

# ESTUDO DA DIFUSIVIDADE EFETIVA NA ADSORÇÃO DO CORANTE REATIVO AZUL TURUESA QG EM CARVÃO ATIVADO COMERCIAL

Daiana Schimmel, Karine Zanella, Wilson Junior dos Santos, Caroline Coldebella, Edson Antonio da Silva (Orientador/UNIOESTE). E-mail: edsondeq@hotmail.com.

Universidade Estadual do Oeste do Paraná/Centro de Engenharia e Ciências Exatas – Toledo – PR.

**Palavras-chave:** adsorção; difusividade; corante.

## Resumo:

As indústrias têxteis compreendem atualmente uma das maiores do mundo em termos de produção e número de trabalhadores que empregam. Caracterizam-se por requererem grandes quantidades de água e pela geração de efluentes compostos por sais orgânicos e corantes, o que representa um elevado potencial de impacto ambiental (LAMBRECHT, 2007). Dentre os métodos mais empregados para resolução desse problema encontra-se a adsorção em carvão ativado. Entretanto, o projeto do tratamento de efluentes têxteis por adsorção requer informações a respeito da capacidade de remoção de corantes e da cinética de adsorção. São vários fatores que interferem neste processo, dentre eles destacam-se a temperatura e os efeitos difusionais (GUARATINI & ZANONI, 2000). Neste presente trabalho foi investigada a remoção do corante reativo azul turquesa QG em carvão ativado em sistema batelada nas temperaturas de 30, 45 e 60°C. Com objetivo de caracterizar o adsorvente foram realizados os testes para a determinação do ponto de carga zero (PCZ) e cálculo da área superficial. O PCZ obtido foi de 8,10 e a área superficial foi de 618,7 m<sup>2</sup>/g. Os valores do coeficiente de difusão efetivo foram  $2,54 \times 10^{-7}$ ,  $9,38 \times 10^{-8}$ ,  $1,48 \times 10^{-6}$  cm<sup>2</sup>/min para as temperaturas de 30, 45 e 60°C, respectivamente.

## Introdução

O grande crescimento das comunidades urbanas e, principalmente da atividade industrial, tem tornado os problemas ambientais cada vez mais críticos e freqüentes. As indústrias vêm se conscientizando em relação a isto, principalmente pelo fato de que a preocupação com o ambiente é uma questão de sobrevivência em um mercado cada vez mais competitivo. A indústria têxtil merece um destaque especial quando abordado esse assunto, pois geram efluentes com elevada carga poluidora compostos por sais orgânicos e complexos, além de um enorme consumo de água. Esses efluentes tornam-se ainda mais poluidores quando se observa a liberação de corantes não fixados ou não degradados nos processos convencionais de

tratamento, o que representa um elevado potencial de impacto ambiental (ZAMORA et al., 2002a).

O desenvolvimento de tecnologia adequada para tratamento de efluentes tem sido objeto de grande interesse nos últimos tempos devido ao aumento da conscientização e rigidez das regras ambientais. As principais técnicas disponíveis na literatura para descoloração das águas de rejeito envolvem principalmente processos de adsorção, precipitação, degradação química, eletroquímica e fotoquímica, biodegradação e outros. Dentre esses métodos podem-se destacar a adsorção em carvão ativado devido à versatilidade, eficiência e baixos custos de obtenção.

A cinética de adsorção apresentada nesse presente estudo tem como principal objetivo descrever a velocidade com as quais as moléculas do adsorvato são adsorvidas pelo adsorvente. Esta velocidade depende das características físico-químicas do adsorvato (natureza, peso molecular, solubilidade, etc.), do adsorvente (natureza, estrutura dos poros) e da solução (pH, temperatura e concentração). Essa cinética de adsorção é de fundamental importância para o projeto de sistemas de tratamento de efluentes em batelada, pois assim pode-se determinar o tempo de equilíbrio e a velocidade em que ocorre a adsorção.

A acessibilidade dos componentes reativos aos sítios ativos do carvão, antes e após as interações nas suas superfícies, consiste predominantemente em processos de transferência de massa no interior da estrutura porosa do sólido. Esse processo pode ser caracterizado como difusivo e envolve transferência no meio fluido contido no interior dos poros. Efeitos inerentes à parcela que representa a estrutura porosa e às geometrias desta, relacionados às trajetórias percorridas pelos componentes durante suas transferências, qualificam o processo efetivo de difusão. De forma quantitativa para cada componente integrante do sistema, a difusão, segundo a primeira lei de Fick, pode ser caracterizada por uma difusividade efetiva intraparticular ( $D_{Ae}$ ), a qual deve levar em conta os efeitos citados.

O objetivo principal deste trabalho é investigar a adsorção do corante reativo azul turquesa QG em carvão ativado comercial, uma vez que este é um dos principais corantes empregados nos processos envolvendo tecidos, tipo jeans. Para isso foram realizados experimentos para a obtenção do coeficiente de difusão efetivo do corante azul turquesa QG em carvão ativado no processo em batelada nas temperaturas de 30, 45 e 60°C, obtidos através de testes cinéticos e do emprego de um modelo que assume como negligenciável a resistência à transferência de massa no filme líquido.

## **Materiais e Métodos**

### *Caracterização dos adsorventes*

O adsorvente utilizado nos ensaios de remoção do corante reativo azul turquesa QG, foi o carvão proveniente de pinus produzido pela Alphacarbo Ltda, sendo este muito utilizado comercialmente em filtros de água. Para a caracterização da área superficial e tamanho de poro do

adsorvente foram utilizadas as técnicas de adsorção de N<sub>2</sub> a 77K, além do ponto de carga zero (PCZ).

### *Adsorção de N<sub>2</sub>*

Os dados de adsorção de N<sub>2</sub> foram obtidos no Departamento de Engenharia Química da Universidade Estadual de Maringá. Primeiramente, pesou-se em torno de 107 mg da amostra e, sob uma corrente de N<sub>2</sub>, a amostra foi pré-tratada por 2 h a 250°C. Depois do pré-tratamento, realizaram-se as medições de adsorção de N<sub>2</sub> na temperatura do nitrogênio líquido. Para as adsorções utilizaram-se, duas misturas de gases de He/N<sub>2</sub>, uma com 5% de N<sub>2</sub>, que foi utilizado para medidas de adsorção para pressões relativas (P/P<sub>0</sub>) até 0,35, e outra com 15% de N<sub>2</sub>, que foi utilizada para as medidas de adsorção para P/P<sub>0</sub> maiores que 0,30.

### *Determinação do ponto de carga zero (PCZ)*

O ponto de carga zero (PCZ) é definido como o pH em que a superfície do adsorvente possui carga neutra. A metodologia empregada para sua determinação é denominada “experimento dos 11 pontos” (REGALBUTO e ROBLES, 2004; GUILARDUCI et al., 2006). O procedimento consiste em se fazer uma mistura de 50mg do adsorvente em 50 ml de solução aquosa sob 11 diferentes condições de pH inicial (2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12), ajustados com soluções de HCl ou NaOH 0,1 mol/L, e medir o pH após 24 h de equilíbrio. Fazendo-se o gráfico de pH final versus pH inicial, o PCZ corresponde à faixa na qual o pH final se mantém constante, independentemente do pH inicial, ou seja, a superfície comporta-se como um tampão.

### *Solução do Corante*

A solução de corante utilizada foi preparada a partir do corante comercial reativo azul turquesa QG, produzido pela Texpal Química Ltda. A determinação da concentração de corante nas amostras foi realizada por espectroscopia no ultravioleta visível (UV/Vis), utilizando-se o equipamento Shimadzu UV-Visible Spectrophotometer UV - 1601PC.

O efluente sintético foi preparado na forma de solução contendo o corante reativo azul QG.

### *Testes Cinético*

Os testes cinéticos foram realizados em banho termostático nas temperaturas de 30, 45 e 60°C. Inicialmente foram preparados 2 litros de solução de corante na concentração de 400 mg/L, o qual foi armazenado num recipiente de 5 litros, que posteriormente foi depositado no banho e mantido sob agitação controlada por meio de um agitador mecânico. Depois de atingido o equilíbrio térmico do sistema e regulado o pH da solução,

adicionaram-se 6,0 gramas de carvão ativado e em intervalos de tempo pré-determinados, retirou-se cerca de 5 mL de amostra do sistema. Em seguida as amostras foram filtradas utilizando-se papel filtro Milipore 47  $\mu\text{m}$ . A concentração de corante nas amostras foi determinada por espectroscopia no ultravioleta visível (UV/Vis), utilizando-se o equipamento Spectro Vision Modelo UV- Vis SB-1810-S. A quantidade de corante adsorvida pelo carvão foi calculada a partir da seguinte expressão:

$$q(t) = \frac{V(C_0 - C(t))}{m_s} \quad (01)$$

#### *Determinação do Coeficiente de Difusão Efetivo*

Para a determinação do coeficiente de difusão efetivo do corante azul turquesa QG em carvão ativado foi empregado um modelo matemático que foi obtido a partir de balanços na massa na fase fluida e no adsorvente. Foram consideradas as seguintes hipóteses para a construção do modelo:

1. Coeficiente de difusão constante;
2. Processo Isotérmico;
3. Partícula esférica;
4. A resistência a transferência de massa do filme líquido é negligenciável;

Realizando um balanço de massa na fase sólida tem-se:

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 D_{ef} \frac{\partial q}{\partial r} \right) \quad (02)$$

As condições iniciais e de contorno foram as seguintes:

$$q(r,0) = q_0', \quad q(r_c, t) = q_0, \quad \left( \frac{\partial q}{\partial r} \right)_{r=0} = 0 \quad (03)$$

A solução da equação da difusão Eq.(02) é dada pela expressão (RUTHVEN,1984):

$$\frac{\bar{q} - q_0'}{q_0 - q_0'} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(-\frac{n^2 \pi^2 D_e t}{r_c^2}\right) \quad (04)$$

Os parâmetros do modelo tiveram seus valores estimados minimizando a função objetivo por meio do método de Newton-Raphson. A função objetivo minimizada foi:

$$F = \sum_{i=1}^n (C_{Exp} - C_{Mod}(D_{ef}))^2 \quad (05)$$

Onde CMod foi calculado por:

$$C_{Mod} = \frac{C_0 V - \bar{q} m_s}{V} \quad (06)$$

## Resultados e Discussão

### *Isotermas de adsorção e dessorção de N<sub>2</sub>*

As isotermas de adsorção e dessorção de N<sub>2</sub> proporcionaram a caracterização física dos adsorventes. Os principais parâmetros obtidos foram: área superficial, volume e o diâmetro dos poros. A isoterma de carvão ativado mostrou um material microporoso.

Os resultados encontrados estão apresentados na Tabela 1. Pelo modelo DR, calculou-se a área de microporos e volume dos mesmos. A área superficial foi calculada pelo modelo BET e o diâmetro médio dos poros foi obtido pelo modelo BJH.

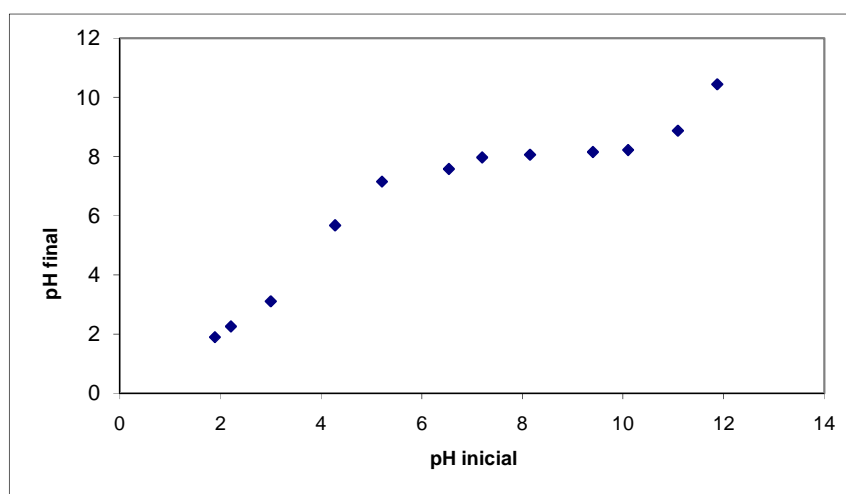
O tamanho médio das fendas de 22,31 Å para o carvão indica que ele é um material com predominância de microporos de volume de 0,259 cm<sup>3</sup>/g.

**Tabela 01 – Caracterização física dos adsorventes empregados**

Área BET (m <sup>2</sup> /g)	Volume total de poros (cm <sup>3</sup> /g)	Diâmetro médio de poro (Å)	Volume microporos(cm <sup>3</sup> /g)
618,7	0,345	22,31	0,259

### *Determinação do ponto de carga zero (PCZ)*

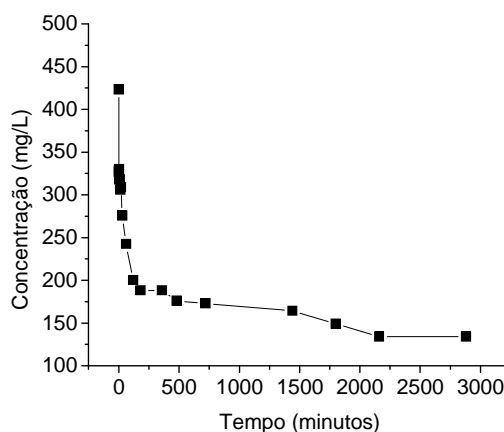
O pH PCZ determinado para o adsorvente utilizado foi de 8,10 e está representado na Figura 1. Como o pH da solução de corante variou entre 5,5 e 6,5, isto é, menor do que o pH PCZ do adsorvente estudado, a adsorção pode ter ocorrido exatamente pela atração de grupos aniônicos do corante em relação à carga superficial positiva do material sólido. Nestes casos, a porcentagem de remoção de corantes aniônicos costuma ser alta. (SENTHILKUMAAR *et al.*, 2006). Portanto, o processo de quimissorção pode ocorrer de maneira significativa.



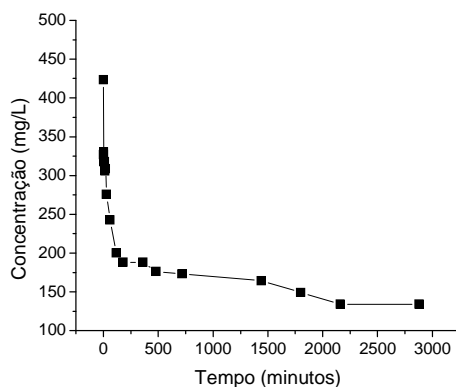
**Figura 01 – Ponto de carga zero (pH PCZ) do carvão ativado.**

### *Determinação do tempo de equilíbrio*

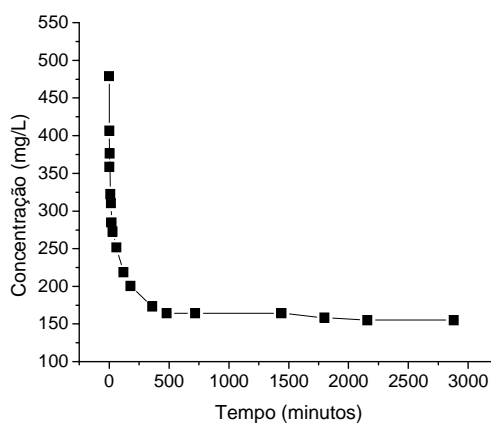
Através do teste cinético determinou-se o tempo de equilíbrio entre a fase líquida e sólida, nas temperaturas de 30, 45 e 60 °C. As Figuras 2, 3 e 4 apresentam os resultados obtidos da cinética de remoção do corante nas três temperaturas investigadas. Observou-se que em 48 horas o sistema se encontrava em equilíbrio, pois não houve uma variação significativa da concentração. A adsorção dos corantes foi mais rápida nos estágios iniciais do processo, ao passo que é mais lenta próxima ao equilíbrio. Este comportamento se deve ao fato de que, no início há uma grande quantidade de sítios vazios para a adsorção, com o decorrer do tempo essa quantidade diminui e começa a ocorrer a presença de forças repulsivas das moléculas de corante já adsorvidas, o que dificulta o processo de adsorção nos sítios restantes.



**Figura 2 – Representação gráfica dos dados cinéticos do corante reativo azul turquesa QG na T = 30°C;**



**Figura 3 – Representação gráfica dos dados cinéticos do corante reativo azul turquesa QG na T = 45<sup>o</sup>C;**



**Figura 4 – Representação gráfica dos dados cinéticos do corante reativo azul turquesa QG na T = 60<sup>o</sup>C;**

Segundo WANG e ZHU, 2007, carvões ativados apresentam um comportamento da cinética de adsorção semelhantes para diferentes tipos de corantes. A adsorção de corantes em carvão é rápida no tempo inicial de contato e então fica lenta e estagna com o aumento deste tempo de contato. Em geral, o mecanismo para adsorção de corantes envolve os seguintes passos: (1) migração das moléculas de corante da solução para a superfície do adsorvente, (2) difusão do corante pela camada limite para a superfície do adsorvente, (3) adsorção do corante em um sítio ativo na superfície do adsorvente e, (4) difusão intra-partícula do corante no interior dos poros do adsorvente.

#### *Determinação do coeficiente de difusão efetivo*

Foram realizados testes cinéticos da adsorção do corante azul turquesa QG nas temperaturas de 30, 45 e 60°C. Os resultados experimentais obtidos foram utilizados para determinação do coeficiente de

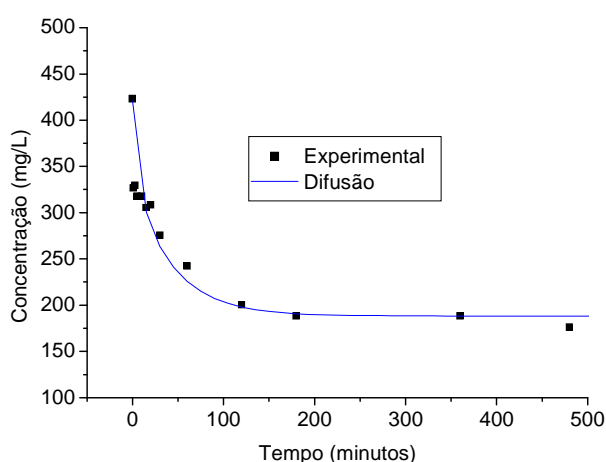
difusão efetivo através da minimização da função objetivo (Equação 05). Os valores obtidos do coeficiente de difusão efetivo são apresentados na Tabela 02.

**Tabela 02 – Coeficiente de difusão efetivo em relação à temperatura para o corante azul turquesa QG.**

<i>Temperatura</i> (°C)	<i>Coeficiente de difusão</i> (cm <sup>2</sup> /min)
30	2,54 x 10 <sup>-7</sup>
45	9,38 x 10 <sup>-8</sup>
60	1,48 x 10 <sup>-6</sup>

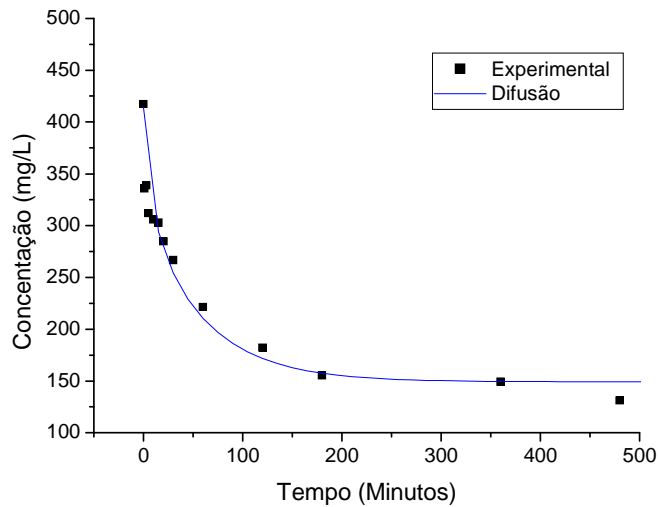
Pela Tabela 02 pode-se observar que o comportamento da difusividade efetiva não se apresenta definido na temperatura de 30°C. O coeficiente de difusão foi maior do que nas temperaturas de 45°C e 60°C, entretanto, o coeficiente de difusão na temperatura de 60°C foi maior. O coeficiente de difusão apresenta um comportamento crescente com a temperatura, que não foi verificado no caso investigado. Uma das possibilidades para explicar este comportamento anômalo pode estar relacionada ao efeito da temperatura na aglomeração do corante, que poderia estar sofrendo modificações.

As Figuras 5, 6 e 7 mostram uma comparação entre os dados experimentais e dados obtidos pelo modelo da difusão efetiva para o corante azul turquesa QG nas temperaturas de 30, 45 e 60°C, respectivamente.

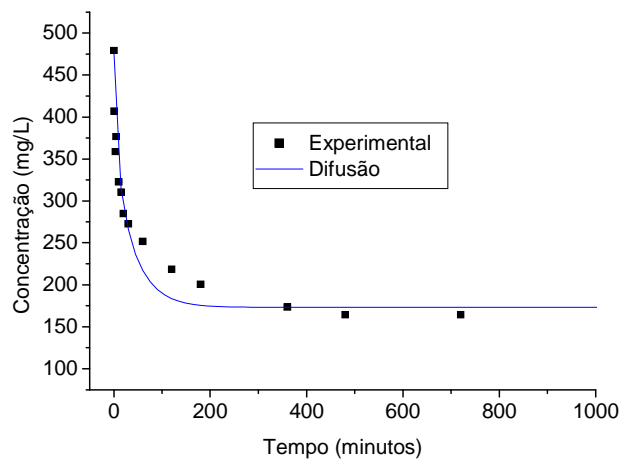


**Figura 5 – Comparação entre os dados experimentais e o modelo da difusão para o corante azul turquesa QG na temperatura de 30°C.**





**Figura 6 – Comparação entre os dados experimentais e o modelo da difusão para o corante azul turquesa QG na temperatura de 45°C.**



**Figura 7 – Comparação entre os dados experimentais e o modelo da difusão para o corante azul turquesa QG na temperatura de 60°C.**

O modelo da difusão efetiva apresentado nas Figuras 5, 6 e 7 se ajustaram satisfatoriamente aos dados experimentais, pois o corante teve um comportamento semelhante para os dados experimentais e para os dados calculados pelo modelo.

O trabalho de Soares (1998), realizou um estudo da difusividade para os corantes reativos da classe monoclotriazina das cores vermelho e amarelo em carvão mineral ativado. Os dados experimentais da cinética de adsorção ajustaram-se bem aos modelos de difusão homogênea e difusão

no filme e nos poros da partícula de carvão, com elevados números de Biot, portanto, menores valores de Def (difusividade efetiva) indicando que a principal resistência é a difusão interna. O valor médio para Def do corante amarelo é  $9,4 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{min}$ , que comparado com o resultado obtido no ajuste do modelo de difusão homogênea ( $4,73 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{min}$ ) é da mesma ordem de grandeza dos valores obtidos neste trabalho. Para o corante vermelho, o valor médio obtido no ajuste do modelo de difusão no filme e poro é  $2,7 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{min}$ , sendo próximo do valor médio obtido no ajuste do modelo de difusão homogênea ( $3,32 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{min}$ ). Este fato sugere que a resistência à difusão no filme ao redor das partículas é baixa e que a resistência à difusão nos poros da partícula controla a velocidade de adsorção.

## Conclusões

Na caracterização do carvão a análise de BET mostrou que o carvão utilizado apresentava uma área superficial de  $618,7 \text{ m}^2/\text{g}$ ,  $835,7 \text{ m}^2/\text{g}$  para área de microporos,  $0,259 \text{ cm}^3/\text{g}$  para o volume de microporos e  $22,31 \text{ \AA}$  para o diâmetro médio dos poros, os quais mostraram que o carvão é um material predominantemente microporoso.

O ponto de carga zero (PCZ) para o carvão foi de 8,10, enquanto que as soluções de corante tiveram o pH de aproximadamente 5,5 para o corante reativo azul turquesa QG.

No estudo da cinética de adsorção do corante verificou-se que no tempo de 48 horas o sistema encontrava-se em equilíbrio. Na determinação do coeficiente de difusão do corante foram utilizados os dados experimentais dos experimentos cinéticos. Os valores estimados do coeficiente de difusão não apresentaram um comportamento definido em relação à variável temperatura. O coeficiente de difusão diminuiu com o aumento da temperatura de  $30^\circ\text{C}$  ( $2,54 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{min}$ ) para  $45^\circ\text{C}$  ( $9,38 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{min}$ ) aumentou novamente quando a temperatura passou de  $45^\circ\text{C}$  para  $60^\circ\text{C}$  ( $1,48 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{min}$ ).

## Nomenclatura

q(t) - Quantidade de corante adsorvida no instante de tempo t (mg/g)  
V - Volume da solução (L)  
C0 - Concentração inicial de corante na solução (mg/L)  
C(t) - Concentração final de corante na solução (mg/L)  
ms - Massa de carvão ativado (base seca) (g)  
t - Tempo (min)  
Def - Coeficiente de difusão efetivo ( $\text{cm}^2/\text{min}$ )  
r - Raio da partícula esférica de adsorvente (cm)  
CExp - Concentração do corante na fase fluida obtida experimentalmente (mg/L)

CMod - Concentração do corante na fase fluida obtida pelo modelo (mg/L)

## Refêrencias

- Barros, M. A. S. D. *et al*, (NaY and CrY Zeolites Ion Exchange: Thermodynamics), *Acta Scientiarum*, 2001, v.23, n.6.
- Breck, D., *Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry and Use*, John Wiley & Sons, 1974.
- Brown, L. M; Sherry, H. S. (Mechanism and Kinetics of Isotopic Exchange in Zeolites), *The Journal of Physical Chemistry*, v.75, n.25, 1971, 3855-3863 p.
- Forstner, U; Wittmann, G.T.W. *Metal Pollution in the Aquatic Environment*, Springer – Verlag, New York, 1979.
- Guaratini, C. C. I. e Zanoni, M. V. B. “Corantes Têxteis”, *Química Nova* 23, pp. 1-21. 2000.
- Guilarduci, V.V.S., Mesquita, J.P., Martelli, P.B., Gorgulho, H.F., (Adsorção de fenol sobre carvão ativado em meio alcalino). *Química Nova*, 2006, pp. 1226-1232.
- Lambrecht, Rafael. Adsorção do Corante Reativo Azul 5G em Carvão ativado e em Xisto Retornado. Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico. Co-Orientador: Edson Antonio da Silva. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2007.
- Moon, S.-H; Rengaraj, S. (Kinetics of Adsorption of Co (II) Removal from Water and Wastewater by Ion Exchange Resins) *Water Research*, 2002, v.36, 1783-1793 p.
- Regalbuto, J. R. e Robles, J. (The engineering of Pt/Carbon Catalyst Preparation) University of Illinois, Chicago. 2004.
- Ruthven, D. M. Principles of Adsorption and Adsorption Processes, John Wiley & Sons, New York, 1984, 432 p.
- Soares, J. L. (Remoção de Corantes Têxteis por Adsorção em Carvão Ativado Mineral Ativado com Alto Teor de Cinzas) Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, 1998.
- Wang, S. e ZHU, Z. H. (Effects of acidic treatment of activated carbons on dye adsorption). *Dyes and Pigments*. 2007, pp. 1-9.
- Zamora, P. P., Tiburtius, E. R. L., Moraes, S. G. (Degradação enzimática de corantes). *Revista Química Têxtil* 68, pp. 32-38. 2002a.