

II-505 - ESTUDO COMPARATIVO ENTRE UM PROCESSO ADSORTIVO E DE COAGULAÇÃO/FLOCULAÇÃO APLICADO NO CORANTE NYLOSAN AZUL BRILHANTE

Jorge Vinícius Fernandes Lima Cavalcanti⁽¹⁾

Engenheiro Químico pela Universidade Federal de Pernambuco. Mestre em Engenharia Química pela Universidade Federal de Pernambuco. Doutor em Engenharia Química pela Universidade Federal de Pernambuco e Professor Adjunto da Universidade Federal de Pernambuco

Maurício Alves da Motta Sobrinho⁽²⁾

Professor Associado do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco.

Andressa Nathally Rocha Leal⁽³⁾

Engenheira Química pela Universidade Federal de Pernambuco e Mestranda em Química.

Emerson Freitas Jaguaribe⁽⁴⁾

Professor Titular da Universidade Federal da Paraíba.

Antônio Demóstenes de Sobral⁽⁵⁾

Professor Adjunto do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco.

Endereço⁽¹⁾: Departamento de Engenharia Química – Laboratório de Cromatografia Instrumental, Av. dos Economistas S/N, Recife - PE - Brasil - Tel: (81) 2126-8712 - e-mail: jorgevcavalcanti@gmail.com

RESUMO

O processo fabril têxtil consome um volume alto de água na etapa de lavagem e tingimento do tecido. Os efluentes oriundos deste processo possuem como característica forte coloração e elevada carga orgânica, e dessa forma não podem ser descartados em redes fluviais, pois contaminariam um enorme volume de água gerando um grave problema ambiental. Neste contexto, o presente trabalho de pesquisa comparou dois tipos de tratamento muito importantes no cotidiano Industrial. Utilizou-se o corante azo-ácido Nylosan Azul Brilhante (NAB) em diferentes concentrações iniciais, entre 40 e 360 mg/L, para promover um estudo do processo de equilíbrio adsorptivo, utilizando-se dois tipos de carvão ativado, um de uso comercial (marca Synth®), e outro proveniente de biomassa residual de uma Universidade Federal. Finalizando este estudo, foi realizado um estudo cinético adsorptivo, em soluções de NAB 100 mg/L, em três diferentes processos, dois adsorptivos com os carvões ativados citados, e um terceiro contendo sulfato de alumínio $[Al_2(SO_4)_3]$. Os resultados do estudo de equilíbrio encerraram em aproximação dos dados experimentais às Isotermas de Langmuir-Freundlich, com capacidades máximas adsorptivas superiores a 150 mg/g. Já o estudo cinético apresentou resultados aproximados aos modelos cinéticos adsorptivos de segunda ordem, com constantes cinéticas em ordem de grandeza de $1,0 \times 10^{-3} \text{ g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$. Finalmente, o estudo cinético de coagulação/floculação, realizado com sulfato de alumínio, encerrou em uma remoção de 98% do corante NAB.

PALAVRAS-CHAVE: Carvão ativado, coagulação/floculação, adsorção, corantes.

INTRODUÇÃO

A Indústria Têxtil está presente no Brasil há quase dois séculos e é, segundo a Associação Brasileira de Indústrias Têxteis (ABIT), o segundo maior gerador de empregos no país. Com mais de 30 mil empresas, o setor produz mais de 1 milhão de toneladas em peças por ano. O setor industrial é um dos que mais consomem água e também um dos que mais poluem, pois é inevitável a geração de resíduos durante o processo produtivo. Além disso, existem ainda muitas indústrias que lançam seus efluentes em cursos hídricos sem um tratamento adequado, ou seja, que não atendem a legislação. Nesse contexto, a indústria têxtil possui um processo de produção que consome mais água do que qualquer outra indústria e como consequência gera um elevado volume de efluente que em decorrência das etapas produtivas contém uma grande concentração de produtos químicos como ácidos, surfactantes, corantes, entre outros (Holkar, 2016).

A adsorção é um método bastante eficiente de fácil aplicação e muito utilizado para remoção de baixas concentrações de poluentes em grandes volumes de líquido ou gás. Esse processo possui a vantagem de poder

reutilizar o efluente e até recuperar o adsorvato. Um dos adsorventes mais utilizados é o carvão ativado que, devido à sua estrutura porosa, possui alta capacidade de adsorção. Diante disto, este trabalho teve como objetivo avaliar a remoção do corante Nylosan Azul Brilhante utilizando dois tipos de carvão ativado. Uma amostra foi de carvão ativado obtido a partir de resíduos de madeira, denominado **carvão preparado**, e a outra amostra foi do carvão ativado da marca Synth®, denominado **carvão comercial**. Além do uso do agente de coagulação/floculação sulfato de alumínio, bastante utilizado nas Indústrias Têxteis para remoção de efluentes por elas gerados.

A adsorção é uma operação unitária utilizada para separar um ou mais componentes de uma fase fluida (gasosa ou líquida) a partir do contato com um material adsorvente. A capacidade adsortiva, q (mg.g^{-1}) é quantificada através do balanço material representado pela Equação 1.

$$q = (C_0 - C)V/m \quad (1)$$

Sendo C_0 a concentração inicial do adsorvato, C a concentração em função do tempo (ou de equilíbrio), neste trabalho em mg.L^{-1} , V o volume da solução (L) e m a massa de adsorvente (g). Os modelos cinéticos comumente adotados em estudos adsorptivos são os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, representados pelas Equações 2 e 3 respectivamente. São modelos originados a partir da evolução cinética do processo adsorptivo e que relacionam o aumento da capacidade adsortiva em função do tempo até o equilíbrio, $q = f(\text{tempo})$.

$$dq/dt = k_1(q_{eq} - q) \quad (2)$$

$$dq/dt = k_2(q_{eq} - q)^2 \quad (3)$$

Sendo k_1 a constante cinética adsorptiva de 1ª ordem (min^{-1}) e k_2 a constante cinética adsorptiva de 2ª ordem ($\text{L.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$). A partir da solução das Equações 2 e 3, em $t = 0$, $q = 0$, é possível ajustar os valores experimentais para o melhor modelo e determinar a constante cinética oportuna.

As soluções das equações (2) e (3), supondo a condição inicial, $q = 0$ em $t = 0$, são dadas pelas equações (4) e (5).

$$q = q_{eq} [1 - e^{(-k_1 t)}] \quad (4)$$

$$q = q_{eq} t / [(1/(k_2 q_{eq})) + t] \quad (5)$$

Já o estudo de equilíbrio, imposto pela condição $dq/dt = 0$, na evolução cinética do processo adsorptivo, de acordo com as considerações de heterogeneidade descritas pela Isotherma de Langmuir-Freundlich, é disposto pela Equação 6.

$$q_{eq} = q^{\text{sat}} K C_{eq}^{(1/n)} / [1 + K C_{eq}^{(1/n)}] \quad (6)$$

Sendo q^{sat} a capacidade máxima adsorptiva do material adsorvente (mg/g), e $1/n$ o fator de heterogeneidade do material.

Outra forma de proceder à separação do corante do meio aquoso é através da desestabilização eletrostática das partículas coloidais, coagulação, de modo que tais partículas possam se aglomerar e formar flocos. Estes, insolúveis, podem ser separados da solução, removendo assim tais impurezas do solvente original. Para esta finalidade, pode-se usar a coagulação/floculação promovida pelo sulfato de alumínio ou de ferro.

Para realizar o tratamento por meio dos processos de coagulação/floculação (CF) são adicionados ao efluente agentes coagulantes a fim de aumentar, entre as partículas, as forças repulsivas (KURNIAWAN *et al.*, 2006). Essa adição de reagentes químicos é necessária para que ocorra alteração do estado de agregação dos sólidos suspensos e dissolvidos, facilitando a separação do precipitado (VERMA *et al.*, 2015). Esse processo geralmente é eficaz na remoção de cor, turbidez, DQO e sólidos suspensos (LINS *et al.*, 2007).

MATERIAIS E MÉTODOS

As soluções do corante Nylosan Azul Brilhante (NAB) foram analisadas em um espectrofotômetro UV-vísivel (Thermo Scientific, modelo Genesys 10), com comprimento de onda em 600 nm. Foi utilizada a Lei de Lambert-Beer para correlacionar a absorbância da solução em função da concentração do corante. Para o estudo cinético foram utilizadas soluções contendo 50 mL de corante com concentração 100 mg.L⁻¹, e 0,1 g de adsorvente. Foi quantificado o decaimento da concentração do corante em função dos tempos 1, 5, 10, 30, 60, 120, 240 e 360 minutos. Ressalta-se que, em cada um dos intervalos, foi preparado um sistema único, em duplicata. A agitação de 210 RPM era cessada, o erlenmeyer vertido para filtração, e era realizada a análise espectrofotométrica da solução remanescente.

Já os ensaios de equilíbrio foram realizados em soluções do corante nas concentrações de 40, 80, 120, 200, 280 e 360 mg.L⁻¹. Transferiu-se um volume de 50 mL de cada solução para um erlenmeyer de 125 mL contendo 0,1 g de cada carvão. As suspensões foram mantidas sob agitação de 210 RPM em uma incubadora shaker (marca Marconi, modelo MA-420) durante 8 horas, 28 °C, e em seguida foram filtradas e analisadas.

Tanto no estudo cinético, quanto no estudo de equilíbrio, a relação massa/volume ($X = m/V$), 0,1 g em 50 mL (ou 2 g.L⁻¹), foi previamente testada, em sistemas contendo 0,5; 1,0; **2,0** e 3,0 g.L⁻¹, sendo esta relação adequada para o domínio do trabalho $(dC/dX)_{X \rightarrow 2} \cong 0$. Ressalta-se que em todos os experimentos foram mantidos os pH iniciais das soluções, $6,3 \pm 0,2$, e que a temperatura manteve-se estável 28 ± 1 °C.

Já no estudo cinético contendo sulfato de alumínio, foi utilizada uma proporção de 50 mL de solução de NAB 100 mg/L e 0,05 g de Al₂(SO₄)₃. Sendo quantificadas as concentrações do NAB ao longo dos mesmos tempos citados.

RESULTADOS DOS ENSAIOS COM CORANTE NAB E CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE

A curva de calibração do NAB, que representa a relação linear entre a concentração do mesmo e a absorbância (A) no detector UV (600 nm), encerrou na função $[NAB] = 58,870A$, $R^2 = 0,9925$.

Em relação aos carvões ativados, o carvão comercial foi obtido da Marca Synth, com área superficial 528,8 m²/g (Isoterma BET). Já o carvão preparado foi obtido do Laboratório de Carvão Ativado de uma Universidade Federal. Este carvão foi produzido a partir de resíduos da indústria madeireira em um gaseificador a gás natural, com área superficial 350,4 m²/g (Isoterma BET). Estes resultados estão próximos a resultados descritos na literatura técnica (Costa *et al.*, 2015; Santos e Ribeiro, 2014).

Outro dado importante a ser enfatizado é o pH no ponto de carga zero, que no carvão comercial foi 7,83 e no carvão de biomassa foi 8,13. Assim, quando o $pH < pH_{pcz}$ a superfície do adsorvente está carregada positivamente, isso é bom para a atração de ânions, logo, favorece a retirada do corante Nylosan Azul brilhante (NAB) do efluente simulado. E quando o $pH > pH_{pcz}$ a superfície está carregada negativamente, por conseguinte, favorece a atração de cátions. O pH_{pcz} está ilustrado pela Figura 1.

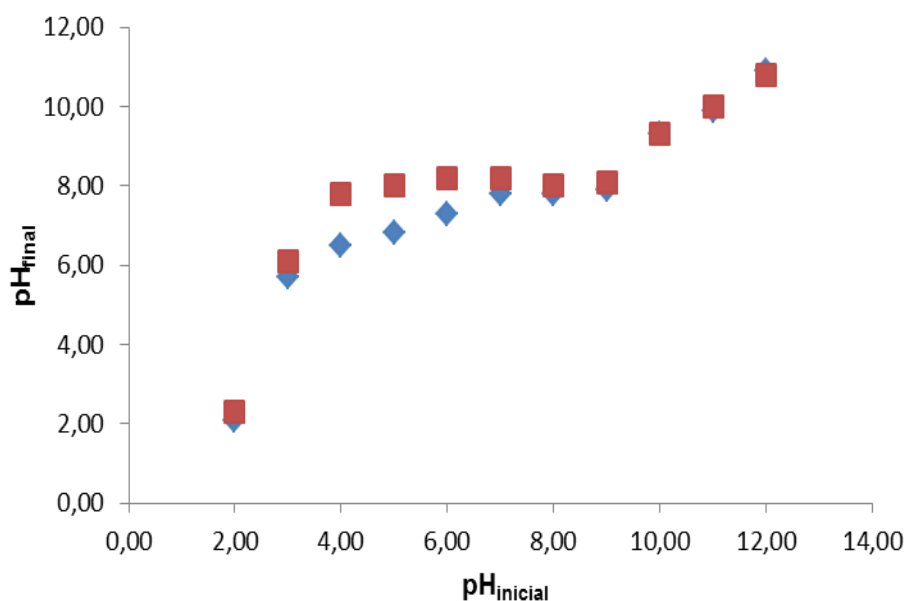


Figura 1 – Ponto de carga zero para o carvão da UFPB (■) e Synth (◆)

RESULTADOS DO PROCESSO ADSORTIVO

O ensaio de equilíbrio tem como objetivo avaliar as capacidades máximas de adsorção dos carvões para o corante NAB. Para o trabalho em estudo o modelo que mais se adequou foi o modelo de Langmuir-Freundlich, este modelo une a Isoterma de Langmuir com o modelo de potência de Freundlich, já representado pela equação 5.

$$q_{eq} = q^{sat} K C_{eq}^{(1/n)} / [1 + K C_{eq}^{(1/n)}] \quad (6)$$

Para o estudo da adequação do modelo ideal dos dados experimentais obtidos foi utilizado o software Origin versão 8.0 que ajusta equações lineares e não lineares aos dados de adsorção. A isoterma de Langmuir-Freundlich foi o modelo que apresentou boa correlação com os dados experimentais tanto para o carvão comercial como para o carvão de biomassa, como pode ser visualizado através da Figura 2 e Figura 3. Na Tabela 1 também está representado os valores os parâmetros de equilíbrio e R^2 para os dois carvões.

Tabela 1. Parâmetros da isoterma de Langmuir-Freundlich no equilíbrio

Carvão	K (L.mg ⁻¹)	q _{máx} (mg.g ⁻¹)	1/n	R ²
Comercial	0,0575	151,59	1/1,20	0,961
Biomassa	0,0074	293,61	1/1,18	0,990

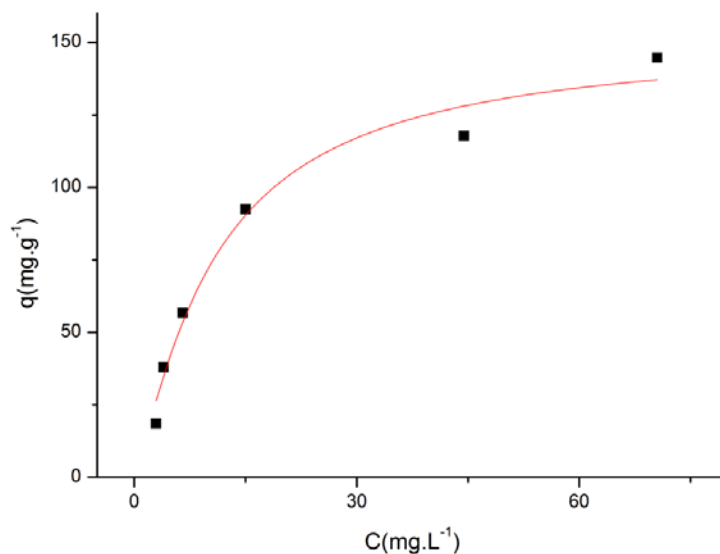


Figura 2: Curva de equilíbrio para o carvão comercial

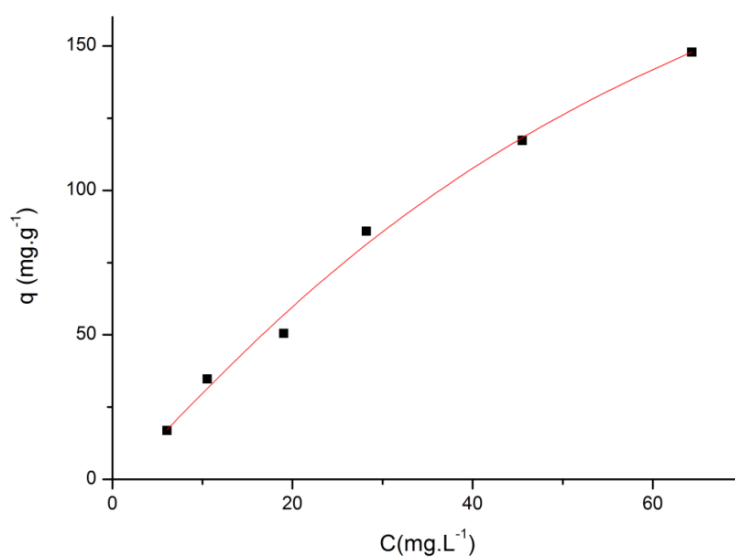


Figura 3: Curva de equilíbrio para o carvão originado de biomassa

Pelas curvas obtidas nas Figuras 2 e 3, é possível perceber que tanto o carvão comercial, como o carvão originado de biomassa, encerram com capacidades adsorptivas superiores a 150 mg/g. Entretanto é importante se fazer uma ressalva que o Origin processa o modelo de acordo com dados experimentais sem qualquer tipo de filtro físico-químico, e que o valor de 151 mg/g é mais próximo da realidade do que o valor de 293 mg/g no modelo extrapolado.

Pela Figura 4, percebe-se a evolução do corante NAB na fase sólida do carvão de biomassa (■) e carvão comercial (◆) com o tempo. Constata-se que a partir dos 100 minutos os dois sistemas entram em equilíbrio. Pode-se também verificar que a maior taxa de adsorção ocorre nos primeiros 30 minutos para os dois carvões,

à medida que o tempo aumenta a adsorção fica mais lenta devido a saturação dos poros. Para este estudo cinético, o modelo de pseudo segunda ordem se ajustou aos dados experimentais, de acordo com as equações 3 e 5. Este modelo está ilustrado com as linhas tracejadas, e seus parâmetros sumarizados na Tabela 2. As constantes cinéticas apresentaram ordem de grandeza de $1,0 \times 10^{-3} \text{ g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$, próximas às relatadas por Aljeboree *et al.* (2014).

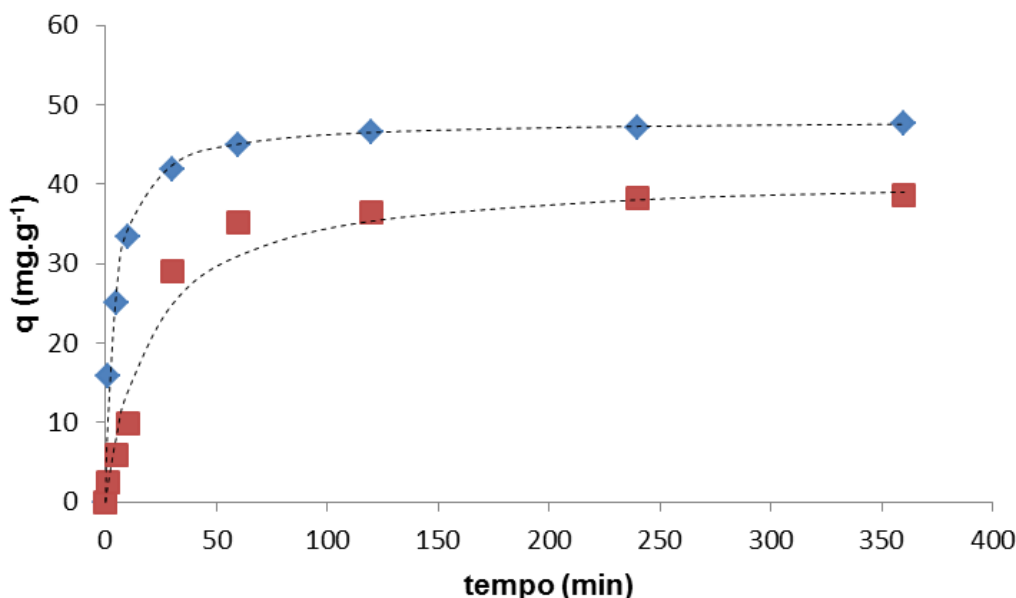


Figura 4: Curva de cinética de adsorção

Tabela 2: Parâmetros cinéticos do modelo de pseudo segunda ordem

Carvão	$1/q_{eq} \text{ (g mg}^{-1}\text{)}$	$q_{eq} \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$	$K_2 \text{ (g.mg}^{-1}\text{min}^{-1}\text{)}$
Comercial	0,0208	48,07	0,005175
Biomassa	0,0243	41,15	0,00123

Finalmente, o uso do sulfato de alumínio foi capaz de diminuir a concentração residual da solução de NAB de aproximadamente 100 mg/L para aproximadamente 1,34 mg/L, em 60 minutos. O que significa, utilizando-se a Equação 1, que a concentração da fase sólida (q), encerrou em $q = 98,66 \text{ mg/g}$ (para concentração inicial de NAB 100 mg/L). Ou seja, aproximadamente o dobro da do carvão ativado nas mesmas condições. Portanto, um excelente resultado. Entretanto, se faz necessário um alerta em relação ao lodo gerado, como ocorre principalmente nas lavanderias industriais, que são secos em leitos de secagem e formam verdadeiros “tijolos azuis” de corante que seguem para aterros sanitários. O que não ocorreria com o carvão ativado, já que o mesmo pode ser regenerado e reutilizado, se tratado adequadamente.

CONCLUSÕES

Com base no trabalho realizado, concluiu-se que:

Os resultados deste trabalho mostraram a capacidade de adsorção do corante Nylosan Azul Brilhante (NAB) no carvão comercial da Synth, com área superficial de $528,8 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ e pH_{pzc} igual a 7,83, e no carvão oriundo de biomassa, com área superficial de $350,4 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ com pH_{pzc} igual a 8,13. O equilíbrio foi alcançado após 60 minutos do início da adsorção em sistema batelada, contendo 50 mL de solução e 0,1 gramas de adsorvente, que corresponde uma relação massa/volume de $2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$. O modelo que melhor se ajustou os dados foi o de Langmuir-Freundlich, com capacidades máximas adsorptivas superiores a 150 mg/g.

A cinética de adsorção que mais se adequou foi a de pseudo segunda-ordem, característica da adsorção física, e os parâmetros cinéticos que se obtiveram para o carvão natural foram $k_2 = 0,00123 \text{ mg.g}^{-1}\text{min}^{-1}$ e $q_{eq}=41,15 \text{ mg g}^{-1}$, e para o carvão comercial, obteve-se um $k_2= 0,005175 \text{ mg.g}^{-1}\text{min}^{-1}$ $q_{eq}= 48,07 \text{ mg g}^{-1}$.

O processo de coagulação/floculação com sulfato de alumínio também se mostrou bastante satisfatório, com remoção superior a 98% de NAB, em uma concentração inicial de 100 mg/L.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ABIT têxtil e confecção, 2017. Disponível em <<http://www.abit.org.br/cont/perfil-do-setor>> Acesso em: 12 de set. 2017.
2. ALJEBOREE, A.M., ALSHIRIFI, A.N., ALKAIM, A.F. Kinetics and equilibrium study for the adsorption of textile dyes on coconut shell activated carbon. *Arabian journal of chemistry*, v. 10, p. 3381-3393, 2014.
3. COSTA, P.D., FURMANSKI, L.M., DOMINGUINI, L. Produção, Caracterização e Aplicação de Carvão Ativado de Casca de Nozes para Adsorção de Azul de Metileno. *Revista Virtual Química*, v. 7 (4), p. 1272-1285, 2015.
4. HOLKAR, C. R.; JADHAV, A. J.; PINJARI, D. V.; MAHAMUNI, N. M.; PANDIT, A. B.A. Critical review on textile wastewater treatments: Possible approaches. *Elsevier*, v. 182, 351-366, 2016.
5. KURNIAWAN, T.A.; LO, W.; CHAN, G.Y.S., Physico-chemical treatments for removal of recalcitrant contaminants from landfill leachate. *Journal of Hazardous Materials*, n. 28, p. 80-100, 2006
6. LINS, E. A. M.; SILVA, F. M. S.; FIRMO, A. L. B.; LINS, C. M. M.; ALVES, I. R. F. S. Utilização do hidróxido de cálcio como pré-tratamento do lixiviado da estação de tratamento do Aterro da Muribeca – PE. In: VI Congresso Brasileiro de Geotecnia Ambienta – REGEO'2007 e o V Simpósio Brasileiro de Geossintéticos - Geossintéticos'2007, Recife – PE, 2007.
7. SANTOS, R.B., RIBREIRO, C. Estudo da liberação controlada do herbicida Ametrina em compósitos à base de PVA - carvão ativado. *Química Nova*, V. 37, N. 7, p.1118-1121, 2014.
8. VERMA, M.; CHAKRABORTY, S.; KUMAR, R. N. Evaluation of coagulation-flocculation process as pretreatment option for landfill leachate using alum, ferric chloride and polyacrylamide grafted gum ghatti. *Journal of Solid Waste Technology & Management*, v. 41 (4), p. 1016 - 1026, 2015.