Acta Scientiarum 22(5):1185-1188, 2000.
ISSN 1415-6814.

Determinação de isotermas de adsorção de corante têxtil em carvão ativo, serragem e algas marinhas arribadas

Érika Tomie Koroishi[1], Andréia Aline Bonan[1], Caroline Bonifácio de Andrade[2], Aracélis Ferreira da Silva[2], Washington Luiz Félix dos Santos[2] e Classius Ferreira da Silva[1]*

*[1]Centro de Engenharias e Ciências Exatas, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Rua da Faculdade, 645, 85903-003, Jardim La Salle, Toledo-Paraná, Brazil. [2]Departamento de Engenharia Têxtil, Universidade Estadual de Maringá, Av. Reitor Zeferino Vaz, s/n, Campus Universitário, C.P. 171, 87360-000, Goioerê-Paraná, Brazil. *Author for correspondence. e-mail: classius@unioeste.br*

RESUMO. Os efluentes de tinturaria constituem um problema ambiental, uma vez que apresentam elevada quantidade de carga orgânica e de cor. Os processos de coagulação e adsorção são os mais utilizados na remoção de corantes têxteis. Neste trabalho foram determinadas as isotermas de adsorção de três materiais adsorventes: carvão ativo de casca de coco, serragem (um material alternativo) e algas marinhas trituradas (uma mistura contendo predominantemente *Sargassum* sp.). Utilizaram-se soluções do corante Remazol Vermelho RG para o levantamento das isotermas de adsorção. Os resultados mostraram que as isotermas de adsorção para o carvão ativo e a serragem obedecem ao modelo de Langmüir. Para a alga marinha o modelo que melhor se ajustou foi o de Freundlich.

Palavras-chave: adsorção, corantes têxteis, carvão ativo, algas marinhas, serragem.

ABSTRACT. Adsorption of textiles dyes in active carbon, seaweed and sawdust: determination of adsorption isotherm. Textile industries have environmental problems with their effluents due to high level of COD and color. Adsorption is one of the most important processes used to remove color from effluent. Adsorption isotherms of three adsorbing materials were determined: active carbon from the coconut bark, ground seaweed (a mixture mainly with *Sargassum* sp.) and sawdust (alternative material). Solutions with Red Remazol RG were employed for adsorption isotherms. While the Langmüir model for adsorption isotherms was the best fitted for active carbon and sawdust, the Freundlich model was the best for seaweed.

Key words: adsorption, textile dyes, active carbon, seaweed, sawdust.

Corantes reativos são compostos que contêm um ou dois grupos químicos capazes de formar ligações covalentes entre um carbono ou fósforo de sua estrutura e um oxigênio, nitrogênio ou enxofre de uma hidroxila, amina ou mercaptana, respectivamente, do substrato (Zollinger, 1960). São conhecidos no ramo têxtil devido às suas excelentes propriedades de brilho e solidez e dominam o mercado de corantes para o tingimento e estamparia do algodão.

Os corantes reativos apresentam três problemas fundamentais durante o processo de tingimento (Zollinger, 1960): i) a reação do grupo eletrofílico do corante reativo com a água (hidrólise) compete com a reação de fixação (formação de ligação covalente entre o corante e o substrato têxtil). O corante hidrolisado não reage com a fibra. Na década de 60 alguns autores mostraram que a hidrólise é geralmente uma reação de maior probabilidade que a reação de fixação (Zollinger, 1960; Hagen *et al.*, 1996); ii) a afinidade dos corantes reativos deve ser ajustada às condições de aplicação; iii) a solidez à lavagem dos corantes reativos depende da estabilidade da ligação corante-fibras, que deve resistir à hidrólise alcalina e hidrólise ácida.

O problema da hidrólise do corante reativo tem merecido destaque nos últimos anos devido à contaminação do meio ambiente, de forma que inúmeros autores têm publicado trabalhos no sentido de oferecer alternativas para a eliminação do

corante reativo hidrolisado dos efluentes das indústrias que utilizam este corante, e ainda melhorar a fixação do corante reativo, diminuindo sua carga no efluente.

Peruch e Moreira (1996) utilizaram carvão ativo comercial para remoção de corantes amarelos do grupo monoclorotriazina e diclorotriazina. Obtiveram-se as isotermas de adsorção dos corantes para temperaturas de 30 a 60^{O}C. As isotermas de adsorção se ajustaram ao modelo de Langmüir e ao modelo de Freundlich. Também foi verificado que o aumento de temperatura promoveu um aumento na capacidade de adsorção dos corantes.

A Tabela 1 mostra diferentes adsorventes utilizados para remoção de corantes reativos de efluentes têxteis.

Tabela 1. Adsorventes utilizados na adsorção de corantes reativos de efluentes têxteis

Adsorvente	Autores
Resinas de troca iônica	Suteu *et al.* (1998)
Celulose modificada	Laszlo *et al.* (1997)
Sepiolita, bentonita e zeólita	Inel e Askin (1996)
Fungos *Aspergillus niger*	Fu e Viraraghan (2000)
Bagaço de cana-de-açúcar	Khattri e Singh (1999)
Cascas de eucaliptos	Morais *et al.* (1999)

A adsorção de uma solução binária de corantes (vermelho e amarelo-mostarda) em carvão ativo foi estudada por Chern e Wu (1999). Neste estudo foram realizados testes em batelada, em diferentes concentrações iniciais, para se determinar a isoterma de adsorção. Os autores observaram que o modelo de Fritz-Schlunder foi o que melhor se ajustou aos dados.

Em algumas cidades litorâneas, a grande quantidade de algas marinhas arribadas (algas que são arrastadas do seu *habitat* natural e chegam juntas às praias) representa um problema ambiental, e deve ser aproveitada, como por exemplo, na biossorção de metais pesados como cromo e chumbo presentes em efluentes industriais. Por outro lado, em cidades que possuam uma elevada quantidade de indústrias de móveis e madeireiras, a serragem é um resíduo que também pode ser aproveitado para adsorção do corantes.

O objetivo deste trabalho é determinar as isotermas de adsorção do corante reativo Remazol Vermelho RG em carvão ativo, um material tradicionalmente utilizado nos processos de descoloração, serragem e algas marinhas arribadas, que são materiais alternativos mas extremamente abundante em algumas regiões do país.

Material e métodos

Utilizou-se o corante reativo Remazol Vermelho RG (Dystar) em todas as etapas do trabalho. Os adsorventes utilizados foram: serragem (pó-de-serra), cedida por uma marcenaria de Toledo (Pr), carvão ativo (Brasilac), de casca de coco, com área superficial de 1200 m^2/g e algas marinhas arribadas (mistura de diversos gêneros de algas, predominando o gênero *Sargassum* sp.), que foram previamente lavadas, secadas ao sol e moídas.

Determinação da concentração de adsorvente. consistiu em colocar, sob agitação, cada adsorvente em contato com a solução de corante 70 ppm a 30ºC, durante 24 horas sem controle de pH. Após este período, a suspensão foi filtrada e analisada a 529 nm no espectrofotômetro para se verificar a variação na concentração de corante na solução. As razões entre a massa de adsorvente e o volume de solução de corante reativo utilizado nestes testes foram: 5%, 10% e 15%.

Isotermas de adsorção. foram obtidas através do contato de quantidades fixas de adsorventes com soluções de corante em diferentes concentrações iniciais (5 a 1500 ppm) sem controle de pH. Os ensaios foram realizados em um vaso de adsorção encamisado, com circulação de água proveniente de um banho termostático a 30ºC, utilizando-se as concentrações ideais de cada adsorvente determinadas na etapa descrita anteriormente. Após 24 horas, sob agitação magnética, a suspensão foi filtrada e analisada em espectrofotômetro a 529 nm.

Resultados e discussões

Os resultados dos testes para determinação da concentração ideal do adsorvente são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2. Testes de adsorção em batelada para uma solução de 70 ppm de corante reativo a 30ºC

Adsorvente		Concentração de adsorvente		
		5%	10%	15%
Carvão Ativo	Concentração após o teste (ppm)	2,00	1,02	0,72
	% de Remoção do Corante	97,15	98,54	98,97
Serragem	Concentração após o teste (ppm)	56,68	35,79	28,51
	% de Remoção do Corante	19,03	48,87	59,27
Alga Marinha	Concentração após o teste (ppm)	57,08	28,17	33,50*
	% de Remoção do Corante	18,46	59,76	52,14*

* Não foi possível realizar a agitação do meio, devido a inchaço da alga marinha.

Observou-se pela Tabela 2 que a concentração mais adequada de serragem para o levantamento da isoterma de adsorção é de 10%, já que de 5 para 10% há uma grande diferença na concentração final do corante na solução. Porém, a diferença entre as

concentrações finais dos testes de 10 e 15 % é relativamente menor. Na concentração de 15% de serragem, o vaso de adsorção apresentou dificuldade de agitação devido ao grande volume de serragem. Com o decorrer do teste, a serragem inchou e ocupou um volume ainda maior do vaso de adsorção. Comportamento análogo foi verificado para a alga marinha, sendo que para concentração de 15% de alga marinha, praticamente foi impossível realizar a agitação magnética. Desta forma, sem agitação, a adsorção do corante dependeu muito da sua difusão no vaso de adsorção, fazendo com que o tempo para atingir o equilíbrio fosse maior que o tempo necessário para a adsorção sob agitação (5 e 10%). Isto justifica a menor porcentagem de remoção do corante para a concentração de 15% de alga. Por estas razões também foi escolhida a concentração de 10% de alga marinha como concentração ideal para determinação das isotermas. Para o carvão ativo, escolheu-se a concentração de 5% de carvão, já que a diferença entre as três concentrações é extremamente pequena e a solução após o teste apresenta-se praticamente límpida nos três testes. De fato, para a concentração de 5% de carvão ativo ocorreu adsorção de aproximadamente 97% do corante reativo. O carvão ativo utilizado apresenta uma área superficial muito elevada, o que justifica a pequena quantidade necessária para uma boa remoção do corante reativo.

Com os valores experimentais obtidos para as isotermas, foi possível realizar o ajuste dos pontos para diversos modelos de isotermas, indicados na Tabela 3.

A partir das concentrações de corante reativo obtidas após cada ensaio das isotermas, foi possível calcular o valor de q★ (concentração de corante reativo no adsorvente no equilíbrio), e então foram plotados estes valores em função da C★, que é a concentração do corante na fase líquida no equilíbrio.

Utilizando o *software* Statistica foi possível calcular os valores dos parâmetros dos modelos da Tabela 3. Os valores destes parâmetros ajustados estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 3. Modelos de isotermas de adsorção

Isotermas	Modelo
Langmüir	$q^* = \frac{q_m . C^*}{K_D + C^*}$
Freundlich	$q^* = K^* . (C^*)^n$
Langmüir-Freundlich	$q^* = \frac{q_m . (C^*)^n}{K_D^* + (C^*)^n}$

Legenda para os símbolos: q★ é a concentração de corante no adsorvente no equilíbrio; q_m é a capacidade máxima de adsorção; K_D é a constante de Langmüir; K_D★ é a constante de Langmüir aparente; C★ é a concentração do corante na fase líquida no equilíbrio; n é a constante empírica; K é a constante de Freundlich

Tabela 4. Parâmetros dos modelos ajustados às isotermas de adsorção do corante reativo em diferentes adsorventes

Modelo	Parâmetros	Carvão	Serragem	Alga
Langmüir	q_m (mg de corante/100 g de adsorvente)	1116,76	242,97	NA
	K_D (ppm)	39,82	460,77	NA
	R^2(%)	97,27	98,27	NA
Freundlich	K★	225,39	1,16	0,35
	N	0,2409	0,7622	0,9998
	R^2(%)	87,60	96,85	99,60
Langmüir-Freundlich	q_m (mg de corante/100 g de adsorvente)	1099,05	NA	NA
	K_D★ (ppm)	48,00	NA	NA
	N	1,0616	NA	NA
	R^2(%)	97,31	NA	NA

OBS: NA, indica que o modelo não se ajustou (o valor do coeficiente de correlação, R^2, obtido foi muito pequeno)

As Figuras 1 a 3, a seguir apresentam os valores de q★ e C★ experimentais para o carvão ativo, serragem e alga marinha, respectivamente. Também estão plotados nestes gráficos os modelos ajustados aos valores experimentais que estão apresentados na Tabela 4.

A Tabela 4 mostra que os modelos de Langmüir e Freundlich-Langmüir foram os que melhor se ajustaram à isoterma de adsorção do corante no carvão ativo. Comparando-se os valores de K_D de Langmüir para as isotermas do carvão e da serragem, verificamos que o carvão ativo possui uma afinidade pelo corante bem maior que a serragem. Ainda com relação ao carvão ativo, a capacidade máxima de adsorção do corante obtida pelo modelo de Langmüir é aproximadamente igual à capacidade máxima de adsorção obtida pelo modelo de Langmüir-Freundlich. No entanto, o valor da constante n (aproximadamente 1,06) obtido reduz o modelo de Langmüir-Freundlich ao modelo de Langmüir. Isto também foi verificado na Figura 1, na qual estes modelos estão praticamente sobrepostos.

O carvão ativo apresentou maior capacidade de adsorção do corante, se comparado com os demais adsorventes. No entanto, deve-se ressaltar que apesar de a capacidade de adsorção dos demais adsorventes ser menor que a capacidade de adsorção do carvão ativo, o baixo custo e a grande disponibilidade destes materiais representam ainda uma grande vantagem para que estes possam ser utilizados em processos de remoção de corantes de efluentes de indústrias têxteis.

A forma das isotermas também mostra a afinidade dos adsorventes pelo adsorvato (corante Remazol Vermelho RG). Assim, uma análise da potencialidade de aplicação destes adsorventes pode

ser feita, principalmente, na adsorção dinâmica em colunas de adsorção através de parâmetros como largura da zona de transferência de massa do leito e fração do leito utilizável, que são importantes no projeto de uma coluna de adsorção. Apesar do comportamento não plenamente favorável das isotermas de adsorção para a serragem e alga marinha (para o carvão foi altamente favorável), as isotermas mostram que existe a possibilidade de utilização dos adsorventes para remoção do corante. Devem ser realizados testes em coluna para se verificar a eficiência da adsorção.

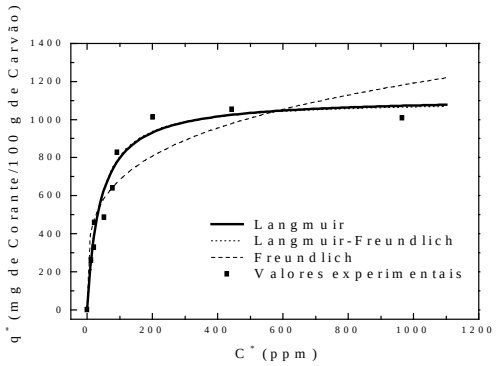

Figura 1. Isoterma de adsorção do corante reativo Remazol Vermelho RG em carvão ativo: ajuste dos modelos de Freundlich, Langmüir, Langmüir-Freundlich

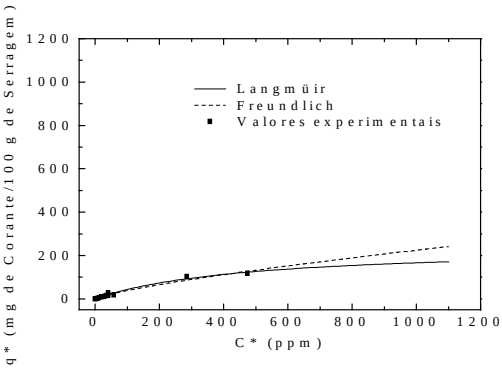

Figura 2. Isoterma de adsorção do corante reativo Remazol Vermelho RG em serragem: ajuste dos modelos de Freundlich, Langmüir

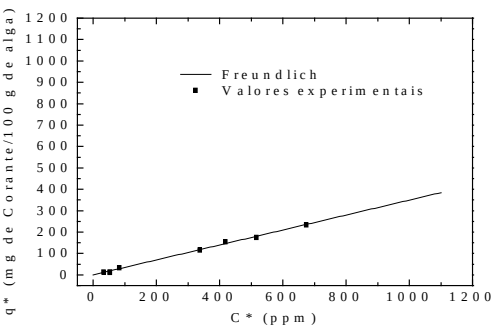

Figura 3. Isoterma de adsorção do corante reativo Remazol Vermelho RG em alga marinha: ajuste dos modelos de Freundlich

Para a serragem, o modelo de Langmüir apresentou o melhor ajuste, porém se observa pela Figura 2 que a faixa de valores experimentais obtidos para a isoterma da serragem, encontra-se em um intervalo no qual os modelos de Langmüir e Freundlich quase se sobrepõem; desta forma seria interessante obter maiores valores de C* para verificar qual é o modelo que melhor se ajusta a uma maior faixa de C*.

O modelo de Freundlich apresentou melhor ajuste para a alga marinha, isoterma que possui comportamento praticamente linear, com um valor da constante igual a 0,9998. Isto pode ser verificado pela Figura 3, na qual o modelo de Freundlich é praticamente uma reta.

Referências bibliográficas

Chem, J.M.; Wu, C.Y. Adsorption of binary dye solution onto activated carbon: Isotherm and breakthrough curves. *J. Chin. Instit. Chem. Engin.*, *30*(6):507-514, 1999.

Fu, Y.Z.; Viraraghavan, T. Removal of a dye from an aqueous solution by the fungus Aspergillus niger. *Water Qual. Res. J. Can.*, *35*(1):95-111, 2000.

Hagen, P.; Reese, E.T.; Stam, O.A. Zur reaktion von reaktivfarbstoffen mit cellulose .4. enzymatische hydrolyse reaktiv gefarbter cellulose.13. mitteilung uber textil chemische untersuchungen. *Helvetica Chimica Acta*, *49*:2278, 1996.

Inel, O.; Askin, A. Adsorption of monovalent cationic dyes on some silicates. *Turk. J. Chem.*, *20*(4):276-282, 1996.

Khattri, S.D.; Singh, M.K. Colour removal from dye wastewater using sugar cane dust as an adsorbent. *Adsorption Sci. & Technol.*, *17*(4):269-282, 1999.

Laszlo, J.A. Regeneration of dye-saturated quaternized cellulose by bisulfite-mediated borohydride reduction of dye azo droops: An improved process for decolorization of textile wastewaters. *Environm. Sci. Technol.*, *31*(12):3647-3653, 1997.

Morais L.C.; Freitas, O.M.; Gonçalves, E.P.; Vasconcelos, L.T.; Beca, C.G.C. Reactive dyes removal from wastewaters by adsorption on eucalyptus bark: Variables that define the process. *Water Res.*, *33*(4):979-988, 1999.

Peruch, M.G.B., Moreira, R.F.P.M. Adsorção de corantes têxteis sobre carvão ativo em sistema batelada. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE SISTEMAS PARTICULADOS, 24.,1996, Uberlândia. *Anais...* Uberlândia: UFU, 1996. v. 2, p. 580-585.

Suteu, D.; Bilba, D.; Nacu, A. An experimental study regarding the possibility to eliminate the reactive dyes

from the waste waters, using ion exchange resins. *Rev. Chimie*, 49(4):245-248, 1998.

Zollinger, H. *Color Chemistry:* Syntheses, Properties and Aplications of Organic Dyes and Pigments. New York: VCH, 1991.

Received on October 09, 2000.
Accepted on November 09, 2000.