes, los MMO se forman usando las micelas como esqueleto, a las que se le incorpora el Si, donde después de un tratamiento térmico (a 550 °C), se eliminan las micelas dando como resultado los MMO de sílice. Cada tipo de MMO se sintetizó variando la relación molar surfactante:sílice, utilizando las siguientes relaciones: 0.07, 0.12 y 0.17 para el MCM-41; 0.2, 0.3 y 0.4 para el MCM-48; 0.013, 0.017 y 0.021 para el SBA-15; y 0.0017, 0.0025, 0.0033 para el SBA-16.

2.2. Adsorción de gases a 77 K

Se hicieron medidas de adsorción–desorción de N_2, Ar, O_2 y CH_4 a 77 K, en un equipo de adsorción manométrico "ASAP-2000" marca Micromeritics. La adsorción de H_2 a 77 K hasta 10 atm, fue realizado en un equipo de adsorción manométrico "ASAP-2050" marca Micromeritics. Las muestras se desgasificaron previamente a una temperatura de 150 °C durante 12 h hasta alcanzar una presión residual de 0.5 Pa.

2.3. Cálculos

La superficie específica (S_{BET}) de los distintos MMO de sílice se estimó mediante el método de Brunauer, Emmet y Teller (BET) (), usando datos de adsorción en los rangos de presiones relativas (p/p^0) donde se cumplen las condiciones de linealidad y consideraciones del método (Rouquerol et al., 2014).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

De la caracterización estructural por DRX y TEM, se evidenció que todos los MMO de sílice bajo estudio presentan un alto grado de ordenamiento estructural. Además, por IR, Raman y RMN, se encontró que todos los MMO de sílice presentan grupos silanol (Si-OH) superficiales, los cuales se encuentran en las paredes de los MMO de sílice. Donde, por ATG se pudo determinar que los que presentan mayor cantidad de este tipo de grupos

son los materiales tipo MCM-48 y SBA-15. De la caracterización estructural por RMN, adicionalmente se pudo determinar que la especie de Si que predomina en los materiales son los tetra-coordinados $[(SiO)_4{\cdot}Si]$, en cambio, el de menor proporción es el Si bi-coordinado $[(SiO)_2{\cdot}Si(OH)_2]$.

Los experimentos se realizaron a temperatura de nitrógeno líquido, el cual mantuvo durante los experimentos de adsorción una *T* promedio de 76.8 K. En estas condiciones, las presiones experimentales de saturación p^0 de los diferentes adsorbatos (vapores) estuvieron en los siguientes rangos: 705.7 – 718.4 mmHg (N_2), 178.5 – 184.0 mmHg (Ar), 141.3 – 143.5 mmHg (O_2), y 8.48 – 9.06 mmHg (CH_4). Bajo las condiciones de los experimentos, todos los adsorbatos, a excepción del H_2, se encuentran termodinámicamente como gases subcríticos ($T/T_c < 1$). Adicionalmente, el Ar y el CH_4 están a una temperatura inferior a su correspondiente temperatura del punto triple, por lo tanto, estos se comportan como líquidos subenfriados ($T/T_{PT} < 1$). En el caso del H_2, éste se encuentra como gas supercrítico ($T/T_c > 1$). Además de realizar los estudios de adsorción con adsorbatos que presentan diferentes condiciones termodinámicas (subcríticas y supercríticas), la selección de dichos adsorbatos se llevó a cabo considerando tanto la dimensión molecular como el momento cuadrupolar de los mismos (Tabla 1), y así de esta manera poder estudiar el efecto de estos parámetros en el análisis textural de los MMO.

Tabla 1. Propiedades de los adsorbatos utilizados para la caracterización textural de los MMO.

Gas	σ_m *[nm²]*	*Quadrupole Moment [C·m²]*	*Molecular size [nm]**
N_2	0.162	$46.65{\cdot}10^{-41}$	0.36
Ar	0.138	0	0.34
O_2	0.141	$11.43{\cdot}10^{-41}$	0.35
CH_4	0.156	0	0.38
H_2	--	$27.80{\cdot}10^{-41}$	0.24

σ_m: área transversal de la molécula adsorbida
* Diámetro cinético

Como se puede observar en la Tabla 1, los adsorbatos Ar y CH_4 tienen momento cuadrupolar nulo. Por el contrario, el N_2 es el adsorbato que presenta el mayor momento cuadrupolar. Por otro lado, con respecto a la dimensión molecular de los adsorbatos, el H_2 es el que tiene menor diámetro cinético con respecto a los demás.

La Figura 1 y 2 muestran las isotermas experimentales de adsorción – desorción de N_2, Ar, O_2, CH_4 e H_2 a 77 K para el MCM-41_0.12 y para el MCM-48_0.3, respectivamente. Dichas isotermas nos indican que estos materiales exhiben isotermas tipo IV según la clasificación de la IUPAC, las cuales son típicas de materiales mesoporos.

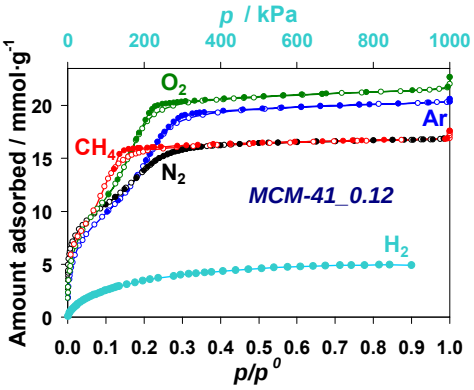


Figura 1. Isotermas de adsorción-desorción de N_2, Ar, O_2, CH_4 e H_2 a 77 K del MCM-41_0.12.

Los materiales sintetizados presentan un alto grado de ordenamiento, debido a que en todos los casos la etapa de condensación capilar está bien definida y, adicionalmente se encuentra que después de la condensación capilar en los mesoporos primarios, existe un plateau casi horizontal sugiriendo que no hay presencia significativa de mesoporos secundarios (mesoporosidad relacionada con el desorden del MMO).

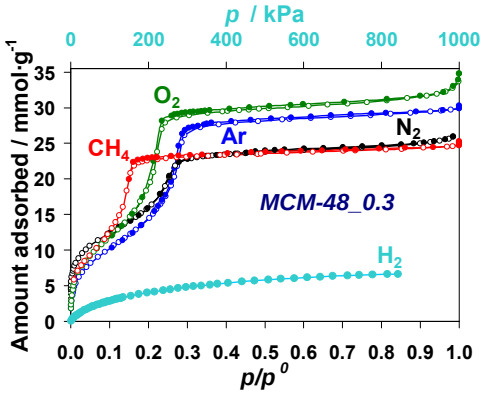


Figura 2. Isotermas de adsorción-desorción de N_2, Ar, O_2, CH_4 e H_2 a 77 K del MCM-48_0.3.

Otro aspecto importante a resaltar en estas isotermas (Figuras 1 y 2) es que, a excepción del N_2, con los otros adsorbatos se observan pequeños bucles de histéresis tipo H2. La reversibilidad de la isoterma de N_2 a 77 K seguramente es debida a que su tamaño de poro es menor que su tamaño crítico capilar, que está alrededor de 4 nm (Sonwane et al.,1998), lo que significa que la etapa de condensación y evaporación capilar coincidirán. Por el contrario, en el caso de los adsorbatos Ar y O_2 a 77 K este tamaño crítico está alrededor de 2.5 – 3 nm (Sonwane et al., 1998), por esta razón las isotermas obtenidas con estos adsorbatos presentan pequeños bucles de histéresis. Con respecto al CH_4, pese a que no se encuentran datos reportados con respecto al tamaño crítico capilar, se puede inferir (por la presencia del bucle de histéresis) que también debe tener un valor (< 4 nm) menor o similar al del Ar y el O_2.

En la Figura 3 se presentan las isotermas experimentales de adsorción – desorción de N_2, Ar, O_2, CH_4 e H_2 a 77 K para el SBA-15_0.017. Este tipo de materiales exhiben isotermas tipo IV según la clasificación de la IUPAC las cuales son características de este tipo de MMO. Adicionalmente, dichas isotermas presentan un bucle de histéresis tipo H1 característico de materiales con mesoporos cilíndricos de tamaños de poro uniformes. En general, estas isotermas muestran etapas de condensación/evaporación capilar muy bien definidas indicando que la mesoestructura de estos materiales presenta un alto grado de ordenamiento.

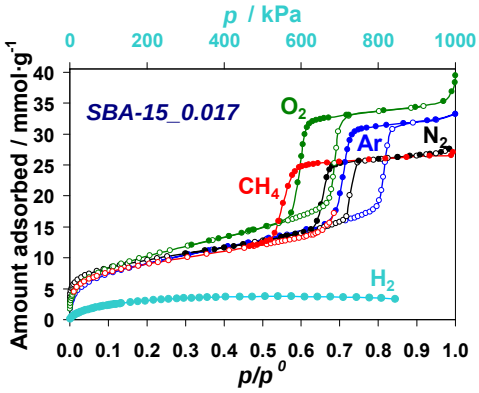


Figura 3. Isotermas de adsorción-desorción de N_2, Ar, O_2, CH_4 e H_2 a 77 K del SBA-15_0.017.

Las isotermas de adsorción N_2 y O_2 muestran un crecimiento pronunciado de la cantidad adsorbida a presiones relativas cercanas a uno, indicando que estos MMO presentan mesoporos grandes (mesoporos secundarios), los cuales no puede ser "vistos" con el Ar a 77 K dado que como se ha reportado previamente este adsorbato en dichas condiciones sólo puede "ver" poros de tamaños hasta de 15 nm (Thommes et al., 2000). Considerando que el CH_4 a 77 K se comporta igual que el Ar a 77 K (como líquido subenfriado), probablemente también "vea" poros de hasta el mismo orden de magnitud de tamaño (~15 nm).

En la Figura 4 se muestran las isotermas experimentales de adsorción – desorción de los gases bajo estudio a 77 K del SBA-16_0.0025. Se observan isotermas tipo IV, donde los materiales SBA-16 muestran un importante grado de ordenamiento (por la forma de sus isotermas). Además, se puede observar que las isotermas de los SBA-16 exhiben bucles de histéresis tipo H2 los cuales son característicos de materiales que presentan poros interconectados, dando lugar, en la rama de adsorción, al fenómeno de cavitación.

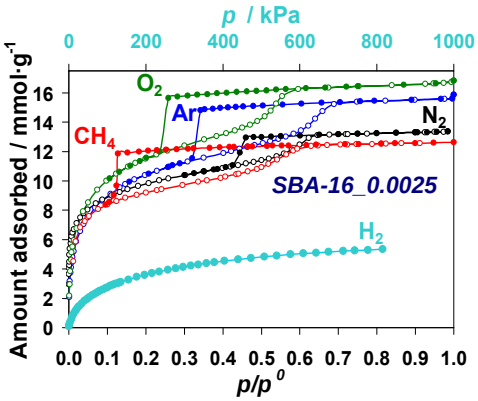


Figura 4. Isotermas de adsorción-desorción de N_2, Ar, O_2, CH_4 e H_2 a 77 K del SBA-16_0.0025.

Con respecto a las isotermas de adsorción de H_2 a 77 K hasta 1000 kPa de los MMO de sílice (mostradas en las Figuras 1, 2, 3 y 4), el H_2 en dichas condiciones se comporta como un gas supercrítico, por esta razón, las isotermas de adsorción absoluta que se obtienen son isotermas de tipo I, lo cual nos indica que estos MMO presentan una fuerte energía de interacción H_2-sílice.

La superficie específica (S_{BET}) de los MMO de sílice bajo estudio fue determinada utilizando los

valores de área transversal de la molécula adsorbida (σ_m) mostrados en la Tabla 1.

Realizando una comparación de los valores de S_{BET} obtenidos con los diferentes adsorbatos (para un mismo material), se puede observar que no existe un acuerdo entre ellos, encontrándose con respecto al valor de S_{BET} del Ar a 77 K que: *i)* el N_2 sobreestima la superficie específica entre un 8 y 22 %, *ii)* el O_2 sobreestima la S_{BET} entre un 13 y 16 %, y *iii)* el CH_4 da valores de S_{BET} que son subestimados hasta en un 7 % o sobreestimados hasta en un 9 %.

Actualmente, el N_2 a 77 K es considerado el adsorbible estándar para la determinación de la superficie específica (S_{BET}) de sólidos porosos (Sing et al., 1985). Sin embargo, los datos de porcentajes de sobre- o subestimación de la S_{BET} (mostrados anteriormente) nos muestran que el N_2 a 77 K, es el que presenta el mayor grado de variación con respecto a los otros adsorbatos. Este comportamiento se puede relacionar con el hecho de que el N_2 es la molécula que presenta el mayor momento cuadrupolar permanente entre los adsorbatos estudiados (Tabla 1), el cual le da la propiedad de poder tener interacciones específicas con los grupos silanol superficiales presentes en los MMO de sílice bajo estudio. Entonces, estas interacciones específicas son las que causan un efecto de orientación preferencial a la molécula de N_2 adsorbida sobre la superficie del MMO de sílice, tal como ya fue reportado anteriormente por Rouquerol et al. (1979). Por esta razón, es que el Ar es un interesante adsorbible a ser considerado para la determinación de la S_{BET} de sólidos porosos, debido a las características que este presenta, tales como: molécula esférica, simétrica, monoatómica y químicamente inerte; además presenta un momento cuadrupolar nulo.

Por consiguiente, se tomaron como referencia aquellos valores de S_{BET} obtenidos a partir de datos de adsorción de Ar a 77 K (con σ_m = 0.138 nm^2). Entonces, a partir de estas S_{BET} de referencia se determinaron los valores de σ_m de N_2, O_2 y CH_4 a 77 K que corresponden para que dichos adsorbibles puedan medir el mismo valor de S_{BET} determinado por adsorción de Ar a 77 K. Los resultados de dichos valores se muestran en la Figura 5.

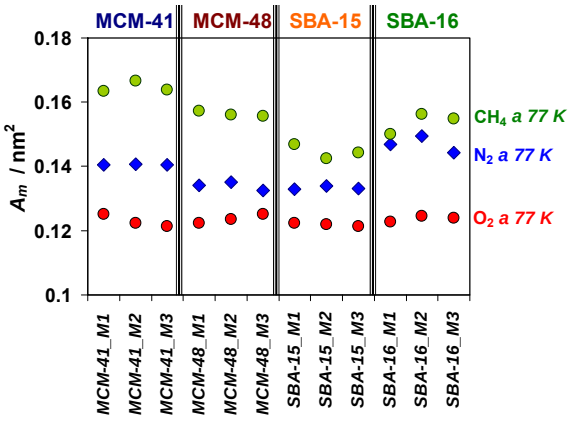


Figura 5. Valores obtenidos de σ_m del N_2, O_2 y CH_4 a 77 K.

En la Figura 5 se puede observar que tanto el N_2 como el CH_4 a 77 K, son los adsorbibles que presentan mayor variación en sus valores de σ_m. Además, los resultados que se pueden resaltar de la Figura 5 son:

i) El N_2 a 77 K presenta un rango de valores de σ_m entre 0.133 y 0.149 nm^2, donde el límite inferior está muy próximo a los valores reportados de 0.13 y 0.135 nm^2 para el caso de óxidos (sílices) tomando como referencia al Ar a 77 K y a mediciones de TEM, respectivamente (Rouquerol et al., 2014). Este rango de variación (que está por debajo del valor habitual de 0.162 nm^2) es debido a que la molécula de N_2 (por el momento cuadrupolar que presenta) puede orientarse de diferente forma dependiendo de la estructura superficial del sólido. Por ejemplo, si las moléculas de N_2 son capaces de interaccionar verticalmente con los grupos hidroxilo de la superficie de la sílice, el valor de σ_m de esta configuración correspondería a 0.11 nm^2 (Rouquerol et al., 2014). Es por esta razón que, dependiendo de la cantidad de grupos silanol superficiales presentes en los MMO, habrá en la monocapa adsorbida sobre dicha superficie una determinada cantidad de moléculas de N_2 orientadas de forma vertical (con 0.11 nm^2) y otras de forma horizontal (con 0.162 nm^2), dando como promedio global un valor de σ_m inferior a 0.162 nm^2, lo cual está de acuerdo con los resultados obtenidos. Realizando una estimación del porcentaje de moléculas orientadas verticalmente (en la monocapa), se encuentran valores entre 25 y 56 % (que corresponden a 0.149 y 0.133 nm^2,

respectivamente), los cuales estarían relacionados directamente con la proporción de grupos silanol presentes en los MMO.

ii) Para el caso del CH_4 a 77 K se encontró un rango de valores de σ_m entre 0.143 y 0.167 nm^2, dentro del cual está el valor que inicialmente fue utilizado (0.156 nm^2). Como esta molécula es tridimensional (por tener la forma de un tetraedro) y simétrica, y además no presenta momento cuadrupolar, la variación encontrada de los valores de σ_m está asociada indirectamente al error que se comete en la determinación de la cantidad adsorbida en la monocapa. Específicamente, dicho error es cometido con los MCM-41 y MCM-48, porque estos MMO poseen mesoporos muy pequeños (entre 3 y 4 nm), entonces su etapa de condensación capilar bien definida (de la isoterma de adsorción de CH_4 a 77 K de este tipo de MMO) está muy cercana (o superpuesta) a la región de llenado en mono-multicapa, por lo cual es difícil encontrar una región adecuada para la aplicación de la ecuación de BET, la cual considera sólo el llenado en mono-multicapa.

iii) En el caso del O_2 a 77 K los valores de σ_m (entre 0.121 y 0.125 nm^2) son prácticamente constantes dando un valor promedio de 0.123 nm^2 el cual es inferior al valor habitual de 0.141 nm^2. Si bien la forma y el tamaño de la molécula de O_2 es muy similar a la de N_2 y, además ambas moléculas a 77 K se encuentran en el mismo estado termodinámico (vapor), la única diferencia entre ellas es que el N_2 posee un momento cuadrupolar cuatro veces más grande que la del O_2 (ver Tabla 1). Esto nos indica que la molécula de O_2 posee un momento cuadrupolar lo suficientemente bajo como para que no interaccione con los grupos silanol superficiales presentes en los MMO. Este resultado es relevante dado que el O_2 a 77 K puede ser considerado como un interesante adsorbible para la caracterización de sólidos porosos (usando un valor de σ_m de 0.123 nm^2). Además este adsorbible presenta la ventaja, con respecto al Ar a 77 K, de que la *T* de análisis o adsorción está por encima de su temperatura del punto triple, lo cual hace que no se comporte como líquido subenfriado.

4. CONCLUSIONES

Todas las isotermas de adsorción-desorción de N_2, Ar, O_2 y CH_4 a 77 K (gases subcríticos) de los MMO de sílice sintetizados exhibieron isotermas tipo IV, las cuales presentaron primero una etapa de condensación capilar (en los mesoporos primarios) muy bien definida y luego de esta etapa se observó la formación de un plateau casi horizontal señalando que no hay presencia significativa de mesoporosidad relacionada con el desorden del MMO. Hecho que confirmó (lo encontrado en la caracterización estructural) que los MMO de sílice sintetizados presentaron un alto grado de ordenamiento mesoestructural.

La adsorción de CH_4 a 77 K sobre MMO que poseen mesoporos primarios pequeños (entre 3 y 4 nm) no presenta una formación clara de la rodilla (punto B) debido a que la etapa de condensación capilar ocurre junto con el fenómeno de adsorción en mono-multicapa (posiblemente debida a su baja presión de saturación ~ 9 mmHg).

Tomando como referencia los valores de S_{BET} (de los MMO) obtenidos a partir de datos de adsorción de Ar a 77 K (utilizando $\sigma_m = 0.138$ nm^2), se determinaron los correspondientes valores de σ_m del N_2, O_2 y CH_4 a 77 K (para cada MMO sintetizado) encontrándose que: *i)* los valores de σ_m del N_2 a 77 K (a diferencia del valor de referencia de 0.162 nm^2) estuvieron en un rango de 0.133 y 0.149 nm^2, donde este amplio rango está asociado al momento cuadrupolar que presenta esta molécula, el cual esta interactuando con los grupos funcionales presentes en los MMO; *ii)* los valores de σ_m del CH_4 a 77 K estuvieron en un rango de 0.143 y 0.167 nm^2, dentro del cual está el valor que inicialmente fue utilizado (0.156 nm^2); y *iii)* los valores de σ_m del O_2 a 77 K fueron prácticamente constantes (entre 0.121 y 0.125 nm^2) dando un valor promedio de 0.123 nm^2 el cual es inferior al valor habitual de 0.141 nm^2.

Finalmente, Los resultados obtenidos en el presente trabajo mostraron que la adsorción de O_2 a 77 K sobre los MMO de sílice sintetizados, presenta ventajas frente a la adsorción de N_2, Ar y CH_4 a 77 K, ya que dicho adsorbible se encuentra termodinamicamente como vapor y que la magnitud de su momento cuadrupolar es lo suficientemente bajo como para que no interaccione con los grupos silanol superficiales presentes en los MMO. Por lo tanto, el O_2 a 77 K puede ser considerado como un adsorbible alternativo para la caracterización de

sólidos porosos (usando un valor de σ_m de 0.123 nm^2).

5. REFERENCIAS

AGUADO J.; SERRANO D.P.; ESCOLA J.M.; PERAL A. *J. Anal. Appl. Pyrol.*, v. 85, p. 352, 2009.

BARRERA D.; VILLARROEL-ROCHA J.; MARENCO L.; OLIVA M.I.; SAPAG K. *Adsorpt. Sci. Technol.*, v. 29, p. 975, 2011.

BRUNAUER S.; EMMETT P.H.; TELLER E. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 60, p. 309, 1938.

CASCARINI DE TORRE L.E.; FLORES E.S.; BOTTANI E.J. *Langmuir*, v. 16, p. 1896, 2000.

GRAHAM N.; JAYASEELAN S.; CHEN X.G. *Water Sci. Technol.*, v. 43, p. 245, 2001.

GREGG S.J.; SING K.S.W. *Adsorption, surface area and porosity*. New York: Academic Press, 1982.

HUANG J.; JIN X.; MAO J.; YUAN B.; DENG R.; DENG S. *J. Haz. Mater.*, v. 217-218, p. 406, 2012.

JANUS R.; KUŚTROWSKI P.; DUDEK B.; PIWOWARSKA Z.; KOCHANOWSKI A.; MICHALIK M.; COOL P. *Micropor. Mesopor. Mater.*, v. 145, p. 65, 2011.

KATIYAR A.; JI L.; SMIRNIOTIS P.; PINTO N.G. *J. Chromatogr. A*, v. 1069, p. 119, 2005.

KRESGE C.T.; LEONOWICZ M.E.; ROTH W.J.; VARTULI J.C.; BECK J.S. *Nature*, v. 359, p. 710, 1992.

KRUK M.; JARONIEC M. *Chem. Mater.*, v. 13, p. 3169, 2001.

LIU G.; YANG R.; LI M. *J. Non-Cryst. Solids*, v. 356, p. 250, 2010.

MCCLELLAN A.L.; HARNSBERGER H.F. *J. Colloid Interf. Sci.*, v. 23, p. 577, 1967.

PARRA J.B.; ANIA C.O.; ARENILLAS J.; RUBIERA F.; PALACIOS J.M.; PIS J.J. *J. Alloys Compd.*, v. 379, p. 280, 2004.

PIRES J.; CARVALHO A.; DE CARVALHO M.B. *Micropor. Mesopor. Mater.*, v. 43, p. 277, 2001.

ROUQUEROL F.; ROUQUEROL J.; SING K.S.W.; LLEWELLYN P.; MAURIN G. *Adsorption by powders and porous solids: Principles, methodology and applications*. San Diego: Academic Press, 2014.

ROUQUEROL J.; ROUQUEROL F.; GRILLET Y.; BOUDELLAL M. En: GREGG S.J.; SING K.S.W.; STOECKLI H.F. (Eds.), *Characterization of Porous Solids*. Luton: The Society of Chemical Industry, 1979, p. 107.

RUSSO P.A.; RIBEIRO CARROTT M.M.L.; CARROTT P.J.M. *Adsorption*, v. 14, p. 367, 2008.

SING K.S.W.; EVERETT D.H.; HAUL R.A.W.; MOSCOU L.; PIEROTTI R.A.; ROUQUEROL J.; SIEMIENIEWSKA T. *Pure Appl. Chem.*, v. 57, p. 603, 1985.

SONWANE C.G.; BHATIA S.K.; CALOS N. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 37, p. 2271, 1998.

TAGUCHI A.; SCHÜTH F. *Micropor. Mesopor. Mater.*, v. 77, p. 1, 2005.

THOMMES M.; KÖHN R.; FRÖBA M. *J. Phys. Chem. B*, v. 104, p. 7932, 2000.

VANHOVE D.; ZHUYONG Z.; MAKAMBO L.; BLANCHARD M. *Appl. Catal.*, v. 9, p. 327, 1984.

VINU A.; MURUGESAN V.; TANGERMANN O.; HARTMANN M. *Chem. Mater.*, v. 16, p. 3056, 2004.

WAHBY A.; SILVESTRE-ALBERO J.; SEPÚLVEDA-ESCRIBANO A.; RODRÍGUEZ-REINOSO F. *Micropor. Mesopor. Mater.*, v. 164, p. 280, 2012.

YATES M.; BLANCO J.; MARTIN-LUENGO M.A.; MARTIN M.P. *Micropor. Mesopor. Mater.*, v. 65, p. 219, 2003.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo fue financiado por la Universidad Nacional de San Luis (UNSL), Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica (ANPCyT) y Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) de Argentina.

PILARIZAÇÃO DE UMA ARGILA NATURAL COM POLIHIDROXICÁTIONS DE ALUMÍNIO PREPARADOS EM LABORATÓRIO E COMERCIAL.

Joe V. A. Nascimento[1]; Sibele B. C. Pergher[1]

1- Laboratório de Peneiras Moleculares – LABPEMOL – Instituto de Química – Universidade Federal do Rio Grande do Norte
Av. Senador Salgado Filho, 3000 – CEP: 59072-970 –Natal – RN – Brasil
Telefone: (84) 99623-9693 – Email: joevitor1508@gmail.com

RESUMO: O argilomineral montmorillonita foi pilarizado com polihidroxicátions de alumíno utilizando-se duas fontes diferentes de íon de Keggin, uma comercial e outra produzida em laboratório. Os materiais foram caracterizados por meio de difração de raios X (DRX), análise termogravimétrica (TG), espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) e adsorção e dessorção de N_2. Ambos os procedimentos de pilarização geraram argilas pilarizadas. A análise de DRX, curvas termogravimétricas e os espectro de FTIR confirmaram a obtenção dos materiais pilarizados. A adsorção e dessorção de N_2 permitiu o cálculo de área específica e volume de microporos, com as argilas pilarizadas apresentando tais parâmetros texturais superiores a sua forma natural. O uso da solução comercial gera materiais com maior quantidade de espécies de alumínio no espaço interlamelar, menor volume de microporos e menor área. Soluções comerciais permitem reduzir o tempo de preparo das argilas pilarizadas, com características similares aquelas produzidas pelo método convencional.

PALAVRAS-CHAVE: Montmorillonita; argilas pilarizadas; íon de Keggin; clorohidróxido de alumínio.

ABSTRACT: The argilomineral montmorillonite was intercalated with polyhydroxications of aluminum using two different sources of Keggin ion, a commercial one and another produced in the laboratory. The materials were characterized by means of x-ray diffraction (XRD), thermogravimetric analysis (TG), the infrared spectroscopy (FTIR) and adsorption and desorption of N_2. Both procedures of pillarization generated pillared clays. The analysis of XRD, thermogravimetric curves and the FTIR spectrum confirmed the obtaining of pillared materials. The adsorption and desorption of N_2 allowed the calculation of surface area and volume of micropores with pillared clays showing such textural parameters better than the natural form. The use of commercial solution generates materials with higher amounts of aluminum species in interlayer space, lower volume of micropores and lower area. Commercial solution reduces the preparation time of the pillared clays with similar characteristics those produced by the traditional method.

KEYWORDS: Montmorillonite; pillared clays; Keggin ion; aluminum chlorohydrate.

1. INTRODUÇÃO

A montmorillonita, um argilomineral pertencente à família 2:1 dos filossilicatos e ao grupo das esmectitas, pode gerar catalisadores sólidos microporosos lamelares com características de acidez, tamanho de poro e estabilidade térmica adequadas para química

convencional e processos petroquímicos, através do procedimento de pilarização (Thomas e Occelli, 2000). Os metais utilizados como precursores dos agentes pilarizantes existem nos mais diversos tipos, porém grande interesse existe nos que possuem alumínio devido a sua capacidade de hidrólise para formar polihidróxicátions (Salerno e Mendioroz, 2002).

A preparação e intercalação dos pilares, basicamente, é feita, primeiramente, pela preparação da solução pilarizante através da hidrólise do sal de alumínio ou a utilização de uma solução comercial (Clorohidróxido de alumínio) e, posterior a isto, é realizado a adição da solução pilarizante em uma suspensão de argila. Este procedimento se torna custoso em tempo e quantidade de água utilizada, haja visto que se despende tempo para preparação dos pilares, bem como a utilização de grandes volumes de água tanto na solução pilarizante quanto na suspensão de argila – geralmente as suspensões possuem menos de 2% em peso de argila (Storaro *et al.*, 1998; Auoad *et al.*, 2005).

A fim de se reduzir o tempo do processo de pilarização diversos estudos têm sido realizados, desde alterando-se as condições de pilarização até a forma do agente pilarizante – líquido ou sólido. Reporta-se na literatura a utilização de uma solução de Clorohidróxido de alumínio 50% em peso na obtenção de uma Al-PILC (Auoad *et al.*, 2005; Storaro *et al.*, 1996). Portanto, o presente trabalho objetiva comparar uma argila pilarizada obtida utilizando-se uma solução pilarizante preparada em laboratório com outra empregando uma solução comercial (Clorohidróxido de alumínio).

2. EXPERIMENTAL

2.1. Preparo dos Materiais

O preparo da solução pilarizante em laboratório foi realizado por meio da adição de 500 mL de uma solução de NaOH 0,2 mol/L à 250 mL de uma solução de $AlCl_3$ 0,2 mol/L, sob agitação constante e 60 °C. Após o fim da adição da solução básica, manteve-se a solução envelhecendo a 60 °C durante 24h.

Já a solução pilarizante utilizando uma fonte comercia foi preparada por meio da adição de 10,5 g de Clorohidróxido de Alumínio 50% (m/m) à 742 mL de água, mantendo a mistura sob agitação constante durante 2h para homogeneização.

A hidratação da argila foi realizada por meio da adição de 3 g da argila (Poço A – Argentina) à 300 mL de água. Após a hidratação da argila, adicionou-se as soluções pilarizantes à suspensão de argila e manteve-se a mistura sob agitação constante durante 2h. Posteriormente, a mistura foi filtrada, seca em estufa a 60°C, macerado até passar em uma peneira de 100 mesh e calcinado a 450 °C.

2.2. Caracterização

Tanto o material natural quanto os materiais pilarizados foram analisados por meio das seguintes técnicas:

Difração de raios X (DRX): As amostras foram analisados por difração de raios X em um aparelho Bruker D2 Phaser utilizando radiação CuKα (λ=1,54Å) com um filtro de Ni, com passo de 0,02º, corrente de 10 mA, voltagem de 30kV, utilizando um detector Lynxeye (192 canais), fenda divergente de 0,2 mm, tempo de 0,3 s, *anti-airscatteringscreen* de 1 mm.

Análise termogravimétrica (TG): As amostras foram analisadas em um aparelho TG 209F3 Netzsch, com uma rampa de aquecimento de 25 a 900 °C em uma taxa de aquecimento de 10 $°Cmin^{-1}$, utilizando cadinho de Pt/Rh, fluxo de N_2 de 20 $mLmin^{-1}$ e massa de amostra de aproximadamente 5 mg.

Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR): As análises das amostras foram realizadas em um equipamento IV-FTIR/ATR modelo Spectrum 65, da marca Perkin Elmer,

na faixa de número de onda de 650 à 4000 cm^{-1}, com resolução de 1 cm^{-1}.

Adsorção e dessorção de N_2: Análise de adsorção e dessorção de N_2 foram realizadas no equipamento ASAP 2020 da Micrometrics, com pré-tratamento da amostra a 150 °C durante 24 h e sob vácuo, com adsorção a -196 °C (77 K).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Uma análise mineralógica de uma argila é realizada por meio de um difratograma de raios X (DRX), tal que reflexões características de cada constituinte dessa classe de materiais irão se apresentar na forma de um padrão único. Na Figura 1 é mostrado o difratograma de raios X da amostra natural.

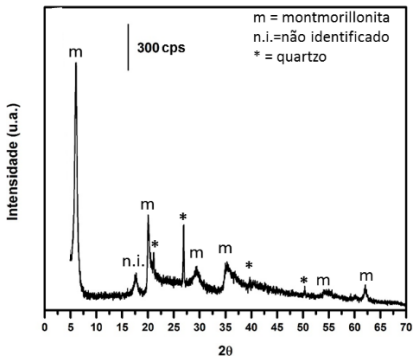


Figura 1. Difratograma de raios X da argila natural.

O difratograma obtido é característico do argilomineral montmorillonita, porém apresenta reflexões características de outros componentes, tais como quartzo (ângulo 2θ aproximadamente 26°) e outro não identificado (2θ próximo à 17°). A primeira reflexão e mais intensa é referente as lamelas que geram o plano de reflexão com índice de Miller (001) e característica dos filossilicatos. Por meio desta, podemos estimar o espaçamento basal (d_{001}), ou seja, a distância entre as superfícies basais das lamelas do argilomineral em questão, compreendendo a espessura da lamela e o espaço interlamelar, bastando identificar o ângulo 2θ em que essa se apresenta. Logo, aplicando a Lei de Bragg ($\lambda=2d\,sen\theta$) e sabendo que a posição da reflexão 001 é em 2θ igual a 6°, o espaçamento basal calculado é na ordem de 14,71 Å. Tal valor encontrado está de acordo com os valores comumente calculados para argilas naturais, possuindo uma média em 15 Å, sendo dependente da umidade na qual a amostra encontra-se (Santos, 1989; Reinholdt *et al.*, 2001).

O procedimento de pilarização consiste, primeiramente, de uma etapa de intercalação das espécies pilarizantes e, posteriormente, outra etapa para consolidar o agente pilarizante no espaço interlamelar. Para tal, deve-se fazer um acompanhamento por meio de DRX, por onde podemos confirmar tanto a intercalação quanto a pilarização. Sendo assim, a Figura 2 apresenta os difratogramas referentes ao processo de pilarização da argila natural, no qual a argila somente intercalada, ou seja, aquela que foi somente trocada sem submeter ao procedimento de calcinação, possui um sufixo "i".

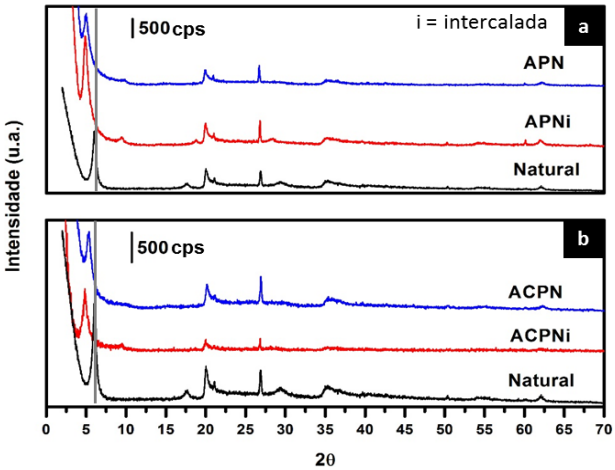


Figura 2. Difratogramas de raios X da argila natural submetida ao processo de pilarização sendo (a) espécie de alumínio preparado em laboratório e (b) espécie de alumínio comercial.

Um indicativo de que ocorreu a intercalação e, posterior à calcinação, a pilarização de uma argila é o deslocamento da primeira reflexão (001) para ângulos menores (2θ) em relação a argila natural. Por meio de cálculos do d_{001}, verifica-se uma mudança de espaçamento basal de 14,71 Å para 18,43 Å no momento de intercalação e, depois do tratamento térmico, para 16,59 Å, quando utilizado o íon de Keggin comercial. Já com o uso do íon de Keggin sintetizado, calcula-se uma mudança de espaçamento basal de 14,71 Å para 18,43 Å e, posteriormente, para 17,98 Å. O tamanho típico do Íon de Keggin é 9 Å, aproximadamente, e pode-se validar a pilarização dos materiais, pois esse valor em adição à altura da lamela (9 Å) resulta nos valores de espaçamentos basais calculados (Casey, 2006). A redução do d_{001} após o processo de calcinação do material intercalado ocorre devido a desidroxilação dos oligômeros de alumínio e condensação destes com as lamelas do argilomineral. Nota-se que pilarizações utilizando o íon de Keggin sintetizado geram maiores valores de espaçamento basal e maior acessibilidade.

A curva termogravimétrica (TG) da argila natural está apresentada na Figura 3, demonstrando eventos de perdas de massa em função do aumento da temperatura do ambiente no qual o material encontra-se, bem como a derivada da curva resultante.

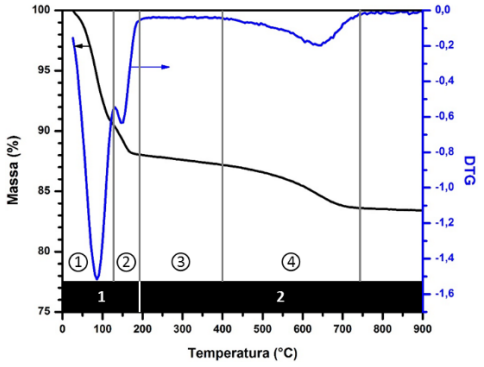


Figura 3. Curva termogravimétrica e sua diferencial da argila natural.

Para a argila natural identificamos dois eventos de perda de massa. O primeiro evento (até 200 °C) ocorre em duas etapas, círculos 1 e 2 na Figura 3, referentes a perda de água adsorvida no espaço interlamelar e a água coordenada aos cátions interlamelares, respectivamente. A redução de massa devido a saída de água é mais lenta para a segunda etapa do primeiro evento devido as moléculas de água coordenadas estarem submetidas a um campo eletrostático mais forte e, portanto, uma maior quantidade de energia na forma de calor é necessário para que essa atração seja rompida. Argilas que possuem cátions interlamelares do tipo Na^+, K^+ e Cs^+ apresentam uma perda de água; com cátions H_3O^+, Li^+, Ba^{2+} e Sr^{2+} verificam-se duas perdas; e, as que possuem cátions Ca^{2+} e Mg^{2+} demonstram duas e três regiões de perdas, respectivamente (Santos, 1989). Posto isto, baseado na origem do material e nesta técnica de caracterização pode-se estimar uma predominância de cátions Ca^{2+} no espaço interlamelar. Por meio da DTG é possível constatar que o primeiro evento ocorre em maior velocidade em duas temperaturas, em 100 °C e 150 °C, já que possui duas etapas. O segundo evento de perda de massa, iniciado após a perda de água (200 °C) até temperaturas mais elevadas (700 °C) e ocorrendo em duas etapas, é associado a desidroxilação da estrutura da argila, se dando em menor proporção em temperaturas de 200-400 °C, mas em maior magnitude de 400-700 °C (etapas dos círculos 3 e 4 da Figura 3, respectivamente). Assim, com o auxílio da DTG, percebe-se que o evento de desidroxilação é em maior magnitude e velocidade na velocidade de 650 °C. A pequena redução de massa de forma constante na etapa 3 é característica dos argilominerais do grupo das esmectitas e demonstra uma sobreposição do fim da desidratação com o início da desidroxilação (Frost *et al.*, 2000).

Esmectitas que não possuem ferro estrutural apresentam uma desidroxilação máxima em torno de 700 °C, enquanto aquelas que possuem poucas quantidades desse elemento – não consideradas ricas em ferro – exibem tal valor máximo entre 550-700 °C, revelando uma argila natural de partida com pequenas quantidades de ferro estrutural, já que a desidroxilação máxima ocorre próximo a 650 °C (Santos, 1989).

As análises TG da argila natural e seus derivados encontram-se na Figura 4, assim como as diferenciais de cada uma das curvas.

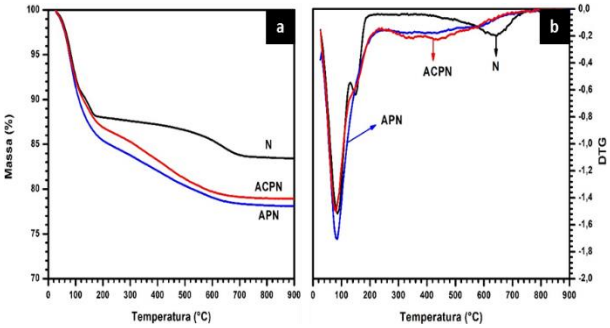


Figura 4. Curvas termogravimétricas dos materiais (a) e suas DTGs (b).

Os perfis das curvas termogravimétricas dos materiais pilarizados assemelham-se ao perfil encontrado para argila natural, ocorrendo em somente dois eventos, ou seja, desidratação e desidroxilação. Para APN tem-se o evento de desidratação ocorrendo somente em uma etapa, diferentemente do seu material precursor. Isso se deve ao fato da pilarização propiciar a troca dos cátions naturais interlamelares em grande extensão, já que estes últimos são responsáveis pela perda de massa em duas etapas para a argila natural. Com o auxílio da DTG e TG percebe-se a desidratação da APN ocorrendo em maior velocidade e quantidade, pois o maior espaçamento basal permite a saída mais fácil das moléculas de água, assim como a maior presença delas no espaçamento basal. Esse último fato também pode ser observado para ACPN, em menores proporções, já que esta possui um d_{001} menor do que APN. Entretanto, para ACPN é possível identificar a existência de duas etapas para o evento de desidratação, podendo estar associado a presença de cátions naturais da argila remanescentes no espaço interlamelar.

Pilarização com solução comercial resulta em materiais que apresentam uma maior perda de hidroxilas (evento a partir de 200 °C, sendo a perda de massa de 7% para APN e 8% para ACPN). Portanto, a amostra ACPN possivelmente possui maiores quantidades de pilares no espaço interlamelar do que o outro material. Isso se torna interessante quando compara-se as duas argilas pilarizadas, onde foi observado que a perda devido a saída de água no evento de desidratação é em maior proporção para APN. Assim, pode-se associar a menor presença de pilares no espaço interlamelar com a maior acomodação de moléculas de água, pois existiria mais espaço livre para tal.

O evento de desidroxilação se dá de forma contínua para ambos os materiais pilarizados. Nessa segunda região de redução de massa da argila pilarizada têm-se a desidroxilação das espécies de alumínio e da estrutura do argilomineral. Reporta-se a eliminação de hidroxilas pertencentes aos pilares de alumínio ocorrendo a partir do fim da desidratação até os 500 °C, com consequente perda das hidroxilas das camadas da argila até temperaturas de 700 °C. Tal comportamento é compatível com o registrado para APN e ACPN. Portanto, é de se esperar que uma maior presença de hidroxilas devido a inserção de polihidroxicátions de alumínio na estrutura do argilomineral gere uma maior porcentagem de perda de massa nesse último evento, quando comparado com a argila natural. De fato, os materiais pilarizados exibem uma maior perda de massa total e, também, no evento de desidroxilação (Bergaya *et al.*, 2006).

Em continuidade a caracterização do material, os espectros de infravermelho dos materiais naturais vistos na Figura 5.

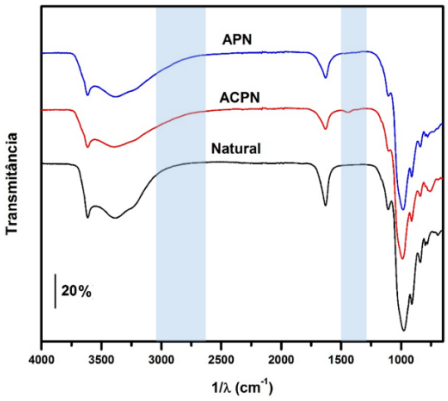


Figura 5. Espectros de FTIR das amostras.

Os espectros de FTIR obtidos para as amostras mostram-se semelhantes em sua maior parte. Para argilas, tais espectros podem ser divididos em duas regiões: região de baixos números de onda ou das deformações (1800 cm^{-1} a 400 cm^{-1}); e, região de altos números de onda ou do estiramento dos grupos hidroxila (4000 cm^{-1} a 2600 cm^{-1}). Na região de deformações, nota-se a presença da banda em 777 cm^{-1}, característica do estiramento da ligação Si-O do quartzo, o que evidencia a presença de quartzo como impureza na composição da argila. As bandas de deformação da ligação MgAlOH (em 840 cm^{-1}), deformação de Al_2OH (em 983 cm^{-1}) e estiramento dos grupos OH estruturais (em 3613 cm^{-1}), são típicas nos argilominerais, seja na forma pilarizada ou natural. A existência da banda típica da deformação da ligação MgAlOH é um indicativo da existência de substituições isomórficas de Al^{3+} por Mg^{2+}, responsáveis pela geração de deficiência de carga positiva na estrutura da montmorillonita (Madejová e Komadel, 2001).

É notória a manutenção de um padrão nos espectros da APN e ACPN, quando comparados com a natural. Portanto, tal como discutido para natural, os espectros de ambas podem ser divididas em regiões de deformações e estiramento do grupo hidroxila. Na primeira delas verifica-se o aparecimento, em ACPN, de uma banda em 1440 cm^{-1} referente aos modos vibracionais de carbonatos ou bicarbonatos que foram formados com alguns cátions trocáveis remanescentes no espaço interlamelar (Ca^{2+}), em condições ambientes e de forma independente das condições de síntese. Já na região de estiramento, percebe-se um alargamento da banda próximo a 3000 cm^{-1} quando submete-se a argila natural ao processo de pilarização, ou seja, a banda em materiais pilarizados inicia-se em números de ondas menores. Isso se deve aos estiramentos dos grupos hidroxilas das moléculas de água do Íon de Keggin (Salerno *et al.*, 2001; Kloprogge *et al.*, 2002).

Análises de adsorção e dessorção de N_2 das argilas pilarizadas e a sua precursora resultaram nas isotermas abaixo, Figura 6.

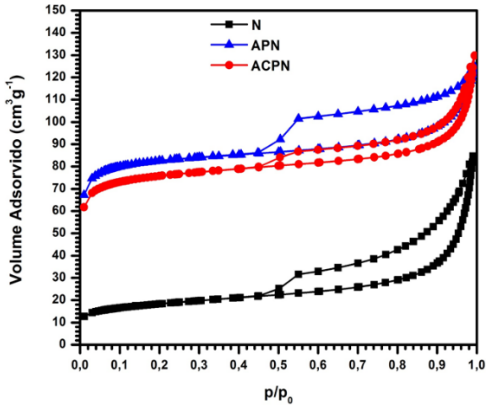


Figura 6. Isotermas de adsorção e dessorção de N_2 da argila natural (N), pilarizada com solução preparada em laboratório (APN) e pilarizada com solução comercial (ACPN).

As isotermas de adsorção das argilas pilarizadas e natural são do tipo IIb, de acordo com a classificação proposta por Brunauer, Deming, Deming e Teller (BDDT) em 1940. Na literatura se reporta ainda que altas adsorções em baixas pressões relativas podem gerar um caráter de isoterma do tipo I, ou seja, os materiais pilarizados demonstrariam o

comportamento peculiar de uma isoterma do tipo I e tipo IIb (Rouquerol *et al.*, 1999). Entretanto, não é definido o que seriam altos valores de adsorção em p/p_0 de 0 à 0,2, sendo mais prudente a classificação da isoterma na classe já supracitada inicialmente. O tipo de isoterma IIb está associada aos materiais mesoporosos com agregados de partículas em forma de placas. A primeira diferença entre as isotermas encontra-se justamente na faixa de formação da monocamada (até 0,2), na qual os materiais pilarizados apresentam um maior adsorção do que as formas não pilarizadas. Assim, a região de microporos foi incrementada com o procedimento de pilarização, podendo refletir em maiores valores de área específica para os materiais resultantes desse procedimento. A região intermediária (p/p_0 de 0,2 até 0,8), na qual ocorre a adsorção da mono-multicamada, é similar para as argilas pilarizadas quando comparadas com seu precursor, indicando uma inalteração da superfície externa e poros intersticiais. Novamente, na região de altas pressões relativas, os materiais apresentam uma elevada condensação, demonstrando a existência de macroporosidade (Jalil *et al.*, 2014).

A fim de verificar a contribuição da macroporosidade na adsorção, de uma maneira mais geral, sem aplicar modelos para cálculos de macroporosidade, pode ser feita uma estimativa do volume adsorvido na região de altas pressões relativas (0,8 em diante). Portanto, utilizando-se o gráfico exposto na Figura 6, percebe-se que N apresenta uma adsorção de aproximadamente 60 cm^3g^{-1}, enquanto APN e ACPN possuem 30 cm^3g^{-1} e 45 cm^3g^{-1}, respectivamente (considerando o volume máximo adsorvido menos o volume adsorvido em p/p_0 igual a 0,8). A redução provocada pela pilarização pode ser um indicativo de um material mais micro e mesoporoso.

A presença de histerese é um indício de materiais que possuem mesoporosidade. Todas as argilas apresentam uma histerese do tipo H3, associada a materiais possuintes de uma má distribuição de tamanhos poros. Porém, é notável um perfil mais paralelo da histerese de APN e ACPN quando comparados com N. Isso é um indicativo de que o procedimento de pilarização promove uma melhora na distribuição de tamanho de poros (Thommes *et al.*, 2015).

A Tabela 1 apresenta os dados de propriedades texturais das argilas pilarizadas e sua análoga não pilarizada, obtidas por meio da análise de adsorção e dessorção de N_2, tais como S_{BET}, V_{mic} e V_T.

Tabela 1. Áreas específicas, volume de microporos e volume total de poros das argilas.

Material	S_{BET} $(m^2g^{-1})^a$	V_{mic} $(cm^3g^{-1})^b$	V_T $(cm^3g^{-1})^c$
N	66	0,007	0,093
APN	326	0,092	0,176
ACPN	297	0,067	0,171

a: calculo pelo método BET
b: calculo pelo método α-plot
c: calculado pela regra de Gurvich (p/p_0 igual a 0,97)

O ganho em unidades de área específica comprova o que já exposto nas isotermas de adsorção dos materiais. A modificação provocada pelo procedimento de pilarização se dá na região de microporos das argilas, de modo que ocorre um ganho em área específica e no volume de microporos, mas em maiores proporções para os derivados pilarizados da argila natural. O tratamento feito na argila natural promoveu um aumento de, aproximadamente, 10 à 12 vezes o volume de microporos inicial e 5 vezes a área específica.

A pilarização de argilas com duas fontes de pilares de alumínio diferentes, resultam em características distintas para os materiais resultantes, segundo os resultados obtidos neste trabalho. O uso de íon de Keggin

comercial gera materiais que possuem uma maior concentração de pilares no espaço interlamelar, tal como proposto nos resultados de TG. Isso se reflete em resultados de área específica e volume de microporos, quando comparados com os valores obtidos utilizando-se o íon de Keggin sintetizado. Entretanto, o segundo método de pilarização apresenta vantagens no que diz respeito a redução de tempo e redução de gastos. Os gastos são tanto com energia quanto com reagentes, já que a solução preparada em laboratório emprega soluções de hidróxido de sódio e cloreto de alumínio, bem como um mínimo de 38 horas de procedimento experimental, contra um mínimo de 16 horas para o método com solução comercial, que trabalha com uma solução de clorohidróxido de alumínio 50%, cujo valor é menor.

4. CONCLUSÕES

O procedimento de pilarização promove a argila natural um aumento no espaçamento basal, seja utilizando pilares de alumínio obtidos em laboratório ou empregando soluções pilarizantes comercialmente disponíveis. O aumento no espaçamento basal através da intercalação dos pilares de alumínio entre as lamelas resultou em uma maior área e microporosidade para todas as amostras quando comparadas com a forma natural. Uma mudança no perfil da curva termogravimétrica identificada para as amostras pilarizadas confirma a eficiência do procedimento de pilarização, o qual promoveu a troca dos cátions naturais da argila pelas espécies de alumínio da solução pilarizante.

Portanto, o procedimento de pilarização utilizando-se uma solução comercial se mostra tão eficiente quanto se fosse utilizado uma solução pilarizante preparada em laboratório, com a vantagem de se economizar tempo na obtenção de uma PILC.

5. REFERÊNCIAS

AUOAD, A.; MANDALIA, T.; BERGAYA, F. *Appl. Clay Sci.*, v. 28, p. 175-182, 2005.

BERGAYA, F.; AOUAD, A.; PINEAU, A.; TCHOUBAR, D. *Clay Clay Miner.*, v. 54(5), p. 626-637, 2006.

FROST, R. L.; HUADA, R.; KLOPROGGE, J. T.; GATES, W. P. *Thermochim. Acta*, v. 346, p. 63-72, 2000.

JALIL, M. E. R.; BASCHINI, M.; RODRÍGUEZ-CASTELLÓN, E.; INFANTES-MOLINA, A.; SAPAG, K. *Appl. Clay Sci.*, v. 87, p. 245-253, 2014.

KLOPROGGE, J. T.; EVANS, R.; HICKEY, L.; FROST, R. L. *Appl. Clay Sci.*, v. 20, p. 157-163, 2002.

REINHOLDT, M.; MIEHÉ-BRENDLÉ, J.; DELMOTTE, L.; TUILIER, M.-H.; LE DRED, R.; CORTÈS, R.; FLANK, A.-M. *Eur. J. Inorg. Chem.*, p. 2831–2841, 2001.

ROUQUEROL, J., ROUQUEROL, F., SING, K. *Adsorption by Powders and Porous Solids, Principles, Methodology and Applications.* New York: Academic Press, 1999.

SALERNO, P.; ANSEJO, M. B.; MENDIOROZ, S. *Thermochim. Acta*, v. 379, p. 101-109, 2001.

SALERNO, P.; MENDIOROZ, S. *Appl. Clay Sci.*, v. 22, p. 115-123, 2002.

SANTOS, P. S. *Ciência e Tecnologia de Argilas*. São Paulo: Editora Blücher Ltda, 1989.

STORARO, L.; LENARDA, M.; GANZERLA, R.; RINALDI, A. *Microporous Mater.*, v. 6, p. 55-63, 1996

STORARO, L.; LENARDA, M.; PERISSINOTTO, M.; LUCCHINI, V.; GANZERLA, R. *Micropor. Mesopor. Mat.*, v. 20, p. 317-331, 1998.

THOMMES, M.; KANEKO, K.; NEIMARK, A. V.; OLIVIER, J. P.; RODRIGUEZ-REINOSO, F.; ROUQUEROL, J. SING, K. S. W. *Pure Appl. Chem.*, v. 87(9-10), p. 1051-1069, 2015.

REMOÇÃO DE NITRATO UTILIZANDO CARVÃO ATIVADO MODIFICADO COM NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDOS DE COBRE SINTETIZADAS POR MÉTODO VERDE

J. Peternela[1]; M. F. Silva[1]; M. F. Vieira[1]; R. Bergamasco[1]; A. M. S. Vieira[1]

[1]Departamento de Pós-Graduação em Engenharia Química – Universidade Estadual de Maringá
Avenida Colombo, 5790 – CEP: 87020-900 – Maringá - PR – Brasil
Telefone: (44) 3011-4782 – Email: josiane_peternela@hotmail.com

RESUMO: Considerando que o uso de materiais adsorventes sem nenhum tratamento prévio geralmente é ineficaz para a adsorção do íon nitrato, este trabalho teve como principal objetivo o desenvolvimento de um processo não poluente de síntese e impregnação de nanopartículas de compostos de cobre em carvão ativado para a melhoria do desempenho do carvão na remoção de nitrato. Para a síntese verde das nanopartículas utilizou-se extrato de folhas de romã como agente redutor e de estabilização. Os carvões modificados foram caracterizados textural, estrutural e composicionalmente. Após a caracterização, os carvões foram avaliados na remoção de nitrato da água. Realizou-se os estudos da cinética e isoterma de adsorção. As análises de caracterização mostraram que o método verde de síntese e impregnação de nanopartículas de óxidos de cobre foi eficiente e que a impregnação das nanopartículas aumentou a eficiência na remoção de nitrato pelo carvão ativado puro em mais de quatro vezes.

PALAVRAS-CHAVE: síntese verde, nanopartículas, nitrato.

ABSTRACT: Whereas the use of adsorbent materials without previous treatment is generally ineffective for the adsorption of nitrate ion, this study aimed to develop a non-polluting process of synthesis and impregnation of copper compounds nanoparticles on activated carbon to improve coal performance in the removal of nitrate. It was used pomegranate leaf extract as reducing and stabilizing agent to the green synthesis of nanoparticles. The modified carbons were characterized textural, structural and compositionally. After the characterization, the coals were evaluated in removing nitrate from water. Adsorption kinetic and isotherm studies were performed. The characterization analyzes showed that the green synthesis method of impregnation copper oxide nanoparticles was efficient and the impregnation of the nanoparticles increased the efficiency of nitrate removal by activated carbon pure more than four times.

KEYWORDS: green synthesis, nanoparticles, nitrate.

1. INTRODUÇÃO

A contaminação por nitrato em águas superficiais e subterrâneas tornou-se um problema cada vez mais importante em todo o mundo. Embora o nitrato seja encontrado em concentrações moderadas na maioria das fontes de águas naturais, níveis mais elevados de nitrato são resultantes principalmente do despejo não controlado de resíduos urbanos e industriais e do uso excessivo de fertilizantes na agricultura. O nitrato é extremamente solúvel em água e pode se mover facilmente através do solo até os corpos hídricos fontes de água potável (Mishra e Patel, 2009).

Altas concentrações de nitrato na água potável estão relacionadas com a ocorrência da meta-hemoglobinemia, ou síndrome do bebê azul,

que afeta bebês menores de seis meses de idade, e com casos de disfunções na tireóide, malformações congênitas em recém-nascidos e até mesmo câncer (Kumar *et al*., 2014; Suthar *et al*., 2009; Tajtáková *et al*., 2006).

Diversos métodos são utilizados para a desnitrificação da água potável, no entanto, a adsorção é considerada a alternativa mais viável, pois apresenta menor custo, baixo consumo de energia, fácil manipulação e capacidade de regeneração do material utilizado (Jain *et al*., 2015; Schoeman e Steyn, 2003).

Dentre os materiais utilizados para a adsorção, o carvão é o mais utilizado devido à suas características especiais, como elevada área superficial e elevada porosidade. Apesar disso, para determinados poluentes, é necessária a modificação na estrutura superficial do carvão a fim de melhorar a interação adsorvente/adsorbato no processo de adsorção. A nanotecnologia associada aos processos de adsorção pode melhorar consideravelmente o desempenho de materiais adsorventes já conhecidos. O carvão impregnado com nanopartículas metálicas apresenta uma alternativa promissora para a remoção de íons nitrato da água, visto que interações entre este ânion e metais depositados na superfície do carvão podem favorecer a adsorção deste poluente. Trabalhos relacionados com a remoção de nitrato utilizando carvão ativado geralmente fazem o uso de reagentes químicos para funcionalizar a superfície do carvão e/ou impregnar algum metal na superfície, principalmente zinco (Demiral e Gündüzoğlu, 2010; Hosseini *et al*., 2015; Khan *et al*., 2011; Ogata *et al*., 2015; Patil e Kulkarni, 2012).

A síntese verde é uma técnica que vem apresentando excelentes resultados na síntese de nanopartículas metálicas. Esta técnica utiliza produtos naturais como extrato de plantas, algas ou microrganismos na redução dos íons metálicos. Os agentes naturais atuam também como agentes protetores das nanopartículas, impedindo o crescimento excessivo e a aglomeração. Além disso, não existem diferenças entre as nanopartículas produzidas por meio químico/ físico ou pelo método verde. Desta forma, este método vem recebendo grande destaque, pois se trata de um método simples, de baixo custo e que não utiliza produtos químicos tóxicos, o que o caracteriza como ambientalmente correto (Ahmed *et al*., 2015; Kharissova *et al*., 2013; Parsons *et al*., 2007).

A romã (*Punica granatum)* é reconhecida por ser uma boa fonte de antioxidantes, incluindo os polifenóis, que são considerados agentes redutores naturais. Além disso, esta é uma planta perene e resistente à diversas condições climáticas (Silva *et al*., 2013).

Sendo assim, o intuito deste trabalho é desenvolver um método verde de síntese e impregnação de nanopartículas de cobre sobre carvão ativado utilizando extrato de folhas de romã como agente redutor e utilizar este material na remoção de nitrato da água.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Síntese, Impregnação e Caracterização das Nanopartículas e Carvões Impregnados

Para a síntese e impregnação das nanopartículas de óxidos de cobre foi utilizada metodologia adaptada de Wang *et al*., 2014. Foram utilizadas soluções de sulfato de cobre a 0,5%, 1% e 1,5% de Cu em relação à massa de carvão utilizada e extrato de folhas de romã a 60 g/L. Adicionou-se ao carvão ativado vegetal de coco de dendê, a uma proporção de 2:1, o extrato vegetal e a solução de metal. Agitou-se os materiais preparados em incubadora refrigerada com agitação (TE-421 TECNAL), por 12 h/160 rpm a 25 °C, e posteriormente secou-os em estufa (SXCR/42 STERILIFER) a 50 °C.

A caracterização dos materiais obtidos consistiu nas análises das imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) acoplado com análise do espectro de energia dispersiva (EDS) em microscópio eletrônico de varredura SS-550 SUPERSCAN SHIMADZU, determinação da área superficial por adsorção/dessorção de N_2, utilizando o aparelho Quanta Chrome – Nova 1000 series, cujo funcionamento baseia-se no método B.E.T. (Brunauer-Emmet-Teller) e análise por difratometria de raios-x (DRX) em Difratômetro D6000 Shimadzu.

Os diâmetros das nanopartículas de óxido de cobre foram estimados a partir da equação de

Scherrer utilizando os picos de difração mais intensos relacionados aos compostos de cobre.

2.2. Ensaios de Adsorção de Nitrato

Os ensaios de adsorção de nitrato foram realizados em batelada seguindo metodologia de Oztürk e Bektaş (2004). Primeiramente avaliou-se o efeito da concentração de cobre impregnada sobre a superfície dos carvões ativados na remoção de nitrato. Para isto foram realizados experimentos em incubadora refrigerada com agitação a 25 ºC, 140 rpm, durante 4 h, utilizando 25 mL de uma solução de nitrato de sódio 100 mg L^{-1} e 0,25 g de cada carvão. Ao término deste período, as amostras foram filtradas e analisadas em espectrofotômetro UV-vis HACH DR 5000 a 205 nm, conforme metodologia do Instituto Adolfo Lutz (2008).

A partir deste teste, foi selecionado o carvão que obteve o melhor resultado na adsorção do nitrato para seguir com os testes de cinética e isoterma de adsorção. A cinética foi realizada sob as mesmas condições do experimento anterior, na qual foram retiradas amostras nos intervalos de tempo de 0, 2, 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 60, 90, 120, 150, 180 e 240 min. As equações dos modelos de pseudo primeira-ordem (1) e pseudo segunda-ordem (2) foram ajustadas aos dados experimentais.

$$q_t = q_e \cdot (1 - e^{(-k_1 t)}) \quad (1)$$

$$q_t = \frac{k_2 \cdot t \cdot q_e^2}{(1 + k_2 \cdot q_e \cdot t)} \quad (2)$$

Em que, q_t e q_e são as quantidades de nitrato na fase sólida no tempo t e no equilíbrio, respectivamente (mg g^{-1}), e k_1 (min^{-1}) e k_2 (g mg^{-1} min^{-1}) são as constantes das taxas de adsorção dos modelos de pseudo primeira-ordem e pseudo segunda-ordem, respectivamente.

O estudo da isoterma de adsorção foi realizado a 25 °C, variando-se a concentração inicial da solução de nitrato de 10 a 100 mg L^{-1} e mantendo-se fixas as demais condições experimentais, as quais foram as mesmas utilizadas anteriormente. Foram utilizadas as equações de Langmuir (3) e Freundlich (4) para o estudo do equilíbrio de adsorção do nitrato.

$$q_e = \frac{q_{max} \cdot b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e} \quad (3)$$

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (4)$$

Em que q_{max} é a capacidade máxima de adsorção do adsorvente (mg g^{-1}), b é a constante de equilíbrio de adsorção de Langmuir (L mg^{-1}), K_F é a constante de Freundlich ($mg^{1-1/n}$ g^{-1} $L^{1/n}$) e 1/n é a constante relacionada à heterogeneidade da superfície.

O erro médio relativo (EMR) foi calculado conforme a equação (5):

$$EMR = \frac{100}{n} \sum_1^n \frac{|q_{exp} - q_{obs}|}{q_{obs}} \quad (5)$$

Em que, q_{exp} e q_{obs} são os valores das quantidades adsorvidas de nitrato por massa de carvão obtidos experimentalmente e através das equações ajustadas dos modelos, respectivamente.

3. RESULTADOS E DICUSSÃO

A Figura 1 apresenta os resultados dos espectros de DRX para as amostras de carvões puro e impregnados com cobre, nos quais foi possível verificar a presença de picos característicos de substâncias cristalinas sobre a matriz amorfa do carvão.

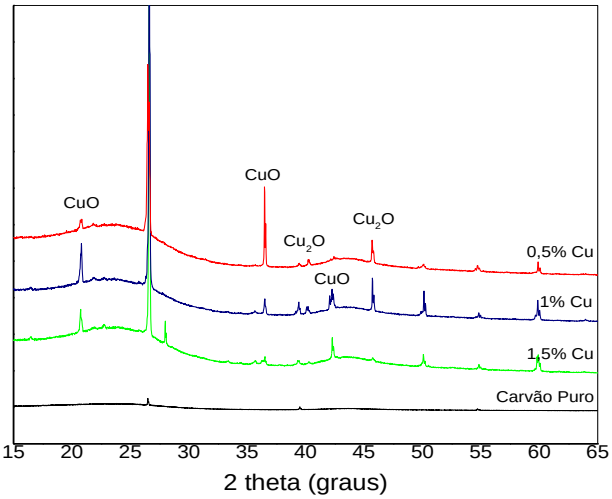


Figura 1. DRX dos carvões puro e impregnados.

Analisando a Figura 1 nota-se que a curva do carvão puro é aparentemente linear em relação às outras amostras, devido à intensidade dos picos cristalinos que surgiram com a impregnação do cobre. O pico observado em $2\theta \cong 27°$ é proveniente de uma interferência causada pelo quartzo presente no porta-amostra do equipamento.

Utilizando o banco de dados disponível no software MDI Jade 5 XRD encontrou-se picos relacionados ao cobre na forma de compostos de cobre nas amostras de carvões impregnados. Óxido de cobre II (CuO) foi detectado nas angulações de 2 theta de 20,76º; 36,49º e 42,48º (JCPDS 44-0706) enquanto que óxido de cobre I (Cu_2O) foi encontrado em 2 theta igual a 40,20º e 45,72º (JCPDS 35-1091 e JCPDS 05-0667). O diâmetro médio das nanopartículas de CuO e Cu_2O foi estimado por meio da equação de Scherrer, a partir dos picos de difração de 20,76º e 45,72º, respectivamente, que são mais intensos. Os resultados estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Diâmetro estimado das nanopartículas.

Amostra de carvão	CuO (nm)	Cu_2O (nm)
0,5% Cu	47	104
1% Cu	47	158
1,5% Cu	40	147

Verifica-se na Tabela 1 que o tamanho estimado das nanopartículas de óxido cúprico (CuO) está entre 40 e 47 nm, enquanto que as nanopartículas de óxido cuproso (Cu_2O) medem de 104 a 158 nm.

Por meio da análise dos parâmetros texturais do carvão puro e dos carvões impregnados, foi possível observar como a impregnação das nanopartículas afetou a área específica (S_{BET}) a área de microporos (S_{micro}) e o diâmetro de poro (D_p) do carvão ativado, como apresentado na Tabela 2.

Tabela 2. Parâmetros da caracterização textural dos carvões modificados.

Amostra de carvão	S_{BET} (m^2 g^{-1})	S_{micro} (m^2 g^{-1})	D_p (Å)
Puro	696	423	9,7
0,5% Cu	596	391	10,5
1% Cu	619	371	9,9
1,5% Cu	604	353	10,8

Por meio da Tabela 2, pode-se observar que a área específica e a área de microporos do carvão ativado diminuiu com a adição de cobre utilizado na modificação dos carvões, devido ao fato de que alguns poros foram cobertos com as nanopartículas de óxidos de cobre depositadas. No entanto, a diferença no tamanho do diâmetro de poros entre os carvões não foi expressiva, isso mostra que a impregnação não bloqueou significativamente a entrada e o canal dos poros (Park e Jang, 2003).

As Figuras 2 e 3 apresentam a análise morfológica de MEV do carvão ativado puro e impregnado com 0,5% de Cu, respectivamente, visto que na menor concentração do metal já foram detectadas nanopartículas de compostos de cobre como mostrado na análise de DRX.

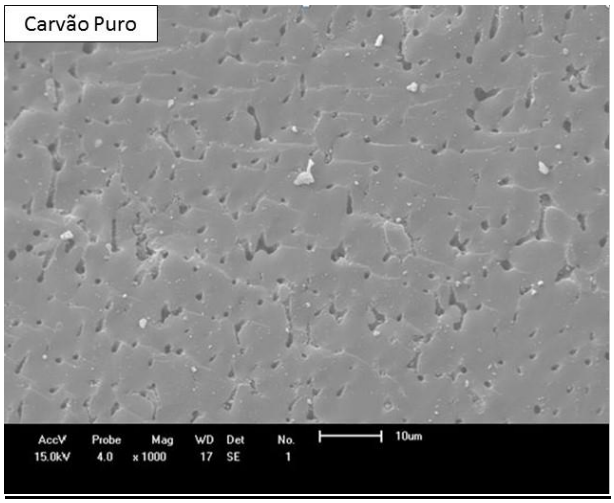


Figura 2. MEV do carvão ativado puro.

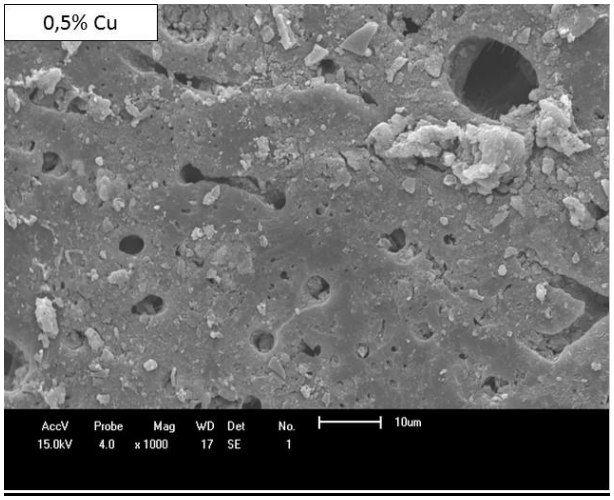


Figura 3. MEV do carvão ativado impregnado com 0,5% de Cu.

Por meio da fotomicrografia obtida por MEV do carvão puro, verificou-se que sua estrutura superficial é lisa e porosa, com poros distribuídos uniformemente ao longo da matriz carbonácea. Após a modificação dos carvões, observou-se uma estrutura superficial heterogênea, com a presença de diferentes tamanhos de poros distribuídos ao longo da superfície e houve o surgimento de pequenas partículas sobre a matriz do carvão, possivelmente as nanopartículas de óxidos de cobre.

As Figuras 4 e 5 apresentam as imagens dos espectros EDS para o carvão ativado puro e impregnado com 0,5% de cobre, respectivamente.

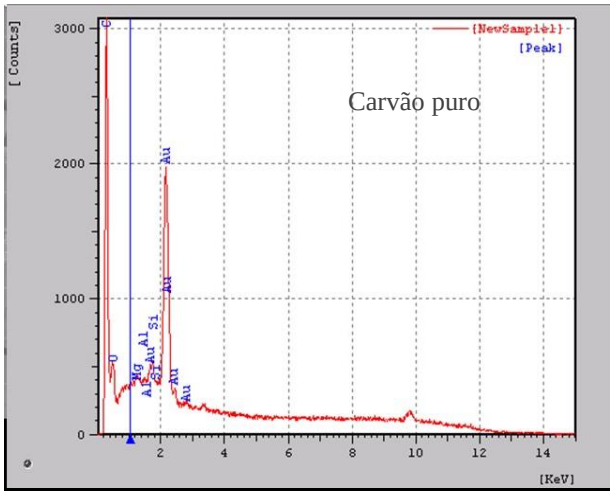


Figura 4. EDS do carvão ativado puro.

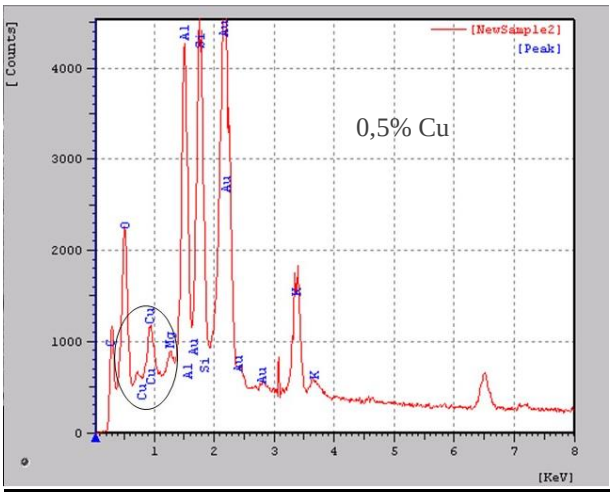


Figura 5. EDS do carvão ativado impregnado com 0,5% de cobre.

Os espectros de EDS obtidos comprovam a presença do elemento cobre nas amostras de carvão ativado impregnado com o metal. O mesmo elemento não foi detectado na amostra de carvão ativado puro, na qual foram encontrados picos de carbono, oxigênio, ouro (devido ao recobrimento da amostra para análise), além dos metais Al, Si e Mg, característicos de biomassa, visto que o carvão ativado foi produzido a partir do coco de dendê.

3.2. Avaliação da Remoção do Nitrato

Na Figura 6 estão apresentados os resultados dos testes de remoção de nitrato utilizando o carvão ativado puro e impregnado com as três concentrações de cobre.

Por meio desta, observa-se que a quantidade de nitrato removida da água é diretamente proporcional à quantidade de cobre presente no carvão ativado, onde o carvão impregnado com 1,5% de Cu removeu mais de 40% de nitrato, enquanto que o carvão puro removeu menos que 10%. Isso se deve ao fato do nitrato, sendo um ânion, se ligar por forças eletrostáticas às nanopartículas de óxido de cobre presentes na superfície do carvão, levando a valores maiores de remoção dos íons nitrato da solução. Sendo assim, realizou-se os testes de cinética e isoterma com o carvão impregnado com 1,5% de Cu, pois este

apresentou o melhor desempenho na remoção de nitrato.

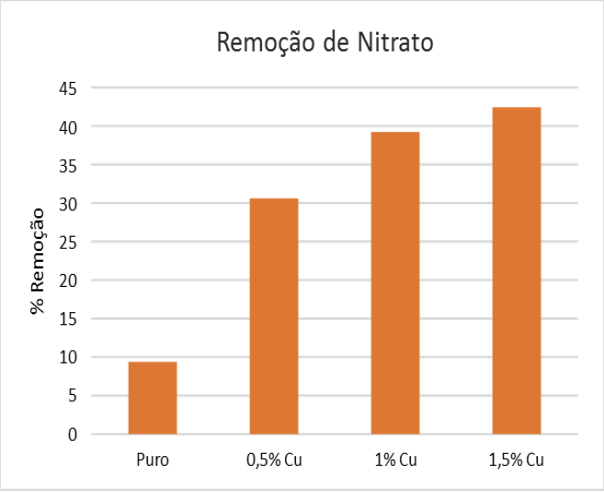


Figura 6. Desempenho da remoção de nitrato pelos carvões avaliados.

Para a avaliação da cinética de adsorção foi realizado um estudo da quantidade adsorvida (q_t) em função do tempo (t), como mostra a Figura 7. Os modelos de pseudo primeira-ordem e pseudo segunda-ordem foram ajustados aos dados experimentais.

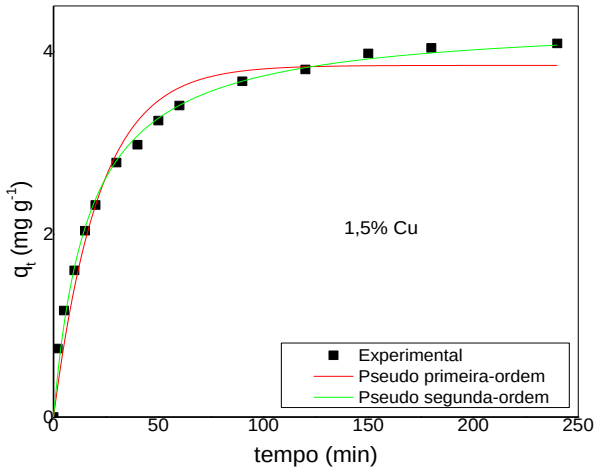


Figura 7. Cinética de adsorção de nitrato utilizando carvão impregnado com 1,5% de Cu.

Por meio da Figura 7 verifica-se que a capacidade de adsorção aumenta rapidamente nos primeiros 60 min e depois disso, a velocidade de adsorção vai diminuindo até atingir o equilíbrio. Os parâmetros dos modelos cinéticos de pseudo primeira-ordem e pseudo segunda-ordem estão apresentados na Tabela 3 a seguir.

Tabela 3. Parâmetros dos modelos cinéticos ajustados aos dados experimentais.

Parâmetro	Pseudo 1ª-ordem	Pseudo 2ª-ordem
q_e (mg g^{-1})	3,850	4,351
k_1 (min^{-1})	0,046	-
k_2 (g mg^{-1} min^{-1})	-	0,014
R^2	0,971	0,994

Analisando a Tabela 3 verifica-se que ambos os modelos forneceram um bom ajuste aos dados experimentais, porém o modelo de pseudo segunda-ordem foi o que apresentou o melhor coeficiente de correlação linear ($R^2 > 0,99$). O modelo de pseudo segunda-ordem se baseia no pressuposto de que a quimissorção é a etapa limitante da velocidade da adsorção (Kumar e Kirthika, 2009). Logo, podem estar ocorrendo ligações químicas entre os íons de nitrato e grupos funcionais presentes na superfície do carvão. No entanto, ainda que a quimissorção seja considerada a etapa limitante do processo de adsorção, não se pode desprezar as forças eletrostáticas envolvidas entre as nanopartículas de óxidos de cobre e o nitrato, ainda que essas forças estejam englobadas na fisissorção. Sendo assim, pressupõe-se que ocorram os dois mecanismos de adsorção.

A Figura 8 apresenta os resultados do estudo do equilíbrio de adsorção de nitrato utilizando os modelos de Langmuir e Freundlich ajustados aos dados experimentais.

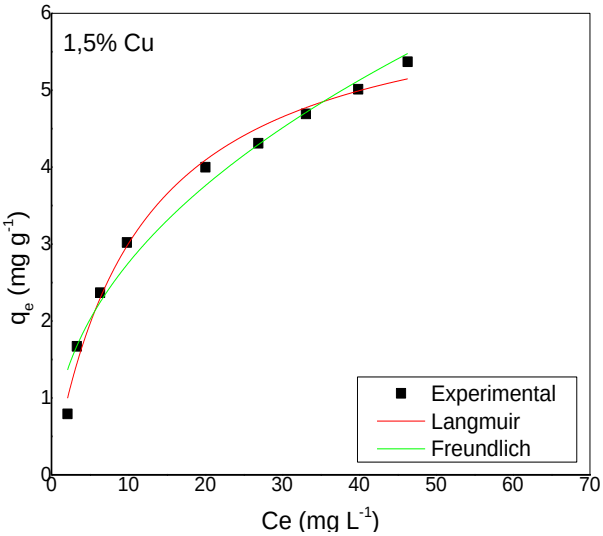


Figura 8. Isoterma de adsorção de nitrato utilizando carvão impregnado com 1,5% de Cu

Na Tabela 4 estão apresentados os valores dos parâmetros dos modelos de isotermas de adsorção do nitrato.

Tabela 4. Parâmetros dos modelos de Langmuir e Freundlich ajustados aos dados experimentais.

Parâmetro	Langmuir	Freundlich
q_m (mg g^{-1})	6,41 ± 0,2	-
b (mol L^{-1})	0,088	-
K_F ($mg^{1-1/n}$ g^{-1} $L^{1/n}$)	-	0,981
1/n	-	0,448
R^2	0,988	0,971
EMR	6,02	8,59

Através da Tabela 4, verifica-se que ambos os modelos de isoterma se ajustaram bem aos dados experimentais, com um coeficiente de correlação linear maior que 0,97. Analisando os valores do erro médio relativo observa-se que o modelo de Langmuir foi um pouco melhor do que o de Freundlich na representação dos dados experimentais.

O modelo de Langmuir assume que ocorre uma adsorção em monocamada com um número finito de sítios ativos distribuídos ao longo da superfície (Hill, 1999). Sendo assim, devido à existência da quimissorção, proposta pelo modelo de pseudo segunda-ordem, a superfície eventualmente atinge um ponto de saturação, a qual apresenta uma capacidade máxima de adsorção de 6,41 mg g^{-1}. Esse valor é maior do que aqueles atingidos por estudos de remoção de nitrato utilizando carvão ativado derivado de bambu (Mizuta *et al*., 2004) e quitosana impregnada com nanopartículas metálicas de ferro (Hu *et al*., 2015).

4. CONCLUSÃO

Como foi possível observar nas análises de caracterização realizadas, o método verde de obtenção de nanopartículas de óxidos de cobre impregnadas sobre o carvão ativado utilizando extrato de folhas de romã como agente redutor e estabilizante foi eficiente, visto que as partículas obtidas medem na faixa de 40 a 158 nm, dependendo da forma do óxido sintetizado. A modificação do carvão ativado com as nanopartículas melhorou o desempenho do carvão ativado puro na remoção de nitrato em mais de quatro vezes, devido ao fato do nitrato possuir maior afinidade com o metal disposto na superfície do carvão, desta forma, esta é uma área com grande potencial de aplicação de carvões modificados com nanopartículas de compostos metálicos.

5. REFERÊNCIAS

AHMED, S.; AHMAD, M.; SWAMI, B. L.; IKRAM, S. *J. Adv. Res*, v. 7, p. 17-28, 2015.

DEMIRAL, H.; GÜNDÜZOĞLU, G. *Bioresour. Technol*, v. 101, n. 6, p. 1675-1680, 2010.

HILL, C. G. *An introduction to chemical engineering kinetics and reaction design*. John Willey and Sons, 1999.

HOSSEINI, S.; BAYESTI, I.; MARAHEL, E.; BABADI, F. E.; ABDULLAH, L. C.; CHOONG, T. S. *J. Taiwan. Inst. Chem. Eng*, v. 52, p. 109-117, 2015.

HU, Q.; CHEN, N.; FENG, C.; HU, W. *Appli. Surf. Sci*, v. 347, p. 1-9, 2015

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. *Métodos físico-químicos para análise de alimentos*. São Paulo: Instituto Aldolfo Lutz, 2008.

JAIN, S.; BANSIWAL, A.; BINIWALE, R. B.; MILMILLE, S.; DAS, S.; TIWARI, S.; ANTONY, P. S. *J. Environ. Chem. Eng*, v. 3, n. 4, p. 2342-2349, 2015.

KHAN, M. A.; AHN, Y. T.; KUMAR, M.; LEE, W.; MIN, B.; KIM, G; JEON, B. H. *Sep. Sci. Technol*, v. 46, n. 16, p. 2575-2584, 2011.

KHARISSOVA, O. V.; DIAS, H. R.; KHARISOV, B. I.; PÉREZ, B. O.; PÉREZ, V. M. J. *Trends Biotechnol*, v. 31, n. 4, p. 240-248, 2013.

KUMAR, P. S.; JEGATHAMBAL, P.; JAMES, E. *Appli. Water Sci*, v. 4, n. 4, p. 397-405, 2014.

KUMAR, P. S.; KIRTHIKA, K. J. *Eng. Sci. Technol*, v. 4, n. 4, p. 351-363, 2009.

MISHRA, P.; PATEL, R. *J. Environ. Manage*, v. 90, n. 1, p. 519-522, 2009.

MIZUTA, K.; MATSUMOTO, T.; HATATE, Y.; NISHIHARA, K.; NAKANISHI, T. *Bioresour. Technol*, v. 95, n. 3, p. 255-257, 2004.

OGATA, F.; IMAI, D.; KAWASAKI, N. *J. Environ. Chem. Eng*, v. 3, n. 1, p. 155-161, 2015.

ÖZTÜRK, N.; BEKTAŞ, T. E. L. *J. Hazard Mater*, v. 112, n. 1, p. 155-162, 2004.

PARK, S.-J.; JANG, Y.-S. *J. Colloid Interf. Sci*, v. 261, n. 2, p. 238-243, 2003.

PARSONS, J.; PERALTA-VIDEA, J.; GARDEA-TORRESDEY, J. *Dev. Environ. Sci*, v. 5, p. 463-485, 2007.

PATIL, B.; KULKARNI, K. *Int. J. Adv. Eng. Res Studies. I*, p. 109-113, 2012.

SCHOEMAN, J.; STEYN, A. *Desalination*, v. 155, n. 1, p. 15-26, 2003.

SILVA, J. A. T; RANA, T. S.; NARZARY, D.; VERMA, N.; MESHRAM, D. T.; RANADE, S. A. *Sci. Hortic*, v. 160, p. 85-107, 2013

SRIVASTAVA, V. C.; SWAMY, M. M.; MALL, I. D.; PRASAD, B.; MISHRA, I. M. *Colloids Surf. A*, v. 272, n. 1, p. 89-104, 2006.

SUTHAR, S.; BISHNOI, P.; SINGH, S.; MUTIYAR, P. K.; NEMA, A. K.; PATIL, N. S. *J. Hazard. Mater*, v. 171, n. 1–3, p. 189-199, 2009.

TAJTÁKOVÁ, M.; SEMANOVÁ, Z.; TOMKOVÁ, Z.; SZÖKEOVÁ, E.; MAJOROŠ, J.; RÁDIKOVÁ, Ž.; LANGER, P. *Chemosphere*, v. 62, n. 4, p. 559-564, 2006.

WANG, T.; LIN, J.; CHEN, Z.; MEGHARAJ, M.; NAIDU, R. *J. Clean. Prod*, v. 83, p. 413-419, 2014.

6. AGRADECIMENTOS

Ao CNPq pelo apoio financeiro concedido a este projeto.

BIOCOMPÓSITOS DE POLIURETANO PARA SORÇÃO DE ÓLEO VEGETAL

J. P. Cipriano[1]; I. R. Dantas[1]; I.L.M. Costa[1]; D. R. Mulinari[1]

1- Departamento de Mecânica e Energia/FAT– Universidade do Estado do Rio de Janeiro
Rod. Presidente Dutra km 298 Polo Industrial – CEP: 27537-000 – Resende- RJ – Brasil
Telefone: (24) 3381-3889 – Email: dmulinari@hotmail.com

RESUMO: Com o passar dos anos o consumo do óleo vegetal vem aumentando, porém a falta de preparo para o descarte desse material de forma correta, pode provocar diversos acidentes ambientais. Um dos métodos para conter o derramamento de óleo é a aplicação de materiais sorventes poliméricos. O poliuretano é uma opção de sorventes porosos. Portanto, o objetivo deste trabalho foi avaliar o desenvolvimento de biocompósitos obtidos a partir de poliuretano que foram obtidos pela mistura em massa, do poliol com o pré-polímero (1:1) derivado do óleo de mamona, e reforçado com 5 a 20% m/m de fibra da palmeira, para sorção de óleo vegetal e compara-lo ao poliuretano derivado do óleo de mamona puro. A capacidade de sorção dos biocompósitos foi avaliada em função do teor de fibra inserido na matriz. Então o biocompósito com 20%m/m apresentou melhor capacidade de sorção quando comparado ao PU puro e aos demais biocompósitos.

PALAVRAS-CHAVE: sorção de óleo; biocompósito; fibra da palmeira, poliuretano derivado do óleo de mamona.

ABSTRACT: Over the years the vegetable oil consumption is increasing, but the lack of preparation for disposal of this material correctly, can cause various environmental accidents. One of the methods to contain the oil spill is the application of polymeric sorbents materials. Polyurethane is an option porous sorbent. Therefore, the aim of this study was to evaluate the development of biocomposites made from polyurethane which were obtained by mixing by weight of the polyol with the prepolymer (1: 1) derived from castor oil, and reinforced with 5-20% m / m of palm fiber, vegetable oil sorption and compares it to the polyurethane derived from castor oil pure. The biocomposites of sorption capacity was assessed against the inserted fiber content in the matrix. Then the biocomposite with 20% m / m showed the best sorption capacity when compared to pure PU and other biocomposites.

KEYWORDS: Sorption oil; biocomposite; palm fiber (PU) derived from castor oil.

1. INTRODUÇÃO

A responsabilidade ambiental tem sido cada vez mais difundida na sociedade, não só no sentido a minimizar os efeitos causados pela poluição, mas na busca de meios alternativos e eficientes para recuperação de locais afetados (Oliveira, 2010).

O óleo vegetal residual ao ser lançado na rede de esgoto pode provocar o entupimento das tubulações e aumentar os custos de tratamento dos esgotos. Os solos são também impactados quando recebem óleo vegetal virgem ou residual, pois este o impermeabiliza, desestruturando e causando enchentes. Derramamentos de óleo no mar são uma grande ameaça para o ambiente costeiro e dos ecossistemas do mar (Bayat et al. 2005). Um grande problema encontrado nos estados e municípios é a falta de preparo e equipamentos para enfrentarem esta situação (Florentino e Mulinari, 2014).

Estudos têm sido direcionados para a melhoria e implantação de sorventes naturais que além de mais baratos, são o meio mais seguro de controle de derramamento (Al-Majed et al. 2012). Hoje em dia, cerca de duzentos materiais são desenvolvidos e utilizados como sorventes (Rotar et al. 2014)

Os poliuretanos (PU) são polímeros extremamente versáteis, os quais são aplicados numa ampla gama de materiais com propriedades diversas, sob a forma de elastômeros, fibras e espumas, podendo ainda apresentar biocompatibilidade (Coutinho e Delpech, 1999). Entre os polímeros utilizados como materiais sorventes, o PU tem sido utilizado com sucesso desde os anos 70, devido à sua hidrofobicidade e a oleofilicidade que são os fatores primários determinantes de um bom absorvente (Doerffer, 1992).

O óleo de mamona tem sua molécula, caracteristicamente formada por grupos hidroxilas e aplicado como um poliol na síntese de poliuretano reticulada (PU). Esse oléo pode ser extraído a partir de sementes de mamona comuns em vegetais que pertencem à família *Eurphorbiacae*. O Brasil é um dos principais produtores de mamona do mundo (Milanese, et al. 2014). Polímeros orgânicos porosos são largamente utilizados nas tecnologias de sorção modernas.

Fibras vegetais são materiais ecologicamente amigáveis (Wei, et al. 2003), e podem apresentar alta capacidade de sorção de óleo baixa densidade e baixo custo (Jayamania et al. 2014; Wanga, et al. 2012). E a fibra da palmeira real australiana possui tais propriedades além de boas propriedades mecânicas e com grande disponibilidade no mercado (Goulart et al. 2011).

A proposta desse trabalho foi avaliar o desenvolvimento de biocompósitos obtidos a partir de poliuretano derivado do óleo de mamona reforçado com 5%m/m a 20% m/m de fibras da palmeira real australiana e compará-los ao PU puro.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Para a confecção dos biocompósitos foram utilizadas fibras provenientes da palmeira real australiana e poliuretano derivado do óleo de mamona.

A fibra da palmeira real australiana utilizada no projeto foi fornecida pela Biosolvit, localizada em Barra Mansa – RJ. O poliuretano derivado do óleo de mamona utilizado no trabalho foi fornecido pela Polyurethane, localizada em Belo Horizonte - MG. As fibras foram secas em estufa a 100 ^{o}C por 24h, em seguida foram peneiradas em uma peneira de 18 mesh. As fibras que passaram pelas peneiras de 18 mesh foram utilizadas como reforço para a preparação dos biocompósitos.

O óleo vegetal de cozinha usado nos experimentos de sorção é comercial, adquirido em supermercado.

2.1. Obtenção dos Biocompósitos

Os biocompósitos foram obtidos pela mistura em massa, do poliol com o pré-polímero (1:1) e reforçado de 5 a 20% m/m com fibras da palmeira real australiana (Figura 1). Os componentes foram misturados durante 3 minutos em uma embalagem plástica.

Figura 1. PU puro e biocompósitos com diferentes porcentagens de fibra.

2.2. Caracterização dos Biocompósitos

Para determinação da densidade os biocompósitos foram cortados com o auxílio de um estilete, nas dimensões de 40x40x10 mm sendo sua medida realizada por um paquímetro. Foram aferidas as massas de cada amostra em uma balança de precisão, o valor foi descrito como massa total (kg) por unidade de área (m^3). A partir destes dados foi obtida a densidade aparente do material, de acordo com as normas da ASTM D 1985. Para avaliar as características físicas e morfológicas os biocompósitos foram caracterizados pelas técnicas de microscopia eletrônica de varredura e difratometria de raios-X. Os biocompósitos foram analisados em um

microscópio eletrônico de varredura HITACHI, modelo TM 3000 – software Tabletop Microscope, operando de 15 a 20 kW e utilizando detector de elétrons secundários. As amostras foram fixadas em um suporte com auxílio de uma fita de carbono autocolante dupla face e submetidas ao recobrimento metálico com ouro.

2.3. Capacidade de Sorção

A capacidade de sorção dos biocompósitos foi avaliada em função do teor de fibra (5 a 20% m/m) em um tempo fixo (20 min). Para tal, os biocompósitos foram cortados em forma de blocos com o auxílio de um estilete. Posteriormente, os biocompósitos foram imersos em um béquer contendo 75 mL de óleo e deixado em repouso no tempo determinado à temperatura ambiente (Figura 2). Transcorrido esse tempo, as amostras foram retiradas do óleo e colocadas em um sistema suspenso com auxílio de uma peneira e deixado drenar o óleo sorvido por cerca de 2 min. Em seguida, foram medidas as massas de óleo sorvidas pelos biocompósitos em balança de precisão.

Figura 2. Sorção de óleo nos biocompósitos.

A porcentagem de sorção de óleo nos biocompósitos foi calculada a partir da Equação 1:

$$C_S\ (\%) = \frac{M_F - M_I}{M_I} x100 \qquad (1)$$

onde: C_S é a capacidade de sorção do óleo, M_I e M_F correspondem as massas das amostras antes e após a imersão em óleo.

O mesmo procedimento foi repetido com o poliuretano puro a fim de compará-lo aos biocompósitos.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Tabela 1 evidencia a densidade dos biocompósitos e o PU puro.

Analisando os resultados foi observado que os bicompósitos reforçados com 15 e 20% m/m de fibras foram as mais densos quando comparado aos demais materiais. Essas diferenças de densidades ocorreram devido à inserção de fibras, as quais não foram dispersas homogeneamente na matriz de poliuretano, causando assim uma diferença na massa do material, bem como a formação de aglomerados de fibras ocorridas durante o processo de expansão do PU.

.

Tabela 1. Densidade dos materiais.

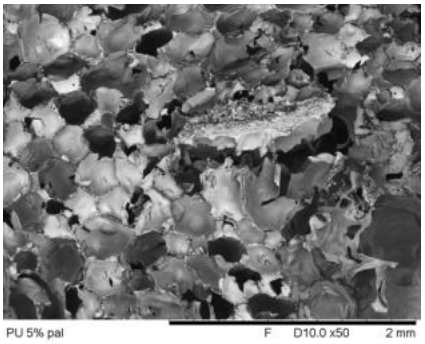
Amostras	Densidade (Kg/m^3)
PU puro	45,99 ± 2,0
PU/F(5%m/m)	43,82 ± 2,8
PU/F(10%m/m)	38,83 ± 1,8
PU/F(15%m/m)	62,94 ± 4,9
PU/F(20%m/m)	53,44 ± 3,7

E esta não uniformidade das fibras ficou bem evidente na morfologia dos biocompósitos, bem como a aglomeração das mesmas, como pode ser observada na Figura 3.

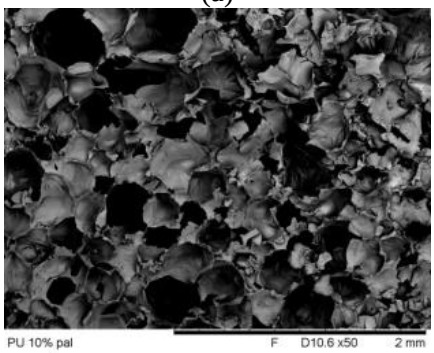
Analisando as Figuras 3(a) a 3(d), evidenciou-se uma distribuição de poros heterogênea (região mais clara) e espaços intersticiais (regiões mais escuras). Notou-se também que algumas células permanecem como um filme fino. Esse fenômeno ocorreu durante a fase de expansão, onde algumas células permaneceram parcialmente fechadas, ocorrendo também esse fenômeno devido á presença de fibras. Além disso, observou-se que o tamanho das células (poros) não foi uniforme. A heterogeneidade na forma e tamanho das células é

considerada normal, em se tratando de materiais celulares de PU (TANOBE, 2007).

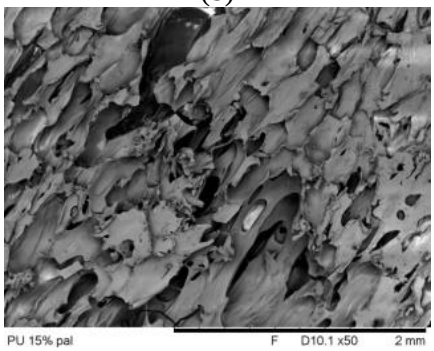
Além da diferença do tamanho dos poros, as imagens evidenciaram irregulares. Observou-se também que aumentando o teor de fibras no PU ocorreu a diminuição dos poros. No entanto, a quantidade de vazios no biocompósitos com 20% m/m aumentou e favoreceu a sorção de óleos.



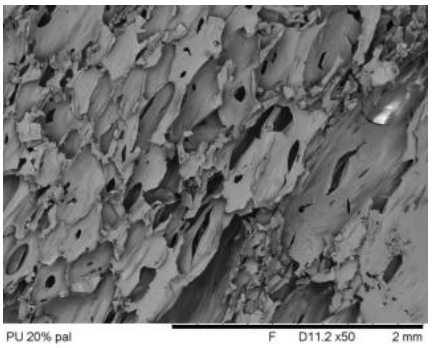
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 3. MEV dos biocompósitos ampliados 50X: (a) PU/F(5%m/m); (b) PU/F(10%m/m); (c) PU/F(15%m/m); (d) PU/F (20%m/m).

A Tabela 2 evidencia a capacidade de sorção de óleo vegetal nos materiais.

Tabela 2. Média dos ensaios de sorção com diferentes porcentagens de fibras nos biocompósitos e PU puro.

Amostras	Sorção (%)
PU Puro	206,5 ± 36,4
PU/5%m/m	190,7 ± 48,1
PU/10%m/m	190,3 ± 40,2
PU/15%m/m	162,2 ± 37,9
PU/20%m/m	261,9 ± 68,2

Foi verificado que a quantidade de fibras inseridas no PU influenciou na capacidade de sorção, mas devido à falta de heterogeneidade das fibras não houve uma concordância dos dados. O material com 20% m/m de fibras foi o que apresentou melhor capacidade de sorção, sendo que os demais apresentaram uma menor capacidade quando comparado ao PU puro. A Figura 3 evidencia melhor os resultados de sorção.

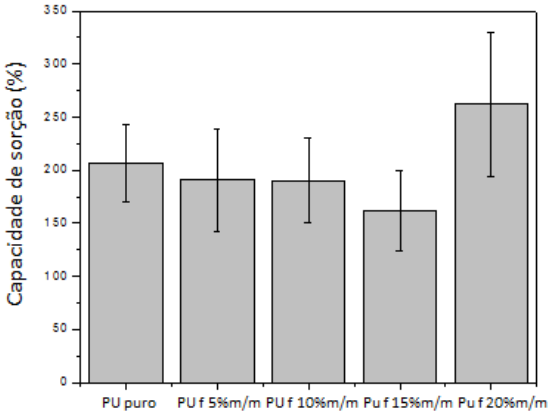


Figura 3. Gráfico da média dos ensaios de sorção com diferentes porcentagens de fibras nos biocompósitos e PU puro.

4. CONCLUSÃO

A inserção de fibras da palmeira real australiana no PU durante a expansão contribuiu negativamente no estudo de sorção de óleo vegetal, com exceção do biocompósito com 20% m/m, o qual aumentou a quantidade de vazios evidenciada pela análise de MEV.

5. REFERÊNCIAS

AL-MAJED A. A.; ADEBAYO, A. R.; HOSSAIN M. E. *Journal of Environmental Management*, v 113, p. 213–227, 2012.

BAYAT A.; MOHEB, S.; VAKILI-NEZHAAD, G. *Chem Eng Technol*, v28, p. 1525 – 1528, 2005.

BELAADIA A.; BEZAZIA A.; MAACHEA M.; SCARPAB F. *Procedia Engineering*, v 74, p. 325–328, 2014.

BENINI K. C. C. C. *Desenvolvimento e caracterização de compósitos poliméricos reforçados com fibras lignocelulósicas: HIPS/fibra da casca do coco verde e bagaço de cana de açúcar. 2011*. 125f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Universidade Estadual Paulista, 2011.

COUTINHO F. M. B.; DELPECH M. C. *Polímeros*, p. 41-48, 1999.

DOERFFER, J. W. *Oil spill response in the marine environment.* Poland: Pergamon Press, 1992.

FLORENTINO W. M.; MULINARI D. R. *Sorção de óleo diesel em biocompósitos de PU reforçados com fibras da palmeira*. . In: ENCONTRO BRASILEIRO SOBRE ADSORÇÃO, 10., 2014, Guarujá. **Anais**... Guarujá: EBA, 2014.

GOULART S. A. S.; OLIVEIRA T.A.; TEIXEIRA.; MILÉO P.C.; MULINARI D.R. *Procedia Engineering*, v 10, p. 2034–2039, 2011.

JAYAMANIA E.; HAMDANB S.; RAHMANB M. R.; BAKRIA M. K. B. *Procedia Engineering*, v 97, p. 545–554, 2014.

MILANESE A. C.; CIOFFI M. O. H.; VOORWALD H. J. C. *Procedia Engineering*, v 10, p. 2022–2027, 2011.

MULINARI D. R. *Comportamento térmico, mecânico e morfológico dos compósitos de polietileno de alta densidade reforçados com fibras de celulose do bagaço de cana de açúcar*. 112 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica). Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, SP, 2009.

OLIVEIRA A. F. *Avaliação de desempenho de fibras lignocelulósicas na sorção de óleos diesel e biodiesel*. 2010. 121f Tese (Doutor em Agronomia Energia na Agricultura) - Faculdade de Ciências Agronômicas. Universidade Estadual Paulista, Botucatu, p. 1, 2010.

ROCHA, J. G.; MULINARI, D. R. Cadernos Unifoa, v 5, p.45-53, p.45-53, 2014.

ROTAR V. O.; ISKRIZHITSKAYA V. D.; ISKRIZHITSKY A. A.; ORESHINA A. A. *Procedia Chemistry*, v 10, p. 145–150, 2014.

SILVA R. V. *Compósito de resina poliuretano derivada de óleo de mamona e fibras vegetais*. 2003. 157 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia de Materiais, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2003.

TANOBE, V. O. A. *Desenvolvimento de sorventes à base de espumas de poliuretanos flexíveis para o setor do petróleo. 2007*. 153f. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência dos materiais) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2007.

WANG J.; ZHENG Y.; WANG A. *Industrial Crops and Products*, v 40, p. 178–184, 2012.

WEI Q. F.; MATHER R. R.; FOTHERRINGHAM A. F.; YANG R. D.; Bulletin M. P. *Marine Pollution Bulletin*, v 46, p. 870-783, 2003.

6. AGRADECIMENTO

Os autores agradecem à FAPERJ pelo auxílio financeiro (E-26/ 201.481/2014 e E-26/010.002016/2014).

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ZEÓLITAS A PARTIR DO RESÍDUO DE ESPODUMÊNIO.

M. S. M. Oliveira[1]; R. Maribondo[2]; S. B. C. Pergher[1]

1- Laboratório de Peneiras Moleculares – LABPEMOL - Instituto de Química – Universidade Federal do Rio Grande do Norte
Campus Universitário Lagoa Nova, – CEP: 59078-970 – Natal- RN – Brasil
Email: manusilva.oliveira@hotmail.com
2 – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais – PPGCEM – Universidade Federal do Rio Grande do Norte

RESUMO: O espodumênio é um dos principais minerais de onde pode-se extrair lítio. Industrialmente, o principal processo de obtenção do lítio do espodumênio é a extração via ácido sulfúrico. Tal processo gera como subproduto uma grande quantidade de resíduo silicoaluminoso que não possui destino final, sendo em sua maioria armazenado em aterros ou deixados ao ar livre. Diferentes tipos de zeólitas foram sintetizadas como uma maneira de agregar valor a este resíduo industrial. Os materiais sintetizados foram caracterizados através de difração de raios-X e fluorescência de raios-X.

PALAVRAS-CHAVE: Resíduo; espodumênio; zeólita.

ABSTRACT: The spodumene is one of the minerals which can be extracted lithium. Industrially, the main process of obtaining the spodumene lithium is extracted via sulfuric acid. This process generates as a byproduct a lot of silicoaluminoso residue that has no final destination, being mostly stored in landfills or left outdoors. Different types of zeolites were synthesized as a way to add value to this industrial waste. The synthesized materials were characterized by X-ray diffraction and fluorescence X-rays.

KEYWORDS: Residue; spodumene; zeolite.

1. INTRODUÇÃO

O lítio é um dos elementos que apresentam um elevado interesse comercial, justamente devido as suas características que possibilitam a utilização em baterias de íon lítio, medicamentos, ligas, dentre outras aplicações. Sua diversificada aplicabilidade aliada às dificuldades de obtenção faz com que esse material tenha um alto valor comercial.

Poucos minérios, como por exemplo, o espodumênio ($LiAlSi_2O_6$), a petalita ($LiAlSi_4O_{10}$) e lepidolita ($K(Li,Al,Rb)_3(Al.Si)_4O_{10}(F,OH)_2$) são suficientemente disponíveis na natureza (Peltosaari, 2015) e contém algum teor de lítio disponível.

Entre os minérios apresentados, o espodumênio é o mais importante por apresentar uma maior abundância na natureza, como também uma maior quantidade de lítio, tornando-o ideal para extração desse metal.

Industrialmente, o principal processo de obtenção do lítio do espodumênio é a extração via ácido sulfúrico. Tal processo gera como subproduto uma grande quantidade de resíduo. A produção de uma tonelada de carbonato de lítio produz cerca de dez toneladas de resíduo de espodumênio. No entanto, somente uma pequena porção desse resíduo é utilizada como matéria prima em indústrias de construção civil, sendo em sua maioria armazenado em aterros ou deixadas ao ar livre (Chen, 2012).

O resíduo obtido da extração do lítio do espodumênio é um resíduo silicoaluminoso; desta maneira são excelentes fontes de silício e alumínio para sínteses de peneiras moleculares, mais especificamente, zeólitas. Esta se apresenta como uma excelente forma de agregar valor a este resíduo, já que se utiliza de silicatos naturais e matérias primas baratas para a produção de produtos de maior interesse comercial (Chen, 2012).

Muito já se conhece do uso de cinzas do carvão mineral para a síntese de zeólitas. Diferentes materiais podem ser sintetizados a partir deste material, como por exemplo, zeólitas do tipo NaA e zeólitas ZSM-5 (Chareonpanich, 2004). Também é possível sintetizar zeólitas a partir de caulim (Lin, 2004), diatomita (Sanhueza, 2004) e esmectita (Abdmenizen, 1994), mas pouco se conhece sobre a síntese de zeólitas a partir do resíduo de espodumênio (Bieseki, 2013).

As zeólitas são aluminossilicatos cristalinos com uma estrutura formada pela combinação tridimensional de tetraedros TO_4 (T = Si, Al) unidos entre si através de átomos de oxigênio.

É possível afirmar que as zeólitas são os catalisadores mais utilizados na indústria. Diversas são as características e propriedades que possibilitam a aplicação destes materiais em catálise, tais como a elevada área específica e estabilidade térmica, alta capacidade de adsorção, possibilidade de gerar sítios ácidos na sua estrutura, tamanho de seus canais e cavidades que encontram-se no tamanho de interesse de muitas moléculas, como também a complexidade da estrutura, que permite diferentes tipos de seletividade, ou seja, permite o direcionamento de reações para um produto desejado (Corma, 1997).

Devido a estas e outras propriedades, as zeólitas são materiais muito interessantes e versáteis que podem ser aplicados nos mais diversos processos.

A Merlinoita (MER) tem sido bastante reportada devido a sua capacidade de atuar tanto como catalisador, quanto como adsorvente. Jin et al., por exemplo, sintetiza Merlinoita com elevada capacidade de troca catiônica. Em trabalho relatado por Seo e Parque (2010), Merlinoita foi sintetizada para aplicação como catalisador de éter dimetílico de etanol através de reações de desidratação (Jin, 2014).

A mordenita (MOR), zeólita que possui uma porosidade bidimensional de 6,5x7,0 Å (Anel de 12 membros) que são os canais principais, e anéis de 8 membros com 2,6x5,7 Å, tem sido bastante relatada devido a sua aplicabilidade tanto em processos de separação por adsorção de gases ou misturas de líquidos, quanto em processos catalíticos de hidrocraqueamento, hidroisomerização, alquilação, dentre outros (Ren, 2016).

Desta maneira, o presente trabalho tem como objetivo sintetizar diferentes tipos de zeólitas, a partir do resíduo de espodumênio, mostrando que a utilização deste em diferentes procedimentos de síntese pode direcionar a diferentes estruturas zeolíticas, sendo esta uma maneira de agregar valor a um resíduo sem tanto interesse comercial e além disso, possibilitar a produção de diferentes materiais com diferentes possibilidades de aplicação industrial.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Todos os procedimentos de síntese realizados partiram de receitas de síntese padrão IZA, apenas modificando-as a fim de se obter a relação Si/Al adequada à síntese da zeólita específica. O resíduo de espodumênio foi utilizado como fonte de silício e alumínio em todas as sínteses, apresentando uma relação Si/Al de 3,3. Para cada síntese foi realizado um estudo de tempo de envelhecimento para posterior otimização.

Os materiais sintetizados foram caracterizados através de Difração de Raios-X (DRX), e além disso, o resíduo de espodumênio também foi caracterizado através de Fluorescência de Raios-X (FRX).

A Tabela 1 apresenta de maneira simplificada quais os parâmetros de síntese que foram analisados.

Tabela 1. Variação dos parâmetros de síntese.

Nome	Sigla	Si/Al gel	Tempo (h)
Merlinoita	Z03(Mer)	2,5	43-48-53
Mordenita	Z04(Mor)	1,5	20-24-28

2.1. Síntese da Zeólita Merlinoita (MER)

Foram utilizados como agente mineralizante o hidróxido de potássio 85% (KOH) e óxido de alumínio puríssimo (Al_2O_3) como fonte de alumínio, a fim de se obter a relação Si/Al adequada.

Nesta síntese, preparou-se inicialmente uma solução aquosa de KOH. A esta solução foi adicionada 3,754g de Al_2O_3 mantendo-a sob agitação e temperatura de 40°C até clarear. Em seguida, foi adicionado mais 37g de água destilada e 14,939g de resíduo e essa mistura foi mantida por mais 30 min sob agitação. Posteriormente, o gel de síntese obtido foi colocado em autoclaves de aço inox e levado para envelhecimento em estufa sem grade giratória (estático) à 150°C. O produto final foi lavado, filtrado e seco.

2.2. Síntese da Zeólita Mordenita (MOR)

Foram utilizados hidróxido de sódio (NaOH) como agente mineralizante e sílica aerosil (SiO_2) como fonte de sílica.

Preparou-se uma solução de NaOH, e a esta foram adicionados 3,027g de resíduo, sendo mantida sob agitação por 30 min. Em seguida, foi adicionado 70,461g de água destilada, deixando-a por mais 20 min sob agitação. Por fim, foram adicionados mais uma pequena quantidade de água e 8,113g de sílica aerosil, sendo esta mantida sob agitação por mais 30 min. O gel de síntese foi então colocado em autoclaves de aço inox e levado para envelhecimento em estufa sem grade giratória (estático) à 170°C. O produto final foi lavado, filtrado e seco.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 apresenta o difratograma de raios-X do resíduo e a Tabela 2 mostra a composição química em massa presente no resíduo.

Através do difratograma do resíduo, pode-se observar nitidamente a presença de três fases principais, sendo elas o quartzo (Q), o espodumênio (L) e o sulfato de cálcio hidratado (S).

Como já se era esperado, por se tratar de um resíduo silicoaluminoso, a maior composição presente no resíduo é de silício e alumínio.

Tabela 2. Composição química em massa do resíduo de espodumênio.

Composto	Composição (%)
Li_2O	0,972 %
Na_2O	0,692 %
K_2O	0,313 %
P_2O_5	0,154 %
CaO	3,614 %
Al_2O_3	19,070 %
Fe_2O_3	0,611 %
Mn_2O_3	0,132 %
MgO	0,070 %
SiO_2	74,371 %

A Figura 2 apresenta os difratogramas de raios X das zeólitas Merlinoita sintetizadas comparadas com a zeólita Merlinoita padrão IZA.

É possível observar a presença de todos os picos referentes a zeólita merlinoita padrão tanto em tempos mais curtos quanto em tempos de envelhecimento mais longos. Entretanto, além destas, outras fases também são observadas, como

por exemplo, a presença de quartzo em 26,66° 2theta. Sendo assim, pode-se concluir que esta foi obtida como uma mistura de fases, não sendo uma zeólita completamente pura.

A Figura 3 apresenta os difratogramas de raios-X das zeólitas Mordenita sintetizadas e o padrão IZA da zeólita Mordenita como comparação.

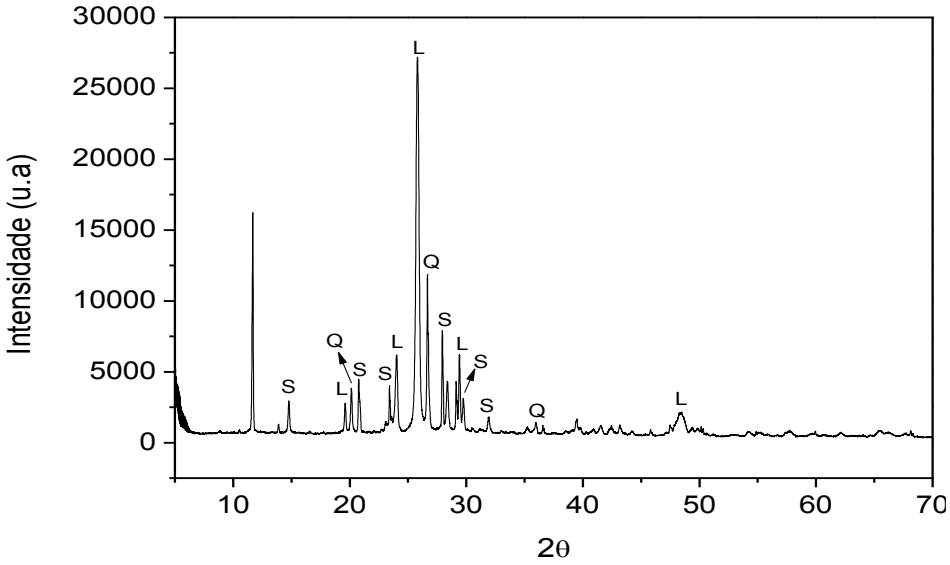


Figura 1. Difratograma do Resíduo.

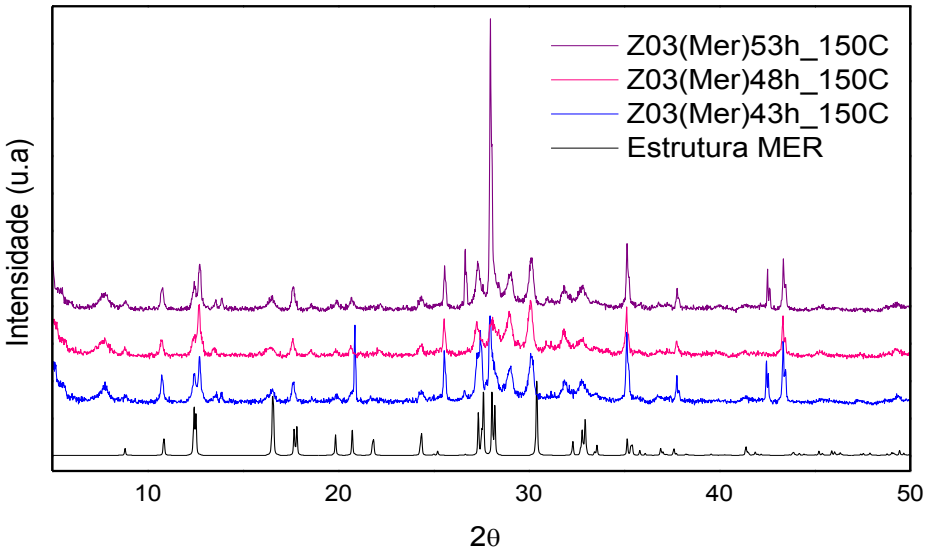


Figura 2. Difratograma das zeólitas Merlinoita.

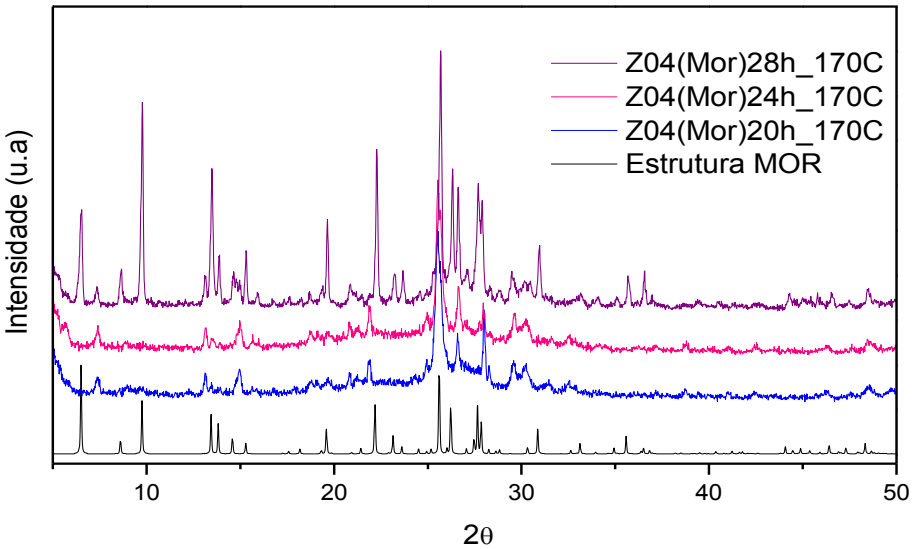


Figura 3. Difratograma das zeólitas Mordenita.

Observa-se uma grande modificação em relação aos materiais sintetizados e o resíduo. Quando comparada com o padrão IZA da zeólita Mordenita, nota-se a presença de reflexões correspondentes a esta zeólita, comprovando a formação da estrutura desejada. Além disso, também é possível observar que apenas em um tempo de envelhecimento de 28h foi possível obter uma estrutura bem cristalina do material, sendo este, portanto, um parâmetro importante a ser analisado.

6. CONCLUSÃO

Partindo de um resíduo silicoaluminoso foi possível sintetizar diferentes tipos de zeólitas seguindo diferentes rotas sintéticas.

A partir do resíduo obteve-se cristais de estrutura correspondente a zeólita merlinoita com a presença de outras fases, entretanto, se utilizando do mesmo resíduo, conseguiu-se obter com sucesso a zeólita mordenita com uma boa cristalinidade em um tempo mais longo.

Portanto, conclui-se que a utilização do resíduo proveniente do processamento do espodumênio para síntese de zeólitas se apresenta como uma maneira de agregar valor a este resíduo, podendo ainda com diferentes procedimentos de síntese, direcionar a diferentes estruturas zeolíticas.

6. REFERÊNCIAS

ABDMENIZEN, K., SIFFERT, B. *Appli. Clay Scien*. v. 8, p. 437–447, 1994.

BIESEKI L., MELO V. R. M., SOBRINHO E., MELO D. M. A., PERGHER S. B. C. *Cerâmica* v. 59, p. 557-562, 2013.

BIESEKI L., RIBEIRO D. B., SOBRINHO E. V., MELO D. M. A., PERGHER S. B. C. *Cerâmica* v. 59, p. 466-472, 2013.

CORMA A. *Chem of mater.*, v. 97, p 2373-2419, 1997.

CHAREONPANICH M.; NAMTO T.; KONGKACHUICHAY P.; LIMTRAKUL J. *Fuel Proces. Tech.*, v. 85, p. 1623-1634, 2004.

CHEN D,; HU X.; SHI L.; CUI Q.; WANG H.; YAO H. *Appl. Clay Scien.*, v. 59-60, p. 148-151, 2012.

JIN N., MENG C., HOU J. *Jorn. Of Indus. And Engin. Chem.*, v. 20, p. 1227-1230, 2014.

LIN D., XU X., ZUO F., LONG Y. *Micro and Meso Mat.*, v. 70, p. 63-70, 2004.

PELTOSAAI, O. L.; TANSKANEN P.; HEIKKINEN E.; FABRITIUS T. *Miner. Eng.*, v. 82, p. 54-60, 2015.

REN S., GONG C., ZENG P., GUO Q., SHEN B. *Fuel*, v. 166, p. 347-35, 2016.

SANHUEZA, V., KELM, U., CID, R., LÓPEZ-ESCOBAR, L. *Journ. of Chem, Tech. and Biotech.*, v. 79, p. 686–690, 2004.

SEO Y. H., PRASETYANTO E. A., JIANG N. Z., OH S. M., PARK S. E., *Micro. Meso. Mater.* v. 128, p. 108–114, 2010.

SÍNTESE DE SÍLICA MODIFICADA COM LÍQUIDO IÔNICO COMO FASE ESTACIONÁRIA NO PROCESSO DE EXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA DE FENOL EM MEIO AQUOSO

M. R. Oliveira[1*], J. F. De Conto[1], M. M. Oliveira[1], C. C. Santana[1], S. M. Egues[1].

1-Laboratório de Síntese de Materiais e Cromatografia, Instituto de Tecnologia e Pesquisa, Universidade Tiradentes, Av. Murilo Dantas, 300, Farolândia, CEP 49032-490, Aracaju-SE, Brasil. Telefone: (79) 3218-2164 - *E-mail: marilia-oliveiras@hotmail.com

RESUMO: Os compostos fenólicos são grandemente utilizados na indústria química, fazendo com que uma elevada quantidade de efluentes químicos prejudiciais ao meio ambiente seja gerada. Desta forma, técnicas analíticas de separação e quantificação estão sendo estudadas, bem como a síntese de novos materiais que apresentam interação seletiva pelo fenol, com o objetivo de determinar a quantidade deste composto que está sendo lançada no meio coletor. A proposta deste trabalho foi sintetizar sílica modificada com o líquido iônico cloreto de 1-propil-3-metilimidazólio para aplicar como fase estacionária no processo de extração em fase sólida (SPE) de fenol em meio aquoso. A recuperação do fenol através da SPE foi realizada por eluição com 10 mL de metanol. Ao final do processo de SPE utilizando a fase estacionária preparada verificou-se que o material recuperou até 87 % de fenol presente na solução aquosa.

PALAVRAS-CHAVE: fenol; extração em fase sólida; sílica; líquido iônico.

ABSTRACT: The phenol compounds have been used in chemical industry widely, producing a large amount of harmful chemical effluents in the environment. Thus, analytical techniques of separation and quantification are being studied, as well as the synthesis of new materials which have selective interaction with phenol, in order to determine the amount of this compound being released in the collectors. The purpose of this study is to synthesize the modified silica with the ionic liquid chloride 1-propyl - 3 - methylimidazolium, applying it in the stationary phase in extraction process for solid phase extraction (SPE) of phenol in an aqueous envitoment. The recovery of the phenol by SPE was performed eluting it with 10 ml of methanol. At the end of the SPE process, it was found that the material has recovered till 87% of phenol present in the aqueous solution, using the prepared stationary phase.

KEYWORDS: phenol, solid phase extraction, sílica, ionic liquid.

1. INTRODUÇÃO

A utilização de fenol na indústria química e farmacêutica gera uma grande quantidade de águas residuais que precisam ser tratadas, pois o fenol afeta negativamente a qualidade ambiental e a saúde humana. Águas residuais contendo compostos fenólicos apresentam vários problemas de descarte, pois eles possuem baixa biodegrabilidade e alta toxicidade. Diversos processos industriais têm compostos fenólicos como efluente devido a esses compostos serem utilizados pelas indústrias de plástico, papel, petroquímica, desinfetante, cerâmica, refinaria de óleo, farmacêutica e aço (Abdelwahab *et al.*, 2009).

A geração de alta quantidade de água residual contaminada com compostos fenólicos é

uma problemática a ser solucionada, pois caso ocorra a utilização de água contaminada com esses compostos, o corpo humano pode sofrer alguns danos como degeneração de proteína, erosão de tecido, paralisia no sistema nervoso central e também alterações nos rins, fígado e pâncreas (Senturk *et al.*, 2009).

Os compostos fenólicos são grandemente utilizados na indústria química, como por exemplo nas áreas têxtil, de mineração, madeira, papel, adesivos, germicidas e farmacêutica, dentre outras (Jia e Lua, 2008). A produção de fenol é muito complexa e onerosa, além de gerar elevada quantidade de efluentes químicos prejudiciais ao meio ambiente (Patel *et al.*, 2011; Kim *et al.*, 2010). Apesar dos inúmeros tratamentos realizados nos efluentes químicos, normalmente baixas concentrações destes compostos orgânicos ainda são encontrados em água residuais que são lançadas no meio ambiente, sendo assim limites de lançamento de fenol têm sido estabelecidos (Al-Johani e Salam, 2011).

Para identificar pequenas concentrações destes compostos nas águas residuais, faz-se necessário o uso de metodologias analíticas. Uma metodologia que vem sendo usualmente empregada com o propósito de isolar um ou mais analitos presentes em uma matriz complexa para posterior análise é a extração em fase sólida (SPE do inglês solid phase extraction). A extração em fase sólida mostra-se um processo promissor para análise de amostras contaminadas, pois apresenta vantagens em termos de reprodutibilidade, tempo reduzido de análise, menor consumo de solvente e consequentemente menor custo de processo (Alzaga *et al.*, 2004; Abhilash *et al.*, 2007).

Na SPE emprega-se uma pequena coluna aberta denominada cartucho de extração. Desta forma, a SPE utiliza menor quantidade de fase estacionária (adsorvente) e solvente para extração quando comparada com a cromatografia líquida em coluna (Lanças, 2004).

A SPE é uma técnica simples de separação líquido-sólido, baseada nos mecanismos de separação da cromatografia líquida a baixa pressão, também conhecida como cromatografia líquida clássica (Lanças, 2004).

Além disso, as técnicas de separação que utilizam matrizes sólidas têm se mostrado potencialmente poderosas, devido à possibilidade de projetar e conhecer a composição química da superfície desses materiais tornando-os mais seletivos. Uma gama de materiais sólidos podem ser utilizados nos processos de adsorção, troca iônica, extração em fase sólida, entre outros. Em processos de separação utilizando matrizes sólidas para compostos fenólicos, vários materiais já foram testados como, por exemplo, carvão ativado (Jia e Lua, 2008), solo (Subramanyam e Das, 2009), zeólita (Yousef *et al.*, 2011), bio-adsorventes (Nadavala *et al.*, 2009) e resinas poliméricas (Huang *et al.*, 2007). Além destes, materiais modificados com grupos orgânicos, mais especificamente líquidos iônicos (LI), podem ser aplicados na remoção de compostos fenólicos (Ng *et al.*, 2011; Nosrati *et al.*, 2011; Zhu *et al.*, 2011).

Os LI's vêm sendo aplicados em processos de separação devido à sua extraordinária seletividade de natureza dupla, ou seja, podem ser utilizados para separação de compostos polares assumindo uma característica de fase estacionária polar ou na separação de compostos apolares, assumindo assim a característica de fase estacionária apolar (Wang *et al.*, 2009).

Dentro desse contexto, o objetivo desse trabalho foi o desenvolvimento de um novo material adsorvente para ser utilizado como fase estacionária no processo de SPE para recuperação de fenol.

2. METODOLOGIA

2.1. Síntese da Sílica Modificada com Cloreto de 1-propil-3-metilimidazólio

A sílica modificada com cloreto de 1-propil-3-metilimidazólio foi preparada em duas etapas. Na primeira etapa foi feita a síntese da matriz usando-se o método sol-gel de acordo com o trabalho de Menezes *et al.*, (2012) e De Conto *et al.*, (2014). Nessa etapa utilizaram-se como reagentes precursores tetraetilortosilicato (TEOS) e 3-cloropropiltrimetoxisilano (CPTMS), ambos da marca Aldrich, nas proporções molares de 90% (50,0 mL) de TEOS, 10% (4,5 mL) de CPTMS e ácido fluorídrico (HF) da Merck como catalisador. Primeiramente, foi realizada a pré-hidrólise do TEOS pela adição de 80 mL de etanol e 8 mL de água destilada sendo esta mistura agitada por 40 min. Após o período de pré-hidrólise, adicionou-se

CPTMS e 8,0 mL de água destilada contendo 16 gotas de HF. A mistura foi mantida sob agitação por 40 min a temperatura ambiente, seguindo-se do aumento de temperatura para 40 °C. A gelificação durou 12 dias a esta temperatura, mantida por banho de areia em placa de aquecimento. Ao final do processo o material obtido foi macerado, lavado através da extração Soxhlet com etanol por 24 h e seco em estufa a 80 °C por 24 h.

Na segunda etapa realizou-se a reação de ancoramento do 1-metilimidazólio (Aldrich): 10 g do material obtido na primeira etapa foram imersos em 100 mL de solução de 1-metilimidazólio em tolueno (2,5 mol L^{-1}) e aquecida na temperatura de refluxo (~110 °C) durante 48 h. O sólido resultante, nomeado de $SiIMICl^-$, foi separado, lavado com tolueno, etanol, éter etílico e seco em estufa a 80 °C por 24 h.

2.2. Caracterizações

A área superficial específica (S_{BET}) e a distribuição do volume de poros do material obtido foram determinadas por adsorção/dessorção de N_2, utilizando o equipamento Micromeritics 3020 Krypton, empregando o método BET e modelo BJH (multipontos). Anteriormente à análise, as amostras foram tratadas no próprio equipamento a 120 °C, sob vácuo, por 10 h, a fim de eliminar resíduos de umidade ou orgânicos líquidos.

A análise da superfície da sílica funcionalizada foi feita por FTIR, utilizando-se um espectrofotômetro Varian FTIR 600, na região de 4000 a 400 cm^{-1}, com resolução de 4 cm^{-1} e 140 acumulações. Utilizaram-se pastilhas preparadas a partir da dispersão do sólido em KBr, na proporção de 1:100 e as análises foram feitas em temperatura ambiente.

A análise elementar foi realizada em um equipamento LECO CHN628 usando uma massa de amostra de 150 mg.

2.3. Extração em Fase Sólida (SPE)

Os cartuchos de SPE foram empacotados com 500 mg de fase estacionária, sílica funcionalizada com cloreto de 1-propil-3-metilimidazólio, e em seguida condicionados com 5 mL de metanol e água destilada. Em seguida 10 mL das amostras contendo fenol foram eluídas através da coluna em fluxo contínuo sob vácuo à temperatura ambiente. A recuperação do fenol adsorvido na fase estacionária foi realizada através da eluição com 10 mL de metanol. Para avaliar a eficiência da fase estacionária no processo de SPE, soluções aquosas de fenol foram preparadas nas concentrações de 10, 25 e 50 mg L^{-1}.

2.4. Metodologia de Análise do Fenol

Para a análise da concentração do fenol utilizou-se um espectrofotômetro de UV-Vis Shimadzu UV-2600. Anteriormente foi feita uma varredura no espectrofotômetro para determinar o comprimento de onda de maior absorção para o composto, sendo esse de 273 nm. A curva de calibração foi obtida no intervalo de concentração de 10 a 90 mg L^{-1}. As soluções padrão de fenol foram preparadas em metanol, pois este foi o solvente utilizado para eluicão do composto da coluna de SPE.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Caracterizações

3.1.1 Adsorção/dessorção de N_2: A Figura 1 apresenta a isoterma de adsorção/dessorção de N_2 da amostra $SiIMICl^-$. Nota-se que a isoterma é do tipo IV com histerese H2, característico de material mesoporoso com forma de poro não definida. A área superficial e o volume de poro do material $SiIMICl^-$, foi de 94 m^2 g^{-1} e 0,256 cm^3 g^{-1}, respectivamente.

3.1.2 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR): No espectro de FTIR apresentado na Figura 2 verifica-se uma banda na região de 1069 cm^{-1} corresponde à mistura dos grupos Si-O-Si e Si-O-Si-C (Adam *et al.*, 2009). A banda larga na região de 3500 cm^{-1}, é referente aos modos de vibração das hidroxilas, provenientes dos grupos SiO-H da sílica ou H-OH. Os modos de vibração da ligação C-N e C-H do anel imidazólio surgem na região de 1560 cm^{-1} e 2875 cm^{-1}, respectivamente (Cai *et al.*, 2014).

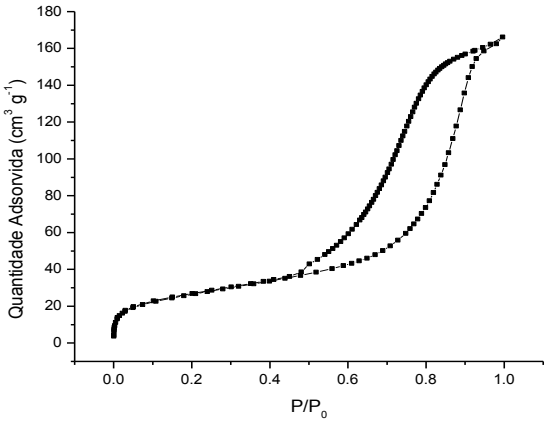


Figura 1. Isoterma de adsorção/dessorção de N_2 da $SiIMICl^-$.

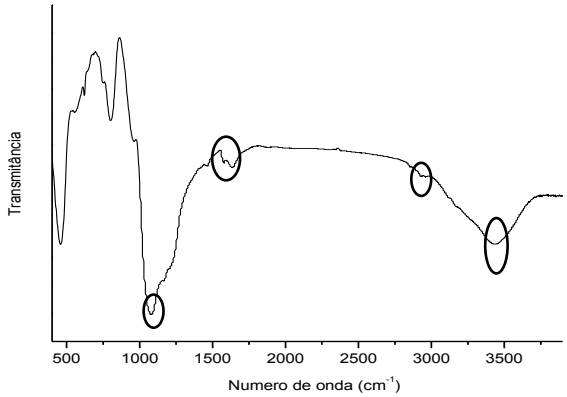


Figura 2. Espectro de FTIR da $SiIMICl^-$.

<u>3.1.3 Análise elementar (CHN)</u>: Verificou-se através da análise elementar (CHN) que a quantidade de carbono e nitrogênio encontrada na sílica modificada com cloreto de 1-propil-3-metilimidazólio foi de 9,72 % para o carbono e 3,37 % para o nitrogênio. Através desta técnica foi possível confirmar a presença do grupo orgânico na matriz de sílica.

3.2 Extração em Fase Sólida do Fenol

Piangerelli *et al.* (1993) realizou a extração em fase sólida de compostos fenólicos, utilizando como adsorvente uma resina copolimérica de estireno-divinilbenzeno, obtendo uma recuperação de 60 % de fenol.

No trabalho de Ng *et al.* (2011) membranas líquidas com líquido iônico hidrofóbico foram preparadas para remoção de compostos fenólicos. O estudo mostrou alta eficiência das membranas com bis(trifluorometilsulfonil)amida de 1-butil-3-metilimidazólio [BMIM][NTf_2] na extração de fenóis, resultando em 96,21 % de fenol removido.

Devido aos bons resultados alcançados pelos autores citados acima, neste trabalho realizou-se SPE utilizando como fase estacionária sílica modificada com líquido iônico ($SiIMICl^-$), os resultados foram promissores como pode ser observado na Figura 3.

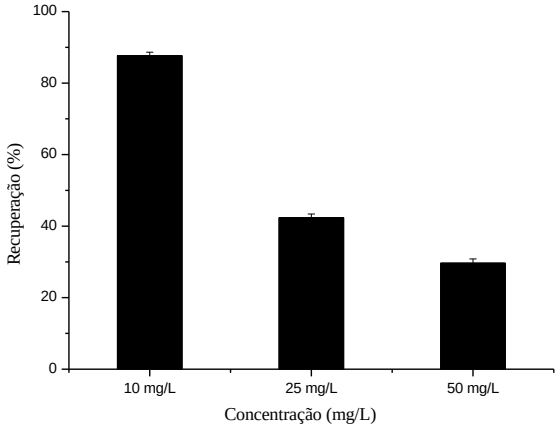


Figura 3. Percentual de recuperação do fenol utilizando o metanol como eluente.

Observa-se na Figura 3 que foi possível recuperar o fenol adsorvido na fase estacionária utilizando como eluente o metanol para posterior quantificação. Verifica-se também que quanto maior a concentração inicial de fenol menor é o percentual removido pelo metanol. A recuperação do fenol nas amostras contendo 10, 25 e 50 mg L^{-1} foram de 87,7±0,95; 42,4±0,99 e 29,6±1,17 %, respectivamente.

A partir destes resultados nota-se que a quantidade de fenol eluído utilizando 10 mL de metanol foi entre 9 e 15 mg L^{-1}, aproximadamente. Entretanto, acredita-se que se o volume de solvente utilizado na eluição for aumentado, as concentrações de fenol recuperado possivelmente serão maiores. Sendo assim, pode-se dizer que o

processo de extração em fase sólida pode ser utilizado na separação de fenol de meio aquoso.

4. CONCLUSÃO

Através da isoterma de adsorção/dessorção de N_2 identificou-se que foi produzido um material mesoporoso, com área superficial de 94 m^2 g^{-1}. O espectro de infravermelho confirmou a obtenção do material híbrido, sendo possível observar tanto bandas da parte inorgânica como da parte orgânica do material. A presença de carbono e nitrogênio na amostra, identificada pela técnica elementar CHN, também comprovou a presença do grupo orgânico na matriz de sílica.

A utilização do material $SiIMICl^-$ no processo de remoção e recuperação do fenol foi eficiente, principalmente para baixas concentrações iniciais do composto. A recuperação de fenol das soluções aquosas contendo 10, 25 e 50 mg L^{-1} foi de 87,7±0,95; 42,4±0,99 e 29,6±1,17 %, respectivamente.

5. AGRADECIMENTOS

Ao Professor Edilson Benvenutti da UFRGS, a Professora Simoni Plentz Meneghetti da UFAL e ao Professor Alberto Wisniewski Jr da UFS e aos seus respectivos grupos de trabalho. A CAPES e UNIT pelo apoio financeiro.

6. REFERÊNCIAS

ABDELWAHAB, O.; AMINB N.K.; EL-ASHTOUKHYB E-S.Z., *Journal of Hazardous Materials*, 163, p. 711–716, 2009.

ABHILASH, P.C.; JAMIL, S.; SINGH, N. *Journal of Chromatography A*, v. 1176, p. 43-47, 2007.

ADAM, F.; OSMAN, H.; HELLO, K.M. *Journal of Colloid and Interface Science*, v.331, p. 143-147, 2009.

AL-JOHANI, H.; SALAM, M. A. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 360, p. 760–767, 2011.

ALZAGA, R.; MONTUORI, P.; ORTIZ, L.; BAYONA, J.M.; ALBAIGÉS, J. *Journal of Chromatography A*, v. 1025, p. 133-138, 2004.

CAI, M.; WEI, X.; DU, C.; MA, X.; JIN, M. *Journal of Chromatography A*, v. 1349, p. 24-29, 2014.

DE CONTO J. F.; SANTOS M. R. O.; CARVALHO A. S.; CAMPOS K. V.; FREITAS L. S.; BENVENUTTI E. V.; DE MENEZES E. W.; SANTANA C. C.; EGUES S. M. *Adsorption*, v 20, p. 917 – 923, 2014.

HUANG, J.; ZHOU, X.; HUANG, K.; LIU, S.; LUO, Q.; XU, M. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 316, p. 10–18, 2007.

JIA, Q.; LUA, A.C., *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, v. 83, 175–179, 2008.

KIM, J.; KIM, S.; JUNG, S. *Bioresource Technology*, 101, p. 9294–9300, 2010.

LANÇAS, F.M. *Extração em fase sólida (SPE*), v.4, São Carlos, Rima, 2004.

MENEZES, E.W.; LIMA, E.C.; ROYER, B.; DE SOUZA, F.E.; DOS SANTOS, B.D.; GREGÓRIO, J.R.; COSTA, T.M.H.; GUSHIKEM, Y.; BENVENUTTI, E.V. *J. Colloid Interface Sci*, v. 378, p. 10-20, 2012.

NADAVALA, S.K.; SWAYAMPAKULA, K.; BODDU, V.M.; ABBURI, K. *Journal of Hazardous Materials*, v. 162(1), p. 482–489, 2009.

NG, Y.S.; JAYAKUMAR, N.S.; HASHIM, M.A., *Desalination*, v. 278, 250–258, 2011.

NOSRATI, S.; JAYAKUMAR, N.S.; HASHIM, M.A., *Journal of Hazardous Materials*, v. 192, 1283–1290, 2011.

PATEL, R.N.; BANDYOPADHYAY, S.; GANESH, A. *Energy*, 36(3), p. 1535-1542, 2011.

PIANGERELLI V., NERINI F., CAVALLI S., *Annali di Chimica*, 83, p. 331, 1993.

SENTURK H. B. et. al., *Journal of Hazardous Materials*, 172, p.353–362, 2009.

SUBRAMANYAM, B.; DAS, A., *Desalination*, v. 249(3), p. 914–921, 2009.

WANG, Y.; TIAN, M.; BI, W. e ROW, K.H., *Int. J. Mol. Sci.*, v. 10, p. 2591-2610, 2009.

YOUSEF, R.I.; EL-ESWED, B.; AL-MUHTASEB, A.H. *Chemical Engineering Journal*, v. 171, p. 1143– 1149, 2011.

ZHU, L.; DENG, Y.; ZHANG, J.; CHEN, J. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 364, p. 462–468, 2011.

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ÓXIDO DE ALUMÍNIO A PARTIR DE ESFERAS HÍBRIDAS: INFLUÊNCIA DO GRAU DE SUBSTITUIÇÃO E POLIMERIZAÇÃO DA CARBOXIMETILCELULOSE.

M. T. P. Silva[1]; J. C. Carvalho; S. B. C. Pergher; T. P. Braga[2].

LABPEMOL-Laboratório de Peneiras Moleculares - Instituto de Química - Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Email:[1]monickarla@yahoo.com.br; [2]tiagoquimicaufrn@gmail.com.

RESUMO: Suportes catalíticos a base de óxidos de alumínio foram sintetizados pelo método das esferas híbridas utilizando carboximetilcelulose (CMC) como precursor orgânico e nitrato de alumínio como precursor inorgânico. As caracterizações foram realizadas por análises DRX, FTIR, MEV e Fissisorção de N_2. Os resultados de DRX mostram um perfil de material amorfo e semi-cristalino para as diferentes amostras. Os espectros FTIR antes da calcinação apresentaram bandas características da estrutura da CMC, as quais desaparecem dos espectros após a calcinação, evidenciando a perda de matéria orgânica proveniente do polímero. Os espectros antes da calcinação confirmam a formação de um material híbrido comparando o espectro da CMC pura com os sólidos obtidos após secagem. As imagens obtidas pelas análises de MEV mostram a formação de um material com morfologia tipo esponja, indicando uma elevada porosidade. Por fim, o perfil da isoterma de adsorção/dessorção de N_2 confirma a formação de material micro-mesoporoso com interessantes propriedades texturais.

PALAVRAS-CHAVE: suportes catalíticos, esferas híbridas, óxidos de alumínio, carboximetilcelulose.

ABSTRACT: Catalytic supports based on aluminum oxide were synthesized by the method of hybrid spheres using carboxymethylcellulose (CMC) as organic precursor (template) and aluminum nitrate as inorganic precursor. The characterizations were performed by analysis of XRD, FTIR, SEM and N_2 physisorption. The XRD results show a profile of amorphous and crystalline material for the different samples. FTIR spectra confirm the formation of a hybrid material, comparing the pure CMC spectrum with the obtained solids after drying. The images obtained by SEM analysis show the formation of a material with sponge-like morphology, characteristic of highly porous solid. The N_2 adsorption/desorption isotherm profile confirms the formation of micro-mesoporous materials with interesting textural properties.

KEYWORDS: catalytic supports, hybrid spheres, aluminum oxide, carboxymethylcellulose.

1. INTRODUÇÃO

Os materiais utilizados para sustentar a fase ativa de um catalizador suportado são conhecidos como suportes catalíticos. Estes sólidos devem conter propriedades físico-químicas específicas, tais como estabilidade térmica, resistência a ataques químicos, bem como características estruturais, texturais, morfológicas e ácido-base apropriadas ao tipo de reação aplicada. Pode-se destacar a sílica, alumina, sílicas-aluminas amorfas, zeólitos, peneiras moleculares, argilas e carvão ativado como suportes catalíticos mais utilizados pela indústria química e mais estudados pela comunidade científica (Figueiredo & Ribeiro,2007; Schmal, 2011).

O óxido de alumínio tem proporcionado numerosas vantagens quando utilizado como suporte catalítico. Dentre estas, cita-se: elevada área superficial da fase ativa, porosidade apropriada para determinado tipo de reação química, acidez/basicidade controlada, minimiza a sinterização catalítica do sítio ativo e, em alguns casos, redução da deposição excessiva de coque,

favorecendo excelentes resultados de atividade, seletividade e estabilidade para os sólidos (Rotana, 2013; Thorat & Dalvi, 2012; Braga, 2009).

A literatura apresenta diferentes métodos para a síntese de suportes alternativos de óxidos catalíticos, tais como: o método da coprecipitação (Yua, 2012), sol-gel convencional (Hwang, 2013), precursores poliméricos (Braga, 2009), poliálcool (Wang, 2009) e hidrólise homogênea (Chen, 1992). Nestas vias de preparação catalítica existe uma intensa preocupação para tornar os procedimentos mais eficientes, econômicos, rápidos e que utilizem precursores da síntese derivados de fontes renováveis, objetivando obter processos ecologicamente corretos (Kadib, 2011; Braga,2015).

Os novos métodos de síntese utilizando precursores orgânicos (templates), normalmente polímeros orgânicos, combinados com precursores inorgânicos visam obter materiais com uma área específica elevada e uma excelente distribuição de tamanho dos poros, bem como permite o controle da estrutura (tamanho de cristalito) e das propriedades morfológicas. A decomposição/oxidação controlada da matéria orgânica durante a calcinação viabiliza a conquista de propriedades morfológicas e estruturais desejadas (Kadib, 2011). Desta forma, o tipo de polímero e sua característica química, tais como sua estrutura (grupos funcionais presentes) e seu peso molecular (comprimento da cadeia) podem influenciar diretamente nas propriedades físico-químicas do material final (Braga, 2009).

A carboximetilcelulose (CMC) é um biopolímero natural derivado da celulose. Devido à inserção de grupos carboxílicos ao longo da sua cadeia, torna-se mais dispersa em água e adquire o potencial para atuar como um excelente agente complexante de cátions metálicos, tais como o Al^{3+}. Este, por sua vez, é muito interessante durante a síntese de catalisadores compostos de óxidos com elevada dispersão metálica (Unlu, 2013; Oliveira, 2015).

Este biomaterial, CMC, tem propriedades únicas, tais como: elevada viscosidade, transparência, não tóxico, hidrofilicidade, biocompatibilidade, biodegradabilidade e excelente capacidade na formação de película. No entanto, a viabilidade do uso da CMC como biotemplate orgânico para a preparação de suportes catalíticos (óxidos) contendo micro-mesoporosos, com elevada dispersão do óxido metálico continua sendo uma linha de pesquisa pouco explorada. É importante salientar que a flexibilidade para alcançar diferentes graus de polimerização (peso molecular) e diferentes graus de substituição (o número de grupos carboximetilo) da CMC torna este biopolímero um template orgânico potencial para a preparação de suportes catalíticos com propriedades físico-químicas interessantes (Braga, 2009; Lee & Oh, 2013; Naves e Petri, 2005).

Diante deste contexto, o objetivo do presente trabalho é preparar esferas híbridas a partir da carboximetilcelulose e íons Al^{3+}, a fim de obter óxido de alumínio como um potencial de suporte catalítico utilizando uma rota sintética alternativa. Além disso, estudar a influência do grau de polimerização e substituição (propriedades do biopolímero) na relação ideal entre o material orgânico e inorgânico para favorecer a formação de esferas híbridas uniformes, e paralelamente observar os efeitos destas características nas propriedades físico-químicas do material final (óxido), como: cristalinidade, porosidade, área especifica e morfologia.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Para o preparo dos suportes catalíticos a base de óxidos de alumínio foi sintetizada pelo método das esferas híbridas utilizando carboximetilcelulose (CMC) como precursor orgânico e nitrato de alumínio como precursor inorgânico.

2.1 Síntese do suporte catalítico

Foram estudadas diferentes razões estequiométricas entre os componentes inorgânico/orgânico, tendo como objetivo a obtenção de esferas com uma máxima densidade do material inorgânico (íon percursor, $Al(NO_3)_3.9H_2O$), e elevada resistência mecânica. Desta forma, foram sintetizadas esferas de alumínio utilizando diferentes relações molares do íon Al^{3+}/CMC, obtendo-se assim quatro amostras Al1:1, Al1:1,5, Al1:2 e Al1:2,5 a partir do método das esferas híbridas.

A formação das esferas, e posteriormente, a obtenção do óxido de alumínio pode visualizado

esquematicamente na Figura 1. Inicialmente se dissolve certa massa adequada do sal (nitrato de alumínio) em um béquer contendo água destilada e paralelamente em outro béquer ocorre a dispersão do polímero (CMC) em água destilada. Nesta etapa, utiliza-se 50 mL de água para cada grama de polímero, sob constante aquecimento a uma temperatura de 60°C e agitação até observar sua total dispersão. O mesmo processo foi repetido para as demais sínteses.

Posteriormente, com auxilio de uma bureta a solução contendo CMC é gotejada de forma constante no béquer que contém o precursor nitrato de alumínio, sob leve e constante agitação. A adição do biopolímero acarreta a formação imediata das esferas híbridas devido a interação dos grupos funcionais com os íons Al^{3+}. Em seguida, as esferas ficam em solução sob baixa agitação para garantir a total complexação dos íons Al^{3+} com os grupos funcionais da CMC. Por fim, as esferas híbridas são secas a temperatura ambiente e levadas para um forno mufla onde ocorreu a calcinação a 600°C por 2h com uma taxa de aquecimento 4°C/min (Braga, 2009).

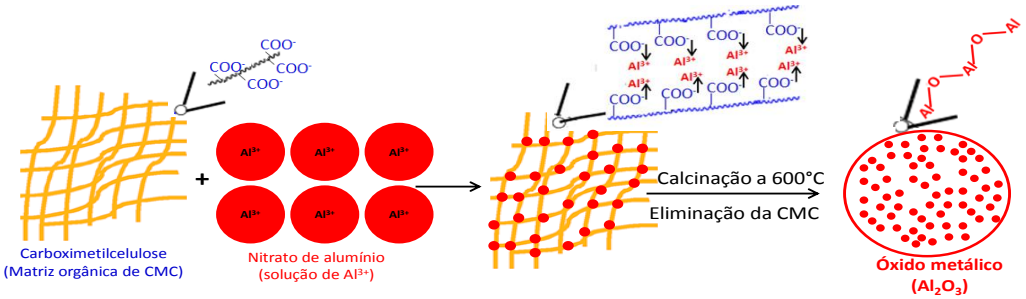


Figura 1. Mecanismo para a formação de óxido com elevada dispersão dos cátions metálicos.

2.2 Caracterizações dos suportes

2.2.1 Difração de Raios-X (DRX): A difração de Raios-X foi realizada em um difratometroBruker D2 Phaser utilizando radiação CuKα (λ=1,54Å) com um filtro de Ni, com passo de 0,02º, corrente de 10 mA, voltagem de 30kV, utilizando um detector Lynxeye. Esta análise visa determinar a estrutura cristalina do sólido sintetizado, e foi realizada no intervalo do ângulo 2θ de 10 à 90.

2.2.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV): A microscopia eletrônica de varredura é uma técnica muito utilizada para visualização da morfologia e porosidade visual de materiais devido à produção de imagens de alta resolução da superfície de uma amostra. A MEV foi realizada em um equipamento modelo TM3000 ampliando a imagem de 200 a 1800 vezes da amostra.

2.2.3 Fissisorção de N_2 (área superficial e porosidade): Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio é uma técnica de análise importante para medição de área superficial específica de um material. As medidas foram realizadas a uma temperatura de 77K (-196°C) em um analisador por adsorção gasosa do modelo Autosorb-1C, Quantachrome Instruments. Antes da análise, as amostras foram degaseificadas sob vácuo em 200ºC durante 2h. Previamente às medidas, realizou-se degaseificação das amostras à 200ºC por duas horas. Esse tratamento visa remover a umidade da superfície do sólido. A partir das isotermas obtidas foram extraídos os valores de área superficial específica, volume e diâmetro de poros.

2.2.4 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR): A espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier foi aplicada para determinar estiramentos presentes nas amostras antes e após a calcinação. A faixa foi de 698 à 4000 cm^{-1} de número de ondas pela transmitância em um

espectrômetro modelo Perkin Elmer na tentativa de confirmar a liberação da CMC após a calcinação e a formação de um material híbrido antes da calcinação.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste item serão abordados os resultados e as discussões sobre os materiais sintetizados, os quais foram divididos em dois grupos: estudo da síntese e caracterização.

3.1 Estudo da síntese

Inicialmente se estudou a relação molar ideal do precursor inorgânico /precursor orgânico para a formação das esferas empregando as diferentes CMCs com os diferentes graus de substituição e de polimerização para a carboximetilcelulose. Em todos os tipos de CMC foi encontrada a razão limite para a formação das esferas hibridas e uniformes. Para a CMC1, a razão limite foi de 1,0 mols de Al^{3+} para 2,5 moles da carboximetilcelulose (monômero). Para a CMC2, os resultados indicaram uma relação molar limite de 1,0 mols de Al^{3+} para 3,5 moles de CMC (mais elevado em comparação com a CMC1). Finalmente, para a CMC3, a relação molar limite foi de 1,0 mols de Al^{3+} para 2,0 mols de CMC (menor comparada com a CMC1).

Em todos os casos, para maiores relações molares de CMC não se obteve uma solução homogênea, sendo observada a floculação da solução de nitrato, uma vez que a solução se tornou muito turva após a adição de uma quantidade superior de CMC.

Comparando os resultados obtidos com a CMC1 e CMC2, onde o grau de polimerização (GP) diminuiu de 954 para 343, observou-se que este parâmetro influi na quantidade de CMC necessária para a formação das esferas. A CMC1, por possuir maior grau de polimerização tem a capacidade de reter mais íons Al^{3+} em comparação com a CMC2. Levando a uma menor relação molar Al/CMC para formar esferas híbridas uniformes.

De modo semelhante, comparando a CMC1 e CMC3, onde variou o grau de substituição aumenta de 0,7 para 1,2 e o grau de polimerização foi mantido constante em 954, percebeu-se que o grau de substituição também influencia diretamente na quantidade máxima de CMC para a formação das esferas híbridas homogêneas. A CMC3 retém mais íons alumínio comparada com CMC1 devido ao fato da carboximetilcelulose com um maior grau de substituição ter uma maior quantidade de grupos carboximetilo substituído em sua cadeia monomérica. Consequentemente, é exigida uma menor quantidade de orgânico (CMC) para complexação de todos os íons de alumínio presentes (menor fração molar limite para a CMC3).

A Figura 2 apresenta os resultados obtidos com as CMC, indicando que o grau de polimerização e substituição da carboximetilcelulose influencia diretamente na quantidade máxima de CMC (fração molar) para que viabilize a formação das esferas. A região à esquerda, no gráfico, são os valores de fração molar de CMC e grau de polimerização das amostras onde há a formação das esferas híbrida, enquanto que a região à direita no gráfico é a região onde não há a formação da esfera híbrida.

Para viabilizar a comparação entre as esferas híbridas provindas das diferentes CMCs e a análise de suas respectivas influências nas características do óxido final, foi fixada a relação molar de 1:1,5 (inorgânico/orgânico). Nesta proporção, em todos os tipos de CMC, foi observada a formação de esferas híbridas e soluções homogêneas, respeitando assim as relações molares limite obtidas.

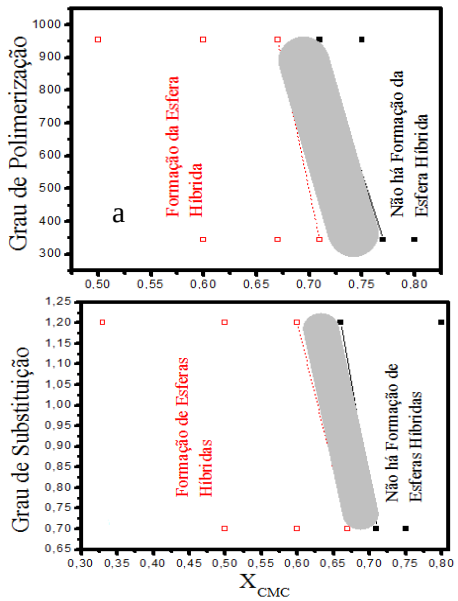


Figura 2. Grau de polimerização de acordo com a fração molar de CMC. Em (a) para CMC 1 e 2 e em (b) para CMC 1 e 3.

3.2 *Difração de raio-x (DRX)*

O resultado da difração de raios-x para todos os tipos de CMC na relação de 1:1,5 são apresentados na Figura 3. Percebe-se claramente um perfil relacionado a estrutura de sólido amorfo mesmo após calcinação e liberação da maior parte da CMC. Diferenças claras são observadas nos padrões de DRX dos materiais em função da proporção molar entre o material orgânico e inorgânico, bem como em relação às características do biopolímero.

O sólido Al1:1,5-CMC2 com o menor grau de substituição e de polimerização apresenta uma melhor cristalinidade (picos mais finos e intensos) comparado com o suporte Al1:1,5-CMC3 com maior grau de substituição e de polimerização. A justificativa provavelmente é a de que, com uma massa molar inferior (monômero com menores unidades de repetição) e uma quantidade inferior de grupos carboximetilo no monômero, faz com que a dispersão metálica dos íons de alumínio na matriz do polímero seja mais concentrada, facilitando a sua cristalização/sinterização durante o processo de calcinação. Portanto, os resultados confirmam que as propriedades físico-químicas do biopolímero influenciam diretamente as propriedades estruturais dos óxidos de alumínio.

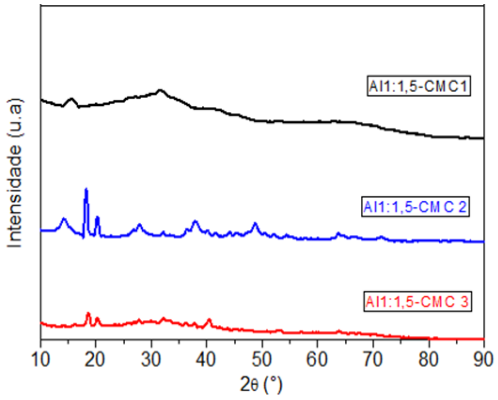


Figura 3. Difratogramas de Raios-X dos diferentes suportes fixando-se a proporção molar de 1:1,5.

3.3 *Microscopia eletrônica de varredura (MEV)*

A partir das análises por microscopia eletrônica de varredura, mostrada na Figura 4, foi observado que o diâmetro médio das esferas foi de 2,3 mm para a amostra depois da secagem a temperatura ambiente e 2,1 mm a liofilizada. Por outro lado, para a mesma amostra antes mesmo da calcinação, podem-se observar trincas e fissuras na superfície exterior da esfera, o que demonstra a sua baixa resistência mecânica. Pode se observar também que as amostras apresentam uma morfologia semelhante à esponja, o que pode ser justificado pela utilização do material orgânico (CMC) durante a preparação dos suportes catalíticos.

Os poros são formados por remoção dos materiais voláteis durante a etapa decalcinação, produzindo assim uma morfologia esponjosa de óxido de alumínio devido às cavidades geradas durante o tratamento térmico (Braga, 2015). A figura 4 confirma a morfologia com aspecto esponjoso do material final.

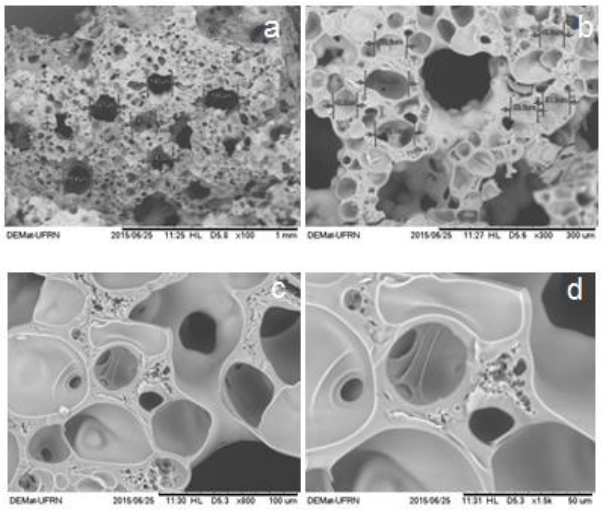


Figura 4. Microscopia eletrônica de varredura do suporte Al1:1,5-CMC1 após calcinação: (a), (b), (c) e após maceração das esferas: (d).

3.4 *Fissisorção de N_2 (área superficial e porosidade)*

Os resultados apresentados pelas isotermas de adsorção/dessorção de N_2 apresentam uma curva com perfil do tipo IV segundo a classificação da IUPAC, características dos materiais mesoporosos e ciclo de histerese na região de pressão relativa (entre 0,3 e 1,0 variando

dependendo do tipo de biopolímero). Por outro lado, para pequenos valores de pressão relativa (p/po), percebe-se claramente a presença de microporos, apresentando adsorção a pressão relativa baixa (p/p_o<0,1). As amostras apresentaram ciclo de histerese tipo H3, que indica a existência de agregados não rígidas de partículas ou conjuntos de poros em forma de fendas ou em forma de placa. Portanto, estes suportes tem uma distribuição não homogênea de poros contendo micro-mesoporos e a maioria dos mesoporos está localizado no intervalo entre 20 e 310 Å. A irregularidade do tamanho dos poros é também observada visualmente nas imagens MEV (Figura 4), uma vez que o tamanho das cavidades foi bastante heterogêneo. No entanto, é importante salientar que, apesar da comparação, a magnitude dos poros visualizados pelo MEV é bastante diferente dos observados por fisiossorção N_2 devido às técnicas terem princípios diferentes.

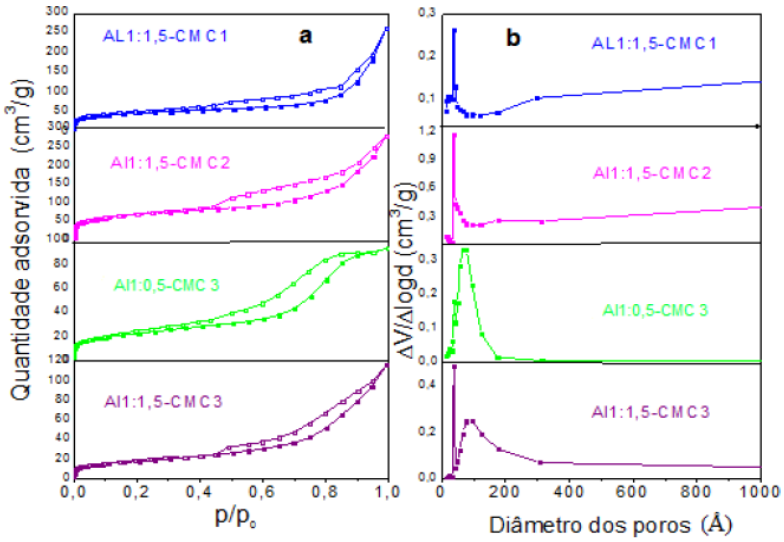


Figura 5. (a) Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 da esfera; (b) curvas de distribuição do diâmetro de poros.

Tabela 1. Propriedades texturais dos suportes: S_{BET} = área específica obtida pelo método BET, V_p = volume de poros total e D_p = diâmetro médio obtido pelo método BJH.

Amostras	S_{BET} (m^2/g)	V_p (cm^3/g)	D_p (Å)
Al 1:1,5-CMC1	113	0,28	98
Al 1:1,5-CMC2	198	0,43	87
Al 1:1,5-CMC3	50	0,18	143

As propriedades texturais (área específica, o volume de poros e diâmetro de poro) estão listadas na Tabela 1. Observa-se que o valor da área específica obtida possui valores interessantes comparando com outros suportes de óxido de alumínio descritos na literatura (100 – 200 m^2/g). Assim, como para alguns suportes comerciais compostos de óxidos de alumínio, especialmente para os sólidos Al1: 1,5- CMC1 e Al1: 1,5 CMC2 confirma-se a viabilidade desta rota de síntese para a preparação de catalisadores.

3.5 Espectroscopia de infravermelho com tranformada de fourier (FTIR)

No espectro na região do infravermelho para a amostra contendo a carboximetilcelulose, Figura

5, se observa claramente bandas em 1588, 1411 e 1023cm^{-1} atribuídos as seguintes vibrações $\nu_{assimco}$ (-COO-), ν_{simco} (-COO-) e υ_{co} correspondente aos radicais C-O-C dos grupos éter do polissacarídeo, respectivamente.

No espectro das esferas após a etapa de secagem, é possível observar a banda a 3377 cm^{-1} atribuída às vibrações ν_{OH} (H_2O e OH). As interações da carboximetilcelulose com os íons Al^{3+} foram confirmados por análise de infravermelho devido os grupos funcionais característicos da CMC serem observados também nas amostras pós-secagem. No entanto, tornam-se menos intensos e deslocaram para comprimentos de onda menores, o que caracteriza a interação da CMC com o Al^{3+}. Na Figura 5, o espectro azul está de acordo com FRANCO *et al.* (2007), IBRAHIM *et al.* (2011), e HASHEM *et al.* (2013). Esta informação confirma que há a formação de um material híbrido.

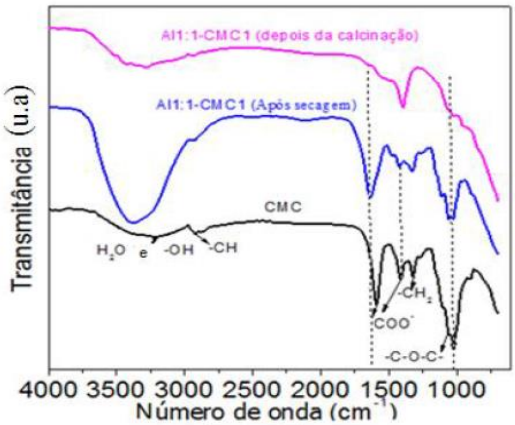


Figura 5. Espectroscopia de infravermelho com transformada de fourier. (a) antes da calcinação; (b) depois da calcinação.

O espectro de infravermelho depois da calcinação, espectro de cor rosa, confirma a completa decomposição da CMC, uma vez que não é mais possível visualizar os estiramentos relativos aos grupos funcionais da carboximetilcelulose, o que indica que houve a formação de óxido de alumínio, isenta ou contendo uma quantidade insignificante de CMC.

4. CONCLUSÃO

Neste trabalho óxidos de alumínio foram sintetizados pelo método das esferas híbridas, no qual foi utilizado o biopolímero carboximetilcelulose que é provindo da celulose, uma fonte renovável, como direcionador orgânico, tornando bastante interessante a utilização desse material.

Os espectros FTIR confirmam a complexação do composto inorgânico com o composto orgânico e a formação do material hibrido, sendo que praticamente todo material orgânico é decomposto na temperatura de calcinação imposta.

Nas análises de DRX observa-se difratogramas de materiais com perfil de sólido amorfo, e este fato pode ser justificado pelo pequeno tamanho e elevada desorganização das partículas, como também pode estar relacionado com a limitação do equipamento. Por outro lado, foi possível observar a presença de picos (pequenos e pouco intensos) de suportes semi-amorfos, os quais estão relacionados a uma fase hidratada da alumina. O MEV mostra que o sólido possui uma morfologia tipo esponja concernente a um suporte com elevada porosidade. As isotermas de fissisorção de N_2 apresentam um perfil de sólido micro-mesoporoso com valor promissor de área superficial.

Desta forma, o presente trabalho mostra que este novo método de síntese é simples e utiliza um percursor orgânico renovável (CMC), além disso, permite a obtenção de um suporte com área superficial interessante e com pequeno tamanho de cristalito, o qual será primordial em futuras aplicações catalíticas. Entretanto, é necessário aplicações em reações químicas específicas e caracterizações físico-químicas adicionais para confirmar sua real utilidade.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BRAGA, T. P.; GOMES, E. C. C.; *et al. Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 355, n. 14-15, p.860–866, 2009.

BRAGA, T. P.; DIAS, D.F.; SOUSA, M. F.; SOARES, J. M.; SASAKI, J.M. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 622, p. 408–417, 2015.

CHEN, P.; CHEN, I. *J. Am. Ceram. Soc.* v. 76, p. 2–8, 1992.

FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R. *Catálise heterogénea*. Lisboa, 2007.

FRANCO, A.P.; RECIO, M. A.L.; SZPOGANICZ, B.; DELGADO, A.L.; FELCMAN, J.; MERCÊ, A. L. R.; *Hydrometallurgy*, v. 87, p. 178–189, 2007.

HASHEM, M.; SHARAF, S.; ABD EL-HADY, M.M.; HEBEISH, A. *Carbohydrate polymers*, v. 95, p. 421–7,2013.

HWANG, S. HONG, U.G.; LEE, J.; SEO, J. G.; BAIK, J. H.; KOH, D. J.; LIM, H. *J. Ind. Eng. Chem*. v. 19, p. 2016–2021, 2013.

IBRAHIM, A. A.; ADEL, A. M.; ABD EL–WAHAB, Z. H.; AL–SHEMY, M. T. *Carbohydrate Polymers*, v. 83, p. 94–115, 2011.

KADIB, A.; MOLVINGER, K.; CACCIAGUERRA,T.; BOUSMINA, M.; BRUNEL, D. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 142, p. 301–307, 2011.

LEE, B.-R.; OH, E.-S. *J. Phys. Chem. C*, v. 119, p. 4404–4409, 2013.

NAVES, A. F.; PETRI, D. F. S. *Colloids and Surfaces A: Phys. Chem. Eng. Aspects*, v. 254, n. 1-3, p. 207–214, mar. 2005.

OLIVEIRA, R. L.; SILVA, H B, SALVI, D. T. B.; PEROTTI, G. F.; RIBEIRO, S.J. L. v. 69, *Elsevier Science*. p. 415–423, jul. 2015.

ROTANA, M.; RYTTER,E.; EINARSRUD, M.; GRANDE, T *Journal of the European Ceramic Society*, v. 33, p. 1–6, 2013.

SCHMAL, M. *Catálise Heterogênea*. Rio de Janeiro, Editora Synergia, 2011.

THORAT, A. A.; DALVI, S. V. *Chemical Engineering Journal*, v. 181-182, p. 1–34, 2012.

ÜNLÜ, C. H. *Carbohydrate Polymers*, v. 97, p. 159–164, 2013.

WANG, D.; BUQA, H.; CROUZET, M.; DEGHENGHI, G.; DREZEN, T.; EXNAR, I.; POLETTO, L. *J. Power Sources*, v. 189, p. 624–628, 2009.

YU, Q. YAO, X.; ZHANG, H.; GAO, F.; DONG, L. *Applied Catalysis A: General*, v. 432-424, p. 42–51, 2012.

11° Encontro Brasileiro sobre Adsorção