



AVALIAÇÃO CINÉTICA E DE EQUILÍBRIO DA ADSORÇÃO DO CORANTE LARANJA II USANDO CARVÃO ATIVADO

Magalhães, G. S.; Dias, G. S.; Almeida Neto, A. F.

Laboratório Processos Eletroquímicos e Anticorrosão (LabPEA), Departamento de Desenvolvimento de Processos e Produtos (DDPP), Faculdade de Engenharia Química (FEQ), Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP)

Av. Albert Einstein, 500, Cidade Universitária Zeferino Vaz – Campinas/SP, CEP 13083-852.

Email: g.magalhaess314@gmail.com

RESUMO

Cerca de 15% dos corantes mundiais produzidos são perdidos durante as fases de processamento e aplicações. Dentre esses, 60-70% são azo-corantes caracterizados pela sua fácil permanência e intoxicação ambiental. Assim, neste trabalho foi realizado o estudo cinético e de equilíbrio do azo-corante Laranja II como contaminante e carvão ativado como adsorvente para avaliar os efeitos de tempo de contato, concentração e quantidades adsorvidas, assim como os parâmetros dos modelos de pseudo-ordem e isothermas em sistema batelada. Os ensaios foram realizados sob agitação constante variando a concentração do corante e massa do adsorvente a uma temperatura de 298 K. As amostras foram coletadas e analisadas por espectrofotometria no UV-Vis. Resultados mostraram uma adsorção por mecanismos de pseudo-segunda ordem com máxima capacidade de adsorção de 150 mg de corante/g de carvão. Dessarte, o carvão ativado mostrou uma alta capacidade de remoção deste efluente, sendo um promissor agente de tratamento em leitos aquosos.

Palavras-chave: cinética; equilíbrio; adsorção; carvão; azo-corante.

1. INTRODUÇÃO

O uso dos corantes é conhecido desde os primórdios da humanidade, sendo utilizado em pinturas rupestres com símbolos capazes de transmitir informações, ao qual estão relacionados ao processo de desenvolvimento físico e mental dos primeiros homínídeos (1). Além disso, os primeiros processos de tingimento foram provenientes da China e da Índia, com a utilização de corantes naturais capazes de tingir com o auxílio de ceras (2).

A busca por corantes com melhores propriedades de fixação foi sendo ampliada à medida que os anos foram se passando e, com a maior exploração das formas de obtenção desses compostos, foi descoberto, em 1856 pelo químico inglês William Henry Perkin, o primeiro corante sintético: a mauveína, produzida a partir da oxidação de bases de alcatrão do carvão, utilizando o dicromato de potássio como agente oxidante com o metanol, tendo excelentes capacidades de fixação no tingimento de tecidos, com resistências à lavagem e à exposição da luz ultravioleta (2). Desde então, o desenvolvimento de processos para sintetizar corantes foram sendo ampliados após a Revolução Industrial, produzindo diferentes classes desses compostos, sendo um dos principais, os corantes do tipo azo.

Os azo-corantes, caracterizados pelo grupamento azo ($-N=N-$) em sua estrutura química, são insumos essenciais para uma variedade de processos industriais como o tingimento de tecidos e papéis, coloração de produtos da indústria de cosméticos e plásticos, dentre outras, sendo uma das principais atividades econômicas do país (3). Entretanto, apesar de sua excelente propriedade de fixação, cerca de 15% dos corantes mundiais produzidos são perdidos durante fases de processamento e aplicações, sendo descarregados em ambientes aquosos, causando a biotransformação desses em aminas, benzidinas e outros intermediários, preconizando a bioacumulação em cadeias alimentares, sendo substâncias com fortes potenciais carcinogênicos (4). No mais, os azo-corantes são altamente resistentes à tratamentos convencionais por conta do seu grupo funcional, sendo, portanto, um dos principais desafios quando se trabalha com estes agentes químicos.

Em virtude disso, a necessidade do desenvolvimento de tecnologias que permitam o tratamento desses efluentes, em conformidade com as diretrizes ambientais, é de suma importância para preservação dos recursos naturais. Assim, a adsorção é uma das principais técnicas utilizadas para o tratamento pela sua alta eficiência de remoção e facilidade operacional. Dentre os diversos tipos de adsorventes utilizados, o carvão ativado se mostra como um promissor

material devido a sua fácil comercialização e alta capacidade de remoção de resíduos em leitos aquosos (5).

Desse modo, este trabalho tem como objetivo o estudo cinético e de equilíbrio do azo-corante Laranja II como contaminante e o carvão ativado como adsorvente, sendo realizados em sistema batelada, sendo determinados os parâmetros dos modelos cinéticos de pseudo-ordem e da isoterma de Langmuir pela regressão linear e não-linear.

2. MATERIAL E MÉTODOS

Os ensaios de adsorção foram realizados utilizando o carvão ativado da marca Synth como material adsorvente e o corante Laranja II da marca Sigma-Aldrich LTDA como adsorvato e contaminante da solução aquosa. Para fins de análise de concentração das amostras coletadas ao longo do tempo, foi utilizada a técnica de espectrofotometria no UV-Vis.

2.1. Análise de equilíbrio e tempo de contato em banho finito

As avaliações de equilíbrio e efeitos do tempo de contato entre o corante Laranja II e o carvão ativado foram determinados utilizando como sistema um Béquer de 1000 mL sob agitação constante de 350 rpm a uma temperatura constante de 298 K sob uma chapa de aquecimento. As soluções de corante foram preparadas a uma concentração inicial de 60 mg.L⁻¹ em contato com quantidades de carvão por litro de solução variadas de 100 a 500 mg.L⁻¹ em tempos pré-determinado. No mais, as amostras foram coletadas em cubetas com o auxílio de uma seringa de 5,0 mL e um filtro de PTFE (politetrafluoretileno), tendo suas concentrações aferidas pela espectrofotometria no UV-Vis a um comprimento de onda de 486 nm, sendo determinado pela curva de regressão linear da lei de Lambert-Beer (6).

Para o levantamento das curvas de equilíbrio, foram calculadas as quantidades adsorvidas do corante por grama do adsorvente a cada tempo pela equação (A). Ademais, determinou-se o rendimento de cada processo pela equação (B).

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

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

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

2.2. Cinética de adsorção

Os mecanismos que descrevem o fenômeno de adsorção podem ser descritos por diversos modelos cinéticos que preveem o comportamento do adsorvato sobre o adsorvente com base nas taxas de transferência de massa. Dentre eles, foram utilizados os modelos de Lagergren (5) de pseudo-primeira ordem (PPO) e pseudo-segunda ordem (PSO), dados pelas equações (C) e (D), e o modelo de difusão intrapartícula (DIP) sugerido por Weber-Morris (7), equação (E).

$$\frac{\partial q}{\partial t} = k_1(q_e - q) \quad (C)$$

$$\frac{\partial q}{\partial t} = k_2(q_e - q)^2 \quad (D)$$

$$q = k_i t^{\frac{1}{2}} \quad (E)$$

Em que q é a quantidade adsorvida do adsorvato em mg.g^{-1} , q_e a quantidade adsorvida do adsorvato no equilíbrio em mg.g^{-1} , k_1 , k_2 e k_i as constantes cinéticas de primeira ordem, segunda ordem e difusão intrapartícula em min^{-1} , $\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$ e $\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1/2}$, respectivamente.

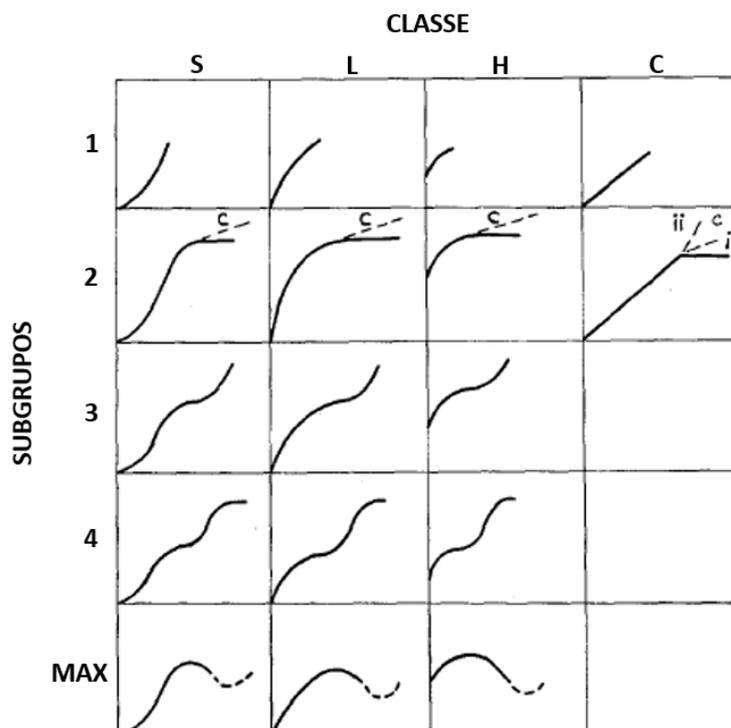
2.3. Isotherma de adsorção no equilíbrio

As isothermas de adsorção são modelos representativos dos processos de sorção do adsorvato nos sítios ativos do adsorvente que providenciam parâmetros que preveem a organização das partículas adsorvidas. Dessa forma, utilizou-se do modelo linear e não-linear, mostrados nas equações F e G, respectivamente, de Langmuir, considerando a formação de monocamadas de adsorção sobre uma superfície homogênea do carvão com sítios ativos de

mesma energia e entalpia, sem interações entre as moléculas do corante até o ponto de saturação do adsorvente (8).

Assim, para um tratamento teórico inicial, partiu-se das classificações das isotermas de Giles *et al.* (9), mostradas na Figura 1, para dizer, a partir da análise visual, o comportamento do sistema adsorvente/adsorvato.

Figura 1: Sistema de classificação das isotermas (9).



Ademais, para prever o grau de desenvolvimento da adsorção, calculou-se o fator de separação (R_L), dado pela equação (H), uma constante adimensional capaz de prever se o processo é favorável, caso $0 < R_L < 1$; desfavorável, caso $R_L > 1$; linear, caso $R_L = 1$; e irreversível se $R_L = 0$ (10).

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

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

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

Em que q_e representa a quantidade adsorvida no equilíbrio de corante em mg/g de adsorvente, q_{max} a máxima quantidade de corante adsorvida em mg/g de adsorvente, K_L a constante de afinidade de Langmuir em $L.mg^{-1}$ e C_e a concentração de equilíbrio da fase líquida em $mg.L^{-1}$.

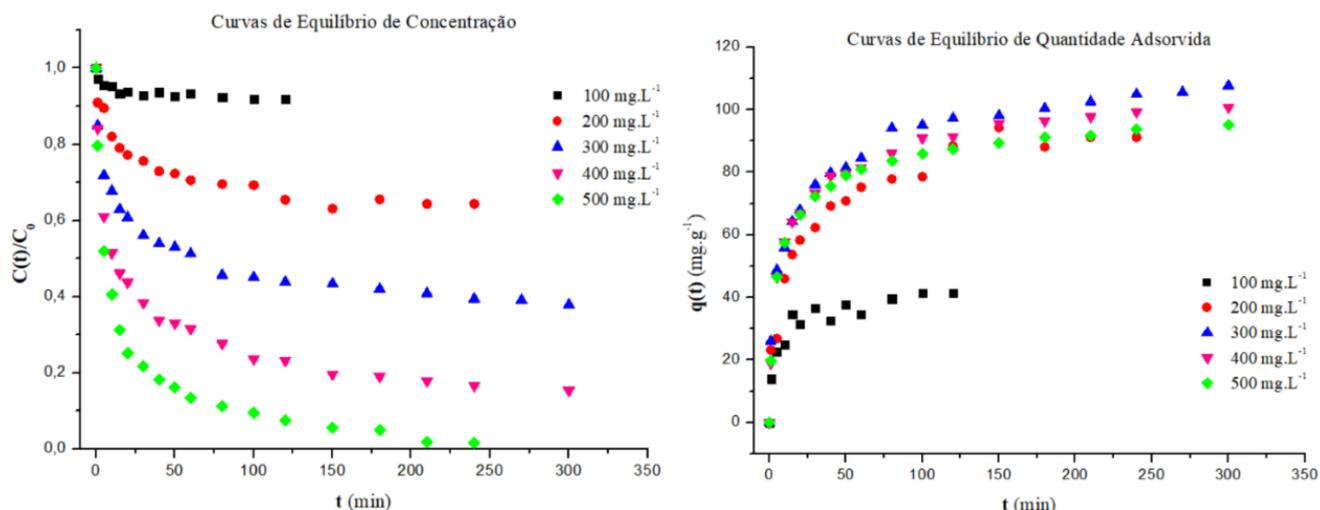
Assim, foram realizados ensaios de adsorção em banho finito dentro de um Béquer de 100 mL com soluções do Laranja II variando de 5 a 200 $mg.L^{-1}$ com uma proporção de carvão ativado por litro de solução de 300 $mg.L^{-1}$ sob agitação constante de 350 rpm a uma temperatura controlada de 298 K, sendo as amostras coletadas com uma seringa de 5,0 mL acoplada a um filtro de PTFE hidrofóbico e sendo analisadas por espectrofotometria no UV-Vis pelo mesmo procedimento da avaliação cinética supracitada.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Curvas cinéticas e de equilíbrio

A partir dos dados de concentração no tempo coletados no ensaio em batelada, determinou-se, com auxílio do software *Origin Pro 8.5*, as curvas cinéticas mostradas na Figura 2, trazendo resultados interessantes para a análise do efeito do tempo de contato entre o carvão ativado e o Laranja II.

Figura 2: Curvas de equilíbrio de adsorção. a) Concentração no tempo em relação à concentração inicial. b) Quantidade adsorvida no tempo.



O aumento da proporção de carvão ativado proporcionou uma redução gradual da concentração final da solução, tendo uma queda brusca na primeira hora do ensaio, devido a um alto gradiente de concentração do Alaranjado II entre as fases, que foi diminuindo conforme a redução da taxa de transferência de massa, em que uma maior quantidade do adsorvente influenciou em uma maior disponibilidade de sítios ativos capazes de promover o aumento da taxa de remoção do adsorvato (3).

Em relação ao tempo de equilíbrio, observou-se um crescimento conforme se aumentava a quantidade de carvão ativado em solução, exceto para a concentração de 500 mg.L⁻¹, em virtude da alta área efetiva de sítios ativos na superfície do adsorvente que propiciou a redução da concentração do adsorvato a um valor quase nulo antes dos 300 minutos, sendo constatados na Tabela 1.

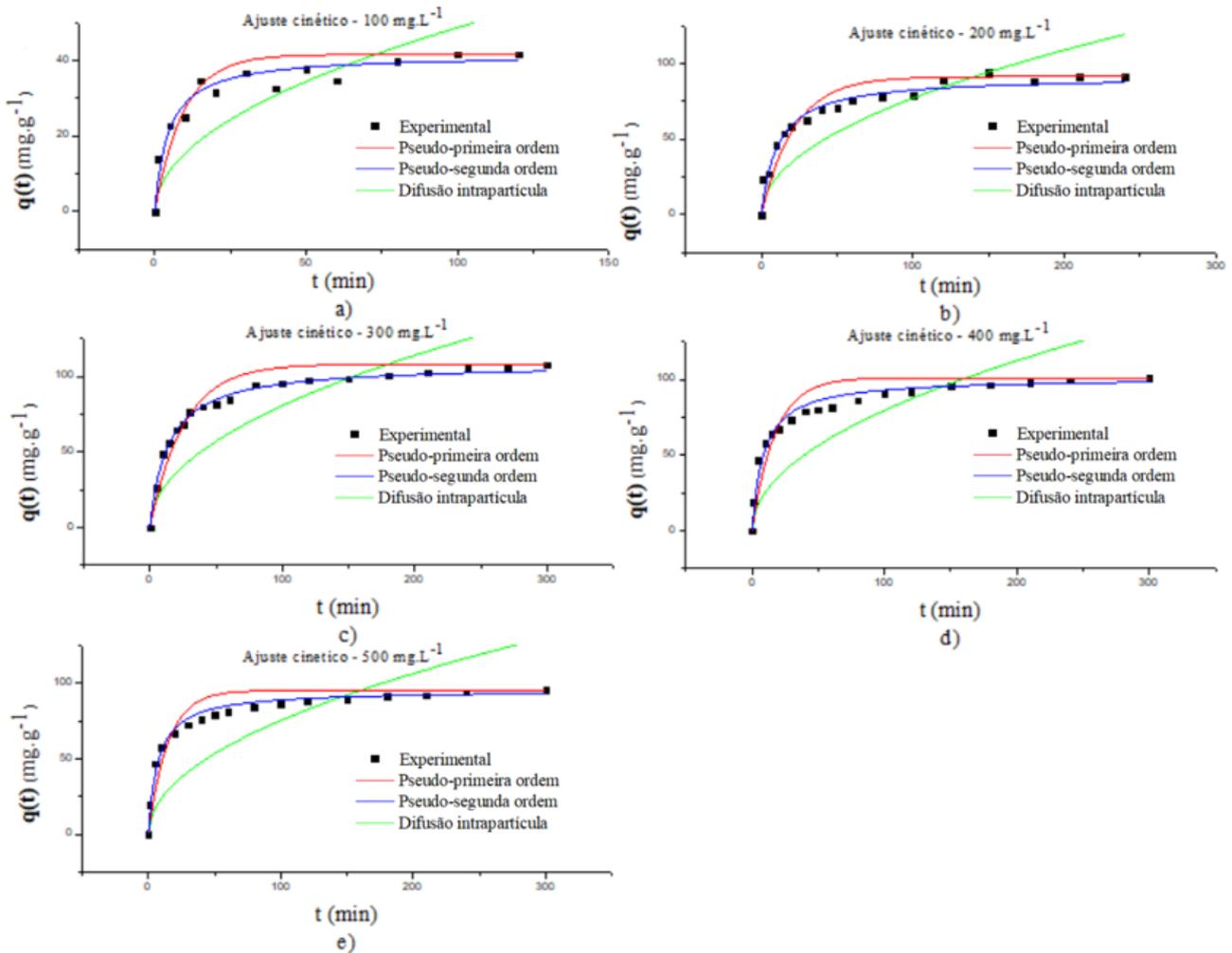
Tabela 1: Parâmetros de equilíbrio das curvas cinéticas.

Parâmetros Cinéticos	Proporção do adsorvente (mg.L ⁻¹)				
	100	200	300	400	500
C _e (mg.L ⁻¹)	47,4	33,1	19,7	7,71	0,84
q _e (mg.g ⁻¹)	41,5	91,2	108	101	95,1
t _e (min)	120	210	300	300	240
%R _{em}	8,06	35,6	62,1	84,6	98,4

3.2. Regressão dos modelos cinéticos

Para prever o mecanismo predominante no fenômeno da adsorção, foram realizadas modelagens cinéticas dos modelos de PPO, PSO e DIP a partir dos gráficos de quantidades adsorvidas no tempo pela variação do adsorvente com o auxílio das ferramentas de regressão não-linear do *Origin Pro 8.5*, sendo vistas na Figura 3.

Figura 3: Ajustes dos modelos cinéticos nas diferentes curvas de equilíbrio. a) Ajuste do ensaio de 100 mg.L⁻¹. b) Ajuste do ensaio de 200 mg.L⁻¹. c) Ajuste do ensaio de 300 mg.L⁻¹. d) Ajuste do ensaio de 400 mg.L⁻¹. e) Ajuste do ensaio de 500 mg.L⁻¹.



De acordo com as regressões, dadas na Tabela 2, foi constatado que o processo de adsorção do sistema carvão ativado/Laranja II segue um comportamento de pseudo-segunda ordem, apresentando um $R^2 > 0,93$, evidenciando a presença de forças impulsoras não-lineares como etapa limitante da adsorção e a formação de interações químicas entre a superfície do adsorvente e o grupo funcional do azo-corante como responsável pela remoção do contaminante da fase líquida (11).

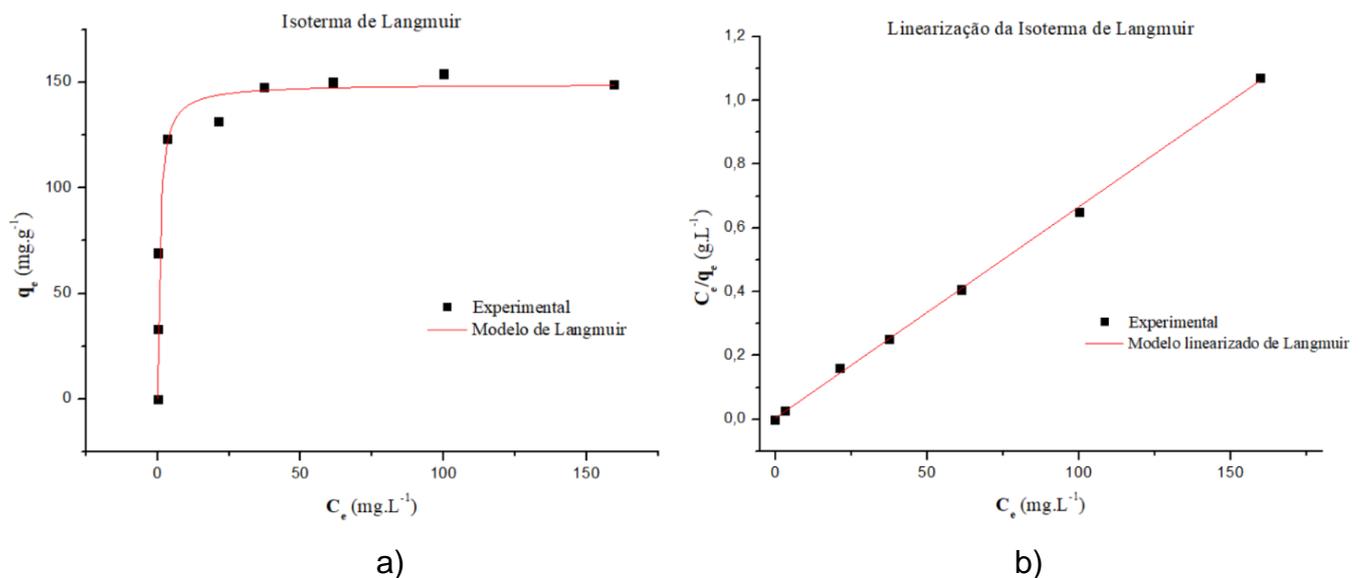
Tabela 2: Parâmetros dos modelos cinéticos.

Modelo	Parâmetros Cinéticos	Proporção do adsorvente (mg.L ⁻¹)				
		100	200	300	400	500
Pseudo-primeira ordem	q _e	41,50	91,20	107,7	101,0	95,15
	k ₁	0,1058	0,04585	0,03912	0,0577	0,06738
	R ²	0,8257	0,8928	0,9263	0,8487	0,8616
Pseudo-segunda ordem	q _e	41,50	91,20	107,7	101,0	95,15
	k ₂	5,310 x 10 ⁻³	1,010 x 10 ⁻³	6,750 x 10 ⁻⁴	1,120 x 10 ⁻³	1,450 x 10 ⁻³
	R ²	0,9347	0,9605	0,9903	0,9731	0,9784
Difusão intrapartícula	k _i	4,862	7,693	8,047	7,942	7,508
	R ²	0,4374	0,5911	0,4130	0,2946	0,2461

3.3. Regressão do modelo de Langmuir

A obtenção da isoterma de Langmuir, assim como os respectivos parâmetros de equilíbrio, é de suma importância para a avaliação dos efeitos de saturação no equilíbrio, providenciando uma análise da disposição das partículas adsorvidas sobre o adsorvente, assim como classificar o favorecimento da adsorção com base no formato da curva. Desse modo, realizou-se a regressão não-linear e linear mostrados na Figura 4.

Figura 4: Ajuste da isoterma de Langmuir. a) Regressão não-linear. b) Regressão linear



Com base nos ajustes obtidos e nos parâmetros mostrados na Tabela 3, concluiu-se que as médias aritméticas da capacidade máxima de adsorção por grama de adsorvente (q_{max}) e da

constante de afinidade de Langmuir (K_L) foram de 150 mg.g^{-1} e $1,456 \text{ L.g}^{-1}$, respectivamente. Ademais, o fator R^2 apresentou um valor de 0,7386, abaixo do esperado para a regressão não-linear, sugerindo, em contraste ao modelo em questão, a possibilidade da formação de multicamadas de adsorção e, também, uma distribuição de poros não-homogênea na superfície do carvão ativado.

Tabela 3: Parâmetros das regressões do modelo de Langmuir.

Modelo Langmuir		
Regressão	Parâmetros	
Linear	q_{\max}	150,8
	K_L	1,615
	R^2	0,9991
Não-linear	q_{\max}	149,2
	K_L	1,296
	R_L	0,8114
	R^2	0,7386

De acordo com a classificação das isotermas, notou-se que o sistema carvão ativado/Alaranjado II assumiu a classe H (*High Affinity*) do subgrupo 2, caracterizando uma alta afinidade do carvão pelas moléculas do corante, constatando um processo de adsorção favorável. Além disso, o fator de separação (R_L) calculado comprovou esta interpretação, na qual seu valor foi de 0,8114, afirmando a adsorção como favorável.

4. CONCLUSÃO

O carvão ativado comercial usado como adsorvente no processo de adsorção do azo-corante Laranja II em batelada permitiu uma alta taxa de remoção com o aumento do adsorvente em solução, cuja concentração do soluto teve uma redução drástica na primeira hora de adsorção, constatando suas excelentes capacidades de sorção com o adsorvato. O estudo cinético mostrou um melhor ajuste do modelo de pseudo-segunda ordem. A isoterma de equilíbrio de Langmuir providenciou um $R^2 < 0,75$, provendo hipóteses de adsorção em multicamadas e um distribuição não-homogênea dos poros, com uma quantidade máxima de adsorção e constante de afinidade de 150 mg.g^{-1} e $1,456 \text{ L.g}^{-1}$, respectivamente. O fator de separação (R_L) de 0,8114 demonstrou uma

adsorção favorável. Ademais, o formato da curva se mostrou bem aproximado ao modelo H (*High Affinity*) do subgrupo 2, confirmando a alta afinidade do grupamento azo com os sítios ativos do carvão.

REFERÊNCIAS

- [1] JUSTAMAND, M.; MARTINELLI, S. A.; OLIVEIRA, G. F.; SILVA, S. D. B. A arte rupestre em perspectiva histórica: uma história escrita nas rochas. REVISTA DE ARQUEOLOGIA PÚBLICA, v. 11, p. 2-3, 2017.
- [2] ZANONI, M. V. B.; YAMANAKA, H. Corantes: caracterização química, toxicológica, métodos de detecção e tratamento. Cultura Acadêmica; ed. 1, 13-17p., 2016.
- [3] 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.1-2, 2023.
- [4] GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. B. Corantes têxteis. QUÍMICA NOVA, v.23, p.75-76, 2000.
- [5] SRINIVASAN, P.; BOSCO, A. J.; KALAIVIZHI, R.; SELVI, J. A.; SIVAKUMAR, P. Adsorption isotherm and kinetic study of Direct Orange 102 dyes on TNJ activated carbon. MATERIALS TODAY: PROCEEDINGS, v.34, p.389-391, 2021.
- [6] CANASSA, T. A.; LAMONATO, A. L.; RIBEIRO, A. V. Utilização da lei de Lambert-Beer para determinação da concentração de soluções. JOURNAL OF EXPERIMENTAL TECHNIQUES AND INSTRUMENTATION, v.1, p.26-27, 2018.
- [7] QIU, H.; PAN, B.; ZHANG, Q. J.; ZHANG, W. M.; ZHANG, Q. X. Critical review in adsorption kinetic models. J ZHEJIANG UNIV SCI A, v.10, p.719-721, 2009.
- [8] DEBNATH, S.; DAS, R. Strong adsorption of CV dye by Ni ferrite nanoparticles for waste water purification: Fits well the pseudo second order kinetic and Freundlich isotherm model. CERAMICS INTERNATIONAL, v.49, p.16207, 2023.
DOI: 10.30609/JETI.2018-2.5930.
- [9] GILES, C. H.; SMITH, D. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. JOURNAL OF COLLOID AND INTERFACE SCIENCE, v.47, p.755-758, 1974.
- [10] MENDES, C. R.; DILARRI, G.; BIDOIA, E. D.; MONTAGNOLLI, R. M. Adsorption in Jair-Test system: a study of the physico-chemical interactions of the chitosan biopolymer with the textile dye DO 2GL. REVISTA MATÉRIA, v.25, p.3-4, 2020.
- [11] BOULIKA, H.; HAJAM, M. E.; NABIH, M. H.; KARIM, J. R.; KANDRI, N. I.; ZEROUALE, A. Definitive screening design applied to cationic & anionic adsorption dyes on almond shells activated

carbon: Isotherm, kinetic and thermodynamic studies. MATERIALS TODAY: PROCEEDINGS, v.72, p. 3342, 2023.

KINETIC AND EQUILIBRIUM EVALUATION OF ORANGE II DYE ADSORPTION USING ACTIVATED CARBON

ABSTRACT

Around 15% of the world's dyes produced are lost during the processing and applications phases. Among these, 60-70% are azo dyes characterized for their easy permanence and environmental intoxication. Thereby, this report was carried out the kinetic and equilibrium study of the azo dye Orange II as a contaminant and activated carbon as an adsorbent to evaluate the time contact effects, concentration and adsorbed quantities, as well as the parameters of the pseudo-order and isotherms models in a batch system. The essays were carried out under constant agitation varying the concentration of dye and the adsorbent mass under temperature of 298 K. The samples were collected and analyzed using UV-Vis spectrophotometry. Results showed an adsorption by pseudo-second order mechanisms with a maximum adsorption capacity of 150 mg of dye/g of charcoal. Thus, the activated carbon showed a high capacity of remotion of this effluent, being a promising treatment agent in aqueous beds.

Keywords: kinetic; equilibrium; adsorption; charcoal; azo-dye.