

ESTUDO TERMODINÂMICO DA REMOÇÃO DO CORANTE AZUL REATIVO 5G PELO ADSORVENTE COMERCIAL DOWEX™ OPTIPORE™ SD-2.

P. Marin¹; S. P. D. Oliveira¹; C. E. Borba¹; A. N. Módenes¹; N. Passaia¹; L. S. Figueiredo¹;
E. A. da Silva¹.

1- Departamento de Engenharia Química – Universidade Estadual do Oeste do Paraná -
Campus Toledo.

Rua da Faculdade, 645 - Jardim La Salle - CEP: 85903-000. Toledo-PR – Brasil.

Telefone: (45) 9918-6495 – Email: pricila_marin@hotmail.com

RESUMO: Neste trabalho realizou-se o estudo da termodinâmica de adsorção do corante azul reativo 5G pelo adsorvente Dowex™ Optipore™ SD-2. Testes cinéticos de adsorção foram realizados em sistema batelada para quatro temperaturas (20, 30, 40 e 50°C). Posteriormente, determinou-se os parâmetros termodinâmicos do processo: variação da energia livre de Gibbs (ΔG), da entalpia (ΔH) e da entropia (ΔS) do sistema. Os resultados do teste cinético mostraram que, para as temperaturas de 20, 30, 40 e 50 °C, o tempo de equilíbrio foi atingido em 132, 96, 84 e 67 h e a capacidade de adsorção foi de 200, 235, 216 e 200 mg g⁻¹, respectivamente. Os valores dos parâmetros termodinâmicos indicam que o processo é espontâneo ($\Delta G < 0$), exotérmico ($\Delta H = -3,43$ kJ mol⁻¹) e pode ser classificado como fisissorção ($\Delta H < 42$ kJ mol⁻¹). A entropia do sistema evidenciou o deslocamento das moléculas de corante da fase líquida para a sólida ($\Delta S < 0$).

PALAVRAS-CHAVE: corante azul reativo 5G, adsorção, Dowex™ Optipore™ SD-2, estudo termodinâmico.

ABSTRACT: This work was realized to study the thermodynamics of adsorption of reactive blue 5G dye by the adsorbent Dowex™ Optipore™ SD-2. Kinetic tests of adsorption were realized in batch system for four temperatures (20, 30, 40 and 50 °C). Subsequently, we determined the thermodynamic parameters of the process: variation of Gibbs free energy (ΔG), enthalpy (ΔH) and entropy (ΔS) of the system. The kinetic test results showed that for temperatures of 20, 30, 40 and 50 °C, the equilibrium time was obtained on 132, 96, 84 and 67 h and the adsorption capacity was 200, 235, 216 and 200 mg g⁻¹, respectively. The values of the thermodynamic parameters indicate that the process is spontaneous ($\Delta G < 0$), exothermic ($\Delta H = -3,43$ kJ mol⁻¹) and can be classified as physisorption ($\Delta H < 42$ kJ mol⁻¹). The entropy of the system demonstrated the displacement of the dye molecules from the liquid phase to the solid ($\Delta S < 0$).

KEYWORDS: reactive blue 5G dye; adsorption; Dowex™ Optipore™ SD-2; thermodynamics study.



1. INTRODUÇÃO

Dentre todos os ramos industriais, um dos principais responsáveis pelo agravamento da poluição ambiental é o setor têxtil, uma vez que o seu efluente contém corantes que, mesmo em baixas concentrações, podem ser altamente tóxicos para os organismos vivos. A presença de corantes nos corpos hídricos afeta a coloração da água resultando na redução da penetração de luz (Alkan *et al.*, 2008), diminuindo assim a eficiência da fotossíntese em plantas aquáticas e, portanto, gerando um efeito adverso no seu crescimento (Al-Degs *et al.*, 2000).

O corante azul reativo 5G é amplamente utilizado em processos de lavanderia industrial e tingimento têxtil (Texpal, 2005). É composto por um grupo cromóforo do tipo azo, responsável pela cor, e um grupo sulfonato, responsável pela solubilidade e caráter aniônico do corante (Kimura *et al.*, 2000). Além disso, devido ao fato de possuir dois grupos reativos (vinilsulfona e monoclorotriazina), pertence à classe de corantes reativos bifuncionais (Koprivanac *et al.*, 2005).

O tratamento de efluentes têxteis pode ser feito por métodos químicos, físicos ou biológicos. Entretanto, para o caso de efluentes contendo corantes reativos, como o corante azul reativo 5G, métodos biológicos e químicos não são indicados, uma vez que a maioria destes corantes é estável a tais tratamentos (Özcan *et al.*, 2006). Dessa forma, o ideal é que tais efluentes sejam tratados por algum método físico, como, por exemplo, adsorção.

A adsorção pode ser considerada bastante promissora para o tratamento de águas residuais, pois apresenta baixo custo, fácil operação, projeto simples e, ainda, capacidade para tratar corantes em formas mais concentradas (Gök *et al.*, 2010). Contudo, a eficiência do processo de adsorção está diretamente relacionada à seleção do material adsorvente. Dessa forma, para que se obtenha uma alta capacidade de remoção do soluto, a escolha do adsorvente é um ponto fundamental.

Um dos critérios mais importantes para a determinação da viabilidade do uso de um material como adsorvente é a avaliação da espontaneidade termodinâmica do processo de adsorção. A estimativa dos parâmetros termodinâmicos é feita pela caracterização do processo de adsorção de um estado inicial a um estado final de equilíbrio e pode determinar se o processo é espontâneo, endo

ou exotérmico e o grau de afinidade entre adsorvente e adsorvato. Além disso, tais parâmetros podem fornecer informações sobre a heterogeneidade da superfície do adsorvente e se o processo envolve adsorção física ou química (Calvet, 1989).

Diante do exposto, este trabalho tem por objetivo estudar a termodinâmica de adsorção do corante azul reativo 5G pelo adsorvente Dowex™ Optipore™ SD-2 através da determinação e análise dos parâmetros termodinâmicos: variação da energia livre de Gibbs (ΔG), da entalpia (ΔH) e da entropia (ΔS) do sistema.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Todos os experimentos foram realizados no Laboratório de Controle de Poluição (CP) do Departamento de Engenharia Química da Universidade Estadual do Oeste do Paraná – Unioeste – Campus de Toledo.

2.1. Materiais

O adsorvente Dowex™ Optipore™ SD-2 foi fabricado por Dow® Chemical Company e cedido pela empresa Coremal Comércio e Representações Maia Ltda, da cidade de Cotia – SP. Antes da sua utilização, o adsorvente foi seco em estufa (Cienlab) à 50°C por aproximadamente 6 h, até obtenção de massa constante.

O corante Azul Reativo 5G foi produzido e doado pela empresa Texpal Indústria Química S/A, de Valinhos – SP.

2.2. Métodos

Para a realização dos experimentos, foram preparadas soluções de corante azul reativo 5G, com concentração de 150 mg L⁻¹, a partir da dissolução do corante em pó em água destilada. Utilizando-se solução de HCl 1 mol L⁻¹, ajustou-se o pH das soluções em 2.

Para a determinação do tempo de equilíbrio do sistema realizou-se um teste cinético, utilizando-se erlenmeyers de 125 mL, onde 50 mL de solução de corante azul reativo 5G foram colocados em contato com 5 mg de adsorvente e deixados em incubadora refrigerada, também conhecida como *shaker* (Tecnal TE-424), sob agitação orbital de 120 rpm e temperaturas controladas em 20, 30, 40 e 50 °C. As amostras foram retiradas do *shaker* em intervalos de tempo pré-determinados. A concentração final do corante



na solução foi analisada em espectrofotômetro UV-VIS, no comprimento de onda de 618 nm. Para cada temperatura, o teste foi realizado em duplicata e a quantidade de corante adsorvido foi determinada a partir de um balanço de massa representado pela Equação 01.

$$q_{eq} = \frac{V_{Sol}(C_{A,i} - C_{eq})}{m_{ads}} \quad (01)$$

Sendo q_{eq} a concentração de equilíbrio do corante na fase sólida (mg g^{-1}), V_{Sol} o volume de solução (L); $C_{A,i}$ a concentração inicial de corante na solução (mg L^{-1}); C_{eq} a concentração do corante no equilíbrio (mg L^{-1}) e m_{ads} a massa de adsorvente em base seca (g).

A partir dos valores da concentração de equilíbrio do corante na fase sólida (mg g^{-1}) para cada temperatura, avaliou-se a termodinâmica de adsorção do processo. Para tanto, foram analisados três parâmetros: a variação da energia livre de Gibbs, da entalpia e da entropia do sistema.

A variação da energia livre de Gibbs é obtida a partir da Equação 02.

$$\Delta G = -RT \ln(K_{eq}) \quad (02)$$

Sendo R é a constante universal dos gases ideais ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), T a temperatura de operação do sistema (K) e K_{eq} a constante de equilíbrio de adsorção (L g^{-1}), calculada pela Equação 03.

$$K_{eq} = \frac{(C_{A,i} - C_{eq}) V_{Sol}}{C_{eq} m_{ads}} \quad (03)$$

As variações de entalpia e entropia do sistema são obtidas a partir de um gráfico de ΔG em função de T , onde, de acordo com a Equação 04, a interseção e inclinação de uma reta com o eixo das ordenadas fornece os valores de ΔH e ΔS , respectivamente.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (04)$$

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A temperatura é um dos parâmetros que mais influenciam nas relações de equilíbrio, uma vez que afeta a agitação das moléculas do sistema, interferindo também nas forças de atração e

repulsão entre o adsorvato e o adsorvente. Em temperaturas elevadas há uma maior agitação molecular do sistema, aumentando a velocidade de difusão das moléculas de corante da superfície até os poros internos do adsorvente.

A Figura 1 apresenta a cinética de adsorção para as quatro temperaturas avaliadas: 20, 30, 40 e 50°C. Para melhor visualização dos resultados, a Tabela 1 apresenta os dados de tempo de equilíbrio e capacidade de adsorção do corante em cada temperatura.

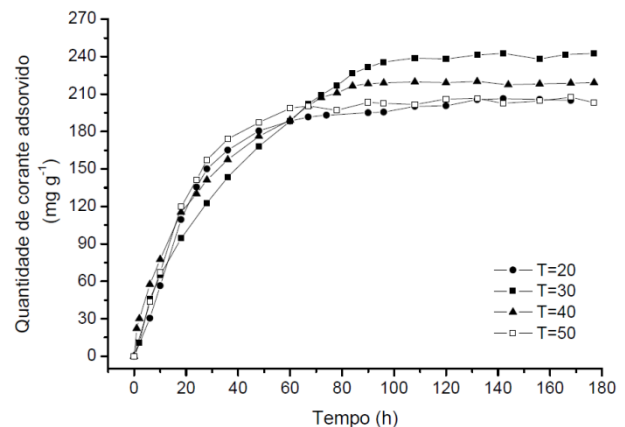


Figura 1. Cinética de adsorção do corante Azul Reativo 5G nas temperaturas de 20, 30, 40 e 50°C.

Tabela 1. Tempo de equilíbrio e capacidade de adsorção em cada temperatura ($C_0 = 150 \text{ mg L}^{-1}$, $pH = 2$, $m_{ads} = 0,005 \text{ g}$, Agitação = 120 rpm).

Temperatura (°C)	Tempo de Equilíbrio (h)	q_{eq} (mg g^{-1})
20	132	205 ± 5
30	96	235 ± 11
40	84	216 ± 7
50	67	200 ± 9

Analisando as curvas cinéticas apresentadas na Figura 1 e os resultados mostrados na Tabela 1, observa-se que, na faixa de temperatura e condições estudadas, o tempo de equilíbrio do sistema diminui com o aumento da temperatura. Para temperaturas acima de 30°C, um aumento neste parâmetro resulta em um decréscimo na



quantidade de corante adsorvido. Por outro lado, quando a temperatura é diminuída para 20°C, a capacidade de adsorção do corante foi menor. Dessa forma, a quantidade máxima removida pelo adsorvente ($235 \pm 11 \text{ mg g}^{-1}$) ocorreu em 30°C.

Martins *et al.* (2013) avaliaram as temperaturas de 30, 45 e 60°C na adsorção do corante Azul Reativo 5G em carvão ativado e observaram que o melhor resultado foi obtido em 30°C. Lambrecht *et al.* (2009) pesquisaram a adsorção do mesmo corante utilizando carvão ativado e xisto pirolisado nas temperaturas de 30 e 40°C e observaram que, para o processo com ambos os adsorventes, a melhor remoção do corante foi obtida para a temperatura de 30°C.

A título de comparação, a Tabela 2 apresenta a capacidade que diferentes adsorventes possuem de remover corantes reativos utilizando condições experimentais semelhantes às utilizadas nesta pesquisa.

Tabela 2. Capacidade de adsorção de corantes reativos para diferentes materiais adsorventes.

Adsorvente	q_{eq} (mg g^{-1})	Condições operacionais	Fonte
Bagaço de Laranja	25,98	T=25°C pH=2	Fiorenti <i>et al.</i> , 2010
Carvão ativado	140,14	T=30°C pH=2	Schimmel <i>et al.</i> , 2010
Casca de ovo	46,93	T=22°C pH=1	Elkady <i>et al.</i> , 2011
Macrófita <i>Egeria Densa</i>	29,83	T=30°C pH=1	Módenes <i>et al.</i> , 2011

Comparando os valores de capacidade de adsorção apresentados na Tabela 2 com os obtidos neste trabalho, pode-se afirmar que o adsorvente Dowex™ Optipore™ SD-2 apresenta capacidade de adsorção de corantes reativos superior aos demais materiais, podendo, portanto, ser utilizado com eficiência no tratamento de efluentes têxteis.

Em relação aos parâmetros termodinâmicos, a variação da energia livre de Gibbs (ΔG) é o critério fundamental de espontaneidade do processo, sendo que um dado processo ocorre espontaneamente a uma dada temperatura se $\Delta G < 0$ e quanto menor for esse valor, mais favorecido é

o processo de sorção (Aksu e Isoglu, 2005). Processos não-espontâneos, caracterizados, portanto, por valores positivos de ΔG , podem ser encontrados em alguns sistemas de sorção nos quais a natureza do sorvato e da superfície do sorvente não favorecem a retenção da espécie pretendida.

Através do valor obtido para a variação da entalpia (ΔH), é possível analisar a natureza das forças intermoleculares presentes no processo de adsorção. Valores entre 10 e 20 kJ mol^{-1} representam fisissorção enquanto valores entre 40 e 4000 kJ mol^{-1} , comparáveis aos encontrados para reações químicas, representam um processo de quimissorção. Além disso, se $\Delta H < 0$, pode-se afirmar que o processo é exotérmico, pois com o aumento da temperatura, ocorre a diminuição da eficiência do processo. Do contrário, diz-se que o processo é endotérmico (Perry, 1980).

Os valores dos parâmetros termodinâmicos de adsorção, obtidos para as quatro temperaturas avaliadas, são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3. Parâmetros termodinâmicos da adsorção do corante Azul Reativo 5G.

Temperatura (K)	ΔG (kJ mol^{-1})	ΔH (kJ mol^{-1})	ΔS ($\text{kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)
293	-1,21		
303	-1,74		
313	-1,42	-3,43	-0,007
323	-1,09		

Pela análise dos resultados, observa-se que o valor obtido para a variação da entalpia é negativo, o que sugere que o processo é exotérmico. O fato de o valor de ΔH ser menor que 40 kJ mol^{-1} , indica que o processo de adsorção é de natureza física (fisissorção), com ligações fracas de Van der Waals entre o corante e o adsorvente.

A variação de entropia está relacionada às variações de ordem-desordem de um sistema, de modo que, quanto mais randômico for o sistema, maior a sua entropia. O valor negativo da variação de entropia indica um aumento no grau de organização do sistema, associado à acomodação das partículas de corante em camadas mais



ordenadas na superfície do adsorvente. Esse aumento do grau de organização do sistema é compensado pela liberação de energia representada pela variação de entalpia, garantindo que o processo global é termodinamicamente coerente. A equação da energia livre de Gibbs em termos de ΔH e ΔS evidencia isso, uma vez que ΔG deve ser sempre negativo para que um processo seja termodinamicamente favorável. Resultados semelhantes foram obtidos por Errais *et al.* (2011) e Elkady *et al.* (2011) em suas pesquisas sobre a adsorção dos corantes reativos Vermelho 120 em argila *in natura* e Vermelho Remazol 198 em casca de ovo, respectivamente. Ambos obtiveram que o processo de adsorção de corantes reativos utilizando os respectivos adsorventes é um processo exotérmico, espontâneo e possui afinidade entre adsorvente/ adsorvato.

4. CONCLUSÃO

Os resultados obtidos para o teste cinético demonstram que, para as temperaturas de 20, 30, 40 e 50°C, o tempo de equilíbrio do sistema foi atingido em 132, 96, 84 e 67 h e a capacidade de adsorção foi de 200, 235, 216 e 200 mg g⁻¹, respectivamente. Assim, nas condições de temperatura estudadas, a maior quantidade de corante removida pelo adsorvente ($q_{eq} = 235 \pm 11$ mg g⁻¹) foi obtida em 30°C.

Os valores dos parâmetros termodinâmicos indicam que o processo é espontâneo ($\Delta G < 0$), exotérmico ($\Delta H = -3,43$ kJ mol⁻¹) e pode ser classificado como fisissorção ($\Delta H < 42$ kJ mol⁻¹), indicando afinidade entre o adsorvente e o adsorvato.

Através dos resultados obtidos, conclui-se que o sistema avaliado é termodinamicamente favorável à adsorção do corante azul reativo 5G pelo adsorvente Dowex™ Optipore™ SD-2, apresentando, ainda, elevada capacidade de adsorção, quando comparado a outros tipos de adsorventes.

5. REFERÊNCIAS

AKSU, Z.; ISOGLU, I. A. ; Removal of copper (II) ions from aqueous solution by biosorption onto agricultural waste and sugar beet pulp. *Process Biochemistry*, v. 40, p. 3031-3044, 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, p. 927-935, 2000.

ALKAN, M.; DOGAN, M.; TURHAN, Y.; DEMIRBAS, O.; TURAN, P. Adsorption kinetics and mechanism of maxilon blue 5G dye on sepiolite from aqueous solutions. *Chemical Engineering Journal*, v. 139, p. 213-223, 2008.

CALVET, R. Adsorption of organic chemicals in soils. *Environmental Health Perspectives*, v. 83, p. 145-177, 1989.

ELKADY, M. F.; ILBRAHIM, A. M.; EL-LATIF, M. M. A. Assessment of the adsorption kinetics, equilibrium and thermodynamic for the potential removal of reactive red dye using eggshell biocomposite beads. *Desalination*, v. 278, p. 412-423, 2011.

ERRAIS E.; DUPLAY J.; DARRAGI F.; M'RABET I.; AUBERT A.; HUBER F.; MORVAN G. Efficient anionic dye adsorption on natural untreated clay: Kinetic study and thermodynamic parameters. *Desalination*, v. 275, p. 74-81, 2011.

FIORENTIN, L. D.; TRIGUEROS, D. E.G.; MÓDENES, A. N.; ESPINOZA-QUÍÑONES, F. R.; PEREIRA, N. C.; BARROS, S. T. D.; SANTOS, O. A. A. Biosorption of reactive blue 5G dye onto drying orange bagasse in batch system: kinetic and equilibrium modeling. *Chemical Engineering Journal*, v. 163, p. 68-77, 2010.

GÖK, O.; ÖZCAN, A. S.; ÖZCAN, A. Adsorption behavior of a textile dye of Reactive Blue 19 from aqueous solutions onto modified bentonite. *Applied Surface Science*, v. 256, p. 5439-5443, 2010.

KIMURA I. Y.; FÁVERE V. T. DE; LARANJEIRA M. C. M.; JOSUÉ A.; NASCIMENTO A. DO. Avaliação da capacidade de adsorção do corante reativo laranja 16 pela quitosana. *Acta Scientiarum*, v. 22, p. 1161-1166, 2000.

KOPRIVANAC, N.; KUSIC, H.; VUJEVIC, D.; PETERNEL, I.; LOCKE, B. R. Influence of iron on degradation of organic dyes in corona. *Journal of Hazardous Materials*, v. 117, p. 113-119, 2005.

LAMBRECHT, R.; BARROS, M. A. S. D.; COSSICH, E. S.; SILVA, E. A.; MATTA, G. K. L.; STACHIW, R. Adsorption of reactive blue 5G dye by activated carbon and pyrolyzed shale oil residue. *Journal Adsorption Science e Technology*, v. 25, p. 741-749, 2009.

MARTINS, T. D.; SCHIMMEL, D.; SANTOS, J. B. O. DOS; SILVA, E. A. DA. Reactive Blue 5G



Adsorption onto Activated Carbon: Kinetics and Equilibrium. *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 58, p. 106–114, 2013.

MÓDENES, A. N.; ESPINOZA-QUIÑONES, F. R.; ALFLEN, V. L.; COLOMBO, A.; BORBA, C. E. Utilização da macrófita *EgeriaDensa* na biosorção do corante reativo 5G. *Engevista*, v. 13, p. 160-166, 2011.

ÖZCAN, A.; ÖNCÜ, E. M.; ÖZCAN, A. S. Adsorption of Acid Blue 193 from aqueous solutions onto DEDMA-sepiolite. *Journal of Hazardous Materials*, v. 129, p. 244-252, 2006.

PERRY, R.H; CHILTON, C.H.; *Manual da Engenharia Química*. Traduzido por MACEDO, H.; e outros. Rio de Janeiro: Editora Guanabara dois, 5ª edição, 1980.

SCHIMMEL, D.; FAGNANI, K. C.; SANTOS, J. B. O. dos; BARROS, M. A. S. D. SILVA, E. A. da Adsorption of turquoise blue QG reactive dye on commercial activated carbon in batch reactor: kinetic and equilibrium studies. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v. 27, No. 02, p. 289 - 298, 2010.

TEXPAL. Boletim técnico do corante Azul Reativo BF 5G. *Texpal Indústria Química*. Valinhos, SP, 2005.

6. AGRADECIMENTOS

À Fundação Araucária, CAPES e CNPq pelo apoio financeiro. À Coremal Comércio e Representações Maia Ltda pelo fornecimento do adsorvente. À Texpal Química Ltda pelo fornecimento de corante.