

II-590 - EFEITO DA GRANULOMETRIA DO CARBONO ATIVADO NO TRATAMENTO DE EFLUENTE TÊXTIL: ESTUDOS DE EQUILÍBRIO E CINÉTICA DE ADSORÇÃO

Pedro Cazetta da Cruz ⁽¹⁾

Graduação em Ciências Biológicas pela Pontifícia Universidade do Paraná (PUC-PR). Especializado em Inventário e Monitoramento de Biodiversidade pela Pontifícia Universidade do Paraná (PUC-PR). Mestrando em Ciência e Tecnologia Ambiental na Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).

Maire Oliveira da Silva ⁽¹⁾

Graduação em Ciências Biológicas pela Universidade Estadual do Paraná (UNESPAR).

Mestranda em Ciência e Tecnologia Ambiental na Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR)

Carla Bastos Vidal ⁽¹⁾

Graduada em Processos Químicos pelo Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará (IFCE).

Mestre e Doutora em Saneamento Ambiental pela Universidade Federal do Ceará (UFC). Professora da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR)

Endereço ⁽¹⁾: R. Dep. Heitor Alencar Furtado, 5000 - Cidade Industrial de Curitiba, Curitiba - PR, 81280-340, Tel: (41) 3279-6800 pedrocazettacruz@gmail.com, maireolivs@gmail.com, cvidal@utfpr.edu.br.

RESUMO

O descarte inadequado de efluentes têxteis em corpos hídricos receptores estão entre uma das principais fontes de poluição aquática, sendo necessário o uso de tecnologias adequadas e eficientes para a remoção desses poluentes antes de sua disposição final no ambiente. A adsorção é uma tecnologia físico-química amplamente utilizada nas plantas de estação de tratamento de águas residuárias em todo mundo. Com base nisso, o presente trabalho avaliou a capacidade de adsorção do carbono ativado granulado e em pó no tratamento de efluente sintético têxtil contendo o corante vermelho congo. Foram realizados ensaios em banho-finito de cinética e equilíbrio de adsorção com temperatura e agitação controlada. Curvas de isoterma experimentais e teóricas foram construídas e os coeficientes de difusão foram calculados. Os dados cinéticos revelaram que a adsorção foi mais lenta, porém mais eficiente para o CAP (95,42%) quando comparado ao CAG (22,97%), com tempos de equilíbrio de 120 e 60 min, respectivamente. Os carbonos ativados, nas duas granulometrias estudadas, apresentaram curvas de isoterma favoráveis, em que o modelo de Langmuir melhor se ajustou aos dados de CAP e o modelo de Freundlich aos dados de CAG, com capacidades máximas teóricas de 11,7 e 2,2 mg/g, respectivamente. Sendo assim, os resultados revelaram que o carbono ativado em pó foi mais eficiente no tratamento do efluente têxtil sintético testado no presente trabalho.

PALAVRAS-CHAVE: Corante vermelho congo, difusão, Langmuir, Freundlich

INTRODUÇÃO

O lançamento de efluentes industriais sem prévio tratamento nos ambientes aquáticos tem sido apontado como uma das principais causas da introdução de contaminação dos recursos hídricos. Dentre as classes de poluentes amplamente investigadas, podemos citar os corantes têxteis (HAN et al, 2019). Estima-se que somente a indústria têxtil do Brasil seja responsável por produzir mais de 20 toneladas de corante por ano. Dessas 20 toneladas cerca de 20% são descartadas nos efluentes industriais (ARAVIND, 2016). O descarte incorreto torna-se um problema, uma vez que os corantes sintéticos não possuem características biodegradáveis e sua natureza complexa dificulta sua remoção dos ambientes contaminados (WONG et al., 2018).

Os representantes mais expressivos na indústria têxtil brasileira são os azocorantes, que apresentam um ou mais grupamentos -N=N- ligados a sistemas aromáticos. Dentre eles, podemos citar o corante vermelho congo, que é um diazo secundário (- N = N -) e possui alta estabilidade molecular sendo de difícil biodegradação. Tal pigmento, além de servir como coloração de fibras, pode ser utilizado para a bioquímica e histologia em coloração de lâminas (FUNGARO et al., 2009; SOUZA & MACHADO, 2020).

O descarte de forma incorreta desse poluente pode trazer sérios danos ao ambiente aquático e consequentemente a biota pertencente a esse habitat e à saúde humana e animal de forma geral. Quando relacionado com as questões de saúde, os corantes podem estar associados a alergias e até mesmo com a incidência de câncer na população. Já para o meio aquático, esse contaminante pode ocasionar eutrofização, coloração do meio que impossibilita a fotossíntese, além de apresentar toxicidade para a fauna e flora aquática (WONG et al., 2018).

Os métodos utilizados convencionalmente para a descontaminação de efluentes da indústria têxtil são complexos do ponto de vista técnico e contam com processos caros, o que os torna inviáveis economicamente. Por conta disso, cada vez mais estão sendo realizados estudos objetivando processos e materiais de baixo custo para a remoção deste contaminante ambiental. Sendo assim, uma alternativa viável pode ser a adsorção, um processo de transferência de massa em que o poluente na fase líquida, adsorve na superfície sólida de um determinado material sólido adsorvente (CARDOSO, 2011; VAKALI, 2014).

Entre os materiais que podem ser utilizados como adsorventes, tem-se o carvão ativado como principal agente para a adsorção. Tal material possui grande desempenho para a descontaminação por ser um composto poroso com elevada área superficial (ADEKOGE; BELLO, 2015; GISI et al., 2016). As propriedades físicas de superfície desse material são influenciadas, principalmente, pelo tamanho dos poros, e as propriedades químicas são caracterizadas pela natureza de grupos básicos ou ácidos, que estão ou não presentes na superfície molecular do carbono ativado (CASTILLA, 2004).

Existem duas formas distintas de encontrar o carbono ativado comercialmente, em grânulos (CAG) e em pó (CAP) (CHOWDHURY et al., 2012), sendo necessário estudar os efeitos da granulometria no desempenho do carbono ativado no processo de adsorção. Dessa forma o objetivo do presente estudo foi avaliar o efeito da granulometria do carbono ativado comercial na capacidade de adsorção de efluente têxtil sintético.

MATERIAIS E MÉTODOS

Solução sintética padrão com concentração inicial de 100 mg/L de corante vermelho congo (VC) (Dinâmica, Brasil) e diluições sucessivas foram realizadas para os testes de cinética e de equilíbrio de adsorção. Como material adsorvente, foi utilizado o carbono ativado comercial (Dinâmica, Brasil) em pó (CAP) com granulometria de 0,05 mm e granulado (CAG) com granulometria média de 5 mm.

Para ensaios de adsorção em banho-finito (batelada) foram utilizados reatores de vidro com capacidade de 125 mL. Os reatores contendo o efluente têxtil sintético a ser tratado e o material adsorvente na dosagem de 2g/L foram agitados com auxílio de mesa agitadora (Novatecnica, modelo NT 145) a 195 rpm, pH 7,0 e temperatura de 22 °C.

Para os experimentos de equilíbrio de adsorção, ensaios variando a concentração inicial do VC (5, 10, 25, 50 e 100 mg/L) em volume útil de 50 mL foram conduzidos para os dois materiais adsorventes testados por 2h. Após ensaios, a capacidade de adsorção dos materiais foi calculada utilizando a Equação 1 e gráficos de isotermas de adsorção (Q versus C_e) foram construídos.

$$Q = \frac{(C_o - C_e) \times V}{m} \quad (\text{Eq. 01})$$

Onde, q é a capacidade de adsorção em mg/L; C_o e C_e é a concentração de VC inicial e no equilíbrio, respectivamente; V é o volume útil em L; m é a massa do adsorvente utilizada em g.

Os modelos teóricos de Langmuir e Freundlich foram utilizados, nas suas formas lineares e não-lineares (Tabela 1). A ferramenta solver[®] foi utilizada para ajuste dos modelos não-lineares. A soma do quadrado dos erros (SQE) (Equação 02) foi utilizada para calcular o erro inerente ao ajuste dos modelos aos dados experimentais.

Tabela 1: Modelos teóricos lineares e não-lineares de isoterma de adsorção.

Langmuir		Freundlich	
Linear	Não-Linear	Linear	Não-Linear
$q = \frac{b \cdot q_m \cdot C_e}{1 + bC_e}$	$\frac{1}{q} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{bq_m C_e}$	$q = KC_e^{\frac{1}{n}}$	$\log \log q = \log \log K + \frac{1}{n} \log \log C_e$

Onde, b é a constante de equilíbrio de Langmuir (L/mg); q_m é a capacidade máxima teórica (mg/g); K e $1/n$ são parâmetros do modelo de Freundlich.

$$SQE = \sum_{i=1}^p (Q_e - Q_t)_i^2 \quad (\text{Eq.02})$$

Onde, Q_e , Q_t são as capacidades de adsorção experimentais e teóricas, respectivamente.

Para os testes de cinética de adsorção, experimentos de adsorção variando o tempo (0 a 1440 min) foram conduzidos nas mesmas condições citadas anteriormente. Para cálculo do coeficiente de difusão superficial (D_s) foi utilizada a equação de difusão em sólidos homogêneos (Equação 03) resolvida pelo método numérico de separação das variáveis considerando apenas os tempos iniciais da cinética (small times) ($q_\infty < 0,3$) e resistência externa nula, em que a equação pode ser reescrita conforme Equação 04.

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \frac{D_s}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial q}{\partial r} \right) \quad (\text{Eq.03})$$

$$\frac{q}{q_\infty} = 6 \left(\frac{D_s t}{r^2} \right)^{\frac{1}{2}} \left[\pi^{\frac{-1}{2}} + L \right] \quad (\text{Eq.04})$$

Onde r é o raio da partícula em cm, t é o tempo em min, q é a capacidade de adsorção média (mg/g); q_∞ é a capacidade de adsorção no equilíbrio (mg/g) D_s é o coeficiente de difusão em cm²/min.

As análises das concentrações do VC foram realizadas utilizando espectrofotômetro modelo UV-1800, da marca Shimadzu. Para as leituras foi utilizado 500 nm como comprimento de onda.

RESULTADOS

A partir dos resultados obtidos pelos experimentos de equilíbrio de adsorção, foi possível construir as curvas de isoterma de adsorção, tanto para o CAP (Figura 1) quanto para o CAG (Figura 2) e realizar os ajustes aos modelos teóricos lineares e não lineares (não mostrados nos gráficos).

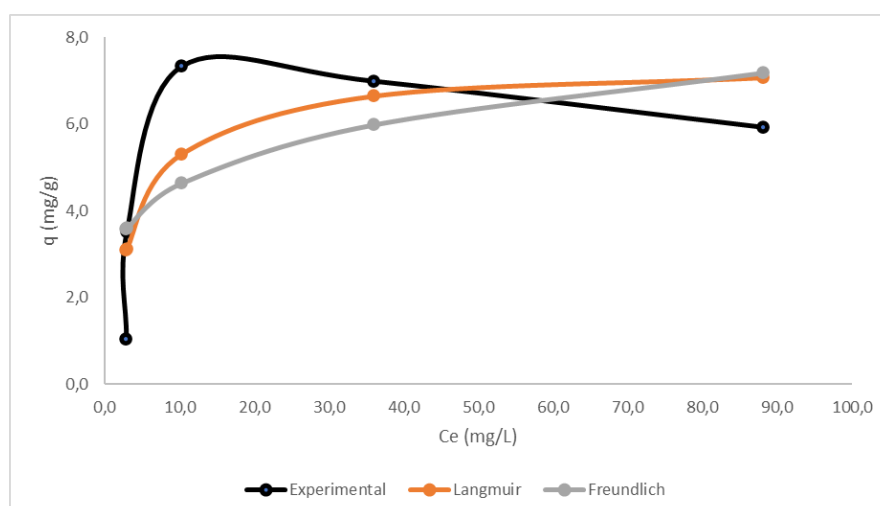


Figura 1: Dados experimentais e teóricos (não-lineares) dos estudos de isoterma de adsorção para CAP

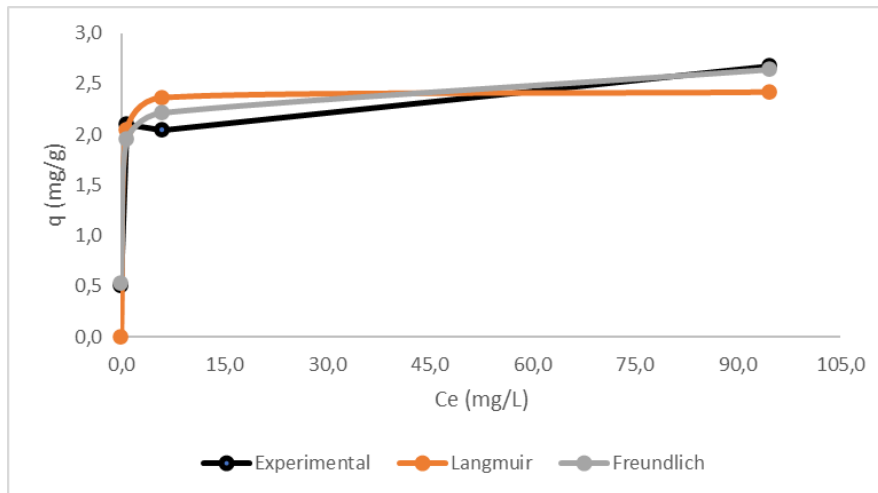


Figura 2: Dados experimentais e teóricos (não-lineares) dos estudos de isoterma de adsorção para CAG

Os parâmetros teóricos (constante de equilíbrio e capacidade máxima de adsorção) foram calculados a partir dos modelos, tanto lineares, quanto não-lineares, assim como o erro de ajuste aos modelos. Os resultados podem ser observados na Tabela 2.

Tabela 2: Parâmetros obtidos pelos modelos de isoterma

Carvão Ativado em Pó (CAP)					
Langmuir			Freundlich		
Dados	Linear	não linear	Dados	Linear	Não linear
Qm (mg/g)	11,696	7,393	1/n	0,370	0,204
b	7,524	0,244	k	1,604	179,2
SQE	234,61	9,87	SQE	111,68	16,30
Carvão Ativado Granular (CAG)					
Qm (mg/g)	2,242	2,240	1/n	0,066	0,064
B (L/mg)	1,120 x 10 ⁹	6,838	k	1,971	4,365 x 10 ⁴
SQE	0,74	0,42	SQE	0,05	0,05

A partir dos resultados obtidos nos estudos de cinética de adsorção foi possível calcular as capacidades de adsorção nos diferentes tempos para as duas granulometrias do carbono ativado estudadas no presente trabalho. Os gráficos da cinética podem ser observados na Figura 3.

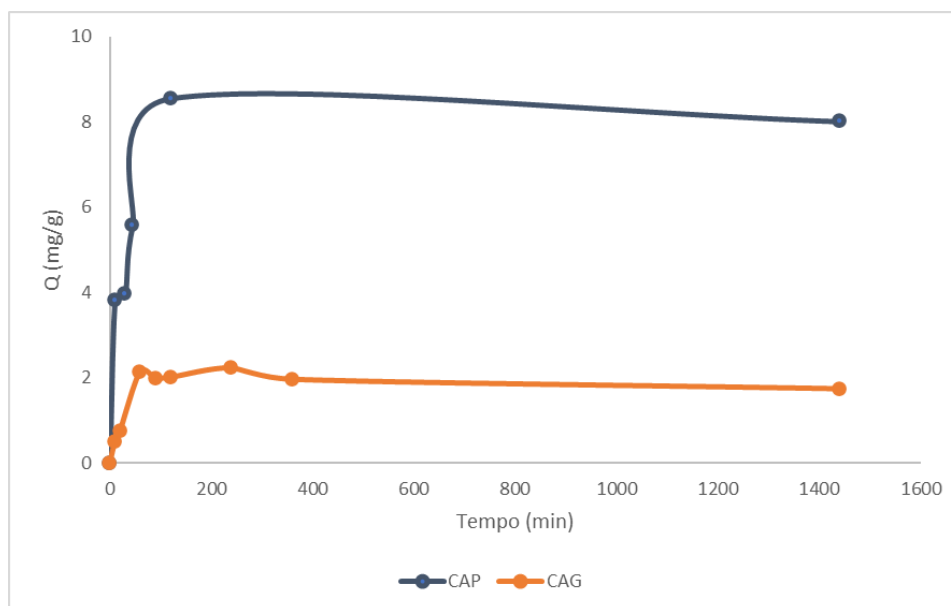


Figura 3: Gráficos de cinética de adsorção para CAP e CAG

Os tempos de equilíbrio e os coeficientes de difusão foram calculados a partir dos dados experimentais e os resultados estão na Tabela 3.

Tabela 3: Parâmetros de cinética de adsorção

Adsorvente	Coeficiente de difusão (Ds)	Tempo de Equilíbrio (Te)
CAP	$1,871 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{min}$	120 min
CAG	$1,985 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{min}$	60 min

É possível notar (Figura 1 e 2) que o CAP se mostrou mais eficiente do que o CAG, com valores de capacidade de adsorção experimental 5,93 e 2,68 mg/g, respectivamente, e $Q_{\text{máx}}$ de 7,39 e 2,24 mg/g (Langmuir não-linear). Tal resultado é condizente com Yassue Cordeiro (2019), que afirmou que os carbonos ativados na forma de pó, apresentam melhores desempenhos adsorptivos comparado com a forma granulada. Uma vez que há um favorecimento na capacidade de adsorção através da diminuição da granulometria.

O modelo que demonstrou melhor ajuste para o CAP foi o de Langmuir não linearizado, com valores de SQE = 9,87, em comparação com o de Freundlich (SQE = 16,30). Enquanto para CAG o modelo que demonstrou melhor ajuste foi de Freundlich não linearizado, com SQE = 0,05, em comparação com o de Langmuir (SQE = 0,42).

Quanto ao ajuste dos modelos, foi possível observar, pelos valores de SQE, que o modelo linearizado apresentou maiores erros de ajuste quando comparado ao modelo não-linear (Tabela 1). Isso já era esperado, uma vez que, de acordo com Ho (2006), a linearização das equações causa uma variação entre os parâmetros, gerando discordância de dados.

Os dados experimentais de cinética de adsorção (Figura 3) indicam que o tempo de equilíbrio foi alcançado em, aproximadamente, 120 e 60 min para CAP e CAG, com taxa de remoção de 95,42 e 22,97%, respectivamente.

Estudos revelam que a cinética pode acontecer em 3 etapas (resistência externa “filme”, difusão no poro e adsorção na superfície). No presente trabalho, a resistência externa foi considerada nula (efeito da agitação), a difusão no poro foi mais rápida no CAG, porém, menos eficiente, isso pode ocorrer devido efeito da área de contato. Masel (1996) afirma que o adsorvato concentra-se na superfície do adsorvente, portanto, quanto maior for esta superfície, maior será a eficiência da adsorção.

Os resultados revelaram (Tabela 3) cinética mais lenta, porém mais favorável ao CAP, com Ds de $1,871 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{min}$. De acordo com Donati (1994), a distribuição e o volume de poros são de extrema importância para avaliar a capacidade de adsorção do carbono ativado, a adsorção máxima é coincidente ao tamanho da área superficial dentro dos poros acessíveis para que ocorra a adsorção, o que se espera ser maior no adsorvente de menor granulometria.

CONCLUSÕES

A granulometria foi um fator limitante no processo de adsorção, em que o CAP (de 0,05 mm) foi mais favorável ao tratamento, o que pode ser atribuído a maior superfície de contato. Os dados cinéticos revelaram que a adsorção foi mais lenta, porém mais eficiente para o CAP (95,42%) quando comparado ao CAG (22,97%), com tempos de equilíbrio de 120 e 60 min, respectivamente. Quanto aos estudos de equilíbrio de adsorção, os dois materiais apresentaram curvas de isothermas favoráveis, em que o modelo de Langmuir melhor se ajustou aos dados de CAP e o modelos de Freundlich aos dados de CAG, com capacidades máximas teóricas de 11,7 e 2,2 mg/g, respectivamente. Sendo assim, os resultados revelaram que o carbono ativado em pó foi mais eficiente no tratamento do efluente têxtil sintético testado no presente trabalho.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ARAVIND, P., SUBRAMANYAN, V., FERRO, S., et al., “Eco-friendly and facile integrated biological-cum-photo assisted electrooxidation process for degradation of textile wastewater”, *Water Research*, v. 93, pp. 230–241, 2016.
2. ADEGOKE, K. A.; BELLO, O. S. Dye sequestration using agricultural wastes as adsorbents. *Water Resources and Industry*, v. 12, p. 8-24, 2015.
3. CARDOSO, N. F., LIMA, E. C., PINTO, I. S., et al., “Application of cupuassu shell as biosorbent for the removal of textile dyes from aqueous solution”, *Journal of Environmental Management*, v. 92, pp. 1237-1247, 2011.
4. DE GISI, S. et al. Characteristics and adsorption capacities of low-cost sorbents for wastewater treatment: a review. *Sustainable Materials and Technologies*, v. 9, p. 10-40, 2016.
5. DONATI, C. et al. Microcystin-LR adsorption by powdered activated carbon. *Water Research*, v. 28, n. 8, p. 1735-1742, 1994.
6. FUNGARO, D. A.; R., J.; I., J. de C. Remoção de vermelho do congo de solução aquosa por zeólitas de cinzas de carvão: estudo cinético e análise de isothermas de equilíbrio. *Periódico Tchê Química*, 2009.
7. HAN, H., et al. A critical review of clay-based composites with enhanced adsorption performance for metal and organic pollutants. *Journal of hazardous materials*, v. 369, p. 780-796, 2019.
8. HO, Y. Isotherms for the sorption of lead onto peat: comparison of linear and non-linear methods. *Polish Journal of Environmental Studies*, v. 15, n. 1, p. 81-86, mar./maio. 2006.
9. MASEL R. I. Principles of adsorption and reaction on solid surfaces. New York – USA: 1ª ed. Editora: John Wiley & Sons Inc., 1996.
10. MORENO-CASTILLA, C. Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials. *Carbon*, v. 42, n. 1, p. 83-94, 2004.
11. SARODE, S., et al. Overview of wastewater treatment methods with special focus on biopolymer chitin-chitosan. *International journal of biological macromolecules*, v. 121, p. 1086-1100, 2019.
12. SOUZA, C. C.; MACHADO, A. R. T. Carvão ativado obtido de resíduos agrícolas: adsorvente para remoção de corantes orgânicos dos efluentes têxteis. *Revista Engenharia de Interesse Social*, v. 5, n. 5, p. 17-36, 2020.
13. VAKILI, M., et al. Application of chitosan and its derivatives as adsorbents for dye removal from water and wastewater: A review. *Carbohydrate polymers*, v. 113, p. 115-130, 2014.
14. WONG, S., et al. Recent advances in applications of activated carbon from biowaste for wastewater treatment: a short review. *Journal of Cleaner Production*, v. 175, p. 361-375, 2018.
15. YASSUE-CORDEIRO, P. H. et al. Análise de Desempenho de Diferentes Carvões Ativados para a Remoção Efetiva do HMF em Xarope de Glicose. 2019.