

AVALIAÇÃO DE CARVÃO ATIVADO DE BABAÇU PARA A ADSORÇÃO SELETIVA DE CORANTE REATIVO BF-5G

C. A. CIONEK¹, D. S. CARVALHO^{1,2}, BARROS, M.A.S.D³. e P. A. ARROYO³

¹ Universidade Estadual de Maringá, Departamento de Engenharia Têxtil

² Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Coordenação de Engenharia Têxtil

³ Universidade Estadual de Maringá, Departamento de Engenharia Química

E-mail para contato: carolcioneck@hotmail.com

RESUMO – Na indústria têxtil é utilizada grande quantidade de água, que necessita de tratamento para retornar aos rios ou ser reutilizada no processo. Como tratamento desse efluente tem-se utilizado com grande êxito o processo de adsorção. Assim, o objetivo do trabalho foi estudar a utilização de carvão ativado de babaçu para a remoção seletiva do corante reativo azul BF-5G, por processo de adsorção em batelada, a 20 °C, 30 °C e 40 °C. O carvão possui ponto de carga zero de 7,4, microporosidade, com contribuição de mesoporos, e presença de grupos superficiais hidroxila, aldeído e cetona. A quantidade máxima adsorvida foi de 76,21 mg.g⁻¹ e os modelos de Sips e Freundlich se ajustaram melhor aos dados das isotermas. Os valores das propriedades termodinâmicas (ΔH° e ΔG°) mostraram que o processo é espontâneo e endotérmico e a temperatura favorece o processo de adsorção, indicando que a contribuição da adsorção química no processo não deve ser desprezada.

1. INTRODUÇÃO

A indústria têxtil tem um papel importante na economia mundial. Esse segmento industrial desempenha diversas funções até que o produto final chegue ao consumidor. Para que um artigo têxtil apresente características de enobrecimento, é necessário que este seja beneficiado. Dentro do processo de beneficiamento de tecidos, são vários os processos que são utilizados água, como lavagem ou pré-tratamento, alvejamento, tingimento, estamparia e algum tipo de acabamento especial, porém, as principais fontes de poluição de águas residuais de têxteis vêm dos processos de tingimento (KHENIFI *et al.*, 2007).

Atualmente são utilizados diversos métodos de remoção de corantes e de outros compostos químicos existentes no efluente, chamados em seu conjunto, de processos físico-químicos ou biológicos. Segundo Brás *et al.* (2002), dentre os processos físico-químicos, encontram-se a oxidação química (empregando como agente oxidante o cloro, a água oxigenada ou o ozônio), coagulação, floculação, precipitação, ultra, micro e nanofiltração por membranas, além de troca iônica e adsorção (em carvão ativado, rejeitos industriais e biosorventes).

Há que se destacar os processos de adsorção que utilizam carvões ativados obtidos a partir de rejeitos industriais, estes estão sendo bastante empregados devido à versatilidade, eficiência e baixos custos de obtenção. Assim, o objetivo do trabalho foi estudar a utilização de carvão ativado de babaçu para a remoção seletiva do corante reativo azul BF-5G, por processo de adsorção em batelada, a 20 °C, 30 °C e 40 °C.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

O adsorvente utilizado foi o carvão ativado proveniente do Coco de Babaçu (Tobasa Bioindustrial de Babaçu S.A.) e como adsorvato utilizou-se efluente sintético preparado com o corante reativo azul BF-5G, que é produzido pela Texpal Indústria Química S/A e foi gentilmente cedido.

2.1. Cinética de Adsorção

A partir da cinética de adsorção é possível determinar o tempo necessário para que o processo entre em equilíbrio e ajustar modelos aos dados obtidos que auxiliam avaliar o possível mecanismo de adsorção. Os ensaios foram realizados com concentração inicial das soluções de 60 mg/L e a agitação de 80 rpm. Os erlenmeyers contendo 20 mL de solução de corante e 0,2 g de adsorvente foram colocados em um banho termostatzado (Banho Dubnoff – Nova Ética), por um período total de 24 h. Cada frasco foi retirado do banho em intervalos de tempo pré-determinados e a amostra foi filtrada. A concentração de cada amostra foi determinada por meio da leitura da absorbância em espectrofotômetro, no comprimento de onda de 620 cm⁻¹. Assim, determinou-se o tempo necessário para se atingir o equilíbrio entre a solução de corante e o carvão ativado em questão. Os testes foram realizados em triplicata.

A quantidade adsorvida no tempo t , q_{ta} (mg/g), foi calculada por:

$$q_{ta} = \frac{(C_0 - C_{ta})V}{M} \quad (1)$$

sendo que C_0 e C_{ta} (mg/L) são a concentração de corante na fase líquida inicial e no tempo t , respectivamente, V é o volume da solução (L) e M é a massa de adsorvente (g).

Para representar a cinética de remoção dos corantes no carvão ativado e ajustar os dados experimentais foram utilizados os modelos Pseudo-primeira ordem, Pseudo-segunda ordem e Difusão intrapartícula. Os parâmetros dos modelos foram calculados pelo software MICROCAL ORIGIN 8.

2.2. Isotermas de adsorção

Para a obtenção das isotermas foram realizados experimentos em triplicata, nos quais 0,2 g de adsorvente foram colocados em erlenmeyers contendo 20 mL de soluções de corante em concentrações que variaram entre 160 a 5000 mg/L. Os erlenmeyers foram colocados em banho

termostatizado na velocidade de agitação de 80 rpm, a 20 °C, 30 °C e 40 °C, até que o equilíbrio fosse atingido. A quantidade de corante removida pelo adsorvente no equilíbrio, q_{eq} (mg/g), foi calculada pela equação (1).

Para o ajuste dos dados experimentais de equilíbrio obtidos para avaliar a influência da temperatura foram utilizados as isotermas de Langmuir, equação (2), Freundlich, equação (3), Tóth, equação (4), Radke-Prausnitz, equação (5), Redlich e Peterson, equação (6), e Sips, equação (7). Os parâmetros dos modelos foram calculados pelo software ORIGIN 8.

Langmuir	$q_{eq} = \frac{q_{máx} K C_{eq}}{1 + K C_{eq}} \quad (2)$	Radke e Prausnitz	$q_{eq} = \frac{K C_{eq} q_{máx}}{(1 + K C_{eq})^n} \quad (5)$
Freundlich	$q_{eq} = K C_{eq}^{1/n} \quad (3)$	Redlich Peterson	$q_{eq} = \frac{K C_{eq} q_{máx}}{1 + a C_{eq}^n} \quad (6)$
Tóth	$q_{eq} = \frac{q_{máx} C_{eq}}{\left(\frac{1}{k} + C_{eq}^n\right)^{1/n}} \quad (4)$	Sips	$q_{eq} = \frac{(K C_{eq})^n q_{máx}}{1 + (K C_{eq})^n} \quad (7)$

2.3. Estudo termodinâmico

Os valores das propriedades termodinâmicas ΔH° , ΔS° e ΔG° foram calculados a partir das isotermas de adsorção de corante q_e em função de C_e , assim, a partir dos dados de q_e e C_e foi calculado o valor de K_0 , sendo esse parâmetro a constante de equilíbrio termodinâmico. Para isto, foi utilizado o método proposto por Raji e Anirudhan (1998), que consiste em construir um gráfico de $\ln(q_e/C_e)$ versus q_e , extrapolando para $q_e=0$. Com o valor de K_0 foi calculado a variação da energia livre de Gibbs por meio da Equação (2) e a entropia e entalpia pela Equação (3).

$$\ln K_D = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (2)$$

(3)

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Cinética de adsorção

Os modelos foram ajustados aos dados cinéticos nos modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula. A Figura 1 apresenta as curvas cinéticas experimentais para cada carvão ativado e os modelos cinéticos ajustados.

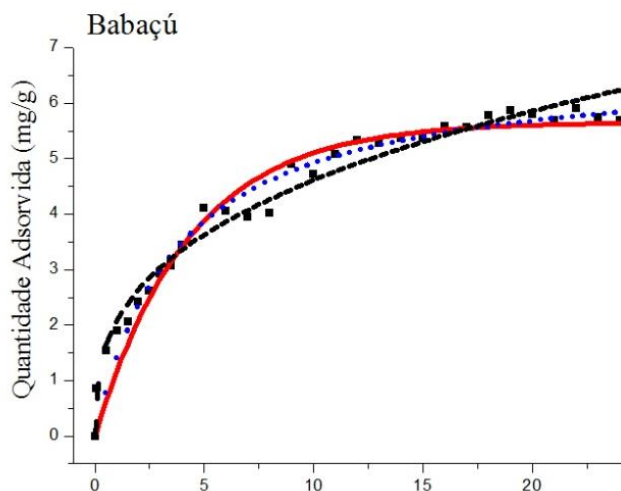


Figura 1 - Ajuste dos modelos de pseudo-primeira ordem, de pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula, para a remoção de corante.

Pelos resultados apresentados na Tabela 1 pode-se observar que o modelo cinético pseudo-primeira ordem não representou apropriadamente o comportamento da cinética de remoção, pois apresentou um valor do coeficiente de regressão baixo. Ao observar o coeficiente de correlação do modelo de difusão intrapartícula nota-se que este apresentou os melhores valores, porém, há de se levar em conta os valores negativos de q_{eq} , verificando que, assim como nos demais carvões, o modelo que melhor representou os dados experimentais foi o modelo cinético de pseudo-segunda ordem.

Tabela Erro! Use a guia Página Inicial para aplicar 0 ao texto que deverá aparecer aqui. **1** - Parâmetros cinéticos para a adsorção do corante reativo Azul BF-5G.

Modelo	Parâmetros		
	K^*	q_{eq} (mg/g)	R^2
Pseudo 1ª Ordem	$2,09 \pm 0,02$	$5,7 \pm 0,1$	0,9542
Pseudo 2ª Ordem	$0,040 \pm 0,005$	$6,7 \pm 0,2$	0,9726
Intrapartícula	$2,09 \pm 0,08$	$-0,16 \pm 0,01$	0,9768

K^* = k_1 pseudo-primeira ordem (h^{-1}), k_2 pseudo-segunda ordem ($g.mg^{-1}.h^{-1}$) e k_i difusão intrapartícula ($mg.g^{-1}.min^{-0,5}$)

Segundo Ho e McKay (1999), quando o modelo de pseudo-segunda ordem representa a cinética, a adsorção química pode ser o mecanismo predominante no processo. De acordo com Ho *et al.* (1999), a razão desse comportamento pode ser atribuída a menor competição para os sítios de adsorção na superfície, com concentração mais baixa. Em concentrações mais elevadas, a competição para os sítios ativos da superfície será elevada, consequentemente, menores quantidades de adsorção serão obtidas.

3.2. Isotermas de adsorção

A Figura 2 mostra as isotermas de adsorção de corante Azul Reativo BF-5G, e carvão ativado de Babaçu, para as temperaturas de 20 °C, 30 °C e 40 °C, e as curvas obtidas pelos ajustes dos modelos de isotermas de Langmuir, Freundlich, Radkee Praunsnitz, Redlich Peterson, Tóth e Sips.

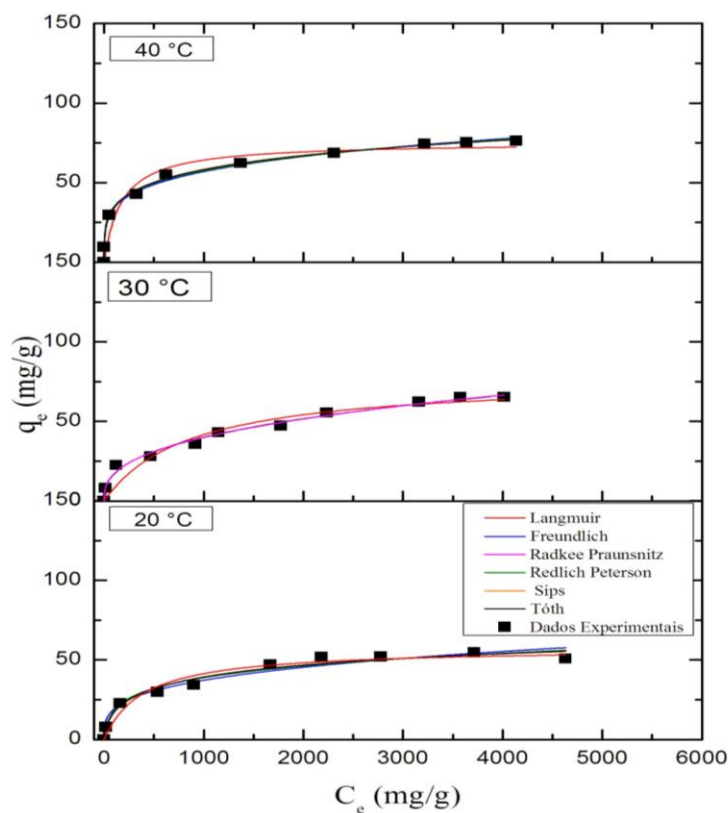


Figura 2 - Isotermas de Adsorção nas temperaturas de 40°C, 30°C e 20°C.

Os valores dos parâmetros dos modelos de isotermas obtidos pelos ajustes aos dados experimentais de equilíbrio são apresentados na Tabela 2.

As isotermas apresentadas na Figura 2 mostram que a adsorção de corante Reativo Azul

BF-5G em carvão ativado de Babaçu são do Tipo H2, para todas as temperaturas. Segundo Giles *et al.* (1960), esse tipo de isoterma é mostra que quanto mais sítios do adsorvente são preenchidos, torna-se cada vez mais difícil para a molécula de corante entrar em um sítio vazio disponível, ou seja, os sítios apresentam-se saturados entrando assim em equilíbrio.

As isotermas de adsorção para o carvão de Babaçu foram melhor ajustadas nos modelos de Freundlich em todas as temperaturas. As isotermas a 20 °C, 30 °C e 40 °C levaram os valores de R^2 de 0,961; 0,9904 e 0,9950, respectivamente.

Sabe-se que a Isoterma de Freundlich é utilizada para sistemas heterogêneos com interação entre as moléculas adsorvidas. De acordo com o parâmetro n , conforme pode ser observado na Tabela 2, que foi menor do que 1 (0,22-0,37), há uma fraca interação entre o adsorvente e o adsorvato, acarretando baixas quantidades adsorvidas, indicando também ser um processo de quimissorção (VARGAS *et al.*, 2011).

Tabela.2 - Valores dos parâmetros e correlações obtidos com o ajuste dos modelos de isotermas de adsorção em carvão ativado de Babaçu.

Modelo	Parâmetros	Temperatura (°C)		
		20	30	40
Langmuir	K	0,0025±0,0007	0,012±0,0003	0,006±0,002
	$q_{máx}$	58±3	75±4	77±7
	R^2	0,9565	0,9415	0,9454
Freundlich	K	5±1	3,1±0,5	12±1
	N	0,29±0,03	0,37±0,02	0,22±0,01
	R^2	0,9615	0,9904	0,9950
Radke e Praunsnitz	K	0,6±0,5	*	28±18
	F_{rp}	10±5	*	13±1
	N	0,21±0,06	*	0,21±0,01
	R^2	0,9672	*	0,9963
Redlich-Peterson	K	0,06±0,09	*	2±1
	$q_{máx}$	10±5	*	13±1
	N	0,79±0,07	*	0,79±0,01
	R^2	0,9673	*	0,9963
Sips	K	0,02±0,01	*	0,06±0,01
	$q_{máx}$	79±22	*	176±48
	N	0,6±0,2	*	0,32±0,04
	R^2	0,9728	*	0,9972
Tóth	K	0,3±0,4	*	2,0±0,5
	$q_{máx}$	103±62	*	765±845
	N	0,3±0,2	*	0,09±0,04
	R^2	0,9712	*	0,9970

3.3. Estudo termodinâmico

Os valores das propriedades termodinâmicas entalpia (ΔH°), entropia (ΔS°) e energia

livre de Gibbs (ΔG°) foram calculados a partir das isotermas de adsorção de corante e são apresentadas na Tabela 3.

Observa-se por meio da tabela 3 que a energia livre de Gibbs a 40 °C apresenta um ΔG° negativo, característico de processo espontâneo, indicando que a temperatura favorece o processo de adsorção (WAN e ZHU, 2006) e mostrando a viabilidade do processo à medida que a temperatura aumenta (BACCAR et al., 2010).

Tabela 3- Propriedades termodinâmicas do processo de adsorção

Carvão Ativado	Propriedades Termodinâmicas	Temperatura (°C)		
		20	30	40
	ΔG° (kJ/mol)	2,48	1,82	-3,09
Babaçú	ΔH° (kJ/mol)		83,4	
	ΔS° (J/mol.K)		274	

Nota-se que o aumento da temperatura leva a um aumento da quantidade adsorvida no equilíbrio, característica de um processo endotérmico. Isto é comprovado pelos valores de ΔH° . Processos endotérmicos têm como justificativa a formação do complexo ativado adsorvente/adsorvato na superfície do carvão (HAMEED et al., 2007). Além disso, também é considerado um processo favorável em todas as temperaturas, como no caso do estudo de Cardoso *et al.* (2011), em que foi observado um aumento da quantidade adsorvida de corante remazol preto-B com o aumento da temperatura.

O valor positivo de ΔS° sugere um aumento da aleatoriedade na interface sólido-solução, originado de algumas mudanças estruturais em ambos, adsorvente e adsorvato, sugerindo afinidade dos adsorventes com os corantes (HILL, 1977).

4. CONCLUSÕES

No estudo da cinética de adsorção verificou-se que aproximadamente em 18 horas o sistema encontrava-se em equilíbrio. O melhor ajuste aos dados experimentais foi do modelo de pseudo-segunda ordem, indicando um processo controlado por quimissorção, que envolve forças de valência por meio do compartilhamento ou troca de elétrons entre adsorvente e adsorvato.

As isotermas de adsorção foram melhor ajustadas pelos modelos de Sips e Freundlich, caracterizando sistema heterogêneo. Observou-se, também, que o valor de n era menor que zero, indicando processo quimissorção. A quantidade máxima adsorvida foi de 76,21 mg/g a 40 °C.

Os parâmetros termodinâmicos ΔH° , ΔG° e ΔS° foram avaliados e mostraram que o processo é endotérmico e há um aumento da aleatoriedade na interface sólido-solução, conforme os valores de ΔH° e ΔS° obtidos. Pelos valores de ΔG° observou-se que o processo é espontâneo, mostrando que a temperatura favorece o processo de adsorção.

5. REFERÊNCIAS

- ALTINIS, I.K.; GUR ,A.; SEKI, Y.; “A natural sorbent, *Luffa cylindrica* for the removal of a model basic dye”; *Journal of Hazardous Materials* V.179, p. 658–664, 2010.
- BACCAR, R.; BLÁNQUEZB, P.; BOUZIDA, J.; FEKIC ,M.; SARRÀ, M. “Equilibrium, thermodynamic and kinetic studies on adsorption of commercial dye by activated carbon derived from olive-waste cakes”. *Chemical Engineering Journal*, v. 165, n. 2, p. 457-464, 2010.
- BRÁS, R.; DIAS, J.; REGO, G.; *et al.*, “Degradação de azo corantes por processo biológicos”. *Revista Química Têxtil*, V.68, p. 5-10, 2002.]
- GILES, C. H.; MACE WAN, T. H.; NAKHWA, S. N.; SMITH, D.; *J. Chem. Soc.*,3973, 1960.
- HAMEED, B.H.; AHMAD, A.A.; “Batch adsorption of methylene blue from aqueous solution by garlic peel, an agricultural waste biomass”, *J. Hazard. Mater.*V.164, p.870–875, 2009
- HILL, C. G. “An introduction to chemical Engineering Kinetics and reactors Design”. *John Wiley e Sons*, EUA, 1977.
- HO Y.S., MCKAY G., “Pseudo-second order model for sorption processes”, *Process Biochem.* V.34, p.451–465, 1999.
- HO Y.S., MCKAY G., “Kinetic models for the sorption of dye from aqueous solution by wood”, *Trans IChemE*, V.76, Part B,1998.
- MOUSSAVI, G.; KHOSRAVI, R.; “The removal of cationic dyes from aqueous solutions by adsorption onto pistachio hull waste”.*Chemical Engineering Research and Design*, V.89, p. 2182–2189, 2011.
- RAJI, C.; ANIRUDHAN, T.S.; “Batch Cr(VI) removal by polyacrylamide-grafted sawdust: kinetics and thermodynamics”. *Pergamon*, V. 32, p. 3772–3780, 1998.
- SENTURK, H.B.; OZDES, D.; DURAN, C.; “Biosorption of Rhodamine 6G from aqueous solutions onto almond shell (*Prunus dulcis*) as a low cost biosorbent”.*Desalination*, V.252, p. 81–87, 2010.
- SUN, J.; SUN, S.; WANG, G.; QIAO, L.; “Degradation of azo dye Amido black 10B in aqueous solutions by Fenton oxidation process”. *Dyes and Pigments*, V.74, p. 647–652, 2007.
- VARGAS, A.M.M.;CAZETTA, A.L.; KUNITA, H.M.; SILVA, T.L.; ALMEIDA, V.C.; “Adsorption of methylene blue on activated carbon produced from flamboyant pods (*Delonix regia*): Study of adsorption isotherms and kinetic models”,*Chemical Engineering Journal* ,V.168 ,p.722–730, 2011.
- WANG S.; ZHU Z.H. “Effect of acidic treatment of active carbons on dye adsorption”. *Dyes and Pigments*,p.1-9, 2006.