

ESTUDO DA SORÇÃO DO CORANTE CATIONICO VIOLETA CRISTAL POR ESPUMA DE POLIURETANO EM MEIO AQUOSO CONTENDO DODECILSULFATO DE SÓDIO

Mariana Mori e Ricardo J. Cassella*

Departamento de Química Analítica, Universidade Federal Fluminense, Outeiro de São João Batista s/n, 24020-141 Niterói - RJ, Brasil

Recebido em 4/8/08; aceito em 17/4/09; publicado na web em 22/9/09

SORPTION OF CRYSTAL VIOLET BY POLYURETHANE FOAM FROM AQUEOUS MEDIUM CONTAINING SODIUM DODECYLSULFATE. This work presents a detailed study about the sorption of crystal violet (CV) cationic dye onto polyether type polyurethane foam (PUF). The sorption process was based on the formation of an ionic-pair between cationic dye and dodecylsulfate anion (SDS), which presented high affinity by PUF. Set-up employed in the study was built up by adjusting a 200 mg cylinder of PUF to the arm of an overhead stirrer. The system was characterized in relation to equilibrium and kinetic aspects and it was modeled by employing Langmuir and Freundlich isotherms. Obtained results showed that the ratio between SDS and MB concentrations played an important role on the sorption process. According to results found it was possible to retain up to 3.4 mg of dye from 200 mL of a $5.0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ CV solution containing $1.25 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ SDS, which represented a removal efficiency of around 92%.

Keywords: polyurethane foam; crystal violet; solid phase extraction.

INTRODUÇÃO

Atualmente, o desenvolvimento de novas tecnologias para o tratamento de efluentes é um dos assuntos mais importantes no âmbito das atividades industriais, uma vez que a legislação tem se tornado cada vez mais rigorosa em relação aos limites tolerados para descarga. A descarga de corantes presentes em efluentes industriais em corpos d'água naturais representa um sério problema ambiental, uma vez que, em muitos casos, estas substâncias apresentam grande resistência à degradação química, fotoquímica ou biológica.¹ Neste contexto, as técnicas de separação por retenção em fase sólida vêm assumindo crescente importância.

Os corantes catiônicos são largamente empregados em processos de tingimento de couros, papel e fibras acrílicas, uma vez que estes materiais possuem, em geral, grupos com características aniônicas. Atualmente cerca de quatrocentos corantes catiônicos são conhecidos, sendo que, destes, apenas oitenta e cinco encontram-se cadastrados no *Color Index*. O corante catiônico violeta cristal (VC), ou violeta genciana, objeto deste estudo, apresenta ainda outros usos além daqueles listados anteriormente, principalmente na área médica. Ele talvez seja o mais importante agente identificador de bactérias em uso na atualidade. Ainda, possui atividade antisséptica e antimicótica, sendo, por isto, empregado em desinfetantes de intensidade moderada. Em hospitais tem aplicação para o tratamento de queimaduras sérias e outras lesões da pele e gengivas. É usado também em cirurgia plástica, dermatologia e em medicina estética para demarcação da pele. No Brasil é encontrado também em rações para aves, assim como para carimbar cortes de carne em matadouros. Sabe-se, ainda, que o violeta cristal pode estar sendo usado na condição de corante alimentício em aguardentes de mandioca.²

Vários materiais vêm sendo avaliados como fases sólidas para a remoção de corantes catiônicos presentes em meio aquoso.³⁻¹² Apesar de seu extenso uso como fase sólida para remoção, separação ou mesmo pré-concentração de várias espécies químicas, as espumas de poliuretano (EPU) ainda não foram empregadas na remoção de corantes básicos presentes em meio aquoso. As EPU podem ser

consideradas uma boa alternativa para este propósito, uma vez que se constituem em um material de baixo custo, estável, altamente disponível e de fácil manuseio. Adicionalmente, em muitos casos, as EPU podem ser empregadas sem nenhum pré-tratamento o que, sem dúvida alguma, simplifica muito sua utilização.

Sob o ponto de vista químico, as EPU são capazes de reter diferentes classes de substâncias químicas devido à presença de grupamentos polares e apolares em sua estrutura. Segundo Bowen,¹³ as espumas de poliuretano são capazes de reter moléculas de alta polarizabilidade como os compostos aromáticos, os diti-zonatos metálicos ou o iodo e, ainda, ânions com baixa densidade eletrônica, também polarizáveis. Alguns autores sustentam que as espumas de poliuretano podem atuar como extratores sólidos poliméricos, em um processo similar a uma extração líquido-líquido.¹⁴⁻¹⁷ Alguns artigos podem ser encontrados na literatura descrevendo o uso de EPU como fase sólida para a extração de diferentes substâncias orgânicas em meio aquoso.¹⁷⁻²¹

O objetivo deste trabalho foi avaliar a possibilidade de utilização das espumas de poliuretano como fase sólida para a retenção do corante catiônico violeta cristal em meio aquoso. A estratégia do trabalho foi baseada na formação de um par iônico entre o corante e o dodecilsulfato de sódio, que possui alta afinidade pela EPU. O processo de sorção foi estudado sob o ponto de vista cinético e do equilíbrio.

PARTE EXPERIMENTAL

Equipamentos

As medições espectrofotométricas das soluções de VC-SDS foram realizadas com o auxílio de um espectrofotômetro UV-Vis Femto 800XI (São Paulo, Brasil) equipado com uma célula de quartzo com 10 mm de caminho óptico. O espectrofotômetro foi ajustado para medição em 545 nm que foi o comprimento de onda onde máxima absorção de luz foi verificada para o par iônico formado entre o corante e o surfactante.

Um agitador mecânico Ika RW 20 DZM (Staufen, Alemanha) foi empregado nos experimentos de sorção. O agitador foi equipado com um braço agitador de aço inoxidável também fornecido pelo fabricante.

*e-mail: cassella@vm.uff.br

Reagentes e soluções

Algumas soluções foram preparadas e estocadas para que a partir destas fossem feitas as diluições necessárias aos experimentos. Todas estas soluções foram preparadas com água purificada em um sistema desionizador Simplicity (MilliQ, Millipore, EUA). Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico.

A solução estoque de violeta cristal (VC, massa molar igual a $407,5 \text{ g mol}^{-1}$, na forma de cloreto) a $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ foi preparada a partir da dissolução de $0,0408 \text{ g}$ do reagente (na forma de cloreto) fornecido pela Vetec (Rio de Janeiro, Brasil) em aproximadamente 60 mL de água desionizada. Após a dissolução total do sólido, a solução obtida foi transferida para um balão volumétrico de 100 mL e o volume foi completado até a marca com água desionizada. A solução estoque do corante catiônico foi guardada ao abrigo da luz e, nestas condições, pode ser empregada por 15 dias sem que fosse observada degradação fotolítica do mesmo.

A solução estoque de dodecilsulfato de sódio (SDS, massa molar igual a 288 g mol^{-1}) a $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ foi preparada a partir da dissolução de $0,0288 \text{ g}$ do reagente, também fornecido pela Vetec, em cerca de 50 mL de água desionizada. Após a redução da espuma formada durante a preparação da solução, esta foi transferida para um balão volumétrico de 100 mL e o volume foi completado até a marca com água desionizada.

Soluções de hidróxido de sódio e ácido clorídrico em água desionizada, nas concentrações de $0,025$; $0,10$; $0,25$ e $0,50 \text{ mol L}^{-1}$, foram utilizadas para ajuste de pH. Soluções de cloreto de sódio preparadas em água desionizada, nas concentrações de $0,1$; $0,5$ e 2 mol L^{-1} , foram utilizadas nos experimentos de verificação da influência da força iônica. Todos os reagentes usados na preparação destas soluções foram fornecidos pela Vetec (Rio de Janeiro, Brasil), sendo empregados sem purificação prévia.

A espuma de poliuretano (EPU) do tipo poliéter com célula aberta, foi adquirida em estabelecimento comercial de venda de varejo de espumas e materiais relacionados. Produzida pela Ortobom, a espuma empregada apresentava uma densidade aparente de $0,017 \text{ g/cm}^3$. Não foi realizado nenhum tratamento químico prévio para a limpeza das espumas. Os cilindros de EPU utilizados para a retenção do corante (3 cm de diâmetro por 2 cm de altura com um furo central para adaptação ao braço do agitador de $0,5 \text{ cm}$ de diâmetro) foram cortados empregando-se um cortador de couro.

Procedimento geral

Os experimentos foram levados a cabo pela agitação de 200 mL de uma solução contendo concentrações conhecidas do corante e do surfactante com um cilindro de $200 \pm 10 \text{ mg}$ de EPU. O cilindro foi adaptado ao braço do agitador mecânico, conforme mostrado na Figura 1. Porções da solução foram tomadas para a determinação da concentração do corante em intervalos de tempo previamente estabelecidos. Após a medição, a solução tomada para este fim era imediatamente devolvida para o recipiente, de modo a não causar variação do volume de extração ao longo do processo.

A verificação da eficiência da extração foi realizada através do cálculo dos percentuais de retenção. Com base nesse parâmetro foi possível estudar o comportamento do corante em solução diante das diversas condições impostas.

Através da Equação 1, foi possível determinar a eficiência de extração nos diferentes experimentos realizados:

$$R(\%) = \left(\frac{C_i - C_f}{C_i} \right) \times 100 \quad (1)$$

onde C_i representa a concentração inicial da substância em estudo, C_f

representa a concentração da substância no tempo e $R(\%)$ representa a eficiência de extração ou retenção em porcentagem.

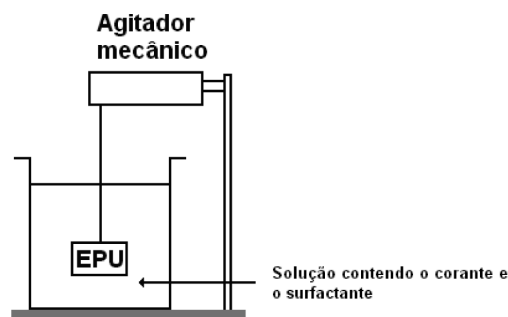


Figura 1. Montagem experimental empregada para a retenção do violeta cristal por EPU em meio contendo dodecilsulfato de sódio

A determinação da concentração do corante em solução foi efetuada por espectrofotometria empregando-se o método da curva analítica. Todos os experimentos foram realizados a temperatura ambiente do laboratório que foi de $24 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$. Ainda, deve-se mencionar que cada experimento foi realizado em triplicata, sendo observada uma variabilidade dos mesmos sempre melhor do que 6% .

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Como mencionado anteriormente, o presente trabalho teve por objetivo estudar a possibilidade de realizar a remoção do corante catiônico violeta cristal, presente em meio aquoso, empregando espuma de poliuretano como fase sólida. Assim, a fim de maximizar a transferência do corante para a fase sólida testou-se a adição de um surfactante aniônico (no caso, o SDS) a fim de converter o corante, altamente solúvel em água, em um par iônico de baixa solubilidade no meio e, portanto, maior afinidade pela EPU, hidrofóbica. O trabalho foi dividido em duas etapas: (a) estabelecimento das condições experimentais para obtenção de máxima sorção e (b) caracterização do processo de sorção, que foi realizada sob o ponto de vista cinético e do equilíbrio.

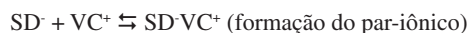
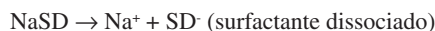
Estudo da influência da concentração de SDS

Nos testes iniciais, a extração do corante catiônico violeta cristal mostrou-se dependente da formação de um par-iônico entre o mesmo e o surfactante aniônico empregado que, no caso presente, foi o dodecil sulfato de sódio (SDS). Deste modo, o primeiro parâmetro relacionado à extração avaliado foi a influência da concentração de SDS adicionada ao meio. Neste experimento foi sempre empregada uma concentração de violeta cristal de $2,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ e concentrações de surfactante que variaram de 0 a $2,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$.

Os resultados obtidos (Figura 2) demonstraram que uma eficiência de extração máxima do corante (cerca de 92%) pode ser obtida quando a concentração de SDS adicionada é igual ou maior do que $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, que corresponde a uma razão molar entre SDS e corante igual ou maior do que $2,5$. Assim, nos experimentos posteriores, uma razão surfactante/corante igual a $2,5$ foi sempre empregada.

Pode-se perceber ainda que o corante não foi extraído para a fase sólida na ausência do surfactante, provavelmente devido à sua alta solubilidade em água, e que com o aumento da concentração de SDS foi observado um aumento nos percentuais de sorção. Isto provavelmente ocorreu devido ao incremento da formação do par-iônico entre o surfactante, aniônico, e o corante catiônico com o aumento da concentração do SDS. O par-iônico apresentou maior afinidade

pela EPU devido ao seu caráter hidrofóbico, similar ao da fase sólida. Considerando-se os percentuais de retenção obtidos após 240 min de agitação, nota-se que o aumento da concentração de SDS, para uma concentração fixa de violeta cristal, favorece a formação do par-iônico e, conseqüentemente, a sua extração pela espuma (Figura 3). O processo pode ser avaliado com base nos seguintes equilíbrios:



onde SD^- representa o surfactante aniônico dissociado, VC^+ representa o corante catiônico e EPU representa a fase sólida de espuma de poliuretano.

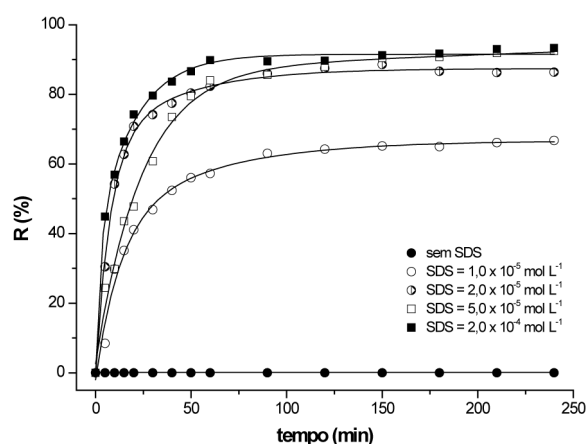


Figura 2. Influência da concentração de SDS sobre a extração do violeta cristal pela EPU (concentração do corante igual $2,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$)

Os dados obtidos neste experimento também forneceram importante informação a respeito do tempo de agitação necessário para o sistema atingir o equilíbrio. Com este intuito, as determinações das concentrações de corante nas soluções foram realizadas de 5 em 5 min nos primeiros 20 min, devido à alta velocidade de retenção observada inicialmente. A partir deste tempo, manteve-se um intervalo de 10 min até completar 1 h de agitação. Depois de 1 h, as medições passaram a ser realizadas de 30 em 30 min até um tempo final de 240 min (4 h). O período de 4 h de extração foi mantido para os demais experimentos. Para todas as concentrações de SDS, uma notável descoloração da solução foi verificada após 60 min de agitação. Porém, de acordo com as medições, o equilíbrio, caracterizado pela não variação da concentração de corante na solução, foi atingido após 90 min de agitação.

Influência do pH do meio sobre a sorção do violeta cristal pela EPU

Em processos de extração em fase sólida é importante a avaliação do efeito do pH do meio, uma vez que esta variável pode tanto afetar a distribuição das espécies de interesse no meio quanto as características da própria fase sólida, influenciando a eficiência de sorção. Com base nestas premissas, a influência do pH sobre a sorção do violeta cristal pela EPU foi estudada. Neste experimento, soluções contendo violeta cristal e SDS (nas concentrações de $2,0 \times 10^{-5}$ e $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, respectivamente) foram preparadas em pH entre 2,0 e 10,0 e submetidas à extração com a EPU.

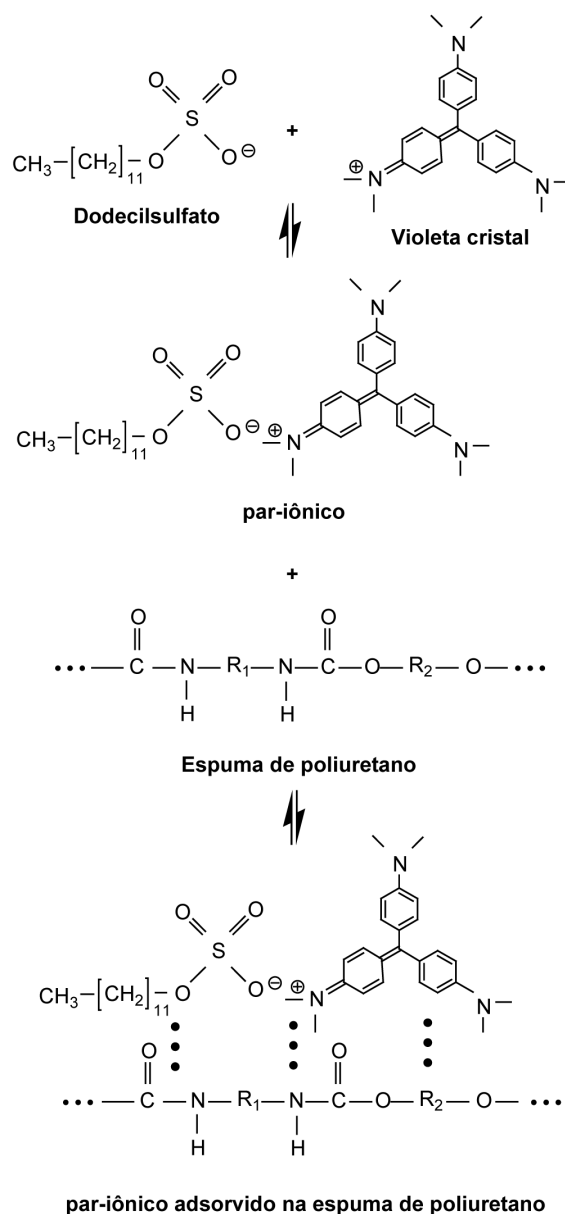


Figura 3. Esquema dos equilíbrios envolvidos na sorção do violeta cristal pela EPU

Na faixa de pH entre 4,0 e 10,0 não foi notada variação significativa da eficiência de sorção, sendo esta mantida sempre na ordem de 90%. Isto provavelmente ocorreu devido à não modificação da estrutura da EPU com a modificação do pH do meio e à não alteração, dentro desta faixa, da estrutura do corante, o que poderia influenciar o processo de formação do par iônico que é a espécie efetivamente extraída pela EPU. Por sua vez, em pH 2,0 uma eficiência de sorção mais baixa foi observada (em torno de 65%), indicando que, neste pH, a formação do par-iônico provavelmente é prejudicada. A protonação dos nitrogênios presentes na molécula do corante em meio muito ácido poderia explicar este fenômeno, uma vez que, neste caso, o corante assumiria uma carga positiva a mais não sendo possível, nas condições estabelecidas, a formação do par iônico com carga total nula. Com base nestas informações, optou-se por trabalhar, nos experimentos posteriores, com soluções do corante com pH não ajustado, que resultavam em soluções com pH variando entre 3,5 e 4,0.

Influência da força iônica do meio

Em um processo de extração o aumento da força iônica de uma solução pode, em alguns casos, aumentar a eficiência de uma extração por solventes ou em fase sólida.²² De modo geral, pode-se considerar que a adição de um eletrólito é capaz de provocar a redução do número de moléculas de água disponíveis para a solvatação de um dado soluto. Deste modo, o soluto tem sua solubilidade diminuída com um consequente aumento da sua transferência para a fase extratora, que no caso presente, é a EPU. Este processo é denominado de efeito *salting-out*.^{17,23,24} Ainda, o aumento da força iônica pode afetar a constante de formação do par-iônico, alterando assim a eficiência de extração do corante.

Para avaliar o efeito da força iônica sobre a extração do corante, soluções a $2,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ do mesmo na presença de $5,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ de SDS foram preparadas em meios contendo diferentes concentrações de NaCl. Foram testadas soluções com concentrações salinas de 0,025; 0,050; 0,25; 0,50; 1,0 e 2,0 mol L⁻¹. Ao contrário do observado para outros corantes catiônicos como o azul de metileno e a rodamina B,²⁵ não houve variação significativa da eficiência de extração com o aumento da força iônica, sendo verificado apenas um pequeno decréscimo em relação à extração em meio sem adição de NaCl. Também não foi observada uma diminuição da velocidade de extração com o aumento da força iônica, um fenômeno previamente percebido quando da extração do corante verde de malaquita por EPU em condições similares.²⁶

Influência da concentração inicial do corante

Para estudar a influência da concentração inicial do corante sobre a sua eficiência de extração pela EPU, soluções com diferentes concentrações iniciais de violeta cristal foram preparadas a partir da solução estoque e submetidas ao processo de extração. Soluções com concentrações de violeta cristal na faixa de $2,5 \times 10^{-6}$ a $5,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ foram testadas. A concentração de SDS no meio foi variada de modo a sempre manter a proporção estabelecida anteriormente, ou seja, uma concentração de surfactante 2,5 vezes maior do que a de corante.

Os resultados obtidos demonstraram que a eficiência de extração não sofreu variações significativas dentro da faixa de concentrações testada. Este comportamento pode estar relacionado à elevada disponibilidade de sítios ativos na fase sólida para a sorção do par-iônico ou à ocorrência de um processo de sorção em multicamadas. O efeito da concentração inicial pode ser visualizado de forma mais clara no gráfico em que as quantidades de corante sorvidas no tempo são mostradas (Figura 4). Neste gráfico percebe-se um claro aumento das quantidades de violeta cristal sorvidas (após o equilíbrio ser atingido) com o aumento da concentração inicial, confirmando que a quantidade de sítios ativos para sorção do soluto é elevada. Ainda, a quantidade sorvida foi proporcional à concentração inicial (correlação linear, $r = 0,999$), evidenciando assim a ocorrência de um equilíbrio entre fases, que pode ser matematicamente descrito pela lei de partição de Nernst (Equação 2), largamente empregada para descrever processos de extração líquido-líquido. Este comportamento indica ainda que, no caso presente, provavelmente, um processo físico de sorção similar a uma extração com solvente está envolvido. Nas condições do experimento, partindo-se de 200 mL de uma solução $5,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ de violeta cristal foi possível reter 3,44 mg de corante com apenas 200 mg de EPU, que representa uma eficiência de retenção de 92,4%.

$$K_d = \frac{C_c}{q_c} \quad (2)$$

onde q_c é a quantidade de soluto sorvida após o sistema alcançar o equilíbrio em mol g⁻¹, C_c é a concentração de soluto remanescente

na solução após o equilíbrio ser atingido em mol L⁻¹ e K_d representa a constante de distribuição para o sistema.

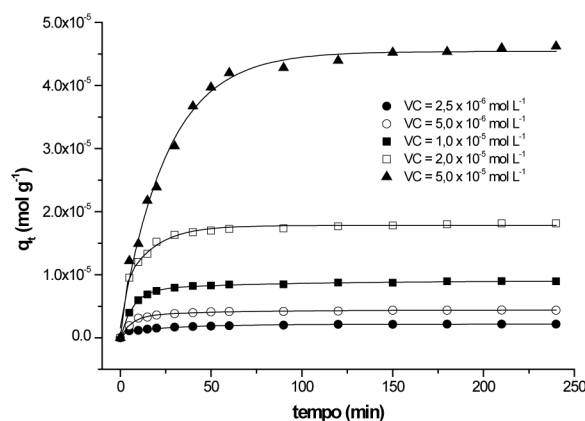


Figura 4. Extração do violeta cristal pela EPU em diferentes concentrações iniciais do corante (concentração de SDS sempre igual a 2,5 vezes a do corante)

Assim, a partir da relação existente entre as concentrações de soluto remanescentes em solução (em mol L⁻¹) e as concentrações sorvidas (em mol g⁻¹) após o equilíbrio ser atingido, nas diferentes concentrações iniciais testadas, foi possível estimar a constante de distribuição (K_d , a 25 °C) para o sistema em estudo. Neste caso, a inclinação da reta obtida, que representa a constante de distribuição, foi igual a 13,0 L g⁻¹. Vale ressaltar que a reta obtida apresentou excelente coeficiente de correlação ($r = 0,997$), reforçando a hipótese de que um processo similar a uma extração com solvente regula a extração do par iônico pela EPU. Tal consideração já foi previamente levantada por outros autores que consideraram que a espuma de poliuretano se comporta como um extrator sólido polimérico capaz de solubilizar espécies de baixa solubilidade em água em um mecanismo similar à extração com éter etílico.^{22-24,27-29}

Caracterização cinética do processo de sorção

Qualquer processo reacional ou de transferência de massa entre fases pode ser modelado sob o aspecto cinético. A construção de modelos apropriados é de fundamental importância, pois permite que previsões sejam feitas em relação às quantidades de soluto sorvidas e remanescentes em solução ao longo do processo, bem como no equilíbrio. Para que este objetivo seja alcançado é necessário utilizar um modelo que se ajuste aos dados obtidos no laboratório e tenha, portanto, uma capacidade de previsão adequada. Neste contexto, os dados obtidos durante a sorção do corante estudado pela EPU foram analisados segundo os modelos cinéticos de primeira ordem (Lagergren), de segunda ordem e de difusão intrapartícula.

Em um primeiro momento, uma cinética de pseudoprimeira ordem foi considerada. Este modelo pode ser descrito pela Equação 3:

$$\log(q_c - q_t) = \log q_c - \frac{k_1}{2,303} t \quad (3)$$

onde q_c é a quantidade de soluto sorvida após o sistema alcançar o equilíbrio (mol g⁻¹), q_t é a quantidade de soluto sorvida no tempo t (mol g⁻¹), k_1 (min⁻¹) é a constante de pseudoprimeira ordem e t (min) representa o tempo.

Aplicando-se os dados obtidos nos experimentos de influência da concentração inicial à Equação 3 foi possível obter um comportamento linear para a relação entre o logaritmo da variação da quantidade de soluto sorvida ($\log(q_c - q_t)$) e o tempo para cada concentração testada.

Por outro lado, considerando-se que o processo de sorção seguiria uma cinética de pseudo-segunda ordem, ele pode ser modelado empregando-se a Equação 4:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (4)$$

onde q_e representa a quantidade de soluto sorvida no equilíbrio, q_t a concentração do soluto sorvida no tempo t e k_2 representa constante de pseudosegunda ordem ($L \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$).

Os gráficos de t versus t/q_t (Figura 5), construídos a partir dos mesmos dados usados para modelagem de primeira ordem, forneceram retas com excelentes coeficientes de correlação (sempre maiores do que 0,999) para todas as concentrações testadas, indicando que o sistema se ajusta bem ao modelo cinético de pseudosegunda ordem. Do mesmo modo que no caso do modelo de primeira ordem, as constantes cinéticas foram calculadas para as diferentes concentrações testadas, utilizando-se os coeficientes angulares ($1/q_e$) e lineares ($1/k_2 q_e^2$) das retas obtidas. As diferenças entre os valores experimentais e previstos foram também avaliadas (Tabela 1).

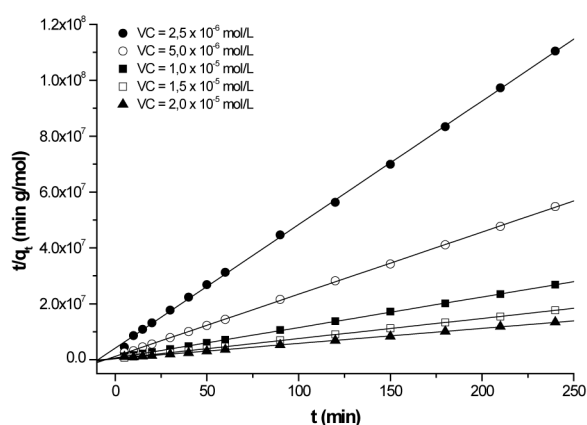


Figura 5. Aplicação do modelo de segunda ordem para sorção do violeta cristal pela EPU (concentração de SDS sempre igual a 2,5 vezes a do corante)

Como pode ser percebido, diferenças percentuais bem menores (de 1,85 a 7,52%) foram observadas entre os valores de q_e^{exp} e q_e^{previsto} para o modelo de pseudosegunda ordem (24,6 - 60,4%), o que demonstra um melhor ajuste dos dados a este modelo, que pode ser empregado nas previsões mencionadas anteriormente.

De maneira geral, o processo de sorção de um soluto por uma fase sólida deve ocorrer em três etapas distintas: transporte do soluto da solução até o filme interfacial; difusão do mesmo através do filme interfacial e difusão do soluto da superfície para o interior da fase sólida (difusão intrapartícula).

Uma agitação adequada faz com que o transporte do soluto da solução até o filme interfacial seja eficiente e rápido e, portanto, não

seja relevante para o estudo da cinética de sorção. Por outro lado, os processos de difusão através do filme interfacial e de difusão intrapartícula devem ser preponderantes no controle da velocidade de sorção. A fim de avaliar a participação destes processos, o modelo de Morris-Weber³⁰ foi empregado. Com a utilização da Equação de Morris-Weber é possível identificar a existência de difusão intrapartícula. A equação referente a este modelo está descrita a seguir:

$$q_t = R_{id} \cdot t^{1/2} + C \quad (5)$$

onde q_t é a quantidade de corante sorvida em mol g^{-1} no tempo t e R_{id} é a constante de transporte intraparticular ($\text{mol g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1/2}$).

Segundo este modelo,³¹ quando o gráfico de q_t em função de $t^{1/2}$ gerar uma linha reta que passa pela origem, pode-se assumir que a velocidade do processo de sorção é limitada pelo processo de difusão intrapartícula. Deste modo, o modelo em questão foi aplicado aos dados obtidos para a sorção do violeta cristal pela EPU num intervalo de tempo de 240 min. Os resultados obtidos confirmaram que o processo de difusão intrapartícula desempenha importante papel sobre a cinética de sorção, principalmente nos primeiros 20-30 min do processo. Esta conclusão foi tirada avaliando-se o formato da curva obtida.

Como pode ser visto na Figura 6, para concentrações mais elevadas do corante (onde é possível perceber de modo mais claro o fenômeno), um rápido aumento de q_t em função de $t^{1/2}$ foi observado até tempos entre 20 e 30 min, dependendo da concentração inicial. Este comportamento já era esperado, uma vez que a agitação se mostrou eficiente, potencializando o transporte do soluto até o filme interfacial. Pode-se também observar que para este intervalo de tempo foi obtida uma reta que passa pela origem, indicando que durante este tempo a difusão intrapartícula controlava a velocidade de sorção. O fato de esta reta passar pela origem leva a um valor de C nulo na Equação de Morris-Weber, o que, segundo Crini *et al.*,⁷ indica que a resistência do filme interfacial é muito baixa, provavelmente devido a ainda baixa concentração de soluto encontrada na interface solução-sorvente. Obviamente, esta baixa resistência resulta em uma alta velocidade de difusão das moléculas do soluto através deste filme, fazendo com que este processo (difusão interfacial) não seja, pelo menos neste momento, relevante no controle da cinética de sorção.

Posteriormente (para tempos de agitação superiores a 20-30 min), observou-se uma diminuição brusca da inclinação da reta, o que evidenciou uma queda acentuada da velocidade de sorção. No caso presente, retas praticamente paralelas ao eixo de $t^{1/2}$ foram verificadas, evidenciando que o sistema parece ter atingido o equilíbrio para todas as concentrações testadas, exceto talvez para uma concentração inicial de corante igual a $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. Este comportamento indica que para tempos superiores a 20-30 min, a difusão intrapartícula não deve mais desempenhar papel relevante no controle da velocidade de sorção, uma vez que o parâmetro C atinge o seu valor máximo (alta resistência do filme interfacial), o que impediria a difusão de novas moléculas do soluto através do filme interfacial. Este fenômeno deve ser ainda acentuado devido à baixa concentração do soluto na solução remanescente.

Tabela 1. Avaliação da aplicação do modelo cinético de segunda ordem na sorção do violeta cristal por EPU em diferentes concentrações

Parâmetro	Concentração inicial de violeta cristal (mol L^{-1})				
	$2,50 \times 10^{-6}$	$5,00 \times 10^{-6}$	$1,00 \times 10^{-5}$	$2,00 \times 10^{-5}$	$5,00 \times 10^{-5}$
r	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999
k_2 ($\text{g min}^{-1} \text{mol}^{-1}$)	$4,75 \times 10^4$	$4,13 \times 10^4$	$2,04 \times 10^4$	$1,11 \times 10^4$	$1,15 \times 10^3$
q_e^{previsto} (mol g^{-1})	$2,26 \times 10^{-6}$	$4,50 \times 10^{-6}$	$9,15 \times 10^{-6}$	$1,85 \times 10^{-5}$	$4,99 \times 10^{-5}$
q_e^{exp} (mol g^{-1})	$2,17 \times 10^{-6}$	$4,38 \times 10^{-6}$	$8,95 \times 10^{-6}$	$1,82 \times 10^{-5}$	$4,62 \times 10^{-5}$
Diferença (%)	3,86	2,62	2,25	1,85	7,52

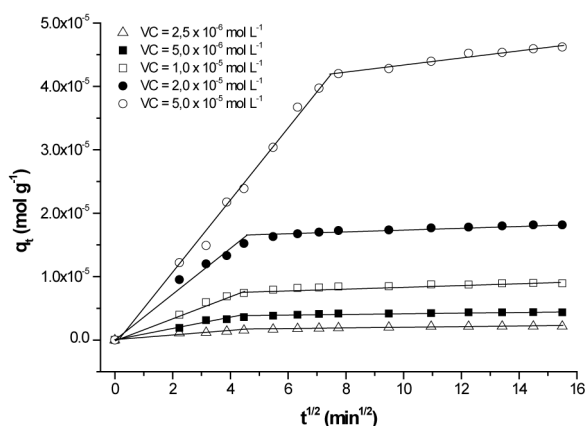


Figura 6. Aplicação do modelo de difusão intrapartícula (Morris-Weber) segunda ordem para sorção do violeta cristal pela EPU (concentração de SDS sempre igual a 2,5 vezes a do corante)

Isotermas de sorção

O comportamento do sistema em estudo, no equilíbrio, pode ser caracterizado pela correlação entre os dados experimentais e as equações teóricas, denominadas de isotermas de sorção. As isotermas de sorção são empregadas para a descrição matemática do processo após o equilíbrio ser atingido. Os parâmetros derivados da aplicação destas isotermas nos permitem realizar uma comparação entre diferentes sistemas (diferentes solutos e/ou diferentes sorventes) em termos de eficiência e características. No caso presente, as isotermas de Langmuir e Freundlich foram empregadas para a modelagem dos dados. Estas isotermas têm sido largamente empregadas para este fim.³²

A primeira isoterma testada foi a isoterma de Langmuir. Para que os dados se ajustem a esta isoterma, três condições básicas devem ser satisfeitas: (i) a sorção não pode ir além do recobrimento de uma monocamada; (ii) todos os sítios de sorção são equivalentes uns aos outros em termos energéticos e a superfície de adsorção é perfeitamente uniforme, sendo que a capacidade de uma molécula ser adsorvida num certo sítio é independente da ocupação dos sítios vizinhos e, (iii) a terceira condição pressupõe que não existem interações entre as moléculas sorvidas.³³ A isoterma de Langmuir, na sua forma linearizada, pode ser expressa pela Equação 6.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q \cdot b} + \frac{C_e}{Q} \quad (6)$$

onde C_e é a concentração de soluto remanescente na solução após o equilíbrio ser atingido em mol L⁻¹; q_e é a quantidade de soluto sorvida, na mesma condição, em mol g⁻¹; Q representa a capacidade máxima de sorção na monocamada e b pode ser assumido como uma constante de equilíbrio aparente para o processo de sorção.

A isoterma de Langmuir foi aplicada aos dados obtidos no experimento em que a influência da concentração inicial foi avaliada. O resultado obtido está apresentado na Figura 7. Uma baixa correlação linear foi observada entre C_e e C_e/q_e , indicando que, a princípio, os dados não se ajustam a este modelo. Além do mais, a reta gerada apresentou inclinação negativa, o que levaria à obtenção de um valor negativo para o parâmetro Q . Como isto não é possível, assume-se que não há ajuste dos dados do corante violeta cristal para esta isoterma. Comportamento similar foi previamente observado para a retenção do corante catiônico Rodamina B por EPU, nas mesmas condições.²⁵ Possivelmente, o não ajustamento dos dados ao modelo de Langmuir não foi possível devido a não observância de uma das

condições básicas para sua aplicação. Se levarmos em consideração que o processo de sorção ocorre em multicamada (o que levaria a um melhor ajuste dos dados pelo modelo de Freundlich), isto explicaria o aumento da eficiência de sorção com o aumento da concentração, já que, neste caso, não haveria limitação no número de sítios de sorção.

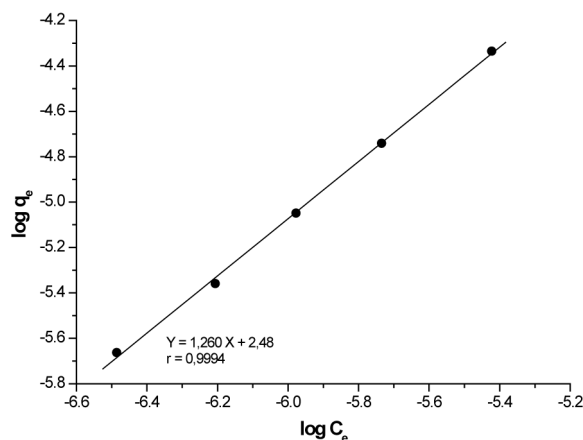


Figura 7. Isoterma (a 25 °C) de Freundlich para o sistema em estudo

Assim como a isoterma de Langmuir, a isoterma de Freundlich tem sido empregada para estabelecer uma relação matemática entre as quantidades de soluto sorvidas e as concentrações do mesmo em solução, no equilíbrio. A equação que representa a isoterma de Freundlich pode ser vista abaixo, na sua forma original (Equação 7) ou na sua forma linearizada (Equação 8).

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (7)$$

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (8)$$

onde q_e representa a concentração de soluto sorvida (em mol g⁻¹), C_e representa a concentração do soluto na solução após o equilíbrio ser atingido (em mol L⁻¹) e K_F (em L g⁻¹) e $1/n$ são parâmetros relacionados à capacidade máxima de sorção na multicamada do sorvente.

A isoterma de Freundlich foi aplicada aos dados obtidos no experimento de efeito da concentração inicial para o corante em estudo. O resultado obtido está mostrado na Figura 7. Como pode ser visto, um gráfico de $\log C_e$ versus $\log q_e$ com excelente correlação linear ($r = 0.9994$) foi obtido para o sistema em estudo, indicando que a isoterma de Freundlich descreve de forma eficiente o comportamento do mesmo. A partir dos coeficientes angular e linear da reta obtida foi possível calcular os parâmetros K_F e $1/n$ para o corante, que foram iguais a $3,05 \times 10^2$ e 1,260, respectivamente. Segundo a literatura,³⁴ se o valor de $1/n$ é igual a um, o processo de sorção é linear. Por sua vez, se este parâmetro apresenta valor menor do que a unidade, o processo de sorção é químico, enquanto que para valores de $1/n$ superiores à unidade pode-se dizer que o processo de sorção é um processo físico favorável. Para o caso presente, como já mencionado, um processo físico de sorção parece ocorrer, hipótese esta corroborada pelos dados obtidos na aplicação das isotermas de Langmuir e Freundlich, onde o parâmetro $1/n$ obtido apresentou valor maior do que a unidade.

Por sua vez, a constante K_F apresentou um valor elevado, indicando que a capacidade de sorção da EPU, para o violeta cristal (na forma de um par-iônico com SDS) é alta e que, provavelmente, há uma forte interação entre o soluto e a fase sólida, ainda que um processo físico regule esta interação.³⁵

CONCLUSÕES

Os resultados obtidos indicaram que a EPU pode ser considerada uma boa alternativa para a retenção do corante catiônico violeta cristal presente em meio aquoso. Neste caso, a adição de SDS mostrou-se relevante, uma vez que o processo de sorção foi dependente da formação de um par iônico entre o corante e o surfactante. Máxima sorção foi observada quando a concentração de SDS foi 2,5 vezes superior à do corante. O pH e a força iônica do meio não exerceram influência significativa sobre a eficiência de retenção do violeta cristal pela EPU. Apenas deve-se ressaltar que uma rápida degradação do corante foi observada em pH superior a 10,0 em presença do SDS.

Empregando-se as condições estabelecidas foi possível alcançar eficiências de retenção de cerca de 90% para todas as concentrações iniciais de corante testadas. Os cilindros de EPU empregados, com massa de 200 mg, demonstraram alta capacidade de extração, chegando a reter 3,4 mg de corante a partir de 200 mL de uma solução $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de violeta cristal.

O processo de sorção seguiu uma cinética de 2ª ordem e foi modelado de modo eficiente utilizando-se a isoterma de Freundlich. Os resultados obtidos também demonstraram que, possivelmente, uma interação física deve ocorrer entre o soluto e a EPU, que deve se comportar como um extrator sólido polimérico num mecanismo similar a uma extração líquido-líquido.

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq e à FAPERJ pelo apoio financeiro concedido para realização deste trabalho.

REFERÊNCIAS

- Ong, S. T.; Lee, C. K.; Zainal, Z.; *Bioresour. Technol.* **2007**, *98*, 2792.
- Santos, G. da S.; Marques, E. P.; Silva, H. A.; Bezerra, C. W. B.; Marques, A. B.; *Quim. Nova* **2005**, *28*, 583.
- Dhodapkar, R.; Rao, N. N.; Pande, S. P.; Kaul, S. N.; *Bioresour. Technol.* **2006**, *97*, 877.
- Hamdaoui, O.; *J. Hazard. Mater.* **2006**, *135*, 264.
- Attia, A. A.; Girgis, B. S.; Fathy, N. A.; *Dyes Pigm.* **2008**, *76*, 282.
- Inbaraj, B. S.; Chien, J. T.; Yang, J.; Chen, B. H.; *Biochem. Eng. J.* **2006**, *31*, 204.
- Crini, G.; Peindy, H. N.; Gimbert, F.; Robert, C.; *Sep. Purif. Technol.* **2007**, *53*, 97.
- Paulino, A. T.; Guilherme, M. R.; Reis, A. V.; Campese, G. M.; Muniz, E. C.; Nozaki, J.; *J. Colloid Interface Sci.* **2006**, *301*, 55.
- Vilar, V. J. P.; Botelho, C. M. S.; Boaventura, R. A. R.; *J. Hazard. Mater.* **2007**, *147*, 120.
- Wang, S.; Zhub, Z. H.; *J. Hazard. Mater.* **2006**, *136*, 946.
- Atun, G.; Hisarli, G.; Sheldrick, W. S.; Muhler, M.; *J. Colloid Interface Sci.* **2003**, *261*, 32.
- El-Khaiary, M. I.; *J. Hazard. Mater.* **2007**, *147*, 28.
- Bowen, H. J. M.; *J. Chem. Soc. A* **1970**, *7*, 1082.
- Farag, A. B.; El-Wakil, A. M.; El-Shahawi, M. S.; *Fres. J. Anal. Chem.*, **1986**, *328*, 59.
- El-Shahawi, M. S.; *Chromatographia* **1993**, *36*, 318.
- Rathore, H. S.; Ali, I.; Begum, T.; *Microchem. J.* **1995**, *51*, 393.
- El-Shahawi, M. S.; *J. Chromatogr. A* **1997**, *760*, 179.
- Schumack, L.; Chow, A.; *Talanta* **1987**, *34*, 957.
- Maddalena, R. L.; McKeone, T. E.; Kado, N. Y.; *Atmos. Environ.* **1998**, *32*, 2497.
- Cassella, R. J.; Garrigues, S.; Santelli, R. E.; de la Guardia, M.; *Analyst* **2000**, *125*, 257.
- Nerin, C.; Martinez, M.; Pons, B.; Cacho, J.; *Talanta* **1993**, *40*, 1769.
- Rzeszutek, K.; Chow, A.; *Talanta* **1998**, *47*, 697.
- El-Shahawi, M. S.; *Talanta* **1994**, *41*, 1481.
- Fong, P.; Chow, A.; *Talanta* **1992**, *39*, 497.
- Baldez, E. E.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal Fluminense, Brasil, 2007.
- Leite, B. T.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal Fluminense, Brasil, 2008.
- El-Shahawi, M. S.; Kiwan, A. M.; Al-Daheri, S. M.; Saleh, M. H.; *Talanta* **1995**, *42*, 1471.
- El-Shahawi, M. S.; Al-Daheri, S. M.; *Anal. Chim. Acta* **1996**, *320*, 277.
- Gough, K. M.; Gesser, H. D.; *J. Chromatogr.* **1975**, *115*, 383.
- Weber, W. J.; Morris, J. C.; *J. Sanitary Eng. Div. Am. Soc. Civ. Eng.* **1963**, *89*, 31.
- Hasany, S. M.; Mufazzal, M.; Ahmed, M.; *Sep. Sci. Technol.* **2000**, *35*, 379.
- Guinesi, L. S.; Esteves, A. A.; Cavalheiro, E. T.; *Quim. Nova* **2007**, *30*, 809.
- Atkins, P. W.; *Físico-Química*, 6ª ed., LTC Editora, 1997, vol. 3.
- Al-Duri, B. Em *Use of adsorbents for the removal of pollutants from wastewaters*; McKay, G., ed.; CRC Press Inc.: Florida, 1995.
- Magdy, Y. H.; Daifullah, A. A. M.; *Waste Manage.* **1998**, *18*, 219.