

## **ESTUDO TERMODINÂMICO DA REMOÇÃO DO CORANTE AZUL 5G POR ARGILA BENTONITA SÓDICA NATURAL**

A. A. da SILVA<sup>1</sup>, R. L. da C. BANDEIRA<sup>1</sup>, K.K. P. GOMES<sup>1</sup> e M. L. P. da SILVA<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Universidade Federal Rural do Semi-Árido, Departamento de Agrotecnologia e Ciências Sociais

E-mail para contato: martaligia@ufersa.edu.br

**RESUMO** – A indústria têxtil é, atualmente, responsável pela geração de grandes quantidades de efluentes aquosos coloridos, resultado de seus processos de produção. A presença de corantes nestes efluentes os torna altamente prejudiciais, visto que estes compostos podem ser carcinogênicos e/ou mutagênicos. O processo de adsorção tem se mostrado bastante eficaz no tratamento destes efluentes, e aliado a este fato, a procura por materiais adsorventes de baixo custo e elevada eficiência tem sido aumentada. O presente trabalho tem por objetivo estudar os parâmetros termodinâmicos do processo de remoção do corante Azul 5G pela Argila Bentonita Sódica Natural, a fim de avaliar a espontaneidade do processo e tentar entender o mecanismo pelo qual essa remoção ocorre. Para isso, foram realizados ensaios a 28, 38 e 48°C em sistema de banho finito para a obtenção das isotermas de adsorção, bem como dos parâmetros termodinâmicos necessários para análise do processo em estudo. Os resultados obtidos mostraram que os modelos matemáticos de Langmuir e Freundlich não se ajustaram aos dados a um nível de confiança satisfatório. A análise dos parâmetros termodinâmicos permitiu concluir que o processo em estudo é endotérmico, evidenciado pelo valor positivo na variação de entalpia, mostrando que a remoção do corante não ocorre exclusivamente por adsorção; o aumento da temperatura do processo favoreceu a espontaneidade do mesmo, notado pela diminuição da energia livre de Gibbs quando a temperatura do sistema aumenta.

### **1. INTRODUÇÃO**

Nas últimas décadas, os problemas ambientais têm se tornado cada vez mais críticos e frequentes, principalmente devido ao desmedido crescimento populacional e ao aumento da atividade industrial. Com estes ingredientes, os problemas devido à ação antrópica têm atingido dimensões catastróficas, podendo ser observadas através de alterações na qualidade do solo, ar e água. Sem dúvida, a contaminação de águas naturais tem sido um dos grandes problemas da sociedade moderna (KUNZ *et al.*, 2002).

O setor da indústria têxtil é um dos que mais consome água, sendo necessários de 200 a 400 litros para a produção de um quilo de tecido acabado (SILVA, 2006). O tingimento de fibras e tecidos, processo essencial à indústria têxtil, provoca um grande problema ambiental. De

acordo com Al-Ghouti *et al.* (2003), cerca de 10 a 15% do total de corante usado nos processos de tingimento não se fixam às fibras e são eliminados nos efluentes.

A técnica de adsorção tem se destacado em relação aos métodos convencionais para tratamento de efluentes, como por exemplos os efluentes têxteis, em virtude de sua eficiência na remoção de poluentes mais estáveis e em baixas concentrações (ROBINSON *et al.*, 2001).

De acordo com Silva (2005) a adsorção consiste na separação de componentes de uma mistura, sendo a transferência de massa o fenômeno físico que ocorre nesse processo. Na mistura, existe um composto que está diluído na fase fluida, e um sólido, o adsorvente. Quando há o contato das duas fases, o composto ou íon que está diluído se difunde, indo da fase fluida para a superfície do adsorvente. A força motriz desta difusão é a diferença de concentração entre a solução e a superfície do material sólido.

Os dados de adsorção são comumente representados por uma isoterma de adsorção que mostra a relação de equilíbrio entre a quantidade do material adsorvido e a concentração na fase fluida em temperatura constante (DABROWSKI, 2001). Ao colocar em contato um volume fixo da solução com uma determinada quantidade de adsorvente, variando a concentração de cada solução, são obtidas as isotermas em batelada (SCHIMMEL, 2008).

Existem vários modelos publicados na literatura para descrever os dados experimentais das isotermas de adsorção. Os modelos de Langmuir e de Freundlich são os mais frequentemente usados e suas equações podem ser linearizadas, permitindo que as constantes sejam determinadas por regressão linear.

O modelo de adsorção de Langmuir baseia-se na suposição de que as moléculas são adsorvidas e aderem à superfície do adsorvente em sítios definidos e localizados e que a adsorção máxima corresponde à monocamada saturada de moléculas de soluto na superfície do adsorvente, sem que haja qualquer interação lateral entre as moléculas adsorvidas. Considera-se que as moléculas serão adsorvidas apenas nos sítos livres (CARVALHO, 2010).

A Equação 1 relaciona a quantidade adsorvida e a concentração na fase fluida para o modelo de Langmuir.

$$q_{eq} = \frac{q_{max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (1)$$

onde  $q_{eq}$  é a quantidade de massa adsorvida por unidade de massa de adsorvente (mg/g);  $q_{max}$  é a máxima capacidade de adsorção (mg/g);  $K_L$  é a constante de equilíbrio de Langmuir e está relacionada com a energia livre de adsorção; e  $C_e$  é a concentração do soluto na fase líquida em equilíbrio com a fase sólida (mg/L).

A linearização da isoterma de Langmuir pode ser efetuada manipulando a Equação 1 para obter a Equação 2:

$$\frac{1}{q_{eq}} = \frac{1}{q_{max} \cdot K_L} \cdot \frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_{max}} \quad (2)$$

O modelo empírico de Freundlich é usado para descrever o equilíbrio em superfícies heterogêneas. Para sistemas que seguem esse modelo, ocorre a formação de multicamadas (CARVALHO, 2010). O modelo é representado pela Equação 3:

$$q_{eq} = K_F C_e^{1/n} \quad (3)$$

onde  $q_{eq}$  é a quantidade de massa adsorvida por unidade de massa de adsorvente (mg/g);  $K_F$  é a constante de capacidade de adsorção;  $C_e$  é a concentração do adsorbato adsorvido no tempo de equilíbrio (mg/L); e  $n$  é a constante de intensidade de adsorção.

Essa expressão pode ser linearizada sob a forma da Equação 4:

$$\log q_{eq} = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (4)$$

Os parâmetros termodinâmicos do processo de adsorção, a energia livre de Gibbs ( $\Delta G$ ), a entalpia ( $\Delta H$ ) e a entropia ( $\Delta S$ ), podem ser calculados pelas Equações de 5 e 6:

$$\Delta G = -RT \ln K_c \quad (5)$$

$$\ln K_c = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (6)$$

onde  $K_c$  é a constante de equilíbrio de adsorção,  $C_A$  é a concentração de adsorbato adsorvido ao atingir o equilíbrio (mg/L),  $C_e$  é a concentração de adsorbato em solução no equilíbrio (mg/L),  $R$  é a constante universal dos gases (8,314 J/mol.K) e  $T$  é a temperatura (K). A energia livre de Gibbs ( $\Delta G$ ) é dada em kJ/mol, a entalpia ( $\Delta H$ ) em kJ/mol e a entropia ( $\Delta S$ ) em kJ/mol.K. Os valores de  $\Delta H$  e  $\Delta S$  podem ser obtidos através dos coeficientes angular e linear, respectivamente, do gráfico de  $\ln K_c$  versus  $1/T$ .

## 2. METODOLOGIA

O trabalho foi realizado segundo as etapas a seguir:

Preparação da solução de corante: A solução de corante foi preparada utilizando-se o corante reativo Azul 5G e água destilada, a uma concentração de 1000 mg/L. A partir desta foram feitas sucessivas diluições para obter soluções com concentração de 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 e 100 mg/L. Em seguida, o pH destas soluções foi ajustado com solução de ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>) 1M até pH 2,0, para então serem utilizadas nos ensaios de banho finito.

Determinação do comprimento de onda e da curva de calibração: A análise das soluções de corante foi determinada pela técnica espectrofotométrica, utilizando o Espectrofotômetro

GEHAKA modelo UV/Vis-340G. Primeiramente, foi determinado o comprimento de onda em que a solução analisada absorve o máximo de radiação. Este procedimento foi feito a partir de uma varredura ao longo da faixa espectral de 340 a 1100 nm, utilizando a solução de corante com concentração de 50 mg/L. O comprimento de onda que a solução absorveu a maior quantidade de radiação foi 621 nm, sendo este o comprimento utilizado em todas as análises espectrofotométricas. Posteriormente, foi determinada a curva de calibração do equipamento, que é um gráfico que relaciona a absorbância da solução em função de sua concentração, respeitando a lei de Beer-Lambert, ou seja, utilizando soluções diluídas para que a absorbância não tenha valores alterados. Para a obtenção desta curva, utilizou-se soluções com 10, 20, 30, 40 e 50 mg/L no comprimento de onda de 621 nm e determinou-se a absorbância de cada uma destas soluções.

Ensaio de banho finito para obtenção das isotermas: Para a realização dos ensaios de banho finito, a massa de adsorvente utilizada obedeceu a proporção de 3g/100 mL de solução de corante. Foram adicionadas a cada erlenmeyer 50 mL da solução de corante com pH 2,0 e concentração variando de 10 a 100 mg/L e então foram colocados em um agitador orbital modelo TE-420 da TECNAL a 160 rpm durante 24 horas, nas temperaturas de 28, 38 e 48°C. A quantidade de argila utilizada bem como o pH da solução de corante utilizados neste trabalho foram determinados em estudo prévio para a obtenção da melhor condição para a remoção de corante. Após o tempo do ensaio, as amostras foram retiradas do agitador e deixadas em repouso até atingirem a temperatura ambiente. Então, as amostras foram filtradas visando separar o material sólido, para que as mesmas fossem analisadas no espectrofotômetro, a fim de fazer a leitura da concentração final das soluções. A capacidade de remoção ( $q_{eq}$ ) foi determinada pela seguinte equação:

$$q_{eq} = \frac{V}{m}(C_0 - C_{eq}) \quad (7)$$

Tratamento dos dados e obtenção das isotermas: Os dados obtidos experimentalmente foram analisados no software Origin 8.0 por meio do ajuste linear para obtenção das constantes dos modelos de Langmuir e Freundlich. Com estes valores é possível obter as isotermas do processo de remoção do corante nas condições analisadas, bem como os parâmetros termodinâmicos que representam o processo em estudo.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados para a capacidade de remoção do corante em estudo pela Argila Bentonita Sódica Natural são mostrados na Tabela 1, bem como as concentrações iniciais e após o equilíbrio das soluções de corante.

Os dados de concentração da solução no equilíbrio ( $C_{eq}$ ) e capacidade de remoção ( $q_{eq}$ ) foram plotados e linearizados para os modelos de Langmuir e Freundlich, dados pelas Equações 2 e 4, respectivamente.

Tabela 1 – Dados obtidos nos ensaios de banho finito

Temperatura de 28°C			Temperatura de 38°C			Temperatura de 48°C		
C <sub>0</sub> (mg/L)	C <sub>eq</sub> (mg/L)	q <sub>eq</sub> (mg/g)	C <sub>0</sub> (mg/L)	C <sub>eq</sub> (mg/L)	q <sub>eq</sub> (mg/g)	C <sub>0</sub> (mg/L)	C <sub>eq</sub> (mg/L)	q <sub>eq</sub> (mg/g)
10,298	0,247	0,335	-	-	-	10,399	0	0,347
20,551	0,652	0,663	20,247	0,500	0,658	21,005	0,449	0,685
31,662	0,702	1,032	30,652	0,758	0,996	31,258	0,652	1,020
41,056	1,056	1,333	40,955	2,621	1,278	41,409	2,318	1,303
51,359	2,975	1,613	51,460	5,449	1,534	52,116	4,136	1,599
63,020	5,601	1,914	61,157	6,207	1,832	64,434	9,439	1,833
73,122	9,288	2,128	71,460	11,409	2,002	74,030	10,247	2,126
76,252	12,268	2,133	81,005	18,732	2,076	86,556	16,207	2,345
93,526	26,106	2,247	88,581	22,520	2,202	92,010	24,894	2,237
105,142	29,086	2,535	97,773	31,510	2,209	103,828	25,348	2,616

A partir da linearização das isotermas, obtiveram-se os parâmetros para as equações de Langmuir e Freundlich, os quais se encontram na Tabela 2.

Tabela 2 – Parâmetros para os modelos de Langmuir e Freundlich

Modelo	T (°C)	Parâmetros		
		q <sub>max</sub>	K <sub>L</sub>	R <sup>2</sup>
Langmuir	28	2,74446	0,57959	0,96546
	38	2,09938	0,96476	0,94989
	48	2,21636	1,05532	0,93580
Freundlich	T (°C)	K <sub>F</sub>	n	R <sup>2</sup>
		0,90018	2,83905	0,81273
		0,95898	3,64299	0,92744
		1,01097	3,48481	0,94705

O ajuste do modelo de Langmuir aos dados experimentais representa melhor as isotermas a 28°C e 38°C, já o modelo de Freundlich se ajustou melhor aos dados obtidos para a isoterma a 48°C, o que pode ser evidenciado a partir dos valores de R<sup>2</sup> obtidos na linearização dos dados. Desta forma, os modelos que representam o processo de remoção do corante Azul 5G pela Argila Bentonita Sódica Natural são dados pelas Equações de 7 a 9, respectivamente, para as temperaturas de 28, 38 e 48°C.

$$q_{eq} = \frac{2,74446 * 0,57959 * C_e}{1 + 0,57959 * C_e} \quad (7)$$

$$q_{eq} = \frac{2,09938 * 0,96476 * C_e}{1 + 0,96476 * C_e} \quad (8)$$

$$q_{eq} = 1,01097 * C_e^{1/3,48481} \quad (9)$$

O ajuste dos modelos de Langmuir e Freundlich aos dados experimentais são mostrados nas Figuras de 4 a 6.

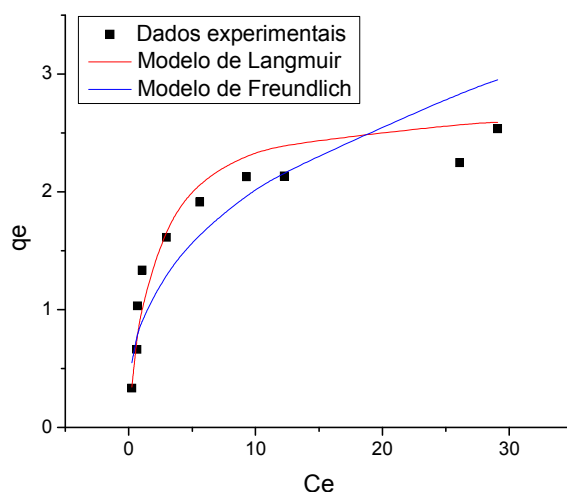


Figura 4 – Ajuste dos modelos de Langmuir e Freundlich aos dados experimentais obtidos à temperatura de 28°C

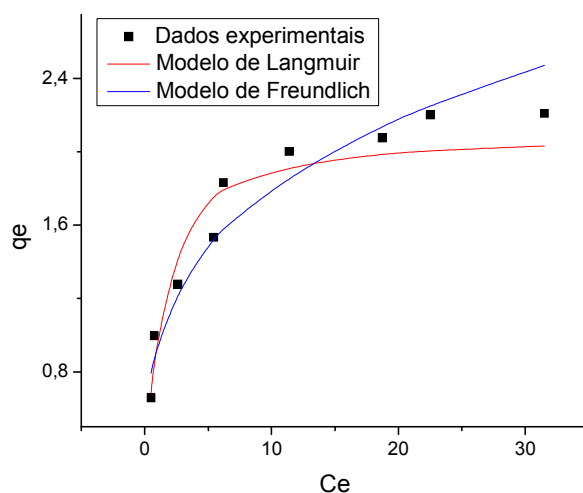


Figura 5 – Ajuste dos modelos de Langmuir e Freundlich aos dados experimentais obtidos à temperatura de 38°C

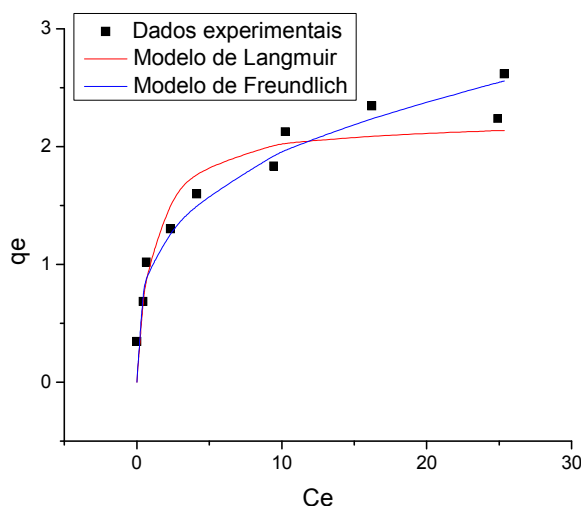


Figura 6 – Ajuste dos modelos de Langmuir e Freundlich aos dados experimentais obtidos à temperatura de 48°C

A variação de entalpia ( $\Delta H$ ) foi calculada a partir do coeficiente angular do gráfico de  $\ln(K_L)$  versus  $1/T$ , onde  $K_L$  é o valor das constantes de Langmuir determinadas anteriormente. Conhecido o valor de  $\Delta H$  e substituindo todos os valores necessários na Equação 6, foram determinados os valores das variações de entropia ( $\Delta S$ ) para cada temperatura estudada. A Equação 5 foi utilizada para obter os valores da variação da energia livre de Gibbs para cada etapa do processo. Os valores obtidos estão mostrados na Tabela 3.

Tabela 3 – Parâmetros termodinâmicos do processo de remoção de corante

T (K)	$\Delta H$ (J/mol)	$\Delta S$ (J/mol.K)	$\Delta G$ (J/mol)
301	24242,609	76,005	1364,957
311		77,652	92,763
321		75,969	-143,699

O valor positivo de  $\Delta H$  para a remoção de corante pela Argila Bentonita Sódica Natural mostra que esta é um processo endotérmico, sugerindo pelo valor energético a presença de ligações químicas entre o corante e o adsorvente. Analisando os valores para a variação da energia livre de Gibbs, percebe-se que o aumento da temperatura no processo de remoção estudado favorece a espontaneidade do mesmo, o que é notado pela diminuição do valor de  $\Delta G$  com o aumento da temperatura.

## 4. CONCLUSÃO

O processo de remoção do corante Azul 5G pela Argila Bentonita Sódica Natural não se dá completamente através da adsorção, o que é mostrado pelo valor positivo da variação de entalpia, sendo, portanto, um processo endotérmico. Além disso, o elevado valor da variação de entalpia sugere que as moléculas de corante se liguem à superfície da argila por meio de alguma ligação química. Sendo assim, o mecanismo no qual essa remoção ocorre não é conhecido, sendo necessários estudos no intuito de entender como se dá realmente este processo.

## 5. REFERÊNCIAS

KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P.; MORAES, S. G.; DURÁN, N.. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. *Quim. N.*, v. 25, n. 1, p.78-82, fev. 2002.

SILVA, M. A. C.. Avaliação experimental e modelagem do processo contínuo de adsorção do preto remazol B em coluna de leito fixo de carvão ativado. 2006. 127 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2006.

AL-GHOUTI, M. A.; KHRAISHEH, M. A. M.; ALLEN, S. J.; AHMAD, M. N.. The removal of dyes from textile wastewater: a study of the physical characteristics and adsorption mechanisms of diatomaceous earth. *J. Env. Man.* v. 69, n. 1, p. 229-238. 2003.

ROBINSON, T.; MCMULLAN, G.; MARCHANT, R.; NIGAM, P.. Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bior. Tech.*, v. 77, n. 3, p. 247-255, 2001.

SILVA, M. L. P.. Remoção de cádmio de efluentes sintéticos pela argila bentonita. 2005. Dissertação (Mestrado), Centro de Ciências e Tecnologia, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2005.

DABROWSKI, A.. *Adsorption – from theory to practice*. Advances in Colloid and Interface Science, v. 93, p. 135-224. 2001.

SCHIMMEL, D.. Adsorção dos corantes reativos azul 5g e azul turquesa QG em carvão ativado comercial. 2008. 99f. Dissertação (Mestrado) – Curso de Engenharia Química, Centro de Engenharias e Ciências Exatas, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, 2008.

CARVALHO, T. E. M.. Adsorção de corantes aniônicos de solução aquosa em cinza leve de carvão e zeólita de cinza leve de carvão. 2010. 119 f. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2010.