



X Congresso Brasileiro de Engenharia Química Iniciação Científica
“Influência da pesquisa em Engenharia Química no desenvolvimento
tecnológico e industrial brasileiro”

Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro

29/09 a 02/10 de 2013 – Universidade Severino Sombra - Vassouras – RJ – Brasil

**CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DE CARBONO ATIVADO NA REMOÇÃO DE
CORANTES ANIÔNICOS.**

T. C. SILVA¹; AGUIAR, J. E.² E SILVA JUNIOR, I. J.³

⁽¹⁾ Aluna de Iniciação Científica – DEQ/UFC; ⁽²⁾ Doutorando – DEQ/UFC; ⁽³⁾ Docente - DEQ/UFC
Departamento de Engenharia Química - Universidade Federal do Ceará
Endereço – Av. Mister Hall S/N, Fortaleza-CE – CEP 23890-000
Email: - e-mail: ivanildo@gpsa.ufc.br

RESUMO - Corantes aniônicos são amplamente utilizados na indústria têxtil. Sua elevada estabilidade e toxicidade são grandes causadoras de impactos em sistemas aquáticos. O presente trabalho objetiva avaliar as remoções dos corantes aniônicos reativo vermelho 120 (RV-120; MM = 1469,98 g/mol) e ácido azul 25 (AA-25; MM= 416,38 g/mol) de efluentes têxteis, utilizando um carbono (Norit-1240) como adsorvente. A caracterização do carbono foi realizada através da adsorção-dessorção de N₂ a 77 K, da distribuição dos tamanhos de poros e do ponto de carga zero (ZPC). O material apresentou: área superficial de 688 m²/g; diâmetro de poro de 1,7 nm e ZPC de 7,5. Os ensaios foram realizados simulando um sistema de tanque agitado em batelada utilizando um agitador orbital com rotação constante a uma temperatura de 22°C (±1°C). Foram investigados o efeito do pH inicial, a cinética de adsorção e as isotermas de equilíbrio. Foram utilizados os modelos de isotermas de equilíbrio de adsorção de Langmuir (L) e Langmuir-Freundlich (LF) para estimação das capacidades máximas de adsorção (q_{max}), sendo melhor representado pelo modelo Langmuir, apresentando q_{max} de 40,19 mg/g, para o RV120, e q_{max} de 221,24 mg/g, para o AA-25. Concluiu-se que o adsorvente apresentou capacidades favoráveis para utilização como adsorvente de corantes têxteis.

Palavras chave: águas residuárias, indústria têxtil, adsorção.

INTRODUÇÃO

A água é um dos recursos naturais mais importantes do planeta, sendo fundamental em inúmeras atividades, como por exemplo, em processos produtivos. Nesse contexto, destacam-se as indústrias têxteis, que devido ao abundante uso de água e consequente geração significativa de efluentes, provocam impactos ambientais, principalmente pela toxicidade de seus compostos e seu aspecto

estético. Isto é, por serem altamente coloridos, devido à presença de corantes que não se fixaram durante o processo de tingimento e foram liberados sem o devido tratamento, os efluentes têxteis podem provocar a morte da fauna e flora aquática, bem como interferir em processos de fotossíntese em corpos d'água.

A adsorção é uma das técnicas que tem sido empregada como pós-tratamento na remoção de corantes. Este processo encontra grande aplicação industrial, pois associa custos operacionais relativamente baixos com

elevadas taxas de remoção (MOUZDAHIR et al., 2010).

Os carbonos ativados são os mais populares e eficientes adsorventes usados (MOUZDAHIR et al., 2010). Esses adsorventes possuem uma estrutura porosa bem desenvolvida e uma alta capacidade de adsorção que está associada principalmente com a distribuição de tamanho de poros, a área superficial e o volume de poros (AL-DEGS, 2009).

O objetivo do estudo foi classificar a adsorção de corantes aniônicos da indústria têxtil utilizando carbono ativado comercial como adsorvente.

MATERIAIS E MÉTODOS

Identificação dos Corantes

Foram utilizados, como adsorbatos, os corantes Reativo Vermelho 120 (RV-120), representado pela Figura 1, e Ácido Azul 25 (AA-25), representado pela Figura 2.

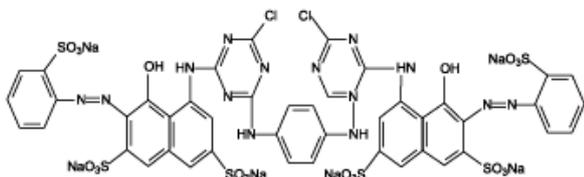


Figura 1 – Reativo Vermelho 120.

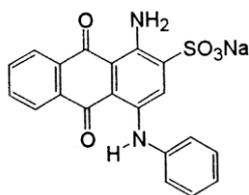


Figura 2 - Ácido Azul 25.

Os corantes RV-120 e AA-25 pertencem à classe de corantes ácidos aniônicos. Ambos são orgânicos e solúveis em água. O RV-120 possui fórmula molecular $C_{44}H_{24}O_{20}N_{14}S_6Cl_2Na_6$, massa molar de 1469,98 g/mol e detecção de UV-visível na faixa de 583 nm. Enquanto que o AA-25 possui fórmula molecular $C_{20}H_{13}O_5N_2SNa$, massa molar de 416,38 g/mol e detecção de UV-visível na faixa de 605 nm.

Para os dois corantes, foram obtidas curvas de calibração baseadas nas absorvâncias que foram determinadas no espectrofotômetro Thermo Scientific Biomate 3 (USA). A partir desta curva, tornou-se possível determinar a concentração de equilíbrio do corante remanescente na fase fluida após o término do processo de adsorção.

Carbono Ativado

Foi empregado um carbono ativado comercial do tipo CAG 1240 de marca Norit Plus de fabricação holandesa.

Para a ativação, realizou-se um tratamento térmico em forno mufla microprocessado da marca Tecnal, com elevação da temperatura programada até 140 °C, com uma velocidade de aquecimento de 2 °C/min, por um período de 2 horas, à pressão atmosférica. A finalidade principal era a remoção da umidade e de possíveis contaminantes. O tratamento foi concluído com um resfriado em dessecador.

Características Texturais

Foram realizadas análise de adsorção de N_2 a 77 K em um equipamento modelo Autosorb 1 Quantachrome Instrument.

A área superficial foi determinada usando-se a teoria das isotermas de adsorção de nitrogênio de Brunauer, Emmett e Teller (BET) (BRUNAUER et al., 1938 apud RUTHVEN, 1984). As distribuições dos diâmetros de poros foram obtidas correlacionando os valores de volume desorvido em função da pressão relativa (P/P_0) nos algoritmos propostos por Barret-Joyner-Halenda (BJH) (BARRET et al., 1951 apud ROUQUEROL et al., 1999). Através das curvas de distribuição de poros obtidas pelo método BJH, foi possível estimar os diâmetros médios de poros. As isotermas foram classificadas de acordo com Brunauer, Deming, Deming e Teller que associa a forma das isotermas de adsorção de uma determinada molécula-sonda, usualmente o N_2 a 77 K.

Determinação do pH_{zpc} – Método da Variação do pH

Para este propósito, foi preparada uma solução de 0,01 M de NaCl, a qual foi dividida em volumes de 50 mL e adicionada em diferentes beckeres de 100 mL. Em seguida, utilizando solução de NaOH e de HCl 0,01 M, o pH de cada becker foi ajustado abrangendo a faixa entre 2 e 12. O pH inicial das soluções foram medidos com o medidor de pH (Digimed-Brasil) e registrado como $pH_{inicial}$.

Depois que um valor constante de $pH_{inicial}$ tinha sido alcançado, 0,15 g de amostra de carvão ativado foi adicionado em cada becker. O pH da solução foi medido depois de 48 h e anotado como pH_{final} . Em seguida, plotou-se um gráfico em função do $pH_{inicial}$ versus a diferença do $pH_{inicial}$ e pH_{final} após 48 horas.

Cinética da Adsorção

Para a cinética, foram utilizados 0,015g de carbono Norit 1240 adicionados em 20 mL de uma solução de corante (pH = 2,0) com concentração de 100 ppm em cada tubo de ensaio. Para simular um sistema de tanque agitado em batelada, foi utilizado um agitador orbital com rotação constante apresentado na Figura 3.



Figura 3 – Agitador orbital.

Foram recolhidas amostras nos tempos de 5, 10, 20, 40, 60, 80, 100 e 120 minutos para compor a curva. O experimento foi realizado em duplicatas, garantindo as mesmas condições operacionais. Os perfis cinéticos de ambos os corantes expressam a influência do tempo de contato na quantidade

de corante adsorvida sob as mesmas condições de operação.

Isotermas de Adsorção

As isotermas de adsorção demonstram a relação entre a concentração na fase aquosa do adsorbato e a quantidade adsorvida numa temperatura constante.

Foram utilizados 0,015g de carbono Norit-1240 adicionados em 20 mL de uma solução de corante (pH = 2,0) variando as concentrações iniciais de 25, 50, 75, 100, 150, 200, 250 e 300 ppm em cada tubo de ensaio. O experimento foi realizado em duplicatas, garantindo as mesmas condições operacionais

Os dados foram correlacionados ao modelo de isoterma de Langmuir. O modelo assume que a superfície do adsorvente é uniforme, com sítios de adsorção energeticamente idênticos. A equação de Langmuir é derivada da aplicação da lei de ação das massas e é dada por:

$$q_{eq} = \frac{q_{m\acute{a}x} \cdot k_L \cdot C_{eq}}{1 + k_L \cdot C_{eq}} \quad (1)$$

Onde, q_{eq} é quantidade adsorvida no equilíbrio, $q_{m\acute{a}x}$ é a quantidade máxima adsorvida, dado por:

$$q_{eq} = \frac{[SA]}{\text{massa de adsorvente (g)}} \quad (2)$$

$$q_{m\acute{a}x} = \frac{[S_T]}{\text{massa de adsorvente (g)}} \quad (3)$$

Onde $[SA]$ é a concentração de sítio ativo ligado ao Adsorbato e $[S_T]$ é a concentração total de sítio ativo. C_{eq} é a concentração de Adsorbato no equilíbrio e K_L é a constante de equilíbrio de adsorção representada por:

$$K_L = \frac{[SA]}{[S].[A]} = \exp\left(\frac{-\Delta G^{\circ}_{ADS}}{R.T}\right) \quad (4)$$

Sendo ΔG°_{ADS} a Energia livre de Gibbs.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Isoterma de Adsorção de N₂ a 77 K

A Figura 4 representa a isoterma de adsorção - dessorção de N₂ a 77 K. A Tabela 1 apresenta os dados obtidos para a caracterização textural do carbono ativado.

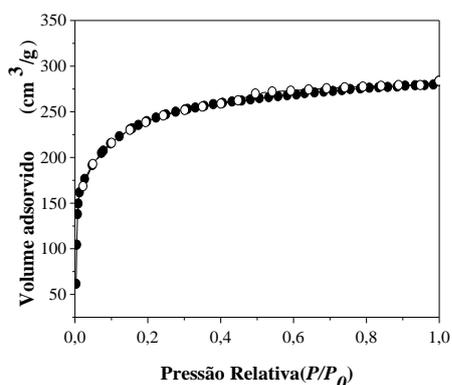


Figura 4 - Isoterma de adsorção de N₂ a 77K.

Tabela 1 - Características texturais do carbono ativado Norit-1240.

S _{BET} [m ² /g]	V _{TP} [m ³ /g]	D _p [nm]
688	0,422	1,7

Analisando a Figura 4, pode-se afirmar que de acordo com a classificação BDDT a isoterma de adsorção correspondente ao carbono ativado estudado é do tipo I sem a presença de histerese, o que caracteriza a presença de microporos no material. A isoterma do carbono evidencia que, a baixas pressões relativas, há adsorção de um volume considerável de gás, indicativo da presença de microporos.

Distribuição dos Tamanhos de Poros - DTP

A distribuição dos tamanhos de poros, segundo o método BJH, é mostrada na Figura 5. Observa-se que a maior parte da estrutura do carbono da Norit é constituída por microporos, devido o deslocamento do pico

para a esquerda. É possível verificar uma uniformidade na distribuição dos poros permitindo inferir que esse material apresenta grande quantidade de poros na faixa de 1 a 10 nm.

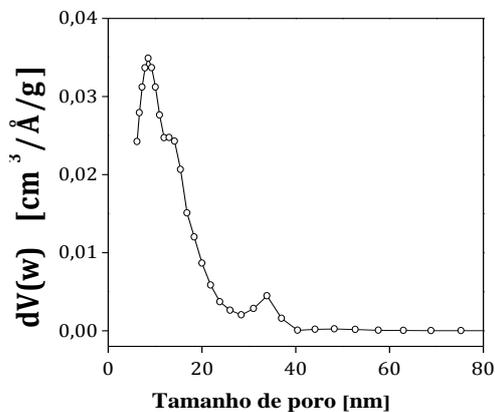


Figura 5 – Distribuição do tamanho de poros do carbono ativado Norit-1240.

Ponto de Carga Zero - ZPC

O pH_{ZPC}, que pode ser facilmente identificado na Figura 6, é igual a 7,5.

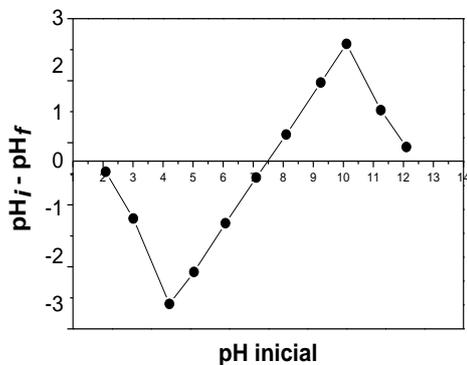


Figura 6 – Ponto de carga zero do carbono ativado Norit-1240.

A influência do carregamento da superfície do adsorvente afeta marcadamente o desempenho do processo de adsorção, sendo a medida do potencial Zeta reveladora quanto à natureza da carga. A medida do potencial Zeta é função do valor do pH, o que permite estimar se a adsorção de cátions ou de ânions é favorecida. Quando o pH empregado no processo de adsorção for igual ao pH_{ZPC}, a superfície do material adsorvente é neutra. Valores de pH superiores ao pH_{ZPC} sugerem que a superfície está carregada negativamente

e a adsorção de cátions é favorecida. Para valores de pH inferiores ao pH_{zpc} a superfície se apresenta carregada positivamente e, nesse caso, a adsorção de ânions é favorecida como discutido por Al-Degs *et al.* (2000) e Al-Degs *et al.* (2008).

O principal mecanismo de adsorção nos processos foi o das interações eletrostáticas entre os elétrons deslocados nos planos superficiais do carbono e os elétrons livres das moléculas de corante, sendo os anéis aromáticos e ligações de hidrogênio os principais responsáveis.

Cinética e Isotermas de Adsorção

Nota-se que as cinéticas de adsorção de corantes seguem um comportamento semelhante. Percebe-se, através da Figura 7, que, nos primeiros minutos de contato entre o carbono ativado e o corante, houve uma queda brusca na concentração do adsorbato, caracterizando uma grande remoção do corante do sobrenadante. Com cerca de 60 minutos, a concentração de corante no sobrenadante tornou-se constante com o tempo. Pode-se, com isso, concluir que, após 1 hora de experimento, ocorreu um equilíbrio no sistema. Ou seja, pode-se afirmar que a maioria dos sítios do adsorvente estava ocupada com as moléculas de corantes adsorvidas.

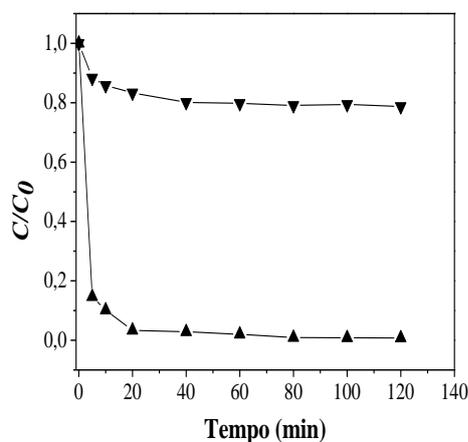


Figura 7 - Curvas cinéticas dos corantes Reativo Vermelho 120 (▼) e Ácido Azul 25 (▲) em CA. Condições: 0,015 g CA; 20 mL solução ($C_0 = 100$ ppm); 2 horas de contato; 20 rpm, Temperatura 22 °C, pH = 2.

As isotermas de adsorção são apresentadas na Figura 8.

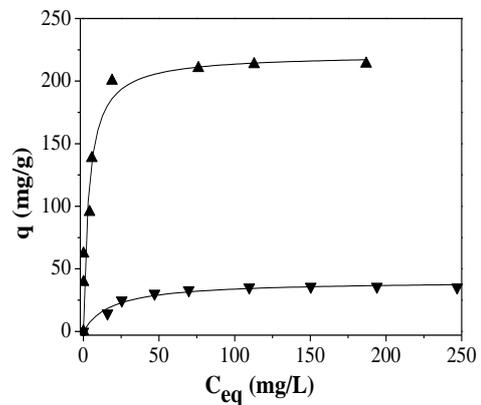


Figura 8 - Isoterma de adsorção do corante Reativo Vermelho 120 (▼) e Ácido Azul 25 (▲). Condições: 0,015 g CA; 20 mL solução; 2 horas de contato; 20 rpm, Temperatura 22 °C, pH = 2.

As isotermas de adsorção, tanto do RV-120, quanto do AA-25, apresentaram-se de forma favorável ao processo, sendo bem representadas pelo modelo de Langmuir.

Notou-se que o corante AA-25 foi adsorvido em uma quantidade muito superior que o RV-120. Pelas Figuras 7 e 8, observa-se que o AA-25 foi quase que completamente adsorvido, ao contrário do RV-120 que teve sua concentração final bem próxima a inicial.

A Tabela 2 relaciona os dados de isotermas representados pelo modelo de Langmuir:

Tabela 2 - Ajustes do modelo de Langmuir para adsorção dos corantes AA-25 e RV-120 em 0,015 g de carbono ativado.

Parâmetros de Langmuir	AA-25	RV-120
q_{max} (mg/g)	221,24 (±16,00)	40,19 (±1,63)
k_L (L/mg)	0,280 (±0,109)	0,052 (±0,009)
R^2	0,92	0,97
χ^2	658,80	4,26

Observou-se a influência causada pelo tamanho das moléculas de corantes e pela porosidade do adsorvente durante o processo

de adsorção. O corante AA-25 é composto por moléculas pequenas, em comparação com o RV-120, o que pode justificar a causa da grande diferença de quantidade adsorvida entre os dois, sendo o AA-25 muito mais adsorvido.

O carbono adsorvente utilizado nesse estudo possui um diâmetro médio de poro de 16,8 Å. Tomando como referência a massa molar do RV-120 (1469,98 g/mol), pode-se inferir uma molécula extensa para assimilação nos poros do carbono estudado.

CONCLUSÕES

A caracterização permitiu concluir que o carbono ativado possui atraentes características texturais que podem favorecer na adsorção de moléculas de corante, já que apresentou uma área de superfície de 688 m²/g e um diâmetro de poro de 1,7 nm.

No processo de adsorção, foi possível concluir que o mecanismo de interação eletrostática regu o sistema, porém a química de superfície do adsorvente e dos adsorbatos desempenharam papel determinante nos processos.

Os corantes foram adsorvidos em ordem de quantidade máxima adsorvida obedecendo à seguinte relação de quantidade removida: AA-25>RV-120. Esse comportamento permitiu concluir que as características químicas, solubilidade e tamanho molecular dos corantes, foram fatores contribuinte para justificar as quantidades adsorvidas.

Por fim o estudo permite concluir que o carbono ativado, Norit 1240, apresentou-se como um material adsorvente bastante eficaz na remoção de cor remanescente de efluentes têxteis.

REFERÊNCIAS

AL-DEGS, Y.S.; KHRAISHEH, M.A.M.; ALLEN, S.J.; AHMAD, M.N. Adsorption characteristics of reactive dyes in columns of activated carbon. **Journal of Hazardous Materials**, 165, 944-949, 2009.

AL-DEGS, Y. S., EL-BARGHOUTH, M. I., EL-SHEIKH, AMJAD, H., WALTER, G. M.; Effect of solution pH, ionic strength and temperature on adsorption of reactive dyes on activated carbon, **Dyes and Pigments**, v.77, p.16-23, 2008.

AL-DEGS, Y.; KHRAISHEH, M. A. M.; ALLEN, S. J.; AHMAD, M. N. Effect of carbon surface chemistry on the removal of reactive dyes from textile effluent, **Water Research**, v. 34, n. 3, p. 927-935, 2000.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 60 p, 309-19, 1938.

MOUZDAHIR, Y. E.; ELMCHAOURI, A.; MAHBOUB, R. GIL, A.; KARELI, S. A. Equilibrium modeling for the adsorption of methylene blue from aqueous solutions on activated clay minerals. **Desalination**, 250, 335-338, 2010.

RUTHVEN, D. M.; Principles of adsorption and adsorption processes. John Wiley & Sons, 1984.