

AVALIAÇÃO DA TERMODINÂMICA DE ADSORÇÃO UTILIZANDO UM POLÍMERO PARA REMOÇÃO DE POLUENTES DA ÁGUA

**SAMUEL LOPES OLIVEIRA ^{1,2*}, YARA PROCK DA SILVA ^{2,3}, GUSTAVO
HENRIQUE FIDELIS DOS SANTOS ^{2,4}, VIVIAN MACHADO DE MENEZES ⁵**

1 Introdução

Os corantes sintéticos são comumente utilizados pela indústria química em diversas aplicações, porém, devido às baixas taxas de fixação ao longo do processamento, uma grande parcela destes corantes é descartada nos efluentes industriais, podendo trazer efeitos adversos ao meio ambiente e a saúde humana (SARATALE et al., 2011).

Se comparada com outras técnicas utilizadas na remoção de corantes, a adsorção apresenta vantagens como facilidade de execução, baixo custo de operação e elevada eficiência (GONÇALVES et al., 2015). Porém tal processo depende de condições físicas como a interação entre o adsorvente e o corante, área superficial do adsorvente, tamanho da partícula, temperatura, duração do contato entre o adsorvente/corante e pH (DOTTO et al., 2011).

A zeína foi o adsorvente utilizado por possui propriedades interessantes como hidrofobicidade, biodegradabilidade, biocompatibilidade e disponibilidade, visto o aumento da produção mundial de amido de milho e da indústria de bioetanol (BRAHATHEESWARAN et al., 2012).

O estudo da termodinâmica auxilia no entendimento das diferenças no processo de adsorção, na otimização de parâmetros e na comparação de sistemas adsorventes em condições experimentais.

2 Objetivos

O objetivo deste trabalho foi estudar a termodinâmica na adsorção do corante Azul de metileno utilizando a zeína como adsorvente.

3 Metodologia

1 Graduando em Engenharia de Alimentos, Universidade Federal da Fronteira Sul, campus Laranjeiras do Sul - PR

* E-mail para contato: samuel.lopes@estudante.uffs.edu.br

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

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

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

5 Doutorado em Física, Universidade Federal da Fronteira Sul, Orientadora.

Título do subprojeto: Obtenção de fibras por eletrofiação de polímeros para remoção de poluentes da água.

Os experimentos de equilíbrio da adsorção de corante azul de metileno foram realizados em sistema fechado utilizando erlenmeyers de 125 mL contendo 3 g de zeína e 30 mL de solução com concentrações variando entre 5 a 180 mg L⁻¹ e com pH 6. Os experimentos foram conduzidos em um agitador orbital (*shaker*) por 24 horas, agitação de 100 rpm nas temperaturas de 15, 25, 40, 55 e 70 °C. Após o término dos experimentos, as soluções com corantes residuais foram filtradas em membrana para realização das análises no espectrofotômetro de absorção atômica.

Para o cálculo do equilíbrio foi utilizado o modelo da isoterma de Langmuir que apresentou melhor ajuste aos dados (Equação 1).

$$q(t) = \left(\frac{q_{max} K_L C(t)}{1 + K_L C(t)} \right) \quad (1)$$

Em que:

C(t): concentração de corante em solução em função do tempo (mg L⁻¹);

q_{max}: capacidade máxima de adsorção (mg g⁻¹);

K_L: constante de Langmuir (L.mg⁻¹);

O cálculo da quantidade adsorvida de corante, q(t) (mg.g⁻¹) foi realizado pela equação:

$$q(t) = \left(\frac{(C_0 - C(t))}{m} \right) * V \quad (2)$$

Sendo:

C₀: concentração inicial de corante na solução (mg.L⁻¹);

V: volume da solução de corante (L);

m: massa de zeína (g).

Para determinação dos parâmetros termodinâmicos do processo de adsorção do corante azul de metileno, inicialmente calculou-se a variação da energia livre de Gibbs (Equação 3) nas temperaturas de 15, 25, 40, 55 e 70 °C, utilizando os valores da constante de Langmuir (K_L) obtidos nos experimentos de equilíbrio de adsorção, como valores das constantes de equilíbrio (K). Em seguida, construiu-se o gráfico do logaritmo neperiano da constante de Langmuir (ln K_L) em função do inverso da temperatura (1/T). Segundo a Equação de van't Hoff (Equação 4), o ajuste linear desta curva fornece os valores das variações de entalpia e de entropia envolvidas nos processos de adsorção estudados.

$$\Delta G = -RT \ln K \quad (3)$$

$$\ln K = \frac{-\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T} \right) + \frac{\Delta S}{R} \quad (4)$$

Em que:

R = constante universal dos gases perfeitos $8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$;

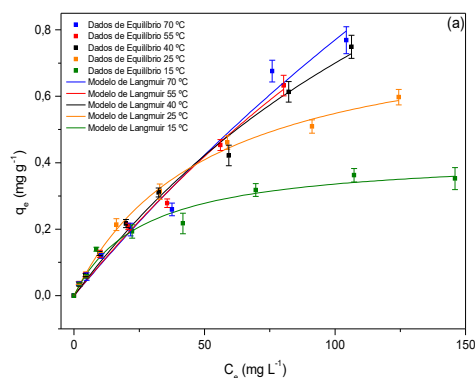
T = temperatura absoluta (K);

K = constante de equilíbrio.

3 Resultados e Discussão

Na figura 1 é ilustrado as curvas de equilíbrio experimentais obtidas em cada temperatura e os ajustes da isoterma de Langmuir aos dados de equilíbrio.

Figura 1 Equilíbrio de adsorção do corante azul de metileno e ajuste da isoterma de



Langmuir.

Os parâmetros termodinâmicos avaliados foram a energia livre de Gibbs, a entalpia e a entropia de adsorção. Estes parâmetros foram calculados utilizando os parâmetros estimados pela isoterma de Langmuir nas temperaturas de 15, 25, 40, 55 e 70 °C.

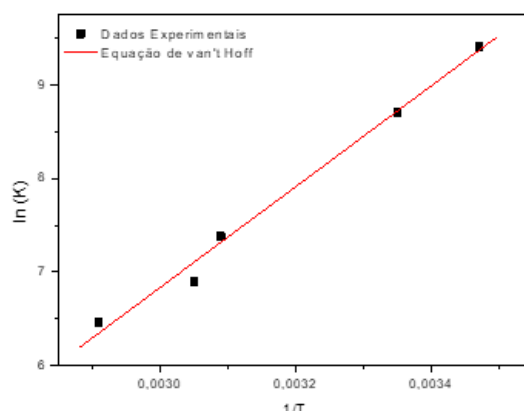
A variação da energia livre de Gibbs (ΔG) foi calculada para as cinco temperaturas investigadas utilizando a Equação (3) e considerando os valores da constante de Langmuir (K_L) como as constantes de equilíbrio (K). Os resultados da constante de equilíbrio e da energia livre de Gibbs são apresentados na Tabela 2.

Temperatura (°C)	Temperatura (K)	1/T (K ⁻¹)	Constante de equilíbrio K (L mol ⁻¹)	ln(K)	ΔG (kJ mol ⁻¹)
15 °C	288,15	0,00347	12154 ± 300	9,41	-22,5 ± 0,3
25 °C	298,15	0,00335	6077 ± 140	8,71	-21,6 ± 0,3
40 °C	313,15	0,00309	1599 ± 55	7,38	-19,2 ± 0,2
55 °C	328,15	0,00305	992 ± 33	6,90	-18,8 ± 0,1
70 °C	343,15	0,00291	640 ± 25	6,46	-18,4 ± 0,1

Tabela 2 Parâmetros termodinâmicos da adsorção de corante azul de metileno pela zeína.

A Tabela 2 mostra que na adsorção do corante azul de metileno, o processo é espontâneo ($\Delta G < 0$) e exotérmico, uma vez que a variação da energia livre de Gibbs diminuiu com o aumento da temperatura. Esse fenômeno pode ser explicado pela maior energia das moléculas do soluto a temperaturas mais elevadas. A taxa de escape da superfície do adsorvente é maior, causando a diminuição da eficiência de sorção do material. A entalpia (ΔH) e a entropia de adsorção (ΔS) foram estimadas por meio da equação de van't Hoff (Equação 4). O ajuste linear da curva $\ln(k)$ em função do inverso da temperatura (T^{-1}) é ilustrado na Figura 2.

Figura 2 Correlação entre a constante de equilíbrio e o inverso da temperatura de adsorção do corante azul de metileno.



A equação obtida pelo ajuste linear da curva apresentada na Figura 2 foi $\ln(K) = 5397,5(T^{-1}) - 9,3597$ ($R^2 = 0,987$). Utilizando os valores dos coeficientes angulares e lineares, os valores de ΔH e de ΔS de adsorção foram calculados. A variação da entalpia de adsorção do corante azul de metileno foi de $-44,9 \text{ kJ mol}^{-1}$.



Este valor permite afirmar que as interações entre as moléculas de corante e os sítios ativos são químicas ($|\Delta H| > 10 \text{ kJ mol}^{-1}$). O processo mostrou-se, de fato, ser exotérmico, devido ao valor negativo da variação de entalpia. A variação da entropia de adsorção do corante AM foi de $-0,0778 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

4 Conclusão

O valor negativo da entropia indica que no processo houve aumento no grau de organização do sistema, associado à acomodação das partículas das moléculas de corante em camadas mais ordenadas na superfície do adsorvente. Estes resultados também indicaram que não ocorreu dissociação ou aumento de mobilidade das partículas na superfície da zeína. O aumento do grau de organização do sistema associado à entropia de biossorção foi compensado pela liberação de energia representada pela variação da entalpia de adsorção, garantindo que o processo global seja termodinamicamente coerente.

Referências Bibliográficas

- BRAHATHEESWARAN, D.; MATHEW, A.; ASWATHY, R.G.; NAGAOKA, Y.; VENUGOPAL, K; YOSHIDA, Y.; MAEKAWA, T.; SAKTHIKUMAR, D. Hybrid fluorescent curcumin loaded zein electrospun nanofibrous scaffold for biomedical applications. **Biomedical Materials**, v. 7, n. 4, 2012.
- DOTTO, G. L.; VIEIRA, M. L. G.; GONÇALVES, J. O.; PINTO, L. A. A. Remoção dos corantes azul brilhante, amarelo crepúsculo e amarelo tartrazina de soluções aquosas utilizando carvão ativado, terra ativada, terra diatomácea, quitina e quitosana: estudos de equilíbrio e termodinâmica. **Química Nova**, v. 34, n. 7, p. 1193-1199, 2011.
- GONÇALVES, J. O.; DOTTO, G. L.; PINTO, L. A. A. Cyanoguanidinecrosslinked chitosan to adsorption of food dyes in the aqueous binary system. **Journal of Molecular Liquids**, v. 211, p. 425-430, 2015.
- SARATALE, R. G., SARATALE, G. D., CHANG, J. S., GOVINDWAR, S. P. Bacterial decolorization and degradation of azo dyes: A review. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 42, p. 138-157, 2011.

Palavras-chave: Termodinâmica, adsorção, corante.

Nº de Registro no sistema Prisma: PES-2021-0179.

Financiamento: UFFS