

O EFEITO DA ADIÇÃO DE CLORETO DE SÓDIO NO COMPORTAMENTO DAS ISOTERMAS DE ADSORÇÃO DE CORANTE AZUL REATIVO BF-5G EM CARVÃO ATIVADO DE OSSO

V. E. HORITA¹, C. H. MAEDA¹, D. S. de CARVALHO¹, P. A. ARROYO¹

¹ Universidade Estadual de Maringá, Departamento de Engenharia Química
E-mail para contato: ellen909@hotmail.com

RESUMO – Devido ao alto consumo de água na indústria têxtil, este tornou-se um problema devido a contaminação ocasionado por poluentes, dentre estes poluentes evidenciam-se os corantes têxteis no processo de tingimento. Para o tratamento desse poluente destacamos a possibilidade de adsorção por carvão ativado de osso, devido a alta eficiência. Neste processo de adsorção estudamos o comportamento da adição do sal NaCl na solução de corante. Dessa forma, os ensaios foram realizados em batelada para encontrarmos o tempo de equilíbrio e posteriormente obtermos as isotermas que indicaram um aumento favorável na quantidade adsorvida de corante com o aumento da concentração de sal.

1. INTRODUÇÃO

A indústria têxtil utiliza um volume de água muito grande em seu processo de beneficiamento, sendo que a etapa de tingimento é o que mais preocupa devido a grande quantidade de efluente poluído. Os corantes têxteis apresentam características tóxicas, não biodegradáveis, cancerígenas, prejudiciais a fauna aquática e a saúde humana (BRÁS *et al.*, 2002).

Os tratamentos mais comumente utilizados para a realização do tratamento de efluentes têxteis são os processos físicos e químicos compreendem coagulação, floculação, precipitação, ultra, micro e nanofiltração por membranas, osmose reversa, troca iônica, adsorção e oxido-redução eletroquímica (BRÁS *et al.* 2002).

Dentre estes, devido a fatores como o baixo custo e o alto rendimento apresentado, a adsorção tem se destacado na remoção de impurezas em meios aquosos, principalmente pela variedade de produtos que podem ser aplicados como adsorvente, tais como carvão, zeólitas e bentonitas, além de biosorventes (SCHIMMEL, 2008). Segundo Carvalho (2013), a adsorção por carvão ativado de osso animal se mostra eficiente também por este material apresentar capacidade de regeneração da propriedade adsorviva por processo de dessorção.

De acordo com Ip *et al.* (2009) sais dissolvidos em meio aquoso influenciam na capacidade de adsorção de carvões ativados. Desta forma o objetivo deste estudo foi analisar

o efeito do cloreto de sódio no processo de adsorção do corante azul reativo BF-5G em carvão ativado de osso.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Para os ensaios cinéticos, foram utilizadas soluções de concentração inicial de 1000 mg.L⁻¹ de corante, as quais foram preparadas com soluções de 0,1 mol.L⁻¹, 0,5 mol.L⁻¹ e 1 mol.L⁻¹ de solução de NaCl. Assim, erlenmeyers contendo 0,2 g de carvão e 20 mL de solução foram adicionados em banho termostático com agitação de 80 RPM e temperatura de 40 °C. As amostras foram retiradas em intervalos de tempo pré-determinados. Em seguida, a concentração de cada amostra foi determinada por meio da leitura de absorbância em espectrofotômetro, no comprimento de onda de 597 cm⁻¹. Para os ensaios de equilíbrio, variou-se a concentração de corante de 200 a 8000 mg.L⁻¹, mantendo as mesmas concentrações de sal utilizadas nos ensaios cinéticos. Assim, erlenmeyers contendo 0,2 g de carvão e 20 mL de solução foram adicionados em banho termostático com agitação de 80 RPM e temperatura de 40 °C, por 48 horas. Após, a concentração de cada amostra foi determinada por meio da leitura de absorbância em espectrofotômetro, no comprimento de onda de 597 cm⁻¹. Os gráficos de cinética e isoterma de adsorção, juntamente com os parâmetros dos modelos, foram gerados no software ORIGIN PRO 8.5.1.

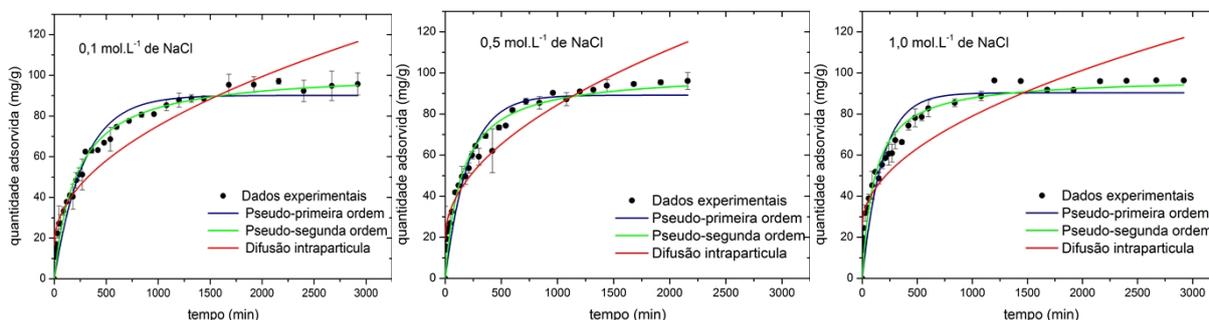
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Cinética de Adsorção

Esse estudo foi realizado a fim de determinar o tempo necessário para se atingir o equilíbrio de adsorção entre o carvão ativado e a solução de corante têxtil com diferentes concentrações de NaCl. Os trabalhos de Carvalho (2013) e Cionek (2013) encontraram um tempo de equilíbrio para a solução de corante sem a presença do sal NaCl de aproximadamente 18h. Como pode ser observado na Figura 1, o tempo de equilíbrio obtido foi de aproximadamente 24 h. Os valores das constantes cinéticas e os coeficientes de correlação (R²) obtidos pelo ajustes dos modelos aos dados experimentais estão listados na Tabela 1.

A partir destes resultados, nota-se que para todas as concentrações de sal, o modelo de pseudo-segunda ordem apresentou melhores valores para o R². De acordo com Ho e McKay (1990), isso sugere que o processo é quimissorptivo.

Figura 1 – Cinética de adsorção com 0,1, 0,5 e 1,0 mol.L⁻¹ de NaCl.



A tabela 1 apresenta parâmetros comparativos entre os modelos cinéticos de adsorção de pseudo-primeira ordem, difusão intra partícula e pseudo-segunda ordem, com a concentração de NaCl na solução variando de 0,1 a 1,0 mol.L⁻¹. Em todas as concentrações o modelo de pseudo-segunda ordem apresentou melhores valores para o R².

Tabela 1 – Parâmetros da cinética de Adsorção para os modelos cinéticos

NaCl (mol.L ⁻¹)	Modelo	K*	q _{eq} (mg/g)	C	R ²
0,1	Pseudo 1 ^a Ordem	0,0035±0,0003	90,094±2,274	-	0,9431
0,1	Pseudo 2 ^a Ordem	4,555±0,554	102,101±2,629	-	0,9663
0,1	Intra partícula	1,846±0,096	-	16,80±2,56	0,9128
0,5	Pseudo 1 ^a Ordem	0,005±0,001	89,158±3,007	-	0,8981
0,5	Pseudo 2 ^a Ordem	6,7E-5±1,2E-5	100,101±3,658	-	0,9312
0,5	Intra partícula	2,066±0,1082	-	19,09±2,49	0,9190
1,0	Pseudo 1 ^a Ordem	0,0055±0,0007	90,294±2,854	-	0,8993
1,0	Pseudo 2 ^a Ordem	9,03E-5±1,38E-5	97,713±2,784	-	0,9437
1,0	Intra partícula	1,702±0,126	-	25,16±3,28	0,8508

K* = k₁ pseudo 1^a ordem (h⁻¹), k₂ pseudo 2^a ordem (g.mg⁻¹.h⁻¹) e k_i difusão intra partícula (mg.g⁻¹.min^{-0,5})

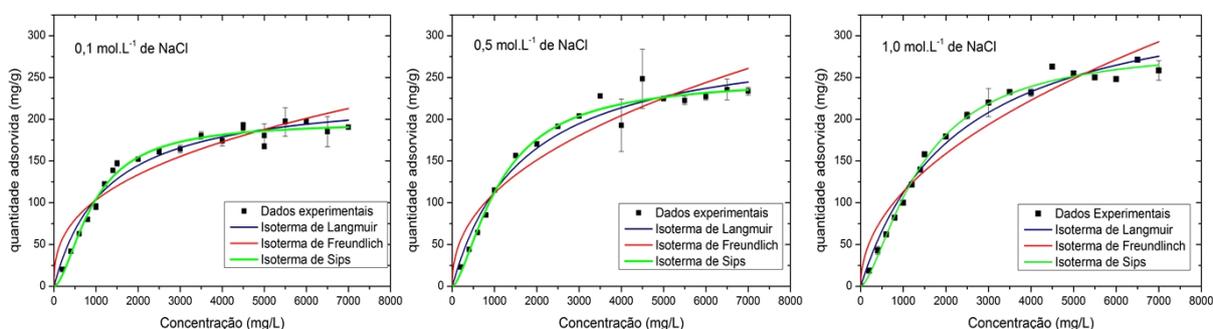
3.2. Isoterma de Adsorção

A Figura 2 mostra os dados e as curvas obtidas pelos ajustes dos modelos de isoterma de Langmuir, Freundlich e Sips. A partir destes resultados, nota-se que a quantidade adsorvida aumenta com o aumento da concentração de sal. Pode-se observar que a quantidade adsorvida para a concentração de $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ foi de $197,71 \text{ mg.g}^{-1}$, da mesma forma obteve-se para as concentrações de $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ e $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ de NaCl as quantidades de $248,36 \text{ mg.g}^{-1}$ e $271,19 \text{ mg.g}^{-1}$, respectivamente.

Este aumento na quantidade adsorvida ocorre devido ao fato dos ânions do corante se aproximarem mais da superfície do adsorvente, diante da presença do sal, inibindo o efeito de repulsão das cargas negativas do corante com as cargas negativas da superfície do adsorvente (CIONEK, 2013). Desta forma os cátions Na^+ podem ligar-se as cargas negativas do corante ou neutralizar as cargas do carvão, diminuindo sua repulsão e acarretando um aumento na quantidade adsorvida (NEW COMBE *et al.*, 1996; IP *et al.*, 2009; McKay, 1982).

Para Salem (2010), eletrólitos neutros como NaCl influenciam na absorção de corantes reativos nas fibras têxteis devido à capacidade dos mesmos de neutralizar o potencial eletronegativo da fibra. Podemos observar, de acordo com a figura 4, que a melhor concentração de sal foi de $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$, pois apresentou uma quantidade adsorvida em torno de $271,19 \text{ mg.g}^{-1}$, valor significativamente maior do que os $142,6 \text{ mg.g}^{-1}$ atingidos por Cionek (2013) e Carvalho (2013) sem a presença do sal NaCl.

Figura 2 – Isoterma de Adsorção com $0,1, 0,5$ e $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ de NaCl.



A Tabela 2 mostra os valores dos parâmetros ajustados pelos modelos de isoterma de Langmuir, isoterma de Freundlich e isoterma de Sips. Analisando estes valores, tem-se que o modelo de Sips foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais. De acordo com Vargas *et al.* (2011), isto indica que no processo de adsorção há interações fortes e fracas entre o adsorvato e a superfície do adsorvente. Segundo Papageorgio *et al.* (2006), valores de $n > 1$ indicam também a ocorrência de formação de mais de uma camada de adsorvato no adsorvente.

Tabela 2 – Parâmetros analisados na isoterma de adsorção

NaCl (mol.L ⁻¹)	Modelo	K	q _{máx} (mg.g ⁻¹)	n	R ²
0,1	Langmuir	8,1E-4± 8,9E-5	0,190± 0,015	-	0,9642
0,1	Freundlich	7,93± 2,33	-	2,691± 0,263	0,9024
0,1	Sips	1,1E-5± 5E-5	196,97± 4,86	1,68± 0,17	0,9803
0,5	Langmuir	6,E-4±8,8E-5	0,182±0,019	-	0,9708
0,5	Freundlich	5,50±2,27	-	2,294±0,265	0,9176
0,5	Sips	8,8E-4±7,9E-5	249,3±10,4	1,545±0,183	0,9820
1,0	Langmuir	4,4E-4±4,7E-5	0,162±0,011	-	0,9826
1,0	Freundlich	3,87±1,35	-	2,04±0,18	0,9390
1,0	Sips	7,0E-4±3,8E-5	287,6±8,2	1,53±0,10	0,9938

4. CONCLUSÃO

Por meio deste estudo, verificou-se que o melhor ajuste dos dados experimentais para cinética de adsorção foi obtido pelo modelo de pseudo segunda ordem que apresentou os melhores valores de R² para todas as concentrações de NaCl na solução de corante. Na isoterma de adsorção o melhor ajuste foi para o modelo de isoterma de Sips que também apresentou os melhores resultados para o R². A melhor concentração de NaCl apresentada foi 1,0 mol.L⁻¹ cuja quantidade adsorvida foi 271,19 mg.g⁻¹.

5. REFERÊNCIAS

- BRÁS, R.; DIAS, J.; REGO, G.; *et al.*; “ Degradação de azo corantes por processos biológicos”. Revista Química Têxtil, v. 68, p. 5-10, 2002.
- CARVALHO, D. S. de, “ Estudo da dessorção seletiva do corante reativo em carvão ativado”. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Maringá. Departamento de Engenharia Química – Maringá – Paraná. 2013.
- CIONEK, C. A.,” Avaliação de carvões ativados de diferentes naturezas para adsorção de corante têxtil”. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Maringá. Departamento de Engenharia Química – Maringá – Paraná. 2013.
- HOY. S.,McKAY G., “Pseudo-second order model for sorption processes”, Process Biochem. V.34, p.451-465, 1999.

- IP, A. W. M.; BARFORD, J. P.; MCKAY, G.; “ *Reactive black dye adsorption/desorption onto different adsorbents: effect of salt, surface chemistry, pore size and surface area*”. Journal of colloid and interface Science 337; pp. 32-38. 2009.
- MCKAY, G.; “ *Adsorption of dyestuffs from aqueous solutions with activated carbon I: equilibrium and batch contact – time studies*”. Journal of Chemical Technology and biotechnology, v. 32, p. 759 – 772. 1982.
- NEWCOMBE, G.; DONATI, C.; DRIKAS, M.; HAYES, R. ; “ *Adsorption onto activated carbon: electrostatic and non-electrostatic interactions*”. Water supply; 14:129 e 44; 1996.
- PAPAGEORGIO, K., et al. *Heavy metal sorption by calcium alginate beads from Laminaria digitata*. Journal of Hazardous Materials, Amsterdam, v.137, n.3, p. 1775-1772, 2006.
- SCHIMMEL, D. *Adsorção dos corantes reativos azul 5G e azul turquesa QG em carvão ativado comercial*. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) -Universidade Estadual do Oeste do Paraná. Toledo - Paraná, 2008.
- 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.