

AVALIAÇÃO DE MODELOS CINÉTICOS DA ADSORÇÃO DO CORANTE AZUL DE METILENO PELO ADSORVENTE ZEÍNA

**CAROLINE PLANSKI MARIA^{1,2*}, DANIELI ALVES DOS SANTOS^{1,2}, YARA
PROCK DA SILVA^{2,3}, GUSTAVO HENRIQUE FIDELIS DOS SANTOS^{2,4}**

1. INTRODUÇÃO

Na indústria alimentícia há um consumo elevado de água e é de extrema importância possuir um certo grau de pureza garantindo a segurança nos alimentos produzidos. Tanto a indústria de alimentos como químicas, agrícolas, entre outras, acabam gerando altas quantidades de efluentes com a presença de diversos contaminantes, dentre eles os corantes.

Os corantes são elementos tóxicos que podem ocasionar a contaminação de organismos aquáticos e também danos à saúde humana. O corante azul de metileno possui baixa solubilidade que pode lesionar os sistemas nervoso e digestivo, causar danos ao fígado e irritações na pele se inalado ou ingerido (BARROSO; LOPES; CUNHA, 2019). Com isso é de suma importância a remoção de corante de efluentes antes de retornar ao ecossistema.

A adsorção é um dos métodos para a remoção dos corantes em águas residuais, onde possui facilidade operacional e variedade de adsorventes que podem ser testados (BARROSO; LOPES; CUNHA, 2019). A adsorção depende das características físicas e químicas do adsorvente, do adsorvato e das condições a serem operadas. A zeína, proteína adquirida a partir do grão de milho, é um material ainda pouco estudado para a remoção de corante e possui características interessantes como flexibilidade, compreensibilidade, hidrofobicidade, biodegradável e biocompatível (BONETTO, 2016).

Os modelos cinéticos auxiliam na compreensão do processo de adsorção, a otimizar parâmetros e a compara-los em diferentes sistemas adsorventes e condições experimentais.

¹Graduanda do curso de Engenharia de Alimentos, Universidade Federal da Fronteira Sul, *campus Laranjeiras do Sul*.

*E-mail para contato: caroline.planski@estudante.uffs.edu.br

²Grupo de Pesquisa: Produção, transformação e armazenamento de alimentos.

³Engenheira de Alimentos pela Universidade Federal da Fronteira Sul, *campus Laranjeiras do Sul*.

⁴Professor Doutor em Engenharia Química, Universidade Federal da Fronteira Sul, **Orientador**.

Título do subprojeto: Avaliação da adsorção de íons Zn (II) utilizando como adsorvente nanofibras obtidas pela técnica de eletrofição.

2. OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho foi estudar os modelos cinéticos pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda e o modelo de Weber-Morris na adsorção do corante Azul de Metileno (AM) utilizando a zeína como adsorvente.

3. METODOLOGIA

No estudo cinético de adsorção foi realizado a mistura de 3 g de zeína com 30 mL da solução de corante AM com concentração inicial de 10 mg L⁻¹ e pH 6. A mistura foi colocada sob agitação em uma incubadora com agitação orbital (*shaker*) a 25 °C e 100 rpm, analisadas em intervalos de 1, 2, 3, 4, 5, 7, 10, 15, 20, 25, 30, 60, 90, 120, 180 e 240 minutos. As amostras foram filtradas e centrifugadas por 10 minutos e em seguida foi realizada a análise da concentração do corante por espectroscopia no ultravioleta visível (UV/Vis), em 660 nm.

A concentração do corante adsorvido foi quantificada utilizando a Eq. (1):

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (1)$$

sendo, C₀- concentração inicial da solução (mg L⁻¹); C_e- concentração de equilíbrio da solução (mg L⁻¹); V- volume da solução (L); m – massa de zeína (g).

Foram utilizadas as equações a seguir para o estudo dos modelos cinéticos reacionais pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda e o modelo difusional intrapartícula de Weber-Morris.

Modelo de pseudo-primeira ordem:

$$\frac{dq}{dt} = k_1(q_e - q(t)) \quad (2)$$

Sendo, k₁ - constante da taxa de adsorção pseudo-primeira ordem (min⁻¹); q_e e q(t): quantidades adsorvidas de corante por grama de adsorvente no equilíbrio e no tempo t, respectivamente (mg g⁻¹). Fazendo a integração da equação 2 e aplicando-se condições de contorno: q(t) = 0, t = 0; quando q(t) = q(t), t = t obtém-se a equação 3 na forma linear.

$$\ln(q_e - q(t)) = \ln(q_e) - k_1 t \quad (3)$$

Sendo k₁ determinado através do gráfico de ln(q_e - q(t)) versus t.

Modelo de pseudo-segunda ordem:

$$\frac{dq}{dt} = k_2(q_e - q(t))^2 \quad (4)$$

Sendo, k₂ - constante da taxa de adsorção pseudo-segunda ordem (g mg⁻¹ min⁻¹). Fazendo a integração da equação 4, e em seguida a linearização obtém-se equação 5 e 6 respectivamente:

$$\frac{t}{(q_e - q(t))} = \frac{1}{q_e^2} + k_2 t \quad (5)$$

$$\frac{t}{q(t)} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (6)$$

Os valores de q_e e k_2 podem ser obtidos através do intercepto e da inclinação da curva apresentada no gráfico ($t/q(t)$) versus t .

O modelo de Weber-Morris pode ser expresso de acordo com a equação abaixo:

$$q(t) = K_d * t^{0,5} + C \quad (7)$$

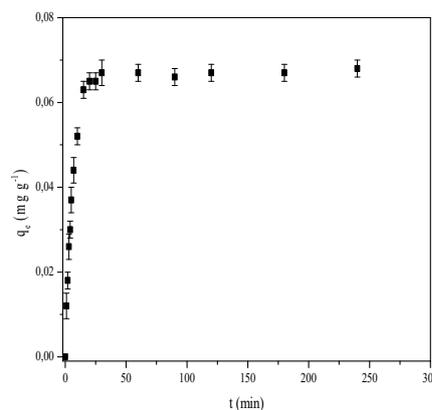
Sendo, K_d - coeficiente de difusão ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-0,5}$); C - constante relacionada com a resistência à difusão (mg g^{-1}).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 ilustra o estudo cinético de adsorção do corante azul de metileno com concentração inicial de 10 mgL^{-1} . A concentração adsorvida (q_e) foi calculada pela Eq. (1).

A partir dos dados experimentais foi possível estudar a cinética de adsorção, utilizando os modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Weber-Morris, ilustrados na Figura 2. Os valores dos parâmetros estimados a partir desses modelos se encontra na Tabela 3.

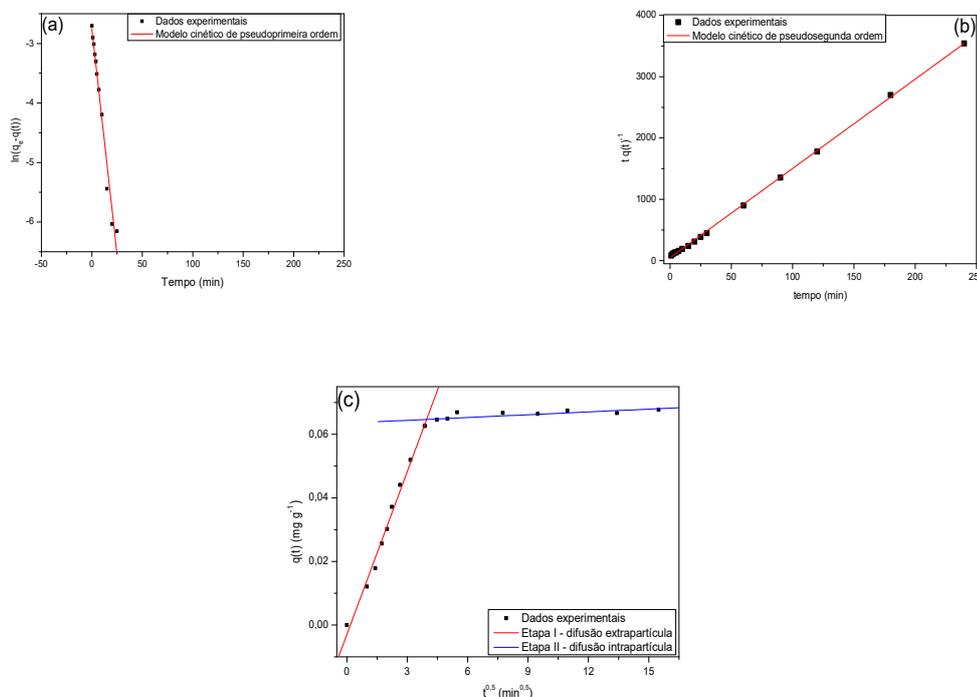
Figura 1 – Cinética de adsorção do corante AM em 100 rpm, 25°C e pH 6.



Fonte: Os autores (2021).

Na Figura 1 pode-se observar a elevada taxa de adsorção do corante azul de metileno até 30 minutos devido à maior área superficial e sítios ativos disponíveis de zeína. Posteriormente, a remoção de corante diminuiu gradualmente até 120 minutos, quando atingiu o equilíbrio. No tempo de 120 minutos também foi observado uma melhor condição operacional para separação da fase líquida e sólida.

Figura 2 – Modelos de pseudo-primeira ordem (a), pseudo-segunda ordem (b), Weber-Morris (c).



Fonte: Os autores (2021).

Na Figura 2c, em que foi realizado o ajuste do modelo intrapartícula de Weber-Morris, observa-se duas retas com inclinações distintas, as quais podem estar relacionadas à difusão extrapartícula (primeira reta) e à difusão intrapartícula (segunda reta). Os parâmetros (K_d e C) obtidos pelo ajuste do modelo de Weber-Morris indicam que a etapa limitante do processo de adsorção foi a difusão intrapartícula, pois observa-se que o parâmetro C , que indica a espessura da camada limite envolvida na etapa, está tendendo a zero para a difusão extrapartícula, enquanto que para a difusão intrapartícula é de $0,0653 \text{ mg g}^{-1}$.

Tabela 3 – Parâmetros dos modelos cinéticos estudados na adsorção do corante AM pela zeína.

Modelos	Parâmetros (25 °C)		
pseudo-primeira ordem	$q_{eq} \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$	$0,064 \pm 0,020$	
	$k_1 \text{ (min}^{-1}\text{)}$	$0,15 \pm 0,01$	
	R^2	$0,973$	
pseudo-segunda ordem	$q_{eq} \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$	$0,069 \pm 0,020$	
	$k^2 \text{ (g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}\text{)}$	$4,42 \pm 0,08$	
	R^2	$0,999$	
Weber-Morris	Difusão extrapartícula	Difusão intrapartícula	
	$C \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$	$< 0,001$	$0,0653 \pm 0,0009$
	$K_d \text{ (mg g}^{-1} \text{ min}^{-0,5}\text{)}$	$0,0171 \pm 0,0006$	$0,00029 \pm 0,00001$
	R^2	$0,988$	$0,995$

Fonte: Os autores (2022).

Na Tabela 3, o modelo que melhor representou a cinética de adsorção do corante AM foi o modelo de pseudo-segunda ordem, pois apresentou um coeficiente de determinação superior a 0,99. A constante cinética k_2 tem por finalidade indicar a velocidade com que o sistema atinge o equilíbrio, logo valores maiores de k_2 indicam que o equilíbrio será atingido em menor tempo.

A constante cinética (k_2) da zeína foi de $4,423 \text{ g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$. Barroso et al. (2017) estudaram a adsorção do corante AM utilizando a casca do tamarindo como bioissorvente, e obteve para k_2 um valor de $0,00005 \text{ g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$ e o tempo de equilíbrio de 300 minutos. Além disso o valor de k_2 também pode indicar uma elevada afinidade entre a zeína e o corante, mostrando-se ser um potencial material adsorvente.

Pela Tabela 3 é possível observar os valores de K_d intrapartícula e extrapartícula. Este parâmetro indica a velocidade de difusão. Quando comparadas a velocidade de difusão é maior na etapa de difusão extrapartícula, confirmando que a difusão intrapartícula é a etapa limitante do processo devido possuir uma velocidade mais lenta.

5. CONCLUSÃO

O tempo de equilíbrio de adsorção foi de 120 minutos, tempo em que também se teve maior eficiência na separação das fases sólidas e líquida. A cinética de adsorção foi descrita pelo modelo de pseudo-segunda ordem. A constante cinética obtida foi de $4,423 \text{ g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$, que indicou que a velocidade de adsorção foi elevada. O modelo Weber-Morris ajustou-se aos dados experimentais e indicou que a difusão intrapartícula é a etapa limitante do processo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BARROSO, J. A. D.; LOPES, L. R.; CUNHA, R. N. "Estudo da adsorção do corante azul de metileno utilizando a casca do tamarindo como bioissorvente. In: Anais do XII Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica, v. 1, n.4, p. 1880-1885, 2017.

BARROSO, Junia Ariane Duarte; LOPES, Larissa Ribeiro; DA CUNHA, Renata Nepomuceno. Estudo da adsorção de azul de metileno utilizando cascas de pequi. Brazilian Journal of Development, v. 5, n. 12, p. 29349-29356, 2019.

BONETTO, L. R. Estudo da adsorção do corante azul de metileno por um resíduo sólido da indústria do suco de maçã. Dissertação (Mestrado) em Engenharia e Ciências dos Materiais - UNIVERSIDADE de CAXIAS DO SUL, 2016.

Palavras-chave: Adsorção; Zeína; Azul de Metileno; Cinética de Adsorção; modelo Weber-Morris.

Financiamento: Bolsa Fundação Araucária (EDITAL N° 681/GR/UFGS/2021)

N° de Registro no sistema Prisma: PES-2020-0396