



II- 25 - CINÉTICA DE ADSORÇÃO DOS CORANTES TARTRAZINA E VERDE RÁPIDO UTILIZANDO ÓXIDO MISTO DE ZINCO E ALUMÍNIO

Jeferson Botelho Rodrigues⁽¹⁾; Milena Gabriela Nunes da Silva⁽²⁾; Ramon Vinícius Santos de Aquino⁽³⁾; Débora Danna Soares da Silva⁽⁴⁾; Otidene Rossiter Sá da Rocha⁽⁵⁾.

Doutorando em Ciências da Engenharia Ambiental pela Escola de Engenharia de São Carlos (EESC), no Departamento de Hidráulica e Saneamento da Universidade de São Paulo (USP)¹

Graduada em Engenharia Química. Departamento de Engenharia Química pela Universidade Federal de Pernambuco (UFPE)²

Doutorando em Engenharia Química. Departamento de Engenharia Química e Alimentos pela Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC)³

Doutoranda em Engenharia Civil. Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental pela Universidade do Ceará (UFC)⁴

Professora Associada no Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE)⁵

Endereço ⁽¹⁾: Rua João Ramalho, 516 – Jardim Centenário – São Carlos – SP – CEP: 13564-060. Tel: (98)98144-3443 - e-mail: jefersonbotelho@usp.br

RESUMO

Neste trabalho, a cinética de adsorção dos corantes alimentícios tartrazina (TT) e verde rápido (VR) foi avaliada. Para isso, foi utilizado um óxido misto de zinco e alumínio proveniente de hidróxidos duplos lamelares. A análise de difração de raios X (DRX) mostrou diferentes fases cristalinas na temperatura de calcinação utilizada (600°C). A cinética de adsorção foi feita em diferentes concentrações e, em todas elas, para ambos os corantes, o modelo de Elovich ($R^2 > 0,93$) apresentou ajuste superior aos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem. No modelo de difusão intrapartícula demonstrou que esta não é uma etapa limitante no processo. A partir desse estudo, foi possível elucidar a cinética de adsorção e parâmetros importantes na remoção de contaminantes orgânicos complexos.

PALAVRAS-CHAVE: Hidróxidos duplos lamelares; Adsorvente; Indústria alimentícia.

INTRODUÇÃO

As indústrias alimentícias estão entre as maiores fontes poluidoras dos corpos hídricos. Os efluentes das fábricas de produtos alimentícios contêm uma alta carga de corantes em sua composição, usados principalmente com a finalidade de melhorar a percepção do consumidor por meio do apelo visual com cores mais atrativas. Estes corantes presentes nas águas residuais contaminam as fontes receptoras, diminuem a transparência da água e a reaeração natural, provocando a redução do oxigênio dissolvido. Assim como, podem provocar reações letais, geno ou microtoxicidade em organismos aquáticos devidos aos alérgenos na composição (SHI et al. 2022).

Quando liberados na água sem tratamento prévio, os corantes podem trazer efeitos adversos tanto para os organismos aquáticos quanto para os seres humanos. Para o tratamento desse tipo de efluente, diferentes técnicas podem ser utilizadas, entre elas a adsorção. Esse método apresenta baixo custo, reduzido consumo de energia e facilidade de operação. Baseia-se em um processo de transferência de massa, em que um material sólido (adsorvente) pode remover de modo seletivo constituintes dissolvidos em solução, atraindo o soluto (adsorvato) para a sua superfície (FARGHALI et al. 2022).

Um forte candidato para remoção de poluentes corantes são os hidróxidos duplos lamelares (HDLs). A estrutura em camadas carregadas positivamente possui aplicações promissoras na remoção de poluentes em solução aquosa (HASSANI et al., 2017). Quando o HDL é submetido ao processo de calcinação, leva à perda de água e ânion entre as camadas. Dessa forma, pode ser convertido a óxidos metálicos mistos, que exibem fina dispersão de cátions metálicos, um maior número de sítios ativos, alta área de superfície e sinergia entre os elementos, melhorando o desempenho adsorvivo (MITTAL, 2021).



Com o propósito de determinar a taxa do processo de adsorção, que se relaciona com a capacidade adsortiva do adsorvente no equilíbrio e em determinado período de tempo, é importante a realização de estudos cinéticos. Em geral, dois modelos são utilizados e comparados em trabalhos que abordam o tema, as denominadas leis de velocidade de pseudo-primeira ordem (PPO) e pseudo-segunda ordem (PSO). De modo alternativo, a equação de Elovich, também vem sendo muito usada para descrever a cinética. Além desses, o modelo de difusão intrapartícula surge em complemento aos demais, com o intuito de compreender a etapa determinante do processo (SIMONIN, 2016; LARGITTE; PASQUIER, 2016).

O objetivo deste trabalho foi aplicar modelos cinéticos reacionais e difusionais para a determinação de parâmetros de adsorção de corantes alimentícios (amarelo tartrazina e verde rápido FCF), utilizando como adsorvente um óxido misto de zinco e alumínio proveniente de hidróxidos duplos lamelares.

MATERIAIS E MÉTODOS

Uma solução dos sais de nitrato de zinco ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) e nitrato de alumínio III ($Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$) foi preparada em um volume de 200 mL. A proporção estequiométrica de zinco e alumínio utilizada no trabalho foi de 2:1 (razão molar de $M_3+/M_2+ + M_3+ = 0,33$). Posteriormente, preparou-se uma solução de 200 mL contendo carbonato de sódio e hidróxido de sódio para a síntese de adsorvente com a presença de ânions carbonato. Em seguida, a solução de sais metálicos e a solução básica foram inseridas, gota a gota, em 200 mL de água deionizada, sob uma agitação de 800 rpm e em pH $10 \pm 0,5$. A solução obtida gerou um precipitado e permaneceu sob agitação a $50^\circ C$ durante 4 horas, e posteriormente, em temperatura ambiente $25^\circ C$ por 16 horas.

A recuperação dos sólidos foi feita por filtração à vácuo e lavagem com água deionizada até alcançar pH 7 para eliminação de interferentes. Em seguida, os materiais foram postos para secar na estufa (Solab, SL-100/64) a $80^\circ C$ durante 12 horas. Ao fim do processo, o adsorvente ZnAl-CO₃ foi produzido. O material sintetizado foi calcinado a $600^\circ C$ por 6 horas para a formação do óxido misto.

A análise por DRX em difratômetro (Rigaku, SmartLab) foi usada para verificar a formação da estrutura dos materiais sintetizados. Utilizou-se a radiação Cu-K α (1,54), varredura do intervalo angular entre $3-70^\circ$, passos de $0,02^\circ$, velocidade de varredura de $2^\circ \cdot \text{min}^{-1}$, voltagem de 30 kV e corrente de 30 mA.

Os estudos de adsorção foram feitos em erlenmeyers vedados hermeticamente e agitados em mesa agitadora. Utilizou-se pH natural, temperatura de $25^\circ C$, dosagem de $0,4 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ de adsorvente e concentrações de 0,12, 0,24 e $0,36 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$. Foi avaliada a remoção de ambos os corantes ao longo do tempo, pré-estabelecido de: 0, 1, 5, 15, 30, 60, 120, 180, 240, 300 e 360 minutos. Por fim, foram feitos ajustes cinéticos com o auxílio do software Origin Pro, para os modelos de Pseudo-primeira ordem (PPO, Equação 1), Pseudo-segunda ordem (PSO, Equação 2), Elovich (Equação 3) e modelo de difusão intrapartícula (Equação 4).

$$q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t}) \quad (1)$$

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

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha \beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \quad (3)$$

$$q_t = k_{dif} t^{1/2} + C \quad (4)$$

RESULTADOS

Os padrões de DRX das amostras de ZnAl – HDL antes e depois da calcinação à 600°C, são indicados na Figura 1. Pode-se observar que o difratograma de ZnAl-HDL (Figura 4.a) apontou reflexões basais características de materiais HDL do tipo hidrotalcita, o que sugere que foram cristalizados com estruturas em camadas bem ordenadas. Em baixos valores de 2θ são exibidos picos estreitos, fortes e simétricos, enquanto em valores de 2θ maiores são indicados picos mais fracos e com menor simetria. Obteve-se as reflexões nos planos cristalográficos (003), (006), (012), (015), (018), (110) e (113) que corresponde a 11,7°, 23,5°, 34,6°, 39,2°, 46,8°, 60,2° e 61,6°, respectivamente.

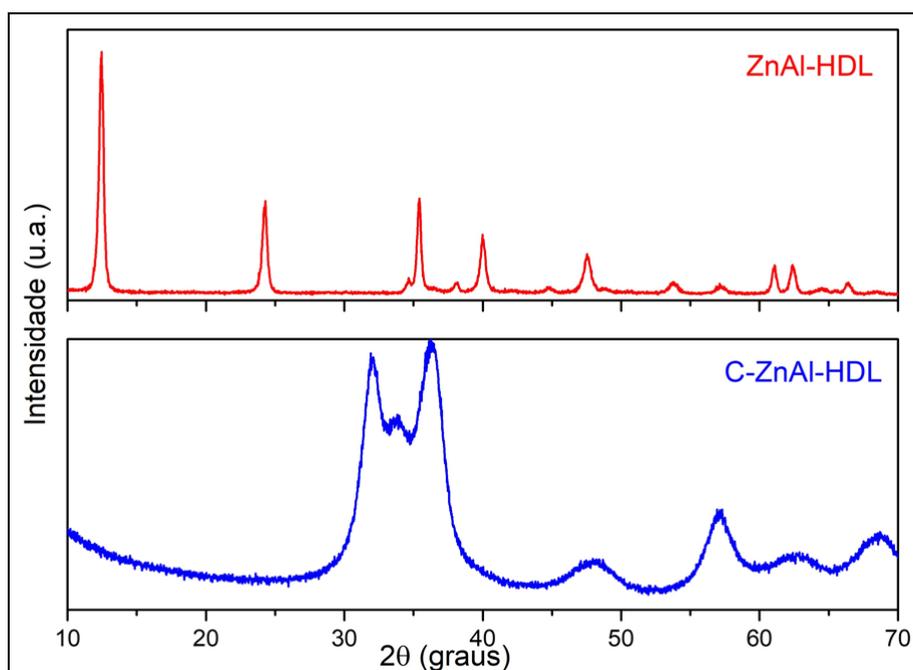


Figura 1: Difratoograma de Raio X (DRX) para ZnAl-HDL e C-ZnAl-HDL.

O desempenho da cinética de adsorção dos corantes TT e VR utilizando modelos reacionais são mostrados na Figura 2 e os parâmetros cinéticos estão presentes na Tabela 1. Por meio da Tabela 1, nota-se que o modelo de Elovich se ajustou melhor aos dados experimentais, com um R^2 maior e próximo de 1 para o corante TT e para o corante VR em todas as concentrações estudadas experimentalmente quando comparado aos modelos de PPO e PSO. Além disso, esse modelo também apresentou um menor valor de χ^2 e RSS.

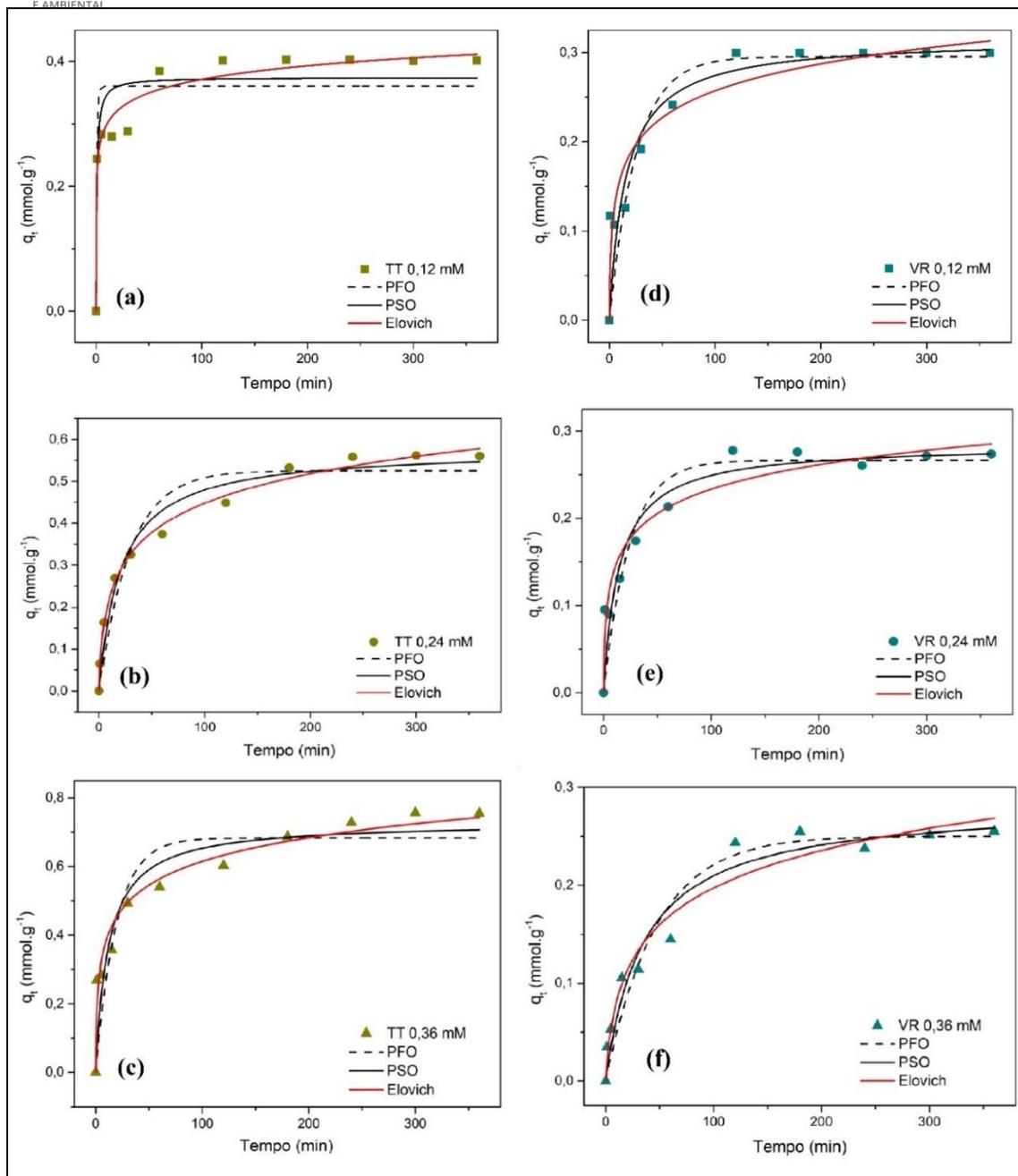


Figura 2: Ajustes cinéticos para TT em 0,12 M (a), 0,24 M (b) e 0,36 M (c) e para VR em 0,12 M (d), 0,24 M (e) e 0,36 M (f).

Tabela 1 - Dados obtidos nos ajustes cinéticos dos modelos de PFO, PSO e Elovich.

Estudo Cinético	Amarelo Tartrazina			Verde Rápido		
	0,12 mM	0,24 mM	0,36 mM	0,12 mM	0,24 mM	0,36 mM
Concentração	0,12 mM	0,24 mM	0,36 mM	0,12 mM	0,24 mM	0,36 mM
q_{exp} (mmol.g ⁻¹)	0,40	0,56	0,75	0,30	0,27	0,26
<i>Pseudo-primeira ordem</i>						
q_e (mmol.g ⁻¹)	0,36	0,52	0,68	0,29	0,27	0,25
k_1 (min ⁻¹)	1,08	0,03	0,05	0,04	0,04	0,02
R ²	0,80	0,93	0,81	0,85	0,88	0,95

χ^2	0,003	0,003	0,011	0,002	0,001	0,0005
RSS	0,027	0,028	0,104	0,015	0,010	0,005
Pseudo-segunda ordem						
q_e (mmol.g ⁻¹)	0,37	0,58	0,73	0,32	0,28	0,28
k_2 (g.mmol ⁻¹ .min ⁻¹)	3,24	0,08	0,12	0,22	0,25	0,10
R ²	0,86	0,97	0,87	0,88	0,91	0,96
χ^2	0,002	0,001	0,008	0,001	0,0008	0,0004
RSS	0,019	0,012	0,067	0,012	0,008	0,004
Elovich						
α (mmol.g ⁻¹ .min ⁻¹)	43,05	0,08	0,47	0,15	0,13	0,02
β (g.mmol ⁻¹)	31,85	9,77	10,01	22,91	24,65	17,71
R ²	0,96	0,99	0,96	0,93	0,94	0,96
χ^2	0,0006	0,0003	0,002	0,0008	0,0005	0,0004
RSS	0,005	0,002	0,012	0,007	0,005	0,004

O modelo de difusão intrapartícula indica um possível mecanismo a partir do qual a adsorção acontece em função do tempo de contato. Em relação ao ajuste linear desse modelo para ambos os corantes, observa-se através da Figura 3, a divisão do gráfico q_t em três estágios, atribuídos à adsorção instantânea da superfície externa ou difusão da camada limite (região 1), seguida pela difusão intrapartícula gradual através dos poros (região 2) e estágio final de equilíbrio da adsorção (região 3), respectivamente. Os resultados para o modelo de difusão estão presentes na Tabela 2.

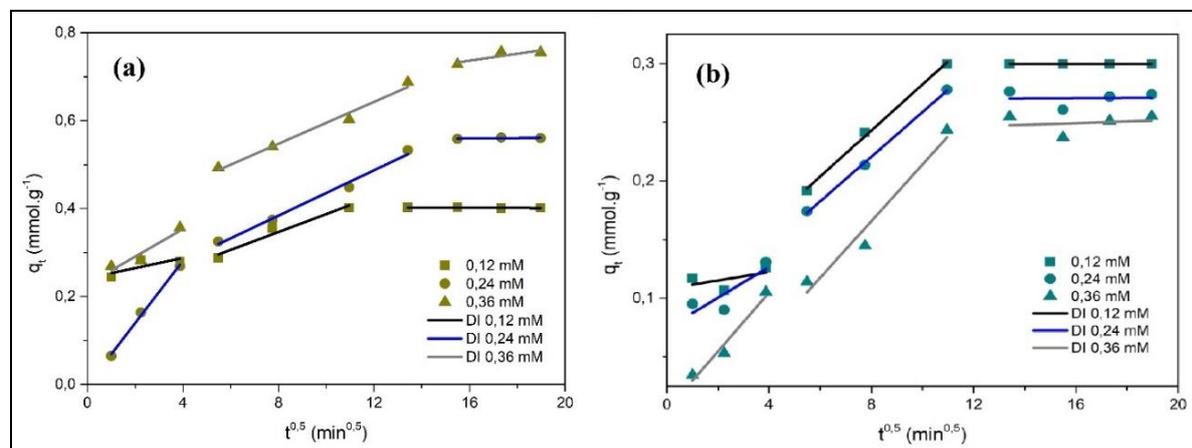


Figura 3: Difusão intrapartícula para (a) TT e (b) VR.

Tabela 2 - Dados obtidos para o modelo de Difusão Intrapartícula.

Difusão Intrapartícula	Amarelo Tartrazina			Verde Rápido		
	0,12 mM	0,24 mM	0,36 mM	0,12 mM	0,24 mM	0,36 mM
Região 1						
k_{dif}	0,01	0,07	0,03	0,004	0,01	0,02
C	0,24	0,002	0,23	0,11	0,07	0,005
R ²	0,77	0,99	0,82	0,54	0,85	0,93
RSS	0,0004	0,00007	0,0004	0,0001	0,0003	0,00009



<i>Região 2</i>						
k_{dif}	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
C	0,18	0,18	0,36	0,09	0,07	0,03
R^2	0,92	0,98	0,97	0,99	0,99	0,92
RSS	0,0002	0,0003	0,0004	0,00002	0,000008	0,0003

ANÁLISE DOS RESULTADOS

Pela Figura 1, sugere-se que a estrutura em camadas colapsou após o processo de calcinação e ocorreu a transformação para uma estrutura de óxidos metálicos mistos. Esse fenômeno é demonstrado pelo desaparecimento dos picos (003) e (006), que indicam o alto grau de cristalinidade e estrutura em camadas de HDL, resultando em um empilhamento desordenado. O difratograma de C-ZnAl-HDL apresenta picos em 2 θ de 32,0°, 33,9°, 36,4°, 48,1°, 57,2°, 62,7° e 68,7° referentes a reflexões de (100), (002), (101), (102), (110), (103) e (112), respectivamente. Esses picos correspondem a fase wurtzita hexagonal ZnO e a fase cúbica do Zn₆Al₂O₉, representando uma heterojunção (HUANG; CHEN; WU, 2022). Não foram percebidos picos de difração referentes às modificações da alumina cristalina, o que sugere que Al₂O₃ é amorfo.

O ajuste ao modelo de Elovich indica que o processo tem natureza quimissorptiva (TAN; HAMEED, 2017). Em trabalhos presentes na literatura esse modelo também foi o mais adequado, como em Nora *et al.* (2020) que utilizaram o ZnAl-HDL na adsorção de 2-nitrofenol em solução aquosa. O parâmetro α seguiu uma ordem crescente ao longo da concentração para ambos os corantes, o que sugere que concentrações maiores contribuem para uma maior ocupação de sítios ativos e para o aumento da taxa inicial de adsorção.

Conforme os dados presentes na Tabela 2, percebe-se que o aumento da concentração inicial dos corantes, elevou o k_{dif} para ambos os corantes, exceto com o aumento da concentração corante TT para 0,36 mM. Esse acréscimo do k_{dif} pode significar o crescente efeito da força motriz que provoca a redução da difusão das moléculas de corante na camada limite e o aumento da difusão no sólido. Como observado na Figura 3, o modelo não passa na origem, demonstrando que a difusão intrapartícula não é uma etapa limitante na adsorção.

CONCLUSÕES

Com base no trabalho realizado, concluiu-se que:

A análise de DRX do C-ZnAl-HDL indicou que a estrutura cristalina original referente ao ZnAl-HDL colapsou após a calcinação, o que provocou um empilhamento desordenado. A partir da comparação com trabalhos presentes na literatura, observou-se o surgimento de picos referente ao ZnO e do Zn₆Al₂O₉ no material calcinado. Quanto ao estudo cinético nas condições otimizadas para cada um dos corantes, o modelo que melhor se ajustou ao processo em questão foi o de Elovich, por apresentar um R^2 mais próximo de 1, e menores valores de χ^2 e RSS quando comparados aos modelos de PPO e PSO. Em relação ao ajuste feito no modelo de Webber Morris, denotou-se que a etapa de difusão intrapartícula não é a limitante do processo, englobando diferentes mecanismos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- FARGHALI, M. A.; SELIM, A. M.; KHATER, H. F.; BAGATO, N.; ALHARBI, W.; ALHARBI, K. H.; RADWAN, I. T. Optimized adsorption and effective disposal of Congo red dye from wastewater: Hydrothermal fabrication of MgAl-LDH nanohydroxalcite-like materials. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 15, 104171, 2022.
- HASSANI, K. E.; BEAKOU, B. H.; KALNINA, D.; OUKANI, E.; ANOUAR, A. Effect of morphological properties of layered double hydroxides on adsorption of azo dye Methyl Orange: A comparative study. **Applied Clay Science**, v. 140, p. 124-131, 2017.



3. HUANG, L.; CHEN, X.; WU, Y. The interfacial ionic transport of two-dimensional ZnAl-mixed metal oxides nanocomposite. **Journal Of Alloys And Compounds**, [S.L.], v. 921, p. 166118, 2022.
4. LARGITTE, L., PASQUIER, R. A review of the kinetics adsorption models and their application to the adsorption of lead by an activated carbon. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 109, p. 495–504, 2016.
5. MITTAL, J. Recent progress in the synthesis of Layered Double Hydroxides and their application for the adsorptive removal of dyes: a review. **Journal of Environmental Management**, v. 295, p. 113017, 2021.
6. NORA, F. B. D.; LIMA, V. V. C.; OLIVEIRA, M. L.S.; HOSSEINI-BANDEGHARAEI, A.; BURGO, T. A. L.; MEILI, L.; DOTTO, G. L. Adsorptive potential of Zn–Al and Mg–Fe layered double hydroxides for the removal of 2–nitrophenol from aqueous solutions. **Journal Of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, n. 4, p. 103913, 2020.
7. SIMONIN, J-P. On the comparison of pseudo-first order and pseudo-second order rate laws in the modeling of adsorption kinetics. **Chemical Engineering Journal**, v. 300, p. 254-263, 2016.
8. SHI, Y.; CHANG, Q.; ZHANG, T.; SONG, G.; SUN, Y.; DING, G. A review on selective dye adsorption by different mechanisms. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 10, n. 6, p. 108639, 2022.
9. TAN, K. L.; HAMEED, B. H. Insight into the adsorption kinetics models for the removal of contaminants from aqueous solutions. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 74, p. 25–48, 2017.