



II-380 - AVALIAÇÃO DA REMOÇÃO DO CORANTE REATIVO REMAZOL VERMELHO 3BS DE EFLUENTES LÍQUIDOS ATRAVÉS DA ADSORÇÃO EM CARVÃO ATIVADO

Selêude Wanderley da Nóbrega⁽¹⁾

Professora Adjunta do Centro de Tecnologia da Universidade Federal de Alagoas, Doutora em Engenharia Química pela Universidade Federal de São Carlos (2002); Mestre em Engenharia Química pela Universidade Federal de São Carlos (1991).

Christiano Cantarelli Rodrigues

Professor Adjunto do Centro de Tecnologia da Universidade Federal de Alagoas, Doutor em Engenharia Química pela Universidade Federal de São Carlos (2002); Mestre em Engenharia Química pela Universidade Federal de São Carlos (1992).

Lívia Kátia dos Santos Lima

Engenheira Química (2008) pela Universidade Federal de Alagoas, aluna de mestrado em Engenharia Química na Universidade de Campinas - UNICAMP.

Vitor Rafael de Andrade Assunção

Aluno do Curso de Engenharia Civil da Universidade Federal de Alagoas – UFAL.

Endereço⁽¹⁾: Avenida Professor Vital Barbosa, Nº 657, Apartamento 902, Ponta Verde, Maceió - AL, CEP.: 57.035-400. Fone: +55 (82) 3214 1607 - Fax: +55 (82) 3214 1625 - e-mail: swn@ctec.ufal.br

RESUMO

Este estudo avaliou a remoção do corante reativo Remazol Vermelho 3BS por adsorção, usando dois diferentes carvões, um ativado fisicamente e outro ativado quimicamente. Foram avaliadas a influência do pH do efluente, da concentração do corante, assim como o tipo de carvão, sobre o processo de adsorção. Os ensaios de equilíbrio e cinéticos foram realizados em banho finito. Os testes realizados mostraram que a adsorção do corante Remazol Vermelho 3BS por carvão ativado sofre influência do pH do meio, sendo o processo de adsorção mais favorável para pH ácido, especialmente o pH 3. Entre os dois tipos de carvão utilizado, o Carvão B (ativado quimicamente) foi o que apresentou os melhores resultados, atingindo uma taxa de remoção do corante significativamente maior. Dentre os modelos cinéticos utilizados para o ajuste dos dados experimentais o que melhor se ajustou foi o de pseudo-segunda ordem, indicando serem as interações químicas o principal mecanismo que controla o processo de adsorção deste corante pelos carvões ativados. No estudo do equilíbrio observou-se que o modelo que melhor representou o processo foi o de Langmuir, podendo o mesmo ser utilizado para prever a capacidade máxima de adsorção do corante sobre os carvões ativados usados.

PALAVRAS-CHAVE: Corante, adsorção, carvão ativado.

INTRODUÇÃO

Os corantes sintéticos são extensivamente utilizados em diversas indústrias, especialmente as têxteis, de papel e impressão. Em geral os efluentes dessas indústrias são altamente coloridos e, quando lançados em corpos receptores sem o devido tratamento podem afetar, significativamente, a atividade fotossintética na vida aquática, devido à redução na penetração da luz, além de, em alguns casos, apresentar algum nível de toxicidade.

A maioria dos corantes usados na indústria têxtil é azo-corante, caracterizado pela presença de um ou mais grupamento $-N=N-$ ligados a sistemas aromáticos. No que se refere à fixação destes à fibra, grande parte dos azo-corantes é do tipo reativo, ou seja, capaz de formar ligações covalentes com a fibra (Bonancêa, 2005). Comparativamente, em geral, os azo-reativos são mais problemáticos uma vez que os tratamentos convencionais são pouco eficientes na remoção destes (Asouhidou et al., 2009).

Vários são os estudos destinados a avaliar os mais diferentes processos de remoção e/ou degradação de corantes de efluentes têxteis (Kimura et al., 1999; Santos, 2005; Bonancêa, 2005; Özacar e Şengil, 2006; Bulut et al., 2008a; Bulut et al., 2008b). Dentre esses processos a adsorção apresenta especial destaque na



aplicação industrial por permitir a recuperação do corante, apresentar custo relativamente baixo e taxas de remoção bastante significativas, mesmo para baixas concentrações do poluente.

Uma série de adsorventes convencionais e não convencionais têm sido testado para a remoção de corantes (Namasivayam e Kavitha, 2002; Órfão et al., 2006; Kavitha e Namasivayam, 2008; Al-Degs et al., 2008; Thinakaran et al., 2008; Asouhidou et al., 2009), sendo o carvão ativado o adsorvente mais comum.

Neste presente trabalho a adsorção de um corante aniônico, do tipo azo-reativo (Remazol Vermelho 3BS) será avaliada através da análise da cinética e equilíbrio do processo de adsorção em dois diferentes tipos de carvão ativado.

MATERIAIS E MÉTODOS

Adsorvato

O adsorvato utilizado nesse trabalho foi o corante azo-reativo Remazol Vermelho 3BS (Dystar), cujas principais características, segundo Asouhidou et al. (2009), estão apresentadas na Tabela 01. O efluente sintético contendo esse corante foi produzido no próprio laboratório através da dissolução do mesmo, na concentração desejada, em água destilada. O pH do efluente, quando necessário, foi ajustado através da adição de soluções concentradas de hidróxido de sódio e ácido clorídrico. Todos os reagentes utilizados eram de pureza analítica.

Tabela 01 – Propriedades do adsorvato Remazol Vermelho 3BS (DyStar)

Corante	Fórmula química	Massa molecular (g/mol)	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	Diâmetro médio cinético (nm)
Remazol Vermelho (C.I. 239)		1085,84	541	1,2

Adsorvente

Foram utilizados para este estudo dois tipos de carvão ativado, um comercial (Carvão A) e outro produzido no nosso próprio laboratório (Carvão B). O carvão comercial usado foi doado pela Bahiacarbon, o qual foi produzido a partir do endocarpo do coco-da-baía por ativação física com vapor d'água, com área superficial específica, determinada por BET de 600 m²/g e cujo diâmetro das partículas era inferior a 0,71 mm. O carvão produzido em nosso laboratório, também foi obtido a partir do endocarpo do coco-da-baía, por ativação química com cloreto de zinco, cuja relação mássica ZnCl₂/endocarpo foi de 2,5 e temperatura de carbonização de 600 °C. A fração granulométrica desse carvão, separada para esse estudo, consistiu das partículas de diâmetro inferior a 0,85 mm.

Concentração do corante

A concentração do corante em todos os ensaios foi determinada por espectrofotometria na região UV-Vis. Para isso foi inicialmente construída uma curva de calibração, relacionando a concentração do corante na solução e a absorbância da mesma no comprimento de onda de máxima absorção ($\lambda_{\text{máx}}$ = 541 nm), utilizando soluções com concentrações de corante na faixa de 0 a 150 mg/L.

Ensaio cinéticos

Os ensaios cinéticos foram realizados em batelada, colocando-se uma dada massa de carvão em contato com um volume fixo de efluente, com concentração de corante variando entre 50 e 150 mg/L. A influência do pH sobre a cinética do processo também foi avaliada, variando-se o pH inicial do efluente entre 3 e 12. Esses ensaios foram realizados em duplicata, cuja metodologia constava em colocar as amostras em recipientes



fechados e mantidos sob agitação por um período de 72 h, durante o qual as amostras eram retiradas em intervalos de tempo pré-determinados para determinação da concentração do corante nas mesmas. A temperatura de todos esses ensaios era de aproximadamente 25 °C.

Ensaio de equilíbrio

Os ensaios de equilíbrio foram realizados em banho finito. Nesses ensaios uma massa variável de carvão ativado foi colocada em contato com um volume fixo de efluente, cuja concentração inicial de corante era de 100 mg/L. A influência do pH sobre o equilíbrio do processo também foi avaliada, variando-se o pH inicial do efluente entre 3 e 12. Esses ensaios foram realizados em duplicata, cuja metodologia constava em colocar as amostras em recipientes fechados e mantidos sob agitação por um período de 72 h, ao final do qual era determinada a concentração de corante em cada amostra. Todos os ensaios foram realizados em temperatura de aproximadamente 25 °C.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Estudos cinéticos

A cinética da adsorção do corante reativo Remazol Vermelho 3BS em carvão ativado foi avaliada a 25 °C, usando diferentes concentrações iniciais de corante (50 a 150 mg/L) em soluções aquosas com pH entre 3 e 12. Os principais resultados experimentais obtidos nestes ensaios estão apresentados nas Figuras 1, 2, 3 e 4.

Na Figura 1 pode-se ver a influência do pH inicial e da concentração inicial de corante no efluente, sobre a cinética do processo. Observa-se que a cinética do processo é lenta, devido provavelmente à microporosidade do carvão e, que para concentrações maiores que 50 mg/L as 72 h de contato adsorvente/adsorvato parecem não serem suficientes para que o equilíbrio seja atingido, reforçando a dificuldade do acesso de um maior número dessas moléculas à área superficial interna do carvão (difusão interna), haja vista que o carvão utilizado não é tão pulverizado (granulometria > 100 µm). Em relação ao pH, nota-se que a cinética do processo aumentou com a diminuição do pH do meio. Isso se deve, provavelmente, ao fato de que em baixos pH ocorre um aumento na concentração dos íons H^+ no sistema, tornando a superfície do adsorvente positiva, por adsorção destes íons, favorecendo a adsorção dos ânions do corante em solução, por atração eletrostática. Neste sentido, Bulut et al. (2008a) comentam que, de um modo geral, o pH da solução tem um papel muito importante no processo de adsorção por influenciar não somente a carga superficial do adsorvente, o grau de ionização do material em solução e a dissociação dos grupos funcionais presentes nos sítios ativos do adsorvente, mas também a química da solução de corante.

A Figura 2 ilustra a influência do tipo de carvão na cinética do processo, na qual podemos ver que a velocidade do processo foi muito mais favorável quando do uso do Carvão B, ainda que em concentração duas vezes menor que a do Carvão A. Isso se deve, provavelmente, a maior amplitude da distribuição dos poros neste carvão, além das características químicas da sua superfície, as quais são dependentes do processo de ativação a que os carvões foram submetidos. Uma análise mais criteriosa desses fatores necessitaria de uma caracterização detalhada dessas amostras o que não foi realizada até o momento.

Para investigar o comportamento cinético da adsorção de um dado sistema adsorvato/adsorvente existem vários modelos cinéticos disponíveis na literatura, contudo a complexidade matemática de alguns desses modelos torna a sua aplicação prática muitas vezes inviável. Nesse contexto esse estudo se limitou em avaliar o comportamento cinético da adsorção apenas no que concerne aos modelos de primeira e segunda ordem.

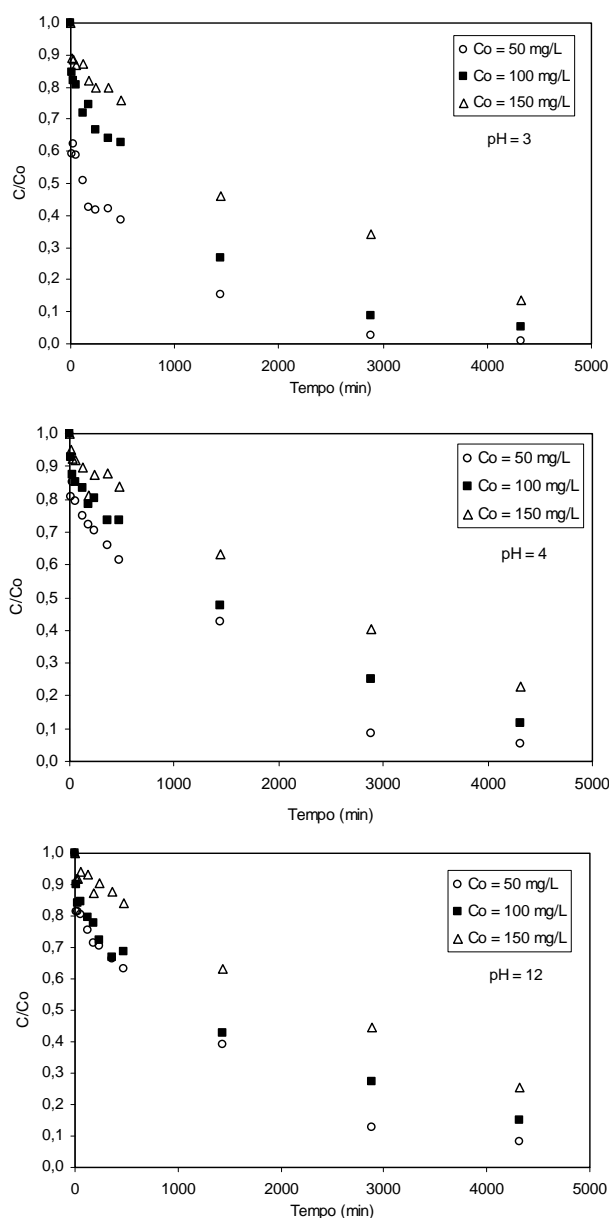


Figura 1 – Influência da concentração inicial do Remazol Vermelho 3BS e do pH do meio sobre a cinética de adsorção deste corante no Carvão A: $C_{\text{carvão A}} = 10$ g/L

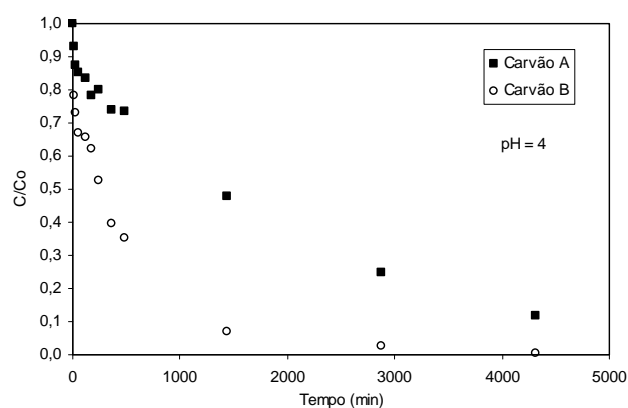
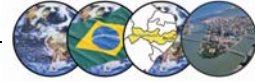


Figura 2 – Influência do tipo de carvão ativado na cinética de adsorção do Remazol Vermelho 3BS:



$C_{\text{corante}} = 100 \text{ mg/L}$; $C_{\text{carvão A}} = 10 \text{ g/L}$; $C_{\text{carvão B}} = 5 \text{ g/L}$

A cinética de adsorção pode ser representada por um modelo de primeira ordem segundo a Equação 1 (Özacar e Şengil, 2005).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 \cdot (q_1 - q_t) \quad (1)$$

cuja forma integrada e linearizada é dada pela Equação 2.

$$\log(q_1 - q_t) = \log(q_1) - \frac{k_1}{2,303} t \quad (2)$$

sendo q_t e q_1 as quantidades de adsorvato adsorvidas no tempo t e no equilíbrio, respectivamente, por unidade de massa de adsorvente (mg/g) e k_1 a constante cinética de primeira ordem (min^{-1}).

A cinética da adsorção também pode ser descrita por uma equação de pseudo-segunda ordem dada por (Ho e McKay, 1999):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_2 - q_t)^2 \quad (3)$$

cuja forma integrada e linearizada é dada pela Equação 4.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_2^2} + \frac{1}{q_2} t \quad (4)$$

sendo q_t e q_2 as quantidades de adsorvato adsorvidas no tempo t e no equilíbrio, respectivamente, por unidade de massa de adsorvente (mg/g), e k_2 ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$) a constante cinética de segunda ordem.

Embora ambos os modelos tenham se ajustado de forma similar em termos do coeficiente de correlação (R^2) para todos os ensaios, o modelo de pseudo-segunda ordem foi o que melhor conseguiu prever a capacidade de adsorção durante todo o período de contato do adsorvato/adsorvente, especialmente nas vizinhanças do equilíbrio, para os dois carvões utilizados. Como forma ilustrativa desse comportamento, as Figuras 3 e 4 apresentam dados da cinética de equilíbrio para alguns dos testes realizados, mostrando o melhor comportamento dos dados experimentais frente ao modelo de pseudo-segunda ordem. Este comportamento também foi observado por outros pesquisadores, tais como Bulut et al. (2008b), os quais comentam que o modelo de pseudo-primeira ordem só é capaz de representar os dados experimentais nos primeiros instantes da adsorção. Asouhidou et al. (2009) também observaram que o modelo de pseudo-segunda ordem foi o modelo que melhor representou seus dados experimentais, quando da adsorção do corante Remazol Vermelho 3BS em diferentes carvões ativados.

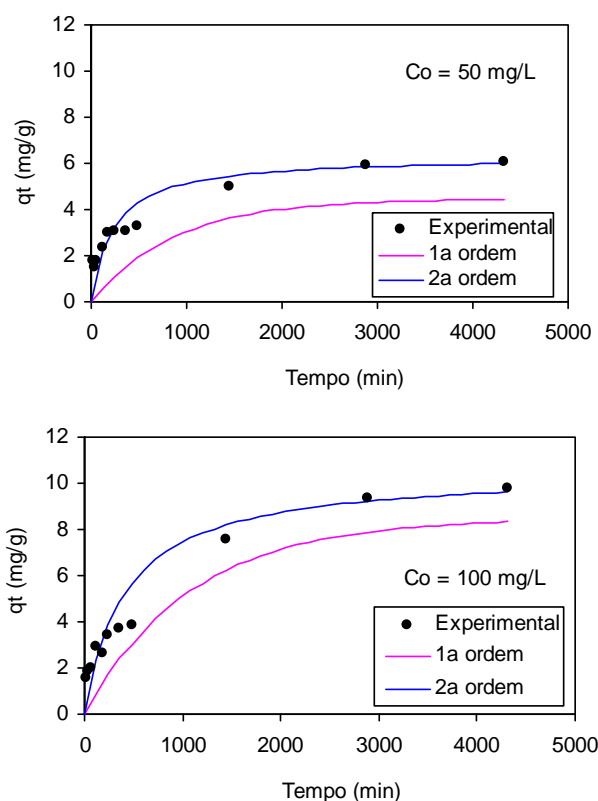


Figura 3 – Cinética de adsorção do Remazol Vermelho 3BS sobre o Carvão A: $C_{\text{carvão A}} = 10 \text{ g/L}$; $\text{pH} = 3$

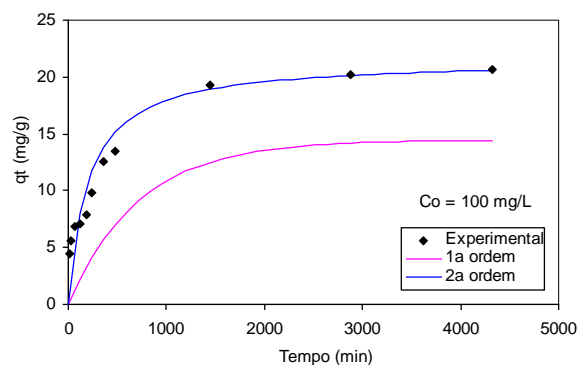


Figura 4 - Cinética de adsorção do Remazol Vermelho 3BS sobre o Carvão B: $C_{\text{carvão B}} = 5 \text{ g/L}$; $\text{pH} = 4$

Estudos de Equilíbrio

O conhecimento dos dados de equilíbrio para um dado sistema adsorvato/adsorvente, comumente conhecido como isotermas de adsorção, é um requerimento básico para o projeto de sistemas de adsorção. Em geral, para otimizar o projeto de um sistema de adsorção é importante conhecer a correlação que melhor represente os dados de equilíbrio.

As isotermas de adsorção determinadas experimentalmente podem ser representadas por diversos modelos, sendo os mais usados os de Langmuir e Freundlich, representados pelas Equações 5 e 6, respectivamente (Choy et al., 1999).

$$q_e = \frac{q_0 b C_e}{1 + b C_e} \quad (5)$$



$$q_e = k_f C_e^{\frac{1}{n}} \quad (6)$$

nas quais q_e é a capacidade de adsorção no equilíbrio (mg/g), C_e é a concentração de equilíbrio (mg/L), q_0 é a concentração do adsorvato no adsorvente para uma cobertura total dos sítios disponíveis (mg/g), b (L/mg) é o coeficiente de adsorção de Langmuir, k_f (L^{1/n}.mg^(1-1/n).g⁻¹) é a constante de Freundlich e n (-) é o expoente da isoterma de Freundlich.

Para o ajuste dos modelos de Langmuir e Freundlich aos dados experimentais, as Equações 5 e 6 podem ser linearizadas e são representadas pelas Equações 7 e 8, respectivamente.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_0 b} + \frac{1}{q_0} C_e \quad (7)$$

$$\ln q_e = \ln k_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (8)$$

Os dados experimentais do equilíbrio foram analisados usando-se as equações de Langmuir e Freundlich, ambas nas suas formas lineares. Os resultados obtidos demonstraram que os dois modelos apresentam significativa correlação com os dados experimentais, apresentando coeficiente de correlação (R^2) sempre superior a 0,96, sendo o modelo de Langmuir ligeiramente superior. Estes resultados indicam que para as condições estudadas, o modelo de Langmuir pode ser usado para prever a capacidade máxima de adsorção do corante Remazol Vermelho 3BS sobre os carvões ativados utilizados, com significativo grau de certeza. As isotermas obtidas experimentalmente, bem como, as curvas dos modelos de Langmuir e Freundlich, para alguns ensaios estão apresentadas na Figura 5, para melhor visualização dos ajustes. Nesta figura é possível verificar que os ensaios realizados com o pH inicial da solução de corante igual a 3 favoreceu a adsorção do corante, evidenciando mais uma vez a importância dessa variável sobre o sistema em questão.

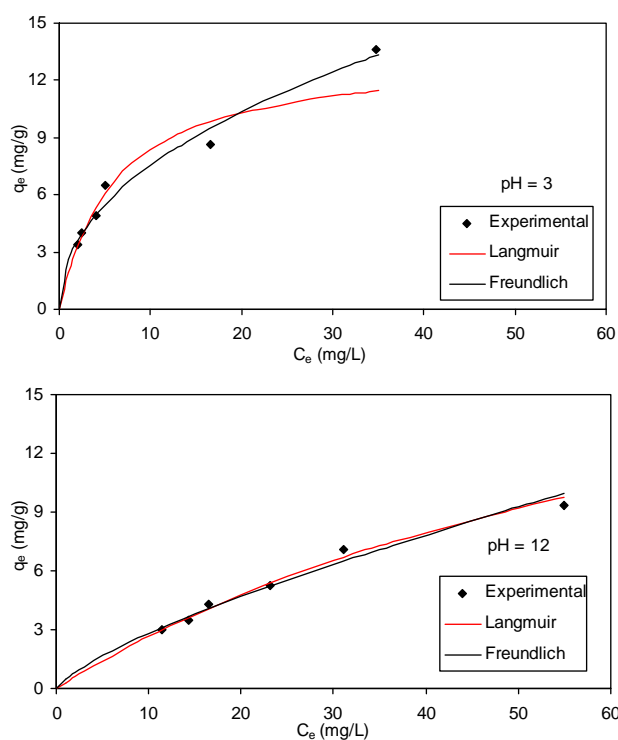


Figura 5 – Isotermas de equilíbrio experimental e de ajuste aos modelos de Langmuir e Freundlich da adsorção do corante Remazol Vermelho 3BS sobre o Carvão A: T = 25 °C



CONCLUSÕES

Os testes realizados mostraram que a adsorção do corante Remazol Vermelho 3BS por carvão ativado sofre influência do pH do meio, sendo o processo de adsorção mais favorável para pH ácido, especialmente o pH 3. Entre os dois tipos de carvão utilizado, o Carvão B (ativado quimicamente) foi o que apresentou os melhores resultados, atingindo uma taxa significativamente maior de remoção do referido corante. Dentre os modelos cinéticos utilizados para o ajuste aos dados experimentais o que melhor representou esses dados foi o de pseudo-segunda ordem, indicando que o principal mecanismo que controla o processo de adsorção deste corante pelos carvões ativados é, possivelmente, a interação química entre adsorvato/adsorvente. No estudo de equilíbrio da adsorção observou-se que o modelo que melhor descreveu o processo foi o de Langmuir, podendo o mesmo ser utilizado para prever a capacidade máxima de adsorção do corante sobre os carvões ativados usados.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AL-DEGS, Y.S.; EL-BARGHOUTH, M.I.; I.E.B.; EL-SHEIKH, A.H.; WALKER, M.G.. Effect of solution pH, ionic strength, and temperature on adsorption behavior of reactive dyes on activated carbon. *Dyes and Pigments*, v.77, p.16-23, 2008.
2. ASOUHIDOU, D.D.; TRIANTAFYLIDIS, K.S.; LAZARIDIS, N.K.; MATIS, K.A.; KIM, S.; PINNAVAIA, T.J.. Sorption of resctive dyes from aqueous solutions by ordered hexagonal and disordered mesoporous carbons. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 117, n. 1-2, p. 257-267, 2009.
3. BONANCÊA, C.E.. Estudo dos mecanismos de fotodegradação de corantes sobre dióxido de titânio através de técnicas de espectroscopia Raman intensificadas. Dissertação de Mestrado, Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 89p, 2005.
4. BULUT, E.; ÖZACAR, M.; ŞENGİL, I.A.. Adsorption of malachite green onto bentonite: equilibrium and kinetic studies and process design. *Microporous and Mesoporous Materials*, v.115, p. 234-246, 2008a.
5. BULUT, E.; ÖZACAR, M.; ŞENGİL, I.A.. Equilibrium and kinetic data and process design for adsorption of Congo Red onto bentonite. *Journal of Hazardous Materials*, v. 154, p. 613-622, 2008b.
6. CHOY, K.K.H.; McKAY, G.; PORTER, J.F.. Sorption of acid dyes from effluents using activated carbon. *Resources, Conservation and Recycling*, v.27, p.57-71, 1999.
7. HO, Y.S.; McKAY, G.. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry*, v.34, p.451-465, 1999.
8. KAVITHA, D.; NAMASIVAYAM, C.. Capacity of activated carbon in the removal of acid brilliant blue: determination of equilibrium and kinetic model parameters. *Chemical Engineering Journal*, v.139, p.453-461, 2008.
9. KIMURA, I.Y.; GONÇALVES Jr., A.C.; STOLBERG, J.; LARANJEIRA, M.C.M.; FÁVERE, V.T. Efeito do pH e do Tempo de Contato na Adsorção de Corantes Reativos por Microesferas de Quitosana. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, Jul/Set, p.51-57, 1999.
10. NAMASIVAYAM, C.; KAVITHA, D.. Removal of Congo Red from water by adsorption onto activated carbon prepared from coir pith, an agricultural solid waste. *Dyes and Pigments*, v.54, p.47-58, 2002.
11. ÓRFÃO, J.J.M.; SILVA, A.I.M.; PEREIRA, J.C.V.; BARATA, S.A.; FONSECA, I.M.; FARIA, P.C.C.. Adsorption of a reactive dye on chemically modified activated carbons - Influence of pH. *Journal of Colloid and Interface Science*, v.296, p.480-489, 2006.
12. ÖZACAR, M; ŞENGİL, I.A.. A kinetic study of metal complex dye sorption onto pine sawdust. *Process Biochemistry*, v.40, p.565-572, 2005.
13. ÖZACAR, M; ŞENGİL, I.A.. A two stage batch adsorber design for methylene blue removal to minimize contact time. *Journal of Environmental Management*, v.80, p.372-379, 2006.
14. SANTOS, A.B.. Aplicação conjunta de tratamento anaeróbio termofílico por lodo granular e de mediadores redox na remoção de cor de águas residuárias têxteis. *Revista de Engenharia Sanitária e Ambiental*, v.10, n.3, jul-set, p.253-259, 2005.
15. THINAKARAN, N.; BASKARALINGAM, P.; PULIKESI, M.; PANNEERSELVAM, P.; SIVANESAN, S.. Removal of Acid Violet 17 from aqueous solutions by adsorption onto activated carbon prepared from sunflower seed hull. *Journal of Hazardous Materials*, v.151, p.316-322, 2008.