

Efeito da temperatura e do tamanho de partículas na adsorção do corante Remazol Amarelo Ouro RNL em carvão ativado

Expedito Besinella Junior¹, Melissa Souza Matsuo¹, Mabel Walz¹, Aracélis Ferreira da Silva² e Classius Ferreira da Silva^{3*}

¹Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, Paraná, Brasil. ²Centro de Biotecnologia da Amazônia, Manaus, Amazonas, Brasil. ³Universidade Federal de São Paulo, Rua Professor Artur Riedel, 275, 09972-270, Diadema, São Paulo, Brasil. *Autor para correspondência. E-mail: cfsilva@unifesp.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 do corante reativo Remazol Amarelo Ouro RNL em carvão ativado de casca de coco. Foram estudadas duas variáveis: temperatura (30 e 40°C) e tamanho de partícula ($1,70 \pm 0,30$ mm e $3,00 \pm 0,40$ mm). Os resultados mostraram que o aumento na temperatura ou a diminuição do diâmetro das partículas promove aumento na adsorção. O modelo de Langmuir-Freundlich apresentou melhor ajuste entre os modelos testados.

Palavras-chave: adsorção, corantes têxteis, isotermas de adsorção, carvão ativado.

ABSTRACT. Effects of temperature and particle size on the adsorption of Remazol Golden Yellow RNL in activated carbon. Textile industries have environmental problems due to high levels of COD and color. Adsorption is one of the most important processes used to remove color from effluent. Adsorption isotherms of Remazol Gold Yellow Remazol RNL reactive dye in activated carbon were determined. Two parameters were studied: temperature (30 and 40°C) and particle size (1.70 ± 0.30 mm and 3.00 ± 0.40 mm). Results show that an increase in temperature or a decrease in particle size promotes an increase in the adsorption. The Langmuir-Freundlich equation was the best-fitted model for the experimental data.

Key words: adsorption, textile dyes, adsorption isotherms, activated carbon.

Introdução

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, respectivamente, de uma hidroxila, amina ou mercaptana da fibra do tecido (ZOLLINGER, 1960). São conhecidos no ramo têxtil pelas suas excelentes propriedades de brilho e solidez e dominam o mercado de corantes para o tingimento e estamparia do algodão.

Os efluentes de tinturaria constituem problema ambiental, uma vez que apresentam elevada quantidade de carga orgânica e de cor. Durante o processo de tingimento, paralelo à reação de fixação do corante, ocorre reação de hidrólise. O corante hidrolisado é incapaz de ligar-se à fibra, sendo descartado no efluente da indústria. Este efluente, quando despejado em rios e lagos, prejudica a realização da fotossíntese dos vegetais aquáticos, além de apresentar toxicidade aos seres vivos aquáticos. Os processos de coagulação e adsorção são

os mais utilizados na remoção de corantes têxteis (KIMURA et al., 2000).

A temperatura e o tamanho de partículas do adsorvente são variáveis significativas nos processos de adsorção. Diversos trabalhos têm indicado o efeito destas variáveis na adsorção de corantes em vários adsorventes.

Efeito da temperatura na adsorção de corantes têxteis

Khatti e Singh (2000) verificaram o efeito da temperatura na isoterma de adsorção do corante Cristal Violeta em serragem. Eles ajustaram o modelo de Langmuir aos dados experimentais e observaram que o aumento da temperatura promove redução na capacidade máxima de adsorção (q_{MAX}) da serragem. De acordo com os autores, o aumento da temperatura afeta a solubilidade e o potencial químico do adsorvato, sendo este último o fator controlador do processo. Se a solubilidade do adsorvato aumenta com o aumento na temperatura, o potencial químico diminui e ambos os efeitos (solubilidade e temperatura) trabalham na mesma direção, provocando redução na adsorção.

Aksu e Tezer (2005) também observaram o mesmo

efeito da temperatura na adsorção de corantes têxteis em algas verdes (*Chlorella vulgaris*). Os resultados indicaram que o aumento de temperatura diminui a capacidade de adsorção dos corantes Remazol Vermelho RR e Remazol Amarelo Ouro RNL. Por outro lado, para o corante Remazol Preto B, o aumento de temperatura de 25 para 35°C provoca aumento na capacidade de adsorção, que os autores atribuíram à provável sorção química, além do processo de sorção física. Adicionalmente, eles aumentaram a temperatura para 45 e 55°C, e ocorreram decréscimos da capacidade de adsorção de equilíbrio.

Al-Ghouti et al. (2005) estudaram a adsorção dos corantes Azul de Metileno, Cibacron Reativo Preto C-NN e Cibacron Reativo Amarelo Ouro MI-2RN em diatomita. Verificaram que o aumento da temperatura promove aumento da capacidade máxima de adsorção de equilíbrio. De acordo com os autores, em temperaturas maiores (50 e 60°C), a capacidade de adsorção aumentou em decorrência do aumento do coeficiente de difusão intrapartículas, ou seja, a difusão intrapartícula é o processo controlador para o processo, se comparada com a difusão externa. Adicionalmente, há redução do fenômeno de dessorção do corante.

Efeito do tamanho de partículas na adsorção de corantes têxteis

Al-Degs et al. (2000) estudaram a adsorção dos corantes aniônicos reativos Remazol Amarelo, Remazol Preto e Remazol Vermelho em carvão ativado. Os resultados mais satisfatórios foram obtidos para o Remazol Amarelo, embora o carvão tenha apresentado bom desempenho na remoção dos três corantes. Eles observaram que o aumento do tamanho de partícula reduz a capacidade máxima (q_{MAX}) de adsorção dos três corantes. A alta capacidade de adsorção do carvão foi atribuída às cargas positivas líquidas da superfície. Khattri e Singh (2000) também observaram que o aumento de tamanho de partículas promove a redução na capacidade de adsorção do corante Cristal Violeta em partículas de serragem.

Modelos de isothermas de adsorção

Diversos modelos de isoterma de adsorção são propostos na literatura, os quais descrevem a concentração de adsorvato no adsorvente no equilíbrio (q^*) em função da concentração de adsorvato na fase líquida em contato com o adsorvente também no equilíbrio (C^*). A Tabela 1 apresenta alguns destes modelos de isothermas.

Tabela 1. Modelos de isothermas de adsorção.

	Equação do modelo
Langmuir (LANGMUIR, 1918) ⁽¹⁾	$q^* = \frac{q_{MAX} C^*}{K_D + C^*}$
Freundlich (FREUNDLICH, 1907) ⁽²⁾	$q^* = K (C^*)^n$
Langmuir-Freundlich (KOBLE; CORRIGAN, 1952) ⁽³⁾	$q^* = \frac{q_{MAX} (C^*)^n}{K_D + (C^*)^n}$
Redlich-Peterson (REDLICH; PETERSON, 1959) ⁽⁴⁾	$q^* = \frac{a C^*}{1 + a_R (C^*)^\beta}$

OBS.: ⁽¹⁾ q_{MAX} é a capacidade máxima de molécula que pode ser adsorvida no material. K_D é a constante de Langmuir, corresponde ao valor de C^* em que ocorre a metade do valor de q_{MAX} . É um indicativo de afinidade do adsorvente pela molécula, e quanto menor o K_D , maior a afinidade. ⁽²⁾ K e n são parâmetros relacionados à capacidade e intensidade de adsorção, respectivamente. ⁽³⁾ q_{MAX} e K_D possuem significado físico semelhante ao modelo de Langmuir, desde que os valores de K_D e n sejam positivos. Quanto maior o valor de n , mais favorável é a adsorção. ⁽⁴⁾ a , a_R e β são parâmetros. O parâmetro a está relacionado à capacidade de adsorção e o parâmetro β , quando varia de 0 a 1, indica que a adsorção é favorável.

Aksu e Tezer (2005) determinaram as isothermas de adsorção de vários corantes têxteis na alga verde *Chlorella vulgaris*. Eles verificaram que o modelo de Langmuir apresentou o melhor ajuste aos dados experimentais para os corantes Remazol Vermelho RR e Remazol Amarelo Ouro RNL, ao passo que, para o corante Remazol Preto B, os modelos de Freundlich e de Redlich-Peterson apresentaram melhor ajuste. Por outro lado, o modelo de Langmuir-Freundlich apresentou bom ajuste aos três corantes estudados.

O objetivo deste trabalho é verificar o efeito da temperatura e do tamanho da partícula de carvão ativado nas isothermas de adsorção do corante Remazol Amarelo Ouro RNL. Serão estudadas duas temperaturas (30 e 40°C) e dois diferentes tamanhos de partículas (1,70 ± 0,30 e 3,00 ± 0,40 mm).

Material e métodos

Nos experimentos foi utilizado o corante reativo comercial Remazol Amarelo Ouro RNL (Reactive Orange 107, CAS 94158-82-4) da marca Dystar (Figura 1). De acordo com o fabricante, as letras dispostas após o nome do corante estão relacionadas com as tonalidades que um corante pode ter em relação a um outro de referência. No caso do RNL, é para indicar que é um amarelo avermelhado e brilhante.

Utilizou-se o carvão ativado de casca de coco produzido pela empresa Brasilac de Guarapuava, Estado do Paraná, com área superficial de 1.200 m² g⁻¹. O carvão foi submetido a um conjunto de peneiras vibratórias para separação das partículas em dois tamanhos, cujos diâmetros médios foram: 1,70 ± 0,30 mm (partículas A) e 3,00 ± 0,40 mm (partículas B). A caracterização do carvão ativado foi realizada antes da separação nas peneiras vibratórias.

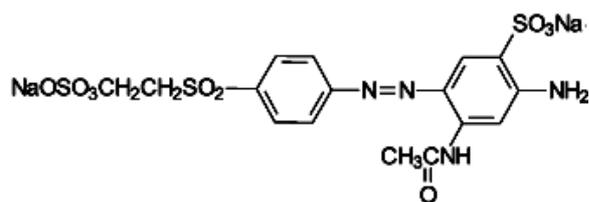


Figura 1. Estrutura do corante Remazol Amarelo Ouro RNL (CATANHO et al., 2006).

Caracterização do carvão ativado

Índice de Iodo do carvão ativado

O número ou índice de iodo está relacionado à microporosidade do carvão ativado, uma vez que requer poros com abertura inferior a 1 nm para ser adsorvida. Estima-se que 1 mg de iodo adsorvido corresponda a 1 m² de superfície interna (EL-HENDAWY et al., 2001). O número de iodo foi realizado de acordo com o método ASTM D 4607-86 (ASTM STANDARDS, 1990).

Preparação do carvão para determinação da acidez e basicidade da superfície

O pH da solução de carvão e as isotermas de adsorção de H⁺ e OH⁻ no carvão ativado foram determinados pelos métodos de titulação descritos por Moreno-Castilla et al. (1993) e Guzel (1996). As amostras foram previamente lavadas várias vezes, com água destilada, e secas a 100°C, durante 24h, antes da titulação.

a) pH da solução de carvão:

O valor do pH da amostra de carvão ativado foi medido após 3h de agitação de uma mistura de 10% (p/p) de carvão ativado em água destilada.

b) Isoterma de adsorção de H⁺ e OH⁻:

Cerca de 0,5 g de carvão foi colocado em contato com vários volumes de soluções de HCl 0,25 M e NaOH 0,25 M, em quantidades variando de 0,1 a 25 mL. As amostras foram, então, diluídas com água até o volume final de 25 mL usando água deionizada. Os frascos com a mistura foram fechados e submetidos à agitação orbital durante uma noite, em temperatura ambiente. O pH de cada amostra foi medido e as concentrações de H⁺ e OH⁻ correspondentes foram calculadas.

Isoterma de adsorção do corante

Em dez frascos contendo diferentes quantidades de carvão ativado em cada (0,5 a 5,0 g de carvão ativado), adicionaram-se 20 mL da solução de concentração 3.000 mg L⁻¹ do corante Remazol Amarelo Ouro RNL. Desta forma, foram determinados dez pontos de cada isoterma, sem repetições. Os frascos foram, depois, colocados em agitação orbital, em temperatura controlada, durante

24h. Estudos preliminares, em laboratório, indicaram que o equilíbrio é atingido em cerca de 3h. Logo após, centrifugaram-se as soluções e determinaram-se as absorvâncias no espectrofotômetro utilizando o comprimento de 415 nm, que foi previamente determinado por varredura do espectro. As isotermas foram determinadas a 30 e 40°C para ambos os diâmetros de partículas estudados.

Após cada ensaio, foram calculadas as concentrações de corante na fase líquida no equilíbrio, C^{*} e suas respectivas concentrações de corante na fase sólida, q^{*}. As isotermas foram obtidas a partir dos gráficos de q^{*} em função C^{*}. Estes dados foram ajustados às equações apresentadas na Tabela 1 utilizando o *software* Statistica, que também fornece o valor do coeficiente de determinação (R²) o qual representa quanto o modelo consegue explicar do comportamento dos dados experimentais. Para o ajuste, utilizou-se o Módulo de Estimativas de Modelos, que utiliza o critério dos mínimos quadrados e o algoritmo de Levenberg-Marquardt para estimar os parâmetros das equações.

Resultados e discussão

O índice de iodo determinado neste trabalho foi de 864 mg de iodo g⁻¹ de Carvão, ou seja, muito próximo de 1.050 mg de iodo g⁻¹ de Carvão determinado por Al-Degs et al. (2000). O índice de iodo expressa a quantidade de microporos do carvão ativado com tamanho menor que 40 Å; desta forma, é possível afirmar que tais carvões apresentam elevada microporosidade. A comparação das áreas superficiais também indica semelhança com o carvão utilizado por Al-Degs et al. (2000).

Os carvões ativados apresentam alta capacidade de adsorção e/ou reatividade com relação a uma gama de poluentes orgânicos. A superfície do carvão ativado apresenta uma diversidade de grupos químicos que normalmente não é encontrada em outras superfícies, por exemplo, sólidos inorgânicos, como óxidos metálicos, normalmente apresentam átomos de oxigênio e grupos hidroxilas. São, primariamente, os grupos hidroxilas que determinam o caráter ácido-base e a reatividade destas superfícies. Por outro lado, as superfícies carbonáceas apresentam não apenas um, mas pelo menos cinco diferentes grupos químicos na superfície, tais como grupos carboxílicos, lactônicos, fenólicos, carbonílicos e etéricos. Esta diversidade de grupos químicos torna a superfície química do carvão muito mais versátil que outros adsorventes (LEON Y LEON; RADOVIC, 1994).

Algumas reações do H⁺ com grupos funcionais da superfície do carvão são descritas por Al-Degs

et al. (2000). Em superfícies básicas, tais reações promovem a formação de cargas (C^+ , C^{2+} , C^{4+}) dependendo da quantidade de H^+ que reage com o grupo químico da superfície.

De acordo com Mattson e Mark (1971), os carvões ativados podem ser classificados como carvões H ou L, de acordo com o seu pH em suspensão. O carvão do tipo H adsorve mais H^+ que OH^- e produz suspensões com propriedades alcalinas ($pH_{suspensão} > 7,0$). As superfícies básicas apresentam maior afinidade pela adsorção de íons H^+ , em comparação ao íon OH^- . Por outro lado, os carvões do tipo L produzem suspensões com propriedades ácidas ($pH_{suspensão} < 7,0$) e adsorvem mais OH^- que H^+ . O pH da suspensão de carvão deste trabalho foi igual a 7,4; desta forma, o carvão ativado pode ser classificado como do tipo H, ou seja, é capaz de adsorver mais H^+ do que OH^- , isto também é confirmado pelas isotermas de adsorção da Figura 2. De qualquer maneira, é possível afirmar que o carvão utilizado apresenta propriedades anfóteras pela capacidade de adsorver tanto H^+ como OH^- .

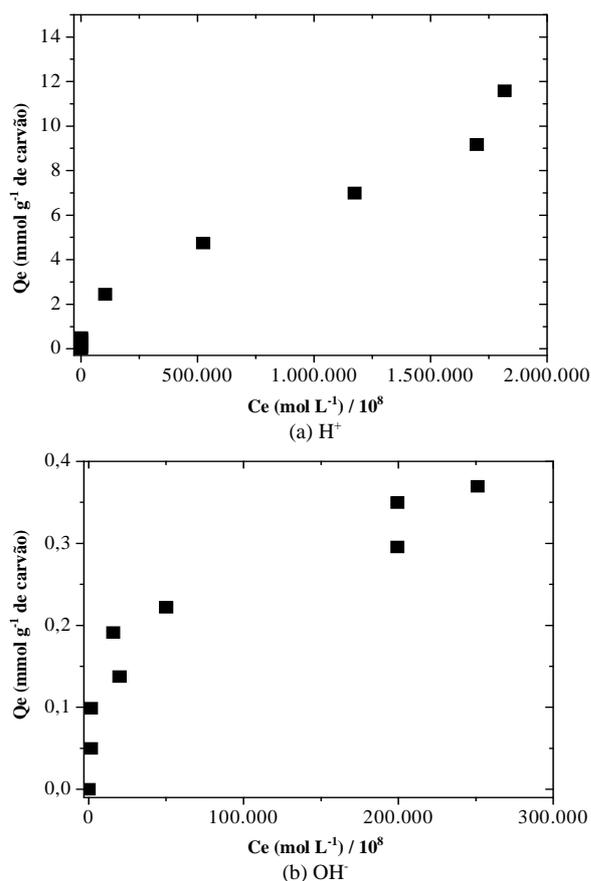


Figura 2. Isoterma de adsorção de H^+ (a) e OH^- (b) em carvão ativado.

A Tabela 2 apresenta os coeficientes dos modelos de Langmuir e Freundlich ajustados aos dados

experimentais. Observa-se que o modelo de Freundlich apresentou melhor ajuste com relação ao coeficiente de determinação. A capacidade máxima de adsorção (q_{MAX}) de H^+ é cerca de 62 vezes maior que a capacidade máxima de adsorção de OH^- . Adicionalmente, as constantes do modelo de Freundlich também foram muito maiores para a adsorção do H^+ .

Tabela 2. Valores das constantes dos modelos de Langmuir e Freundlich para as isotermas de adsorção do H^+ e OH^- em carvão ativado.

	Parâmetros de Langmuir			Parâmetros de Freundlich		
	q_{max}	K_D	R^2	K	n	R^2
H^+	22,510	21421×10^2	0,9704	85708	1,28	0,9879
OH^-	0,364	21438	0,9075	0,0076	0,31	0,9778

OBS.: q_{MAX} é dado em $mmol\ g^{-1}$ de carvão, K_D é dado em $(mol\ L^{-1})/10^8$, K é dado em $(mmol\ g^{-1}\ de\ carvão) \times ((mol\ L^{-1})/10^8)^{1/n}$, R^2 é o coeficiente de determinação.

O pH da solução de corante Remazol Amarelo Ouro RNL é igual a 4,63 na concentração utilizada para determinação das isotermas ($3.000\ mg\ L^{-1}$). Sabendo-se que este corante apresenta carga negativa e que o carvão é do tipo H, ou seja, tem grande afinidade por H^+ , é possível afirmar que as condições de adsorção foram altamente favoráveis para as interações eletrostáticas entre o carvão e o corante têxtil.

Efeito da temperatura na isoterma de adsorção do corante

As Figuras 3(a) e 3(b) indicam, respectivamente, as isotermas de adsorção do corante em partículas A ($1,70 \pm 0,30\ mm$) e B ($3,00 \pm 0,40\ mm$). Observa-se que para ambos os tamanhos de partículas, quanto maior a temperatura, maior é a adsorção. Este comportamento é contrário ao verificado por Aksu e Tezer (2005) para o mesmo corante, quando adsorvido em *Chlorella vulgaris*, e por Khattri e Singh (2000), para a adsorção dos corantes Verde Malaquita e Cristal Violeta em serragem. Para Aksu e Tezer (2005), o aumento da capacidade de adsorção está relacionado à provável quimissorção, além da adsorção física. Ao passo que, para Khattri e Singh (2000), o aumento da capacidade de adsorção está relacionado ao aumento na solubilidade do corante e à diminuição do potencial químico.

Na Figura 3(a), é visível a diferença entre as isotermas para as partículas A (menores); por outro lado, na Figura 3(b), para as partículas B, as isotermas estão praticamente sobrepostas até a concentração de $600\ mg\ L^{-1}$. Estes comportamentos podem estar relacionados ao efeito do gradiente de temperatura provavelmente existente entre o interior da partícula e sua superfície. Em partículas menores, o gradiente de temperatura é menor ou inexistente,

fazendo com que o interior da partícula tenha temperatura muito próxima da temperatura externa e da superfície da partícula. Desta forma, a adsorção pode ocorrer de forma intensa e homogênea em toda a partícula, ao passo que, em partículas maiores, o gradiente de temperatura entre o interior e o exterior da partícula é maior, ocorrendo maior adsorção do corante nas regiões mais externas da partícula.

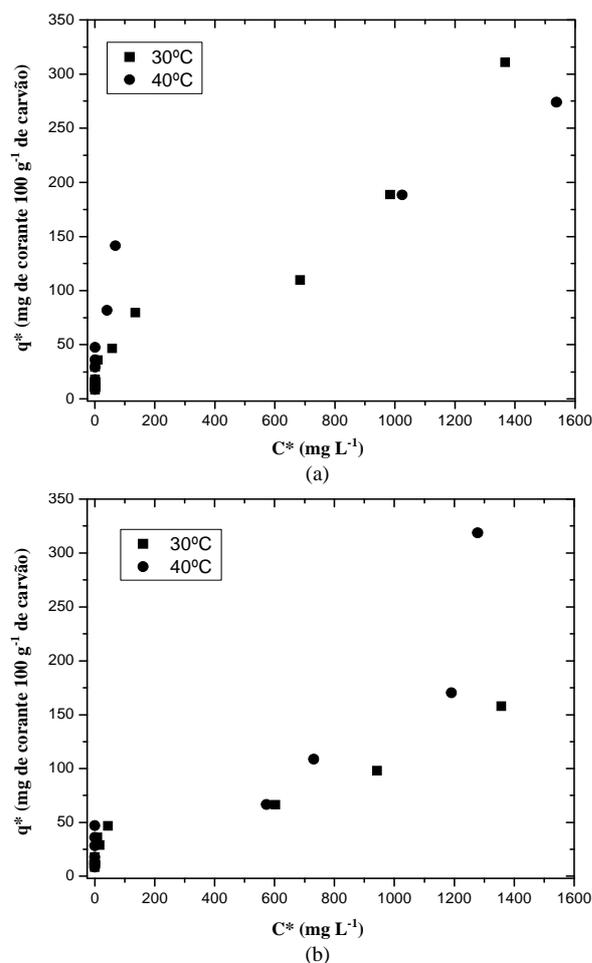


Figura 3. Isotermas de adsorção do corante Remazol Amarelo Ouro RNL em partículas de carvão ativado de diferentes tamanhos: (a) Partículas A (1,70 ± 0,30 mm); (b) Partículas B (3,00 ± 0,40 mm).

A Figura 4 ilustra estes gradientes nas partículas de carvão. À medida que se aproxima do centro da partícula, a adsorção diminui pela redução da temperatura. Outros fatores também apresentam efeitos significativos sobre a adsorção, como concentração do corante, tamanho dos poros, pH da solução de corante etc.

Efeito do tamanho das partículas na isoterma de adsorção do corante

Para visualizar melhor o efeito do tamanho das

partículas em uma mesma temperatura, as isotermas da Figura 3 foram novamente plotadas de acordo com a temperatura (Figura 5).

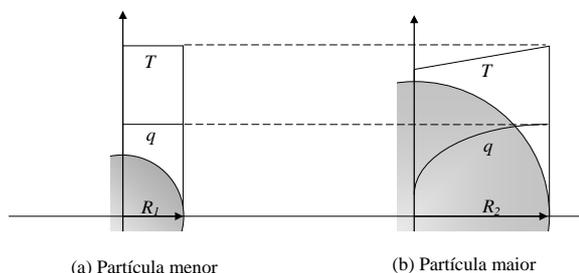


Figura 4. Comparação entre os gradientes de temperatura e da quantidade de corante adsorvida em função do raio da partícula, em que T é a temperatura e q é a quantidade de moles de corante adsorvida: (a) Partícula menor; (b) Partícula maior.

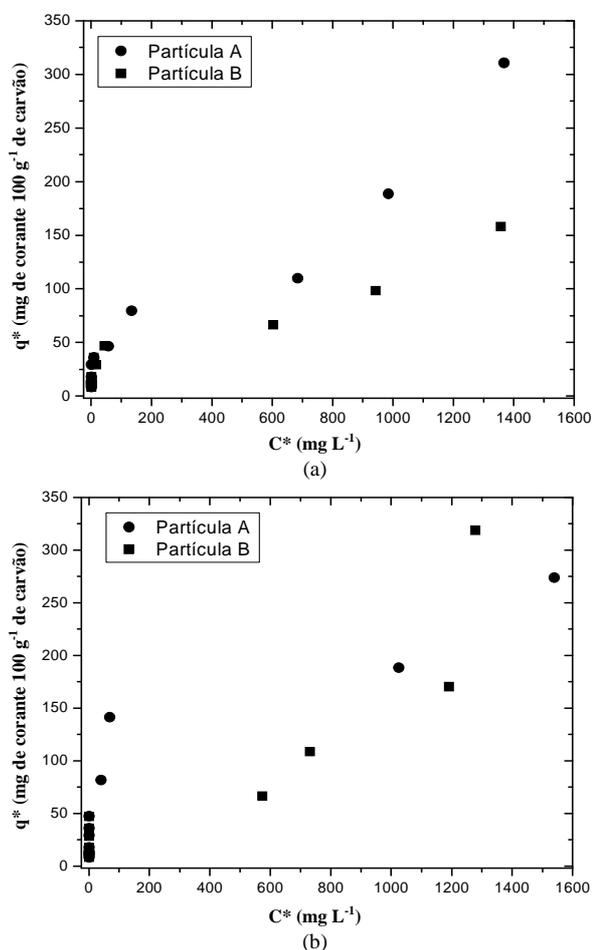


Figura 5. Isotermas de adsorção do corante Remazol Amarelo Ouro RNL em partículas de carvão ativado em diferentes temperaturas: (a) 30°C; (b) 40°C.

Para os ensaios realizados a 40°C (Figura 5(b)), observa-se que a capacidade de adsorção é bem maior para o carvão de menor diâmetro (partículas A), o que também foi verificado para a adsorção do

corante Cristal Violeta em partículas em serragem (KHATTRI; SINGH, 2000), para a adsorção do corante Remazol Amarelo Ouro em partículas de carvão ativado (AL-DEGS et al., 2000) e para adsorção do corante Drim Amarelo K4G em partículas de cinzas de óleo de xisto (AL-QODAH, 2000). De acordo com Al-Qodah (2000), a taxa e a extensão da adsorção diminuem com o aumento do tamanho da partícula, e este comportamento está relacionado com a área superficial efetiva das partículas de adsorvente e seus tamanhos. A área superficial efetiva diminui com o aumento do tamanho das partículas e, como consequência, a saturação por unidade de massa de adsorvente diminui.

Al-Degs et al. (2000) realizaram a adsorção do corante Remazol Amarelo em carvão ativado com área superficial de $1.100 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Eles estudaram três faixas de diâmetros de partículas entre 0,30 e 0,71 mm e obtiveram valores de capacidade de adsorção da mesma ordem deste trabalho; verificaram também que a redução do diâmetro de partícula promove aumento na capacidade de adsorção.

Na temperatura de 30°C (Figura 5(a)), o efeito do tamanho de partícula é menos pronunciado, se comparado a 40°C (Figura 5(b)), o que evidencia o efeito positivo da temperatura na adsorção. Por exemplo, na Figura 5(a) (30°C), para C^* igual a 600 mg L^{-1} , observa-se que o valor de q^* é cerca de $100 \text{ mg } 100 \text{ g}^{-1}$ de carvão para as partículas de tamanho A (menores) e cerca de 60 mg de corante 100 g^{-1} de carvão para as partículas de tamanho B (maiores), ou seja, a concentração do corante no carvão é, aproximadamente, 40% menor para as partículas maiores. No entanto, na temperatura de 40°C (Figura 5(b)), também para C^* igual a 600 mg L^{-1} , o valor de q^* é cerca de $150 \text{ mg } 100 \text{ g}^{-1}$ de carvão para as partículas de tamanho A (menores) e cerca de 60 mg de corante 100 g^{-1} de carvão para as partículas de tamanho B (maiores), ou seja, a concentração do corante no carvão é, aproximadamente, 60% menor para as partículas maiores. Isto indica que, para menores temperaturas, o tamanho das partículas não afeta significativamente, mas com o aumento da temperatura, o tamanho da partícula deve ser considerado na capacidade de adsorção.

Ajuste dos modelos matemáticos

Inicialmente, o modelo de Langmuir foi ajustado aos dados experimentais, mas os coeficientes de regressão foram muito ruins.

Desta forma, procedeu-se a um ajuste parcial,

assim, o modelo de Langmuir foi ajustado aos dados após a exclusão dos dois últimos pontos da isoterma, ou seja, os maiores valores de C^* . A exclusão dos pontos visou apenas ao ajuste parcial do modelo aos dados, ou seja, os modelos podem ser aplicados apenas no intervalo definido. A finalidade desta exclusão é apenas possibilitar o ajuste aos modelos clássicos de adsorção e permitir a comparação entre os coeficientes de cada isoterma. As isotermas das Figuras 3 ou 5 apresentaram um patamar de saturação, típico do modelo de Langmuir; no entanto, com o aumento da concentração, há um novo incremento na adsorção do corante. É justamente este incremento na adsorção que é desprezado para o ajuste dos modelos. Segundo Figueiredo e Ribeiro (1987), tal comportamento é típico de adsorção em multicamadas, na qual o modelo de Langmuir não deve ser ajustado. A dedução do modelo de Langmuir implica admitir que o processo de adsorção ocorra em monocamada. A Tabela 3 indica que, mesmo após a exclusão dos pontos, os parâmetros do modelo de Langmuir não apresentaram bom ajuste aos dados experimentais, como pode ser verificado pelos coeficientes de regressão que foram menores que 90%, com exceção da isoterma a 40°C para as partículas de menor diâmetro. Al-Degs et al. (2000) observaram excelente ajuste do modelo de Langmuir para a isoterma de adsorção do corante Remazol Amarelo Ouro. Os valores de q_{MAX} obtidos por estes autores variaram de 71,4 a 111,1 mg de corante 100 g^{-1} de carvão, ou seja, da mesma ordem de grandeza dos valores obtidos neste trabalho. Tais autores não fazem referência se o corante Remazol Amarelo Ouro é do tipo RNL.

Tabela 3. Valores das constantes dos modelos de Langmuir para as isotermas de adsorção do corante Remazol Amarelo Ouro RNL em carvão ativado.

Temperatura	Condições das Isotermas		Parâmetros de Langmuir		
	Diâmetro das Partículas	q_{max}	K_D	R^2	
30°C	$1,70 \pm 0,30 \text{ mm}$	184,59	178,15	85,27	
30°C	$3,00 \pm 0,40 \text{ mm}$	56,06	5,20	84,88	
40°C	$1,70 \pm 0,30 \text{ mm}$	243,26	59,54	90,34	
40°C	$3,00 \pm 0,40 \text{ mm}$	140,36	4,94	88,20	

OBS.: q_{MAX} é dado em mg de corante 100 g^{-1} de carvão, K_D é dado em mg de corante mL^{-1} , R^2 é o coeficiente de determinação.

Aksu e Tezer (2005) estudaram a adsorção do corante Remazol Amarelo Ouro RNL em algas *Chlorella vulgaris*. Eles verificaram que o erro experimental, que é a diferença entre o valor experimental e o valor predito pelo modelo da isoterma, foi inferior a 10% para os três modelos, e seus valores foram 8,0; 4,7 e 3,3%, respectivamente, para os modelos de Freundlich, de Redlich-Peterson e de Langmuir.

Ao contrário do ajuste ao modelo de Langmuir, para o ajuste dos modelos de Freundlich e Langmuir-Freundlich não foi excluído nenhum dos pontos experimentais, uma vez que os coeficientes de determinação foram muito melhores. A Tabela 4 apresenta os valores das constantes dos modelos de Langmuir-Freundlich. Os valores dos parâmetros foram da mesma ordem de grandeza daqueles obtidos por Aksu e Tezer (2005) para a adsorção do mesmo corante na alga *Chlorella vulgaris*. Observa-se que o modelo de Langmuir-Freundlich apresentou os melhores resultados para as quatro isotermas.

Tabela 4. Valores das constantes do modelo de Langmuir-Freundlich.

Temperatura	Condições das Isotermas	Parâmetros de Langmuir-Freundlich			
		Diâmetro das Partículas	q_{MAX}	K_D	N
30°C	1,70 ± 0,30 mm	4,80	-0,773	-0,0335	98,41
30°C	3,00 ± 0,40 mm	2,35	-0,836	-0,0226	98,03
40°C	1,70 ± 0,30 mm	5,54	-0,753	-0,0577	91,34
40°C	3,00 ± 0,40 mm	5,55	-0,509	-0,0917	93,51

OBS.: q_{MAX} é dado em mg de corante 100 g⁻¹ de carvão, K_D é dado em mg de corante mL⁻¹, R^2 é o coeficiente de determinação.

Observa-se que os coeficientes de determinação foram superiores para 30°C, se comparados com os valores para 40°C. Com relação aos parâmetros, quando os valores de K_D e N da equação de Langmuir-Freundlich são positivos, o significado físico dos parâmetros q_{MAX} e K_D é análogo ao modelo de Langmuir. Por outro lado, quando seus valores são negativos (como foi observado neste trabalho), os parâmetros q_{MAX} e K_D não apresentaram o mesmo significado físico do modelo de Langmuir. A Figura 6 indica uma curva típica para o modelo de Langmuir-Freundlich quando os parâmetros K_D e N são negativos. Observa-se que a curva apresenta uma descontinuidade, e o seu comportamento antes da descontinuidade é semelhante às isotermas obtidas neste trabalho. Após tal descontinuidade, os valores de q^* se tornam negativos e tendem a zero quando C^* tende ao infinito. Desta forma, é possível afirmar que o modelo de Langmuir-Freundlich, quando K_D e N são negativos, é fisicamente coerente para valores menores de C^* , ou seja, antes da descontinuidade. O comportamento do modelo antes da descontinuidade é semelhante ao comportamento das isotermas obtidas neste trabalho, o que justifica o ótimo ajuste deste modelo aos dados experimentais. Em tais isotermas, inicialmente há elevação no valor de q^* , seguida por um patamar e finalmente uma nova elevação. Os valores dos parâmetros para os quatro experimentos foram da mesma ordem de grandeza. A partir de uma determinada concentração C^* , ocorre um ponto de descontinuidade, no qual o valor de q^* se

torna negativo; aumentando ainda mais o valor de C^* , ocorre a formação de uma assíntota em q^* igual a zero.

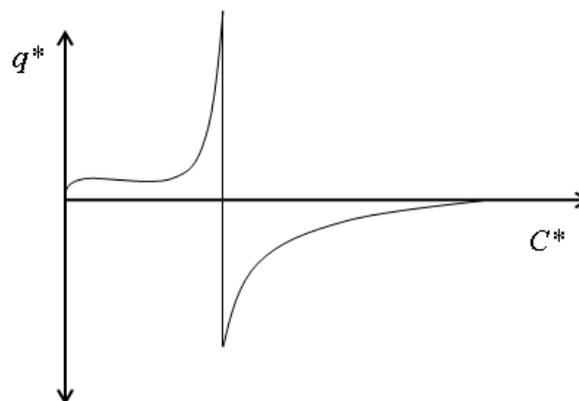
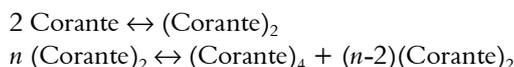


Figura 6. Comportamento do modelo de Langmuir-Freundlich quando os parâmetros K_D e N são negativos.

Segundo Walker e Weatherley (2001), os íons dos corantes apresentam a tendência de se agregarem em soluções aquosas. Em concentrações muito baixas de corante (10^{-4} a 10^{-6} M), os corantes formam dímeros. Posteriormente, as unidades de dímeros também se agregam entre si e assim por diante, de acordo com as equações a seguir:



A concentração de corante utilizado na determinação das isotermas foi de 3.000 mg mL⁻¹, o que corresponde a $5,3 \times 10^{-3}$ M. Esta concentração é superior à faixa de concentração de 10^{-4} e 10^{-6} M, descrita por Walker e Weatherley (2001), na qual o fenômeno de agregação dos corantes ocorreria. No entanto, com o decorrer do processo de adsorção, há uma redução da concentração do corante no seio da solução para valores entre 10^{-4} e 10^{-6} M, permitindo o processo de agregação do corante. Segundo Walker e Weatherley (2001), quando o processo de adsorção ocorre em multicamadas na superfície do adsorvente, as moléculas de corante, que não se encontram adsorvidas, tendem a se agregar no interior dos poros por meio de formação de micelas de corante; desta forma, o aumento dos valores de q^* após o 'patamar de saturação', mencionado anteriormente, é decorrente do processo de agregação do corante no interior dos poros. Na verdade, não se trata de um aumento da capacidade de adsorção do corante, mas sim de um aprisionamento de moléculas agregadas no interior do adsorvente.

A Tabela 5 indica que os valores da constante n

do modelo de Freundlich são inferiores a 1. Al-Degs et al. (2000) verificaram valores de n da ordem de 1,6 para isotermas determinadas em temperaturas da mesma ordem deste trabalho (25 a 45°C). Estes resultados apontam que a adsorção do corante Remazol Amarelo Ouro RNL na alga *Chlorella vulgaris* é mais favorável do que a adsorção do corante em carvão ativado. De acordo com Freundlich (1907), valores de n maiores do que 1 representam isotermas mais favoráveis do que valores menores do que 1, como foram observados neste trabalho.

Tabela 5. Valores das constantes do modelo de Freundlich.

Condições das Isotermas		Parâmetros de Freundlich		
Temperatura	Diâmetro das Partículas	K	n	R^2
30°C	1,70 ± 0,30 mm	16,63	0,292	95,51
30°C	3,00 ± 0,40 mm	15,14	0,259	94,93
40°C	1,70 ± 0,30 mm	28,11	0,299	93,73
40°C	3,00 ± 0,40 mm	NA	NA	NA

OBS.: K é dado em (mg de corante 100 g⁻¹ de carvão) x (mg de corante mL⁻¹)^{1/n}; R^2 é o coeficiente de determinação; NA: não-ajustado.

Conclusão

Undubitavelmente, o carvão ativado é um excelente adsorvente para corante Remazol Amarelo Ouro RNL, com grande potencial no tratamento de efluentes de indústrias têxteis. Os resultados mostraram que a temperatura do processo ou o diâmetro das partículas de carvão influencia fortemente o processo de adsorção e, portanto, estas variáveis devem ser levadas em consideração nas etapas de projeto e operação de sistemas de adsorção de corantes. A diminuição das partículas aumenta sua capacidade de adsorção porque ocorre aumento da área de contato com a fase fluida. Considerando que as partículas eram de dimensões milimétricas, é possível que ocorram gradientes internos de temperatura; desta forma, este gradiente é maior para as partículas maiores (3,00 ± 0,40 mm), o que promove maior efeito da temperatura sobre a adsorção nestas partículas. Por outro lado, este efeito é menor nas partículas com diâmetro de 1,70 ± 0,30 mm; neste caso, os gradientes internos de temperatura são muito menores e, conseqüentemente, o efeito da temperatura no processo de adsorção é menor.

As isotermas de adsorção do corante se ajustaram melhor ao modelo de Langmuir-Freundlich, se comparado ao modelo de Freundlich. A comparação com o modelo de Langmuir não é possível porque para o ajuste deste modelo foi necessária a exclusão de pontos da isoterma. O ajuste do modelo de Langmuir serviu apenas para comparação entre os seus parâmetros nas diferentes condições.

Referências

- AKSU, Z.; TEZER, S. Biosorption of reactive dyes on the green alga *Chlorella vulgaris*. **Process Biochemistry**, v. 40, n. 3-4, p. 1347-1361, 2005.
- AL-DEGS, Y.; KHRAISHEH, M. A. M.; ALLEN, S. J.; AHMAD, M. N. Effect of carbon surface chemistry on the removal of reactive dyes from textile effluent. **Water Research**, v. 34, n. 3, p. 927-935, 2000.
- AL-GHOUTI, M.; KHRAISHEH, M. A. M.; AHMAD, M. N. M.; ALLEN, S. Thermodynamic behaviour and the effect of temperature on the removal of dyes from aqueous solution using modified diatomite: A kinetic study. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 287, n. 1, p. 6-13, 2005.
- AL-QODAH, Z. Adsorption of dyes using shale oil ash. **Water Research**, v. 34, n. 17, p. 4295-4303, 2000.
- ASTM STANDARDS. **ASTM D 4607-86**: standard test method for determination of iodine number of activated carbon. Philadelphia: ASTM Committee on Standards, 1990. v. 15.
- CATANHO, M.; MALPASS, G. R. P.; MOTHEO, A. J. Avaliação dos tratamentos eletroquímico e fotoeletroquímico na degradação de corantes têxteis. **Química Nova**, v. 29, n. 5, p. 983-989, 2006.
- EL-HENDAWY, A. N. A.; SAMRA, S. E.; GIRGIS, B. S. Adsorption characteristics of activated carbons obtained from corncobs. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 180, n. 3, p. 209-221, 2001.
- FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R. **Catálise heterogênea**. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1987.
- FREUNDLICH, H. Über die adsorption in lo sungen. **Journal of Physical Chemistry**, v. 57, p. 385-470, 1907.
- GUZEL, F. The effect of surface acidity upon the adsorption capacities of activated carbons. **Separation Science Technology**, v. 31, n. 2, p. 283-290, 1996.
- KIMURA, I. Y.; FÁVERE, V. T.; LARANJEIRA, M. C. M.; JOSUÉ, A.; NASCIMENTO, A. Evaluation of the adsorption capacity of orange 16 reactive dye for chitosan. **Acta Scientiarum. Technology**, v. 22, n. 5, p. 1161-1166, 2000.
- KHATTRI, S. D.; SINGH, M. K. Colour removal from synthetic dye wastewater using a bioadsorbent. **Water, Air and Soil Pollution**, v. 120, n. 3-4, p. 283-294, 2000.
- KOBLE, R. A.; CORRIGAN, T. E. Adsorption isotherms for pure hydrocarbons. **Industrial and Engineering Chemistry**, v. 44, n. 2, p. 383-387, 1952.
- LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica, and platinum. **Journal of the American Chemical Society**, v. 40, n. 9, p. 1361-1403, 1918.
- LEON Y LEON, C. A.; RADOVIC, L. R. **Chemistry and physics of carbon**. New York: Marcel Dekker, 1994.
- MATTSON, J. S.; MARK, H. B. **Activated carbon surface chemistry and adsorption from solutions**. New York: Marcel Dekker, 1971.
- MORENO-CASTILLA, C.; CARRASCO-MARÍN, F.; UTRERA-HIDALGO, E.; RIVERA-UTRILLA, J. Maringá, v. 31, n. 2, p. 185-193, 2009

Activated carbons as adsorbents of SO₂ in flowing air. Effect of their pore texture and surface basicity. **Langmuir**, v. 9, n. 5, p. 1378-1383, 1993.

REDLICH, O. J.; PETERSON, D. L. A useful adsorption isotherm. **Journal of Physical Chemistry**, v. 63, p. 1024-1026, 1959.

WALKER, G. M.; WEATHERLEY, L. R. Adsorption of dyes from aqueous solution – the effect of adsorbent pore size distribution and dye aggregation. **Chemical Engineering Journal**, v. 83, n. 3, p. 210-206, 2001.

ZOLLINGER, H. **Color chemistry**: syntheses, properties and applications of organic dyes and pigments. New York: VCH, 1960.

Received on March 18, 2008.

Accepted on February 16, 2009.

License information: This is an open-access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution License, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.