

Avaliação Cinética de Adsorção do Corante Reativo Azul utilizando Alumina (Al_2O_3) esférica como Adsorvente.

P.H.R.R. da COSTA¹, E. C. SANTOS¹, L.J.L.MACIEL¹

¹ Faculdade Boa Vigem|DeVry, Núcleo de Engenharia
E-mail para contato: lmaciel@fbv.edu.br

RESUMO – Os corantes sintéticos são um dos poluentes mais comuns e encontrados na indústria têxtil. Neste trabalho, foi usado como adsorvente a Alumina (Al_2O_3) esférica foi de 7,21. Uma matriz experimental de dois níveis foi empregado para analisar a influência do pH (4,35-9,60) acima e abaixo do pH_{PZC} , da granulometria do adsorvente (1,00 e 2,50 mm) e da massa de adsorvente (0,50 g e 1,50 g) num agitador rotatório orbital contendo uma solução sintética do corante reativo azul concentração inicial de 30 mg/L simulando um efluente típico de indústria têxtil, experimentos de cinética de adsorção foram conduzidos em béqueres de 50 mL onde foram colocados o adsorvente e a solução do corante sendo filtrado e realizadas as leituras da concentração do corante em espectrofotômetro 593 nm. A concentração do corante foi quantificada através de uma curva de calibração previamente elaborada. Os resultados indicaram que a máxima remoção foi de 72% após 120 min obtendo-se uma capacidade máxima de adsorção entre 2,17 mg/g e concentração final de corante 8,22 mg/L

1. INTRODUÇÃO

A utilização de corantes se dá há milhares de anos, desde os primórdios das civilizações até os dias de hoje. Até meados do século XIX, todos os corantes eram de origem natural provenientes de vegetais, moluscos e minerais. A partir daí, começaram a surgir inúmeros corantes sintéticos e indústrias passaram a utilizá-los para diversos fins, como por exemplo, em indústrias alimentícias, de couro, papel, plásticos, madeiras, tintas e vernizes, solventes e principalmente de indústrias têxteis. Com o crescimento da indústria têxtil, a demanda por corantes cresceu significativamente e uma das classes de maior aplicabilidade quando se trata de tingimento têxtil, é a classe de corantes reativos. Este tipo de corante sintético apresenta na sua estrutura um grupo reativo (eletrofilico) com capacidade de formar ligação covalente com grupos hidroxila da fibra celulósica e a reação química ocorre diretamente através da substituição do grupo reativo pelo grupo hidroxila da fibra. Esses corantes possuem uma baixa degradabilidade frente aos métodos tradicionais utilizados em seus tratamentos, levando ao descarte de um efluente com alto índice de coloração Verma *et al.*, 2012. A eliminação de corantes através de métodos químicos e biológicos apresenta certas dificuldades. Outro fator preponderante é que os processos utilizados no tratamento de efluentes industriais envolvem adição de insumos químicos, gerando, em muitos casos, lodo ao seu final e subprodutos necessitando muitas vezes de um pós-tratamento segundo Gogate e Pandit (2004).

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 Mouzdaheir *et al.*, 2010. Os adsorventes geralmente são usados na forma de grãos. Estes materiais devem possuir

resistência, uma boa capacidade de adsorção e alta área superficial. O presente estudo pretende avaliar adsorventes do tipo Alumina(Al_2O_3), reconhecido como um adsorvente inorgânico eficiente sendo devido às suas excelentes propriedades físico-químicas e baixa toxicidade Asencios *et al.*, 2012 na remoção de corante reativo azul, avaliando sua capacidade máxima de adsorção, a concentração final e a eficiência de remoção deste adsorvente após 120 minutos de ensaio.

2. METODOLOGIA

2.1. Determinação do Ponto de Carga Zero (PZC)

O procedimento para a análise do pH_{PZC} consiste em adicionar 20 mg do adsorvente em 20 mL de solução aquosa de NaCl 0,1 mol.L⁻¹, sob 12 diferentes condições de pH inicial (1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12), ajustados com soluções de HCl ou NaOH 0,1 mol.L⁻¹. Após 24 h de equilíbrio em banho termostático, sob agitação de 120 rpm, a 25 °C, as soluções são filtradas e o pH final da solução anotado. O pH_{PZC} corresponde à faixa na qual o pH final se mantém constante, independentemente do pH inicial, ou seja, a superfície comporta-se como um tampão Regalbuto e Robles (2004)

2.2. Espectro de Absorção

A partir da solução estoque preparou-se soluções padrão de 30 mg/L. Em seguida, foram realizadas leituras de absorbância em um espectrofotômetro de varredura UV-Visível (marca UV-VIS M51) das soluções na região do visível (de 200 a 900 nm), em diferentes valores de pH (4,35, 7,06 e 9,60) afim de determinar os comprimentos de onda máximos de absorção para cada corante.

2.3. Curvas de calibração

Anteriormente aos ensaios de adsorção, fez-se necessária a construção de curvas de calibração ou seja, um gráfico da concentração da solução de corante versus absorbância. Através das curvas de calibração, pode-se determinar a quantidade de corante presente na solução (porção não adsorvida). Para a obtenção da curva de calibração foram realizadas leituras de absorbância das soluções, no comprimento de onda de máxima absorção ($\lambda_{\text{máx}}$) de cada corante, preparadas em pH aproximadamente igual a 4,35 e 9,60, valor no qual os corantes encontram-se hidrolisados em valores acima do pH_{PZC} . Traçou-se o gráfico de absorbância versus concentração de corante.

2.3. Ensaio de Adsorção

As amostras de corantes com 50 ml contendo o adsorvente foram colocadas em um erlenmeyer numa mesa agitadora a temperatura ambiente e agitação de 120 rpm constantes variando o pH da solução de corante com concentração de 30 mg/l, granulometria do carvão e massa de adsorvente segundo a Tabela 1 e a matriz experimental com uma série de combinações para se analisar os efeitos do pH, granulometria do carvão e massa de adsorvente nos limites superior e inferior, com conforme Tabela 2. Durante este período foram retiradas alíquotas de amostra nos seguintes intervalos de tempo de 1, 5, 10, 20, 30, 40,

50, 60, 90 e 120 minutos onde as mesmas serão então filtradas em unidades filtrantes de 45µm e 13 mm e as concentrações residuais do corante determinadas por espectrofotometria molecular na região UV-visível no comprimento de onda determinado previamente para medida da adsorção máxima do corante. A concentração de corante adsorvido e a eficiência de remoção foram determinada pelas seguintes equações:

$$q_f = \frac{(C_0 - C_f) V_{sol}}{m_{ads}} \quad (1)$$

$$\% \text{Remoção} = \frac{(C_0 - C_f)}{C_0} \times 100\% \quad (2)$$

Tabela 1 –Variáveis de Estudo

Variaveis	Inferior (-)	Superior (+)
pH	4,35	9,60
Diâmetro da partícula (mm)	1,00	2,50
Massa de adsorvente	0,50g	1,50g

Tabela 2 –Matriz Experimental dos Ensaio de Adsorção e Combinações Experimentais

Ensaio	pH	Diâmetro da Partícula (D)	Massa de Adsorvente(m)	Combinações Experimentais		
				pH	G	m
01	-	-	-	E1(-)E2(+)	E1(-)E3(+)	E1(-)E5(+)
02	+	-	-	G(-)m(-)	pH(-)m(-)	G(-)pH(-)
03	-	+	-			
04	+	+	-			
05	-	-	+	E7(-)E8(+)	E6(-)E8(+)	E4(-)E8(+)
06	+	-	+	G(+)m(+)	pH(+)m(+)	G(+)pH(+)
07	-	+	+			
08	+	+	+			

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1. Determinação do Ponto de Carga Zero (PZC)

Quando um material sólido entra em contato com uma solução líquida com pH abaixo do pH_{PZC} um grande número de ânions é adsorvido na superfície, logo a mesma se encontra carregada positivamente e o adsorvente é mais indicado para corantes aniônicos. Entretanto em soluções aquosas com pH mais alto que pH_{PZC} a superfície encontra-se um grande número de cátions, ou seja a superfície encontra-se carregada negativamente, neste caso o adsorvente é mais indicado para corantes catiônicos. A variação do pH foi acompanhada e determinado o pH_{PZC} e o resultado obtido foi 7,96.

3.2. Espectro de Absorção

As análises feitas no espectrofotômetro de varredura UV- Visível, foi possível notar que a alteração do pH não provocou variações relevantes na absorbância. Portanto, o comprimento de onda máximo independe do pH e o valor obtido foi em torno de 593 nm.

3.3. Cinética de Adsorção

Os resultados obtidos da quantidade máxima adsorvida, da concentração final alcançada e eficiência de remoção estão descritos na Tabela 3.

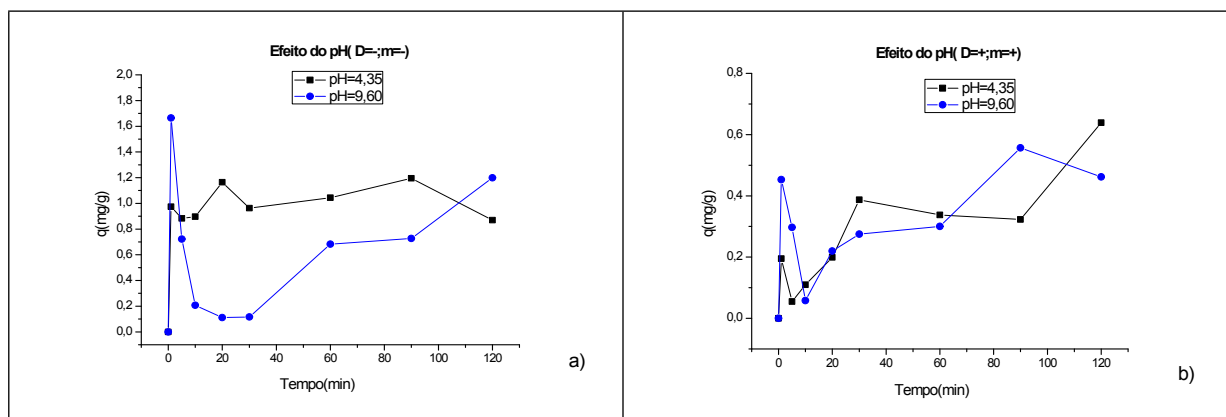
Tabela 3 – Resultados obtidos nos Ensaio de Adsorção

Ensaio	q(mg/g)	C _f (mg/l)	Remoção(%)
01	0,86	21,29	29,03
02	1,19	17,99	40,03
03	2,17	8,22	72,60
04	1,12	18,69	37,70
05	0,64	10,81	63,96
06	0,57	12,81	57,33
07	0,63	10,81	63,96
08	0,46	16,11	46,30

Os perfis cinéticos de adsorção obtidos para o corante azul reativo por contato com o adsorvente Alumina por um período de tempo de 0 a 120 minutos conforme os estudos dos efeitos analisados e descritos a seguir.

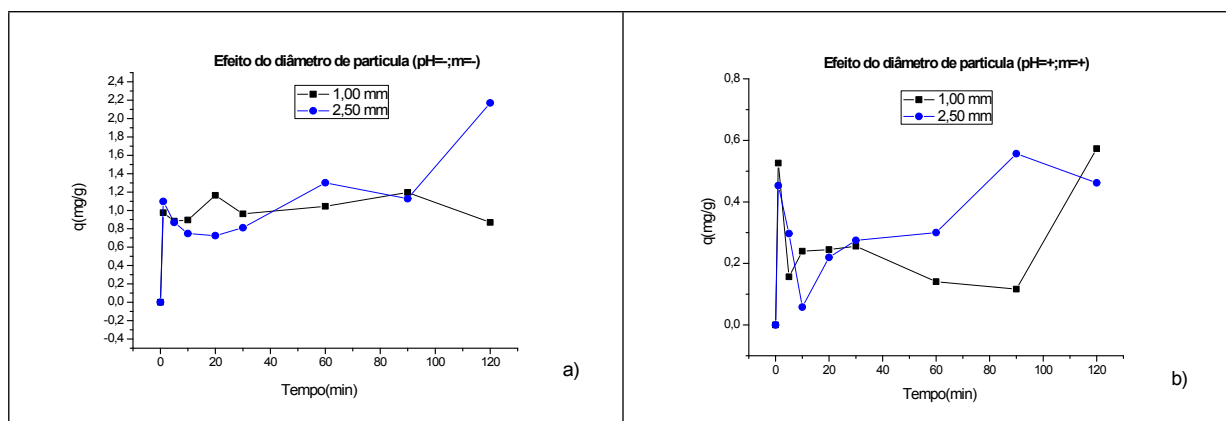
Efeito do pH: O efeito do pH na quantidade adsorvida do corante azul foi avaliado variando-se o pH na faixa acima e abaixo do pH_{PZC} (4,35 e 9,60), com concentrações do corante de 30 mg/L e temperatura ambiente. Os resultados obtidos encontra-se nas Figuras 1 a e b. Conforme os gráficos verificou-se que após 120 minutos em pH maior que pH_{PZC} a quantidade adsorvida é maior para diâmetro de partículas e massa de adsorvente menores em torno de 1,20 mg/g, entretanto com pH abaixo do pH_{PZC} , ou seja meio ácido a máxima adsorção alcançada foi de 0,64 mg/g.

Figura 1 – Efeito do pH: a) q(mg/g) : (D e m=-), b) (D e m=+),



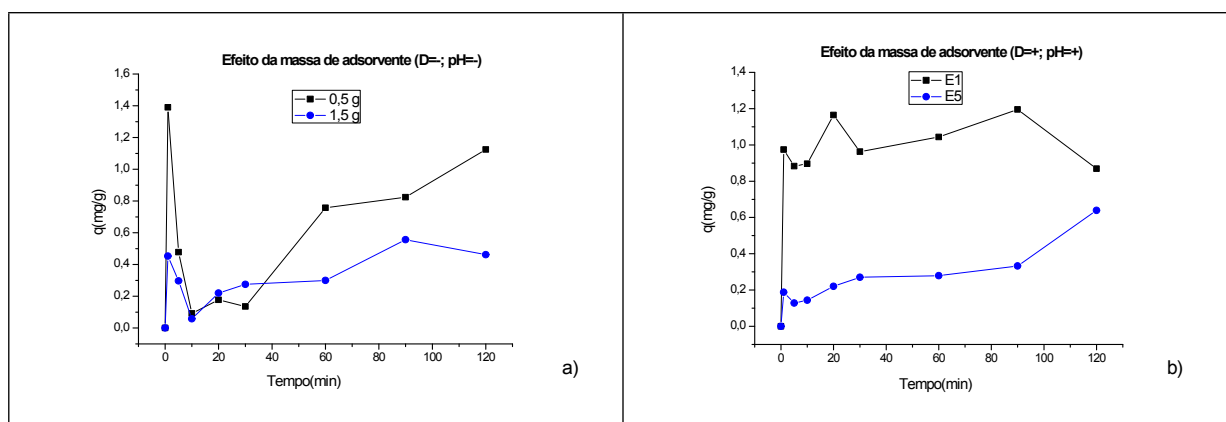
Efeito do diâmetro de partícula (D): O efeito da granulometria (diâmetro de partículas) na quantidade adsorvida do corante azul foi avaliado variando-se os diâmetros de partículas segundo a Tabela 1 com concentrações do corante de 30 mg/L e temperatura ambiente. Os resultados obtidos encontra-se nas Figuras 2 a e b. Conforme os gráficos verificou-se que a máxima adsorção obtida foi de 2,17 mg/g para diâmetro de partículas maiores quando o pH e massa de adsorventes se encontram nos limites inferior e praticamente se equivalem no limite superior de pH e massa de adsorvente após os 120 minutos de experimento.

Figura 2 – Efeito do diâmetro de partícula: q(mg/g): a)(pH e m=-), b) (pH e m=+).



Efeito da massa de adsorvente (m): O efeito da massa de adsorvente na quantidade adsorvida do corante azul foi avaliado variando-se as massas de adsorvente segundo a Tabela 1 com concentrações do corante de 30 mg/L e temperatura ambiente. Os resultados obtidos encontra-se nas Figuras 3 a e b. Em relação ao efeito da massa de adsorvente utilizada verifica-se que a quantidade máxima adsorvida é favorecida por uma massa de adsorvente menor em ambos os limites de diâmetro de partículas e pH sendo a máxima adsorção alcançada de 1,12 mg/g.

Figura 3 – Efeito da massa de adsorvente: q(mg/g) a)(D e m=-), b)(D e m=+),



4. CONCLUSÕES

O ponto de carga zero (PZC) para a alumina foi de 7,21. O espectro de absorção independe do pH da solução de corante. Na avaliação do efeito do pH na adsorção do corante verificou-se que em meio básico ocorre um aumento da quantidade removida, a quantidade máxima adsorvida foi de 1,20 mg/g para faixas de diâmetro de partículas e massa de adsorvente menores e em meio ácido de 0,64 mg/g. Avaliando o efeito da granulometria observou-se que a quantidade removida é mais acentuada para partículas de maiores tamanho em torno de 2,17 mg/g. Em relação a massa de adsorvente resultados melhores da quantidade de corante removida ficou em torno de 1,12 mg/g quando temos massa de adsorventes menores e ambos os limites de diâmetro e pH.

5. REFERÊNCIAS

- GOGATE, R.; PANDIT, B., “A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions”. *Advances in Environmental Research*, 8, p. 501-551, 2004.
- 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.
- REGALBULTO, J. R.; ROBLES J. The engineering of Pt/Carbon Catalyst Preparation, *University of Illinois*: Chicago, 2004.
- VERMA, A. K.; DASH, R. R.; BHUNIA, P. A. “review on chemical coagulation/flocculation technologies for removal of colour from textile wastewaters”. *Journal of Environmental Management*, 93, 154 – 168, 2012.
- ASENCIOS, J.O.Y.; MARÍA, R.; SUN-KOU, Synthesis of high-surface-area γ -Al₂O₃ from aluminum scrap and its use for the adsorption of metals: Pb(II), Cd(II) and Zn(II), *Applied Surface Science* 258,10002–10011, 2012.