



## II-311 - ESTUDO DA REMOÇÃO DE CORANTE EM MEIO AQUOSO POR ADSORÇÃO EM CARVÃO ATIVADO COMERCIAL

**Selêude Wanderley da Nóbrega<sup>(1)</sup>**

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<sup>(1)</sup>:** 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](mailto:swn@ctec.ufal.br)

### RESUMO

O desenvolvimento industrial tem sido um dos principais responsáveis pela contaminação do meio ambiente devido, principalmente, à negligência no tratamento dos seus efluentes. Dentro deste contexto, o setor têxtil apresenta um destaque especial, devido à sua capacidade instalada gerar grandes volumes de efluentes, os quais, quando não devidamente tratados geram sérios problemas de poluição ambiental. Estima-se que cerca de 20% do total de corantes consumidos são descartados como efluentes, devido, em especial, à fixação incompleta dos corantes às fibras no processo de tingimento. Vários são os estudos destinados a avaliar os mais diferentes processos de remoção e/ou degradação desses efluentes. Dentre esses processos a adsorção apresenta especial destaque na aplicação industrial por permitir a recuperação do corante, apresentar custo relativamente baixo e apresentar taxas de remoção bastante significativas. Este trabalho tem como objetivo avaliar a remoção do corante comercial índigo 22 (Tupy) através da adsorção em carvão ativado comercial, obtido a partir do endocarpo do coco-da-baía. Neste estudo a influência das variáveis pH do meio e granulometria do carvão ativado, na remoção deste corante são avaliadas. A influência do pH do meio na capacidade de adsorção e na cinética foi avaliada variando-se o pH inicial do efluente na faixa de 3 a 10. Para avaliar a influência da granulometria do carvão, foram separadas duas faixas do mesmo por cominuição seguida de peneiramento, ditas fração fina e grossa. Os ensaios de equilíbrio foram realizados em batelada com concentração inicial de corante igual a 500 mg/L e concentrações variadas de carvão. Nestes ensaios as massas de carvão foram mantidas em contato com um volume fixo da solução contendo o corante, numa mesa agitadora, por um período de 48 horas. Os ensaios cinéticos também foram realizados em batelada, utilizando-se massa de carvão, concentração de corante e volume de efluente fixos e iguais a 0,8 g, 500 mg/L e 80 mL, respectivamente. Nestes ensaios as amostras eram retiradas em intervalos de tempo pré-determinados, totalizando um período de 48 horas. Em todos os testes a concentração do corante foi determinada por espectrofotometria (UV-Vis) no comprimento de onda de absorbância máxima para este corante. Os resultados obtidos demonstraram que a granulometria do carvão influencia o processo de adsorção, tendo o carvão fino apresentado uma cinética mais favorável, e que na faixa testada, o pH não influenciou consideravelmente o processo de adsorção. Os dados cinéticos foram ajustados aos modelos cinéticos de primeira e pseudo-segunda ordem, tendo este último apresentado melhor ajuste aos dados experimentais, indicando provavelmente que a interação química é o principal mecanismo que controla o processo. Para o ajuste dos dados de equilíbrio foram utilizados os modelos de Langmuir e Freundlich, observando-se que o modelo de Langmuir descreve melhor a capacidade de adsorção deste corante pelo carvão ativado usado.

**PALAVRAS-CHAVE:** Corante, adsorção, carvão ativado.



## INTRODUÇÃO

O desenvolvimento industrial tem sido um dos principais responsáveis pela contaminação do meio ambiente devido, principalmente, à negligência no tratamento dos seus efluentes. Dentro deste contexto, o setor têxtil apresenta um destaque especial, devido à sua elevada capacidade instalada gerar grandes volumes de efluentes, os quais, quando não devidamente tratados geram sérios problemas de poluição ambiental. Estima-se que cerca de 20% do total de corantes consumidos são descartados como efluentes, devido, em especial, à fixação incompleta dos corantes às fibras no processo de tingimento.

Uma vez que estes efluentes, em geral, contaminam as águas naturais, causando um dos grandes problemas da sociedade moderna, é importante que se desenvolvam técnicas de tratamento, visando obter alternativas que permitam uma redução e um melhor controle destes efluentes.

Vários são os estudos destinados a avaliar os mais diferentes processos de remoção e/ou degradação desses efluentes (Santos, 2005; Bonancêa, 2005; Özacar e Şengil, 2006; Bulut et al., 2008). 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. O uso da adsorção como processo de tratamento de efluentes têxteis vem sendo objeto de estudo de diversos pesquisadores (Órfão et al., 2006; Kavitha e Namasivayam, 2008; Al-Degs et al., 2008), sendo nesses casos o carvão ativado o adsorvente mais comum.

Este trabalho tem como objetivo avaliar o uso do carvão ativado comercial na remoção de um corante têxtil comercial, observando os efeitos da granulometria do carvão ativado e do pH do meio sobre a cinética e o equilíbrio do processo de adsorção.

O estudo da cinética da adsorção descreve o mecanismo com que o soluto é adsorvido no adsorvente, envolvendo aspectos relacionados à interação soluto/adsorvente, tempo de adsorção e resistência à adsorção na interface líquido-sólido (Özacar e Şengil, 2005; Ho e McKay, 1999). 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 limitará a avaliar o comportamento cinético da adsorção apenas no que concerne aos modelos de primeira e segunda ordem.

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

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

que após integração, aplicando as condições de contorno,  $q_t = 0$  para  $t = 0$  e  $q_t = q_1$  para  $t = t$ , tem-se,

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

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 ( $\text{min}^{-1}$ ).

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

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

que após integração, aplicando as condições de contorno,  $q_t = 0$  para  $t = 0$  e  $q_t = q_1$  para  $t = t$ , seguida de linearização tem-se,



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

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

A adsorção de uma substância, contida numa fase fluida, por um sólido adsorvente conduz a uma distribuição termodinamicamente definida desta substância entre as duas fases, quando o sistema alcança o equilíbrio. A maneira mais comum de se representar essa distribuição é expressar a quantidade de adsorvato adsorvida por unidade de massa do adsorvente como uma função da concentração de equilíbrio do adsorvato na fase fluida, em uma temperatura constante (Slejko, 1985). A essa curva dá-se o nome de isoterma de adsorção.

As isotermas de adsorção são determinadas experimentalmente e 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 concentração do adsorvato no adsorvente para uma cobertura total dos sítios disponíveis (mg/g),  $b$  (L/mg) é o coeficiente de adsorção de Langmuir,  $k_f$  ( $\text{L}^{1/n} \cdot \text{mg}^{(1-1/n)} \cdot \text{g}^{-1}$ ) é a constante de Freundlich e  $n$  (-) é o expoente da isoterma de Freundlich.

Para o ajuste dos modelos de Langmuir e Freundlich, as equações podem ser linearizadas e são representadas pelas Equações 7 e 8, respectivamente.

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

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

## MATERIAIS E MÉTODOS

### Adsorvente

O adsorvente utilizado neste estudo foi o carvão ativado comercial fornecido pela Bahiacarbon, cuja área superficial específica, determinada por BET é de  $600 \text{ m}^2/\text{g}$ . Para estudar a influência da granulometria do carvão no processo de adsorção em questão, foram utilizadas duas frações deste carvão. Uma fração grossa, com diâmetro de partícula variando entre 0,71 e 1,41 mm e uma fração fina, cujo diâmetro das partículas era inferior a 0,71 mm.

### Efluente líquido contendo corante

O adsorvato utilizado nesse trabalho foi o corante comercial índigo 22 (Tupy). O efluente líquido usado era uma solução aquosa deste corante, preparada através da dissolução do mesmo em água destilada.

O pH das soluções contendo o corante foram ajustados através da adição de soluções de hidróxido de sódio (2 N) e ácido clorídrico (2 N). Todos os reagentes utilizados eram de pureza analítica.



### Concentração do corante

A concentração do corante em todos os ensaios foi determinada por espectrofotometria UV-Vis. Para tanto, foi obtida inicialmente uma curva de calibração, a qual relacionava a concentração do corante à absorbância no comprimento de onda de máxima absorção ( $\lambda_{\text{máx}} = 600 \text{ nm}$ ), para soluções com concentração de corante na faixa de 0 a 500 mg/L. A identificação do comprimento de onda de absorbância máxima para esse corante foi obtida através de uma varredura da absorbância de uma solução aquosa com concentração de corante igual a 500 mg/L na faixa de 360 a 680 nm, sendo o comprimento de onda igual a 600 nm aquele que apresentou a absorbância máxima.

### Ensaio cinéticos

Os ensaios cinéticos foram realizados em batelada, com massa de carvão, volume de efluente e concentração de corante fixos e iguais a 0,8 g, 80 mL e 500 mg/L, respectivamente, e pH de 3, 6 e 10. Todos os ensaios foram realizados em duplicata, nos quais as massas de carvão eram colocadas em contato com a solução contendo o corante em recipientes fechados, mantidos sob agitação e em ambiente climatizado, com temperatura de aproximadamente 25 °C. Testes em brancos, ou seja, frascos contendo apenas o efluente com concentração de corante igual a 500 mg/L também foram colocados nas mesmas condições a fim de se verificar possíveis interferências.

Os testes tiveram um tempo de duração máxima de 48 h, durante o qual amostras eram retiradas em intervalos de tempos pré-determinados, filtradas e medida a concentração do corante nas mesmas. As concentrações encontradas foram usadas para determinar a capacidade de adsorção em função do tempo.

### Ensaio de equilíbrio

Para os ensaios de equilíbrio várias massas de carvão ativado (0,2; 0,6; 1,0; 1,4 e 1,8 g) eram colocadas em contato com um volume fixo de efluente (80 mL) com pH inicial fixo e iguais a 3, 6 e 10 e concentração de corante igual a 500 mg/L. Os recipientes contendo essas misturas eram mantidos sob agitação por um período de 48 h, tempo suficiente para alcançar a concentração de equilíbrio. Ao final desse período as amostras eram filtradas e a concentração do corante nas mesmas, determinadas. Essas concentrações finais são ditas concentrações de equilíbrio e, por diferença da concentração inicial é possível determinar a massa de corante adsorvida em cada amostra de carvão e, conseqüentemente, a capacidade de adsorção do carvão, dividindo-se a massa adsorvida pela massa de carvão, em cada caso.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Estudo cinético

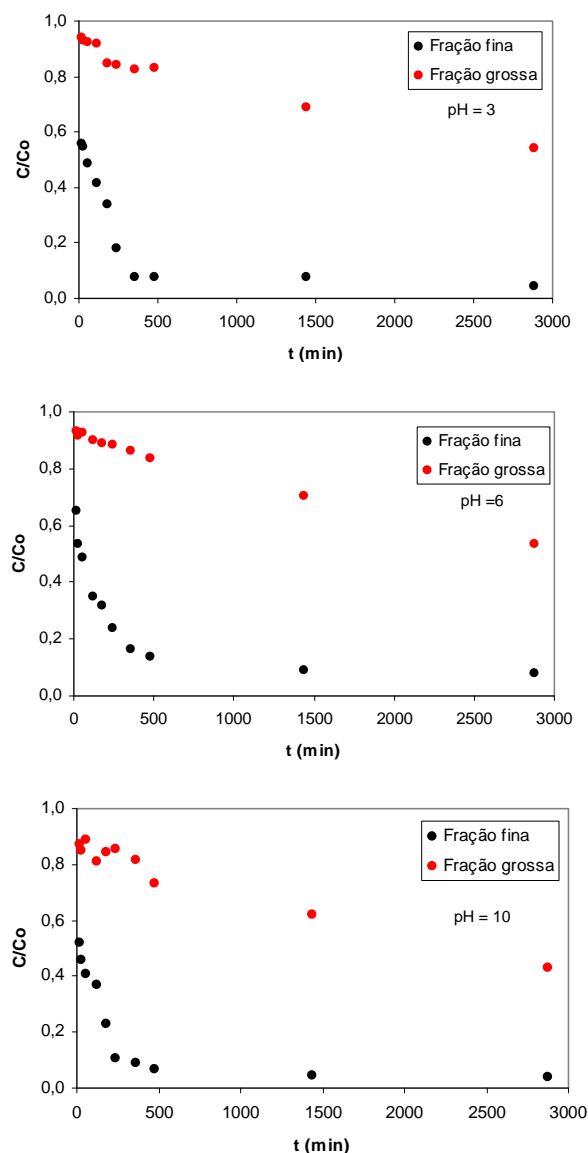
Para o estudo da cinética de adsorção do corante comercial índigo 22 (Tupy) sobre carvão ativado comercial utilizou-se uma única concentração de corante (500 mg/L) e de adsorvente (10 g/L), variando o pH inicial da solução de corante (3, 6 e 10) e a granulometria do carvão.

Os resultados experimentais obtidos nestes ensaios estão apresentados na Figura 1. Pode-se observar nesta figura que os comportamentos das curvas são bastante similares, independente do pH inicial do meio, observando-se em todos os casos a grande influência da granulometria do carvão. Verifica-se que para a fração fina do carvão a concentração do corante no efluente diminui significativamente nas primeiras horas de contato com o carvão ativado, até o sistema atingir o equilíbrio num tempo não superior a 10 horas. Conforme era esperado, devido à maior resistência à transferência de massa, nos casos onde o carvão de maior granulometria foi usado, houve uma redução significativa da cinética do processo, não sendo às 48 horas de contato, aparentemente, suficientes para o sistema atingir o equilíbrio.

Vários modelos são citados na literatura para descrever as curvas da cinética da adsorção. Neste estudo, contudo, apenas os modelos cinéticos de primeira e pseudo-segunda ordem (Equações 2 e 4) foram considerados, cujos parâmetros obtidos após ajuste destes modelos aos dados experimentais estão apresentados na Tabela 1. A Figura 2 apresenta as curvas dos ajustes destes modelos aos dados experimentais para os testes realizados com a fração fina do carvão ativado.



Observa-se na Figura 2 e na Tabela 1, que dos dois modelos testados, o de pseudo-segunda ordem foi o mais adequado para representar os dados obtidos. Este resultado é concordante com os resultados apresentados por Órfão et al., (2006) e Thinakaran et al., (2008), e indicam que a cinética do processo em questão também é de pseudo-segunda ordem. Vale observar que apesar do coeficiente de correlação, apresentado na Tabela 1, para o modelo de primeira ordem ter um valor relativamente alto, a curva do modelo não representou de forma significativa os dados experimentais da cinética de adsorção. Este comportamento também foi observado por outros pesquisadores, tais como Namasivayam e Kavitha (2002). O comportamento de cinética de pseudo-segunda ordem para os dados experimentais indica que o tipo principal de mecanismo que controla a adsorção deste corante sobre o carvão ativado é químico, através das interações entre os grupos funcionais presentes na superfície do carvão ativado e o corante.



**Figura 1 – Curvas cinéticas da adsorção do corante índigo 22 sobre carvão ativado comercial:  $C_0 = 500$  mg/L e  $C_{\text{carvão}} = 10$  g/L**



Tabela 1 – Parâmetros de ajustes aos modelos cinéticos de primeira e pseudo-segunda ordem

			1ª Ordem			2ª Ordem		
Carvão	C <sub>0</sub> (mg/L)	pH	k <sub>1</sub> 10 <sup>4</sup> (L/min)	q <sub>1</sub> (mg/g)	R <sup>2</sup>	k <sub>2</sub> 10 <sup>4</sup> (g/mg.min)	q <sub>2</sub> (mg/g)	R <sup>2</sup>
Fino	500	3	20,7	13,8	0,533	4,97	44,4	1,000
		6	29,9	19,8	0,935	4,69	47,8	1,000
		10	32,2	14,6	0,858	6,92	45,7	1,000
Grosso		3	6,91	18,6	0,818	0,92	23,4	0,917
		6	6,91	21,1	0,995	0,66	26,6	0,860
		10	6,91	21,2	0,930	0,82	28,5	0,900

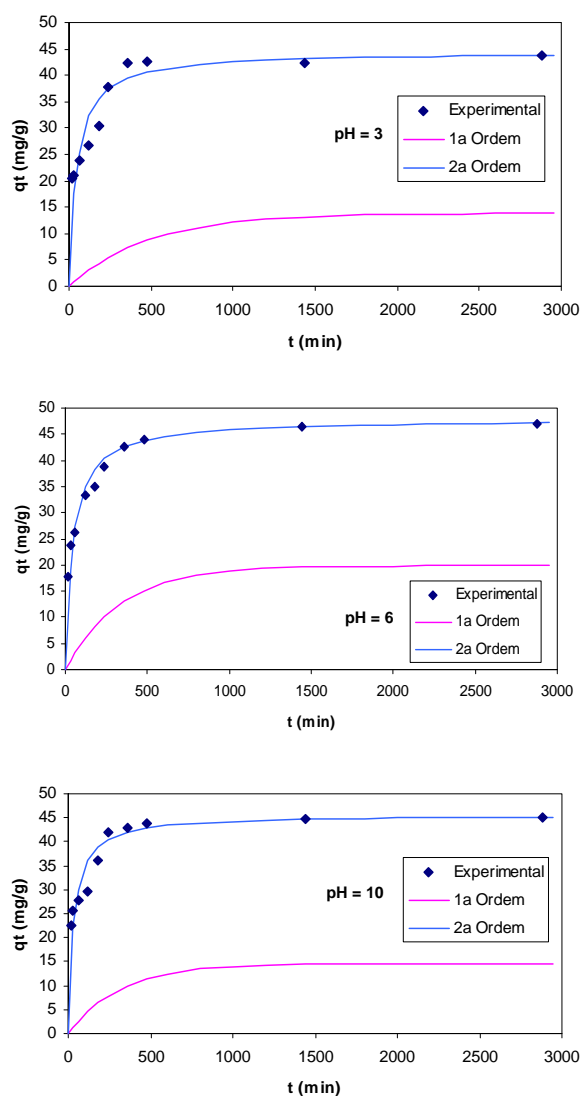


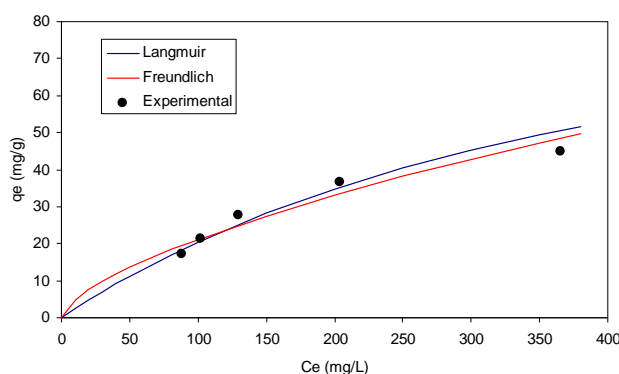
Figura 2 – Curvas cinéticas experimentais e de ajustes aos modelos de primeira e pseudo-segunda ordem da adsorção do corante índigo 22 sobre a fração fina do carvão ativado comercial:  $C_0 = 500$  mg/L e  $C_{\text{carvão}} = 10$  g/L



## Estudo de Equilíbrio

O estudo das condições de equilíbrio dos ensaios de adsorção do corante índigo 22 (Tupy) por carvão ativado foi realizado através da obtenção das isothermas de adsorção, utilizando-se nos testes experimentais a fração mais grossa do carvão. Os dados experimentais foram ajustados aos modelos de Langmuir e Freundlich, ambos nas suas formas lineares. As isothermas obtidas experimentalmente, bem como, as curvas dos modelos de Langmuir e Freundlich, além dos parâmetros de ajuste aos modelos são apresentadas na Figura 3 e Tabela 2, respectivamente, de forma exemplificativa.

Os dois modelos apresentam significativa correlação com os dados experimentais, 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 sobre o carvão ativado, com significativo grau de certeza.



**Figura 3 – Isothermas de equilíbrio experimental e de ajuste aos modelos de Langmuir e Freundlich da adsorção do corante índigo 22 sobre a fração grossa do carvão ativado comercial:  $C_0 = 500$  mg/L; pH = 3 e  $T = 25$  °C**

**Tabela 2 – Parâmetros de ajustes dos modelos das isothermas de Langmuir e Freundlich**

Carvão	$C_0$ (mg/L)	pH	Langmuir			Freundlich		
			$q_0$	$b$	$R^2$	$k_f$	$n$	$R^2$
Grosso	500	3	113,6	0,002	0,95	1,10	1,56	0,93

## CONCLUSÕES

Os resultados obtidos indicaram que a adsorção do corante índigo 22 (Tupy) não é significativamente influenciado pelo pH, diferentemente da granulometria do carvão ativado usado. A fração grossa do carvão, como esperado, apresentou uma cinética menos favorável, pois exigiu um tempo maior de contato com o adsorvato para se atingir o equilíbrio, além de apresentar uma capacidade de adsorção menor no equilíbrio. Dentre os modelos cinéticos utilizados para o ajuste aos dados experimentais o que melhor se ajustou foi o de pseudo-segunda ordem, indicando, provavelmente, que o principal mecanismo que controla o processo de adsorção do corante pelo carvão ativado é a interação química. 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 referido corante sobre o carvão ativado usado.





## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AL-DEGS, Y.S.; EL-BARGHOUTHI, 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. BONANCEA, 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.
3. 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, 2008.
4. 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.
5. HO, Y.S.; MCKAY, G.. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry*, v.34, p.451-465, 1999.
6. 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.
7. 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.
8. 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.
9. ÖZACAR, M; ŞENGİL, I.A.. A kinetic study of metal complex dye sorption onto pine sawdust. *Process Biochemistry*, v.40, p.565-572, 2005.
10. 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.
11. 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.
12. SLEJKO, F.L.. Adsorption technology: a step-by-step approach to process evaluation and application. New York, Marcel Dekker Inc., 223p, 1985.
13. 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.