

## ADSORÇÃO DE CORANTE LARANJA II UTILIZANDO CARVÃO ATIVADO EM DIFERENTES SISTEMAS

**Palavras-Chave:** adsorção, Laranja II; carvão ativado; batelada; leito fixo.

**Autores:**

GUSTAVO DOS SANTOS MAGALHÃES (UNICAMP)

**Orientador:** Prof. Dr. AMBRÓSIO FLORÊNCIO DE ALMEIDA NETO (UNICAMP)

---

### 1. INTRODUÇÃO

Durante muitos séculos, corantes provenientes de fontes naturais como plantas, animais e minerais foram amplamente utilizados para o tingimento de fibras têxteis e pinturas tribais. Estas substâncias orgânicas insaturadas permitem uma diferente absorção e reflexão da luz na região visível pela presença de um grupo cromóforo, responsável pela coloração do mesmo. Dentre estes, os mais utilizados na indústria são os corantes de grupamento azo ( $-N=N-$ ) ao qual possuem excelentes propriedades de fixação e resistência às intempéries.

O tratamento de efluentes contaminados por corantes sintéticos é um dos principais desafios da indústria têxtil devido à sua facilidade de permanência e intoxicação ambiental, mesmo que em pequenas quantidades. Cerca de 15% dos corantes mundiais produzidos são perdidos durante fases do processamento e aplicações. Estes, por sua vez, podem causar a bioacumulação em cadeias alimentares e dificultar a absorção de luz por habitantes aquáticos, ou ainda transferir estes para estações de tratamento de água, possibilitando a contaminação dos seres-humanos por meio da ingestão, sendo, portanto, um cenário de grandes preocupações (GUARATINI e ZANONI, 2000).

A adsorção em leitos aquosos é uma das principais tecnologias utilizadas para a remoção de contaminantes pela sua facilidade e custo reduzido de operação. Dentre diversos agentes adsorventes utilizados no processo, o carvão ativado se mostra como um excelente material pela sua alta capacidade de remoção, em virtude da grande disponibilidade de sítios ativos em sua superfície, e fácil comercialização, sendo este utilizado para o estudo cinético e de equilíbrio de soluções contendo o azo-corante Laranja II como contaminante em sistemas batelada e de leito fixo.

### 2. MATERIAL E MÉTODOS

#### 2.1. Adsorção em Batelada

##### 2.1.1. Estudos de Equilíbrio e Efeito do Tempo de Contato

O efeito do tempo de contato e estudos de equilíbrio do corante Laranja II sobre a superfície do carvão ativado, foram examinados por meio de um processo em batelada dentro de um Béquer de 1000 mL, sob agitação constante igual a 350 rpm, com temperatura controlada de 25°C. A concentração da solução inicial do adsorbato foi igual a 60 mg.L<sup>-1</sup>, variando a quantidade de adsorbente por litro de solução entre 100-500 mg.L<sup>-1</sup> com intervalos de 100 mg.L<sup>-1</sup>. Ademais, foram coletadas alíquotas da solução em intervalos de tempo pré-determinados, utilizando uma seringa de 5 mL com auxílio de um filtro de PTFE para seringas. Para o cálculo da quantidade adsorvida no

tempo e da taxa de remoção do corante no equilíbrio foram utilizadas as Equações 1 e 2, respectivamente:

$$q(t) = \frac{V}{m}(C_0 - C(t)) \quad (1)$$

$$\%Rem = \left(\frac{C_0 - C_e}{C_0}\right) \cdot 100 \quad (2)$$

em que  $V$  é o volume da solução de corante em litros,  $m$  a massa do adsorvente em gramas,  $C_0$  a concentração inicial do corante em  $\text{mg.L}^{-1}$ ,  $C(t)$  a concentração de corante no tempo em  $\text{mg.L}^{-1}$  e  $C_e$  a concentração de corante no equilíbrio em  $\text{mg.L}^{-1}$ .

### 2.1.2. Modelos Cinéticos de Adsorção

Para a análise da taxa e mecanismos de adsorção, foram utilizados os modelos de Lagergren (*apud* SRINIVASAN *et al.*, 2021) e de Weber-Morris (*apud* HUI *et al.*, 2009): pseudo-primeira ordem (PPO), pseudo-segunda ordem (PSO), e difusão intrapartícula (DIP).

### 2.1.3. Isoterma de Adsorção

Os ensaios para a obtenção da isoterma de adsorção em batelada foram realizados em um Béquer de 100 mL, com soluções do corante Laranja II nas concentrações de 5, 10, 20, 40, 60, 80, 100, 150 e 200  $\text{mg.L}^{-1}$ , com uma proporção de carvão ativado por litro de solução de 300  $\text{mg.L}^{-1}$ , sob agitação constante de 350 rpm e a uma temperatura controlada de 25 °C. A adsorção ocorreu dentro de um período de tempo pré-determinado de 300 minutos.

Posteriormente, ajustou-se os dados ao modelo de Langmuir por meio da regressão não-linear, conforme a Equação 3 e linear, dada pela Equação 4. Além disso, para prever a forma da isoterma, calculou-se o fator de separação, Equação 5.

$$q_e = \frac{q_{max}(K_L C_e)}{1 + K_L C_e} \quad (3)$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{max} K_L} + \frac{1}{q_{max}} C_e \quad (4)$$

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_e} \quad (5)$$

Nessas equações,  $q_e$  é a quantidade adsorvida no equilíbrio em  $\text{mg.g}^{-1}$ ,  $q_{max}$  é a capacidade máxima de adsorção na monocamada do adsorvente em  $\text{mg.g}^{-1}$ ,  $K_L$  a constante de afinidade de Langmuir em  $\text{L.mg}^{-1}$  e  $C_e$  a concentração do corante no equilíbrio da fase líquida em  $\text{mg.L}^{-1}$ .

## 2.2. Adsorção em Coluna de Leito Fixo

### 2.2.1. Estudo da vazão e comprimento do leito

Os estudos da variação da vazão de saída, em  $\text{mL.min}^{-1}$ , e comprimento do leito, em cm, foram realizados utilizando uma concentração inicial do Laranja II de 50  $\text{mg.L}^{-1}$ , sendo a solução bombeada em fluxo ascendente para a coluna preenchida com o adsorvente através de uma bomba peristáltica, tendo as amostras coletadas em cubetas.

A curva de ruptura é dividida em três regiões importantes para o seu estudo: o ponto de ruptura, instante em que a vazão de saída atinge uma concentração de 5% da vazão de entrada do leito; zona de transferência de massa (ZTM), logo após o ponto de ruptura onde a concentração de saída aumenta rapidamente até o ponto de exaustão (ou saturação), instante da saturação do leito, onde a concentração de saída é igual a 95% da concentração de entrada. Tendo em vista que estudos iniciais mostraram uma adsorção entre o par carvão ativado/Alaranjado II com um tempo de

operação muito alto, este foi limitado para 300 minutos a fim de possibilitar o seu estudo (GEANKOPLIS, 1993).

Para o cálculo do tempo de ruptura ( $t_r$ ), utilizou-se a interpolação linear com o auxílio do método de *Cubic Spline* do software *Origin Pro 8.4*. Além disso, determinou-se o tempo de exaustão do leito ( $t_e$ ) pela modelagem discutida na próxima seção. Dos outros parâmetros, calculou-se o tempo útil ( $t_u$ ), quantidade adsorvida no tempo de ruptura ( $q_r$ ), quantidade adsorvida no tempo de exaustão ( $q_e$ ), comprimento da ZTM, rendimento de remoção no tempo de ruptura e de exaustão ( $\%Rem_r$  e  $\%Rem_e$ ) pelas seguintes equações, respectivamente:

$$t_u = \int_0^{t_r} \left(1 - \frac{C(t)}{C_0}\right) dt \quad (6)$$

$$q_r = \frac{C_0 Q}{m} \int_0^{t_r} \left(1 - \frac{C(t)}{C_0}\right) dt \quad (7)$$

$$q_e = \frac{C_0 Q}{m} \int_0^{t_e} \left(1 - \frac{C(t)}{C_0}\right) dt \quad (8)$$

$$ZTM = \left(1 - \frac{t_u}{t_e}\right) H_T \quad (9)$$

$$\%Rem_r = \left(\frac{q_r m}{C_0 Q t_r}\right) \times 100 \quad (10)$$

$$\%Rem_e = \left(\frac{q_e m}{C_0 Q t_e}\right) \times 100 \quad (11)$$

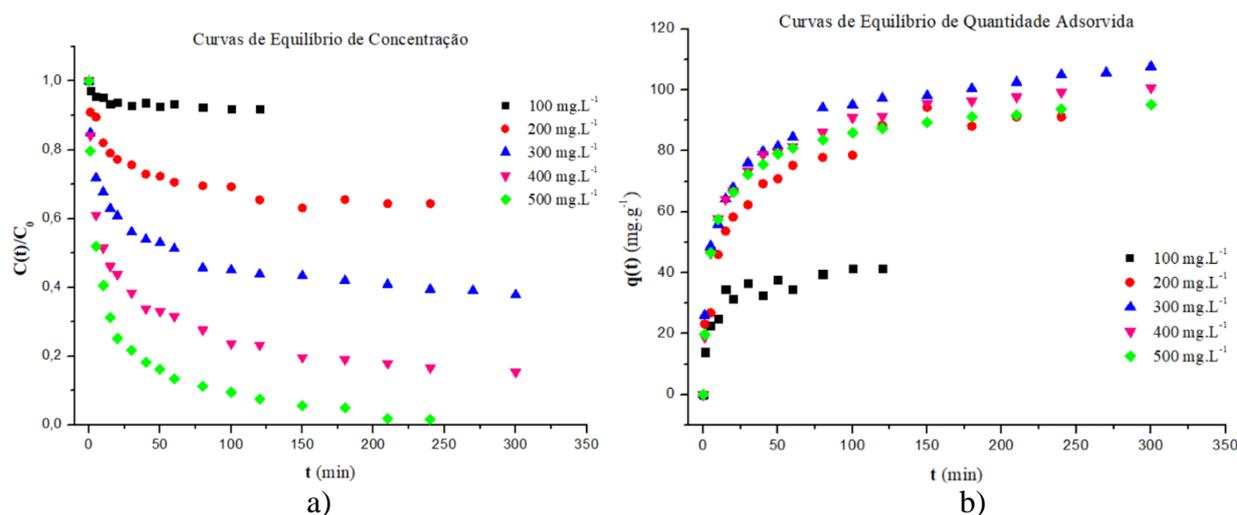
### 2.2.2. Modelagem da Curva de Ruptura

A modelagem matemática foi utilizada com auxílio do *Microsoft Excel* para prever o ajuste da curva de ruptura com algumas teorias cinéticas encontradas na literatura, sendo elas: Yan *et al.* (2001), Yoon-Nelson (1984), Thomas (1944) e Clark (1987). Cada uma delas trouxeram parâmetros importantes que evidenciam algumas propriedades do processo de sorção.

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 3.1. Curvas Cinéticas e de Equilíbrio em Batelada

Dos ensaios em batelada, determinou-se as concentrações no tempo de equilíbrio, bem como a quantidade adsorvida nesse tempo, como mostra a Figura 1, obtida com o auxílio do software *Origin Pro 8.5*.



**Figura 1:** Curvas de equilíbrio de adsorção. a) Concentração no tempo em relação à concentração inicial. b) Quantidade adsorvida no tempo.

A variação da proporção do carvão ativado indicou uma alteração nas quantidades de corante adsorvidas, na qual o aumento da quantidade do adsorvente influenciou uma maior remoção do adsorvato em virtude da maior disponibilidade de sítios ativos do carvão ativado. Ademais, observou-se uma queda brusca de concentração na primeira hora de adsorção, devido a um alto

gradiente de concentração de corante entre as fases, que foi diminuindo com a redução da taxa de transferência de massa (ROSLI, AHMAD, NOH, 2023).

### 3.1.1. Regressão dos Modelos Cinéticos

A avaliação dos mecanismos de adsorção predominantes no sistema foi realizada por meio dos modelos de PPO, de PSO e de DIP, com os dados experimentais dos ensaios cinéticos. Para isso, foram usadas as ferramentas de regressão não-linear do *Origin Pro 8.5*. Assim, a adsorção entre o corante Laranja II e o carvão ativado se dá majoritariamente por mecanismos de PSO.

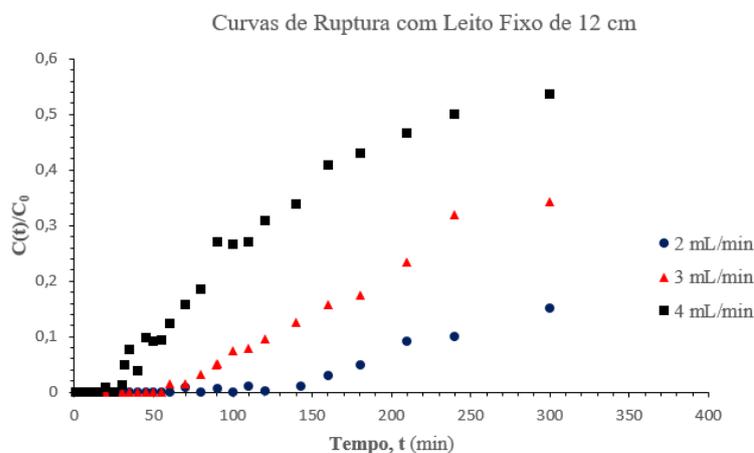
### 3.1.2. Regressão do Modelo Isotérmico

Com a isoterma de adsorção é possível avaliar os efeitos de saturação dos sítios ativos do carvão ativado, assim como, constatar o favorecimento do processo de adsorção pelo formato da curva. Assim, realizou-se a regressão não-linear e linear. Com base nos dados obtidos, observou-se que as médias aritméticas da capacidade máxima de adsorção ( $q_{max}$ ) por grama de adsorvente e constante de afinidade de Langmuir são  $150,0 \text{ mg.g}^{-1}$  e  $1,456 \text{ L.g}^{-1}$ , respectivamente.

De acordo com as classificações de Giles *et al.*, (1974), pôde-se concluir que o sistema carvão ativado/Alaranjado II assumiu a classe H (*High Affinity*) do subgrupo 2, evidenciando uma grande afinidade do adsorvato pelo adsorvente, tendo uma relevante quantidade adsorvida inicial e uma maior afinidade pelo solvente do que pelas moléculas já adsorvidas. Ademais, o fator de separação ( $R_L$ ) foi de 0,8114, constatando a adsorção como favorável.

## 3.2. Curvas de Ruptura em Sistema Contínuo

A partir dos ensaios, constatou-se como mais eficiente um comprimento de leito de 12 cm e vazão de  $2 \text{ mL.min}^{-1}$ , sendo, a partir desta, realizados ensaios no mesmo comprimento com vazões de  $3 \text{ mL.min}^{-1}$  e  $4 \text{ mL.min}^{-1}$ , plotando as curvas de ruptura, dadas nas Figura 2.



**Figura 2:** Curvas de ruptura de  $C(t)/C_0$  no tempo com um leito de 12 cm e vazões variadas limitadas em 300 minutos.

A partir dos dados, observou-se um aumento do tempo de ruptura conforme se diminuía a vazão de saída do leito e, de forma contrária, um aumento do tempo de exaustão com o aumento da vazão, ampliando a zona de transferência de massa do leito. Ademais, as curvas mostraram uma maior inclinação com a ampliação da vazão, predizendo um rápido crescimento da zona de saturação. As ZTM mostraram valores próximos da altura do leito, constatando uma baixa eficiência na remoção do corante em sistema contínuo, considerando que tempo de ruptura do processo foi baixo em relação a outros encontrados na literatura (HU, YANG, HUANG *et al.*, 2024).

### 3.2.1. Regressões dos Modelos de Ruptura

Da modelagem matemática, utilizou-se as ferramentas de regressão não-linear do *Excel*, trazendo resultados de suma importância oriundos dos modelos cinéticos da curva de ruptura. No mais, observou-se um melhor ajuste com um coeficiente de determinação  $R^2 > 0,99$  pelo modelo de Yan *et al.* (2001), com uma capacidade máxima de adsorção de Yan nas vazões de 2, 3 e 4 mL.min<sup>-1</sup> de 1,988, 2,896 e 3,100 mg.g<sup>-1</sup>, respectivamente. Este modelo supõe que a cinética de adsorção se dá pelo modelo de pseudo-segunda ordem e reversível, confirmando os resultados obtidos em sistema batelada.

## 4. CONCLUSÃO

O carvão ativado utilizado para a remoção do corante Laranja II em soluções aquosas, em sistema batelada, se mostrou como um promissor material adsorvente pelas suas excelentes propriedades de sorção. A análise cinética mostrou uma adsorção favorável, sendo constatada posteriormente pelo fator de separação ( $R_L$ ) e pelo formato de *High Affinity* do subgrupo 2. O modelo cinético mais ajustado aos dados experimentais foi o de pseudo-segunda ordem. A isoterma de Langmuir constatou uma capacidade máxima de adsorção e constante de afinidade média de 150,0 mg.g<sup>-1</sup> e 1,456 L.g<sup>-1</sup>, respectivamente. Por outro lado, em sistema contínuo de leito fixo alguns parâmetros de eficiência não foram tão satisfatórios com um baixo tempo útil e altura da ZTM próximo do próprio comprimento do leito. Os modelos da curva de ruptura mostraram um melhor ajuste pela teoria de Yan, com capacidade máxima de adsorção de Yan para as vazões de 2, 3 e 4 mL.min<sup>-1</sup> de 1,988, 2,896 e 3,100 mg.g<sup>-1</sup>, respectivamente. Desse modo, o sistema carvão ativado/Laranja II se mostra um par adsorvente e adsorvato de alta afinidade, entretanto quando em sistema contínuo pode não ser uma vantagem tão grande se tomado em uma maior escala.

---

## REFERÊNCIAS

- CLARK, R. M. **Evaluating the Cost and Performance of Field-Scale Granular Activated Carbon Systems**. Environ. Sci. Technol., v. 21, p. 573-580, 1987.
- GEANKOPLIS, C. J. **Transport Process and Unit Operations**. 3 ed. Englewood Cliffs (New Jersey): Prentice Hall PTR, 1993.
- GILES, C. H.; SMITH, D. **A General Treatment and Classification of the Solute Adsorption Isotherm**. Journal of Colloid and Interface Science, v. 47, n. 3, p. 756-757, Jun. 1974.
- GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. B. **Corantes Têxteis**. Química Nova, v. 23, n. 1, p. 75-76, 2000.
- HU, Q.; YANG, X.; HUANG, L. **A Critical Review of Breakthrough Models with Analytical Solutions in a Fixed-Bed Column**. Journal of Water Process Engineering, v. 59, p. 1-4, 2024
- HUI, Q. **Critical Review in Adsorption Kinetic Models**. Journal of Zhejiang University, v. 10, n. 5, p. 716-724, 2009.
- ROSLI, N. A.; AHMAD, M. A.; NOH, T. U. **Unleashing the Potential of Pineapple Peel-Based Activated Carbon: Response Surface Methodology Optimization and Regeneration for Methylene Blue and Methyl Red Dyes Adsorption**. Inorganic Chemistry Communications, v. 155, p. 1-16, 2023.
- SRINIVASAN, P. *et al.* **Adsorption Isotherm and Kinetic Study of Direct Orange 102 Dyes on TNJ Activated Carbon**. Materials Today: Proceedings, v. 34, p. 389-394, 2021.
- THOMAS, H. C. **Heterogeneous Ion Exchange in a Flowing System**. J Am Chem Soc, v. 66, p. 1664-1666, 1944.
- YAN, G. T.; VIRARAGHAVAN, M.; CHEN, M. **A New Model for Heavy Metal Removal in a Biosorption Column**. Adsorp. Sci. Technol., v. 19, p. 25-43, 2001.
- YOON, Y. H.; NELSON, J. H. **Application of Gas Adsorption Kinetics I. A Theoretical Model for Respirator Cartridge Service Life**. Am Ind Hyg Assoc J, v. 45, p. 509-516, 1984.