

**ESTUDO DA REMOÇÃO DO CORANTE VERMELHO DE PROCIONA MX-5B COM A UTILIZAÇÃO DE CARVÃO ATIVADO PRODUZIDO A PARTIR DE CAROÇO DE PÊSSEGO**

Marielen Cozer Ribas (*), Éder Claudio Lima, Liliana Amaral Féris

*UFRGS - Universidade Federal do Rio Grande do Sul. E-mail: marielencozer@yahoo.com.br

RESUMO

O presente estudo tem por objetivo avaliar a eficiência da remoção do corante têxtil Vermelho de Procion MX-5B por meio do processo de adsorção em batelada, utilizando caroço de pêssigo para a produção de carvão ativado. Isotermas de adsorção foram obtidas em seis (6) diferentes temperaturas (na faixa de 25 a 50°C). A concentração inicial de corante variou entre 500 e 1700 mg.L⁻¹ para o corante Vermelho de Procion MX-5B (PR-5B). No estudo cinético, o tempo de retirada de amostras foi variado entre 5 e 480 min e foram analisadas duas diferentes concentrações iniciais, 400 mg.L⁻¹ e 600 mg.L⁻¹. Para avaliar a capacidade de remoção de corantes pelo adsorvente produzido, foram simulados dois efluentes contaminados por corantes usualmente empregados no tingimento de tecidos. Os resultados obtidos indicaram que o processo segue o modelo de equilíbrio de Liu em todas as temperaturas analisadas, apresentando capacidade máxima de remoção de 297,2 mg.g⁻¹. O modelo cinético de ordem-geral apresentou o melhor ajuste aos dados cinéticos para todas as condições analisadas. Para os efluentes têxteis simulados, o carvão produzido se mostrou capaz de reduzir acima de 88% a concentração de contaminantes nos efluentes simulados. Os dados obtidos neste estudo mostram que o carvão produzido apresenta potencial para remoção de corantes da indústria têxtil.

PALAVRAS-CHAVE: adsorção, caroço de pêssigo, carvão, corante.

ABSTRACT

This study purpose evaluate the efficiency of removal of textile dye by adsorption process in batch, using peach stone for carbon production. The adsorption isotherms were constructed in six different temperatures ranging between 25 and 50°C and the initial dye concentration ranged between 500-1700 mg.L⁻¹ for the dye Procion Red MX-5B (PR-5B). In the kinetic study the time-sampling was varied between 5 and 480 min using two different initial concentrations, 400 mg.L⁻¹ and 600 mg.L⁻¹. To evaluate the ability of removing the dyes with the prepared adsorbents two contaminated effluents were simulated with dyes used in the dyeing of textiles. The results indicate that the process is better fitted by Liu isotherm model for the dye in all temperatures used, obtaining a maximum capacity removal of 297.2 mg.g⁻¹. The general-order kinetic model presented the best fit to the kinetic data for all examined conditions. For the simulated textile effluents, the produced carbon has been shown to reduce over than 88% the concentration of contaminants in the simulated effluent. The data obtained in this study show that the produced carbon have potential for removal of dyes from textile industry.

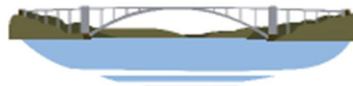
KEY WORDS: adsorption, peach seed, carbono, dye.

INTRODUÇÃO

A utilização de corantes ocorre há milhares de anos, desde os primórdios das civilizações. Até meados do século XIX, os corantes eram provenientes de vegetais, moluscos e minerais. Com a evolução das técnicas de produção, surgiram inúmeros corantes sintéticos, os quais são amplamente utilizados na indústria alimentícia, de couro, papel, plástico, madeiras, tintas e têxteis.

Os efluentes contendo corantes, quando lançados nos rios podem causar sérios problemas de contaminação ambiental: ocorre diminuição da transparência da água, mesmo em baixas concentrações, impedindo a penetração dos raios solares e dificultando o processo de fotossíntese (BAE & FREEMAN, 2007). Além disso, alguns corantes podem ser causadores de alergias, câncer e mutações (de LIMA *et al.* 2007).

O tratamento dos efluentes contendo corantes é motivo de grande preocupação na indústria têxtil, pois estas substâncias apresentam elevada estabilidade química, o que dificulta sua degradação nos tratamentos convencionais existentes. A escolha das técnicas a serem utilizadas para o tratamento destes efluentes depende de alguns fatores, como tipo de corante, composição química e concentração do mesmo. Geralmente é necessária a utilização de mais de um método de tratamento, uma vez que cada método possui limitações e que os corantes são resistentes à degradação e são fotoestáveis (GUARATINI & ZANONI, 2000). À medida que a legislação ambiental tornou-se rigorosa, a eficiência e a redução dos custos dos processos de tratamento se tornam mais importantes.



Entre os processos existentes para o tratamento de efluentes têxteis, a adsorção apresenta várias vantagens, como alta eficiência de remoção da cor, facilidade de operação, tratamento contínuo de grandes volumes de efluentes e possibilidade de recuperação do corante e do adsorvente.

Com o aumento da utilização deste processo de separação, é crescente o interesse pela busca de adsorventes alternativos de baixo custo. O Brasil apresenta grande potencial agrícola, produzindo um grande volume de resíduos que, na maioria das vezes, são simplesmente descartados podendo gerar desequilíbrio ambiental. Neste contexto, a utilização de resíduos de origem vegetal como matéria prima para a produção de adsorventes para o tratamento de efluentes industriais é uma alternativa vantajosa tanto do ponto de vista econômico quanto ambiental. Para que estes materiais possam ser utilizados de forma competitiva ou, até mesmo substituir os materiais habitualmente utilizados no tratamento de efluentes, é imprescindível sua caracterização para compreensão dos fenômenos, estudo da capacidade de adsorção e otimização do processo de interação entre adsorbato e adsorvente.

OBJETIVOS

O presente estudo tem por objetivo avaliar a eficiência da remoção do corante têxtil por meio do processo de adsorção em batelada, utilizando caroço de pêssego para a produção de carvão ativado.

METODOLOGIA

O carvão ativado proposto nesse trabalho é uma mistura de componentes orgânicos e componentes inorgânicos e foram preparados utilizando os seguintes procedimentos: 70 g do componente orgânico (caroço de pêssego em pó), 70 g de componentes inorgânicos (argila, cal, KOH, $Al(NO_3)_3$ e Na_2SO_4) e 50,0 mL de água foram cuidadosamente misturados para se obter uma pasta homogênea.

A pasta resultante foi colocada em um cilindro, e seca a temperatura ambiente durante 24h. O cilindro seco foi então colocado em um reator de aço inoxidável. O reator foi aquecido em um forno tubular, a $20^\circ C \text{ min}^{-1}$ até $800^\circ C$, sob fluxo de argônio e permaneceu nessa temperatura durante 30 minutos. O material foi subsequentemente resfriado até temperatura ambiente ainda sob fluxo de argônio, moído, peneirado e armazenado em um recipiente hermeticamente fechado até sua utilização. Com o intuito de remover os compostos inorgânicos e melhorar a capacidade de adsorção dos carvões produzidos foi realizada uma ativação química do adsorvente.

Para o preparo das soluções do corante, preparou-se uma solução estoque de concentração 5 g L^{-1} , sendo ajustado o pH com NaOH (1 mol L^{-1}) e HCl (1 mol L^{-1}). Na determinação da concentração do corante antes e após o processo de adsorção, utilizou-se a técnica de espectrofotometria UV-Vis. Inicialmente foi realizada a varredura entre 300 e 700 nm para determinação do comprimento de onda de maior absorção do corante no espectrofotômetro UV – Vis. Para a construção da curva de calibração, preparam-se soluções de corante em diferentes concentrações na faixa de 10 a 100 mg L^{-1} , sendo estas analisadas no comprimento de onda de maior absorção do corante (536 nm).

Os testes foram realizados em sistema batelada e em duplicata. Foram utilizados frascos Falcon de 50 mL, adicionaram-se 50 mg de adsorvente e 20 mL de solução de corante, a mistura foi mantida em um agitador recíprocante termostático a 150 rpm e as amostras foram coletadas a tempos pré-determinados. Após o processo de adsorção as misturas foram então centrifugadas por 5 min a 1500 rpm para que ocorresse a separação do adsorvente e da solução do corante. A análise da concentração residual do corante foi feita por espectrofotometria UV-Vis no comprimento de onda de 536 nm. A capacidade de remoção do corante (q) foi determinada pelo balanço de massa com base nas concentrações da fase líquida inicial (C_0) e no equilíbrio (C), volume de adsorbato (V) e massa de adsorvente (m), conforme apresentado na Equação (1).

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

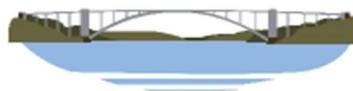
No estudo cinético o tempo de retirada de amostras foi variado entre 5 e 480 min e foram analisadas duas diferentes concentrações iniciais, 400 mg.L^{-1} e 600 mg.L^{-1} . A avaliação da cinética de adsorção do corante foi realizada pelo cálculo da capacidade de remoção do corante, e pelos modelos de pseudoprimeira ordem (Equação 2 - WANG *et al.*, 2005), pseudossegunda ordem (Equação 3 - AKSU, 2001), ordem geral (Equação 4 - ALENCAR, *et al.*, 2012) e o modelo de difusão intrapartícula (Equação 5 - VASQUES, 2008).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (2)$$

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_2 - q_t)^2 \quad (3)$$

$$q_t = q_e - \frac{q_e}{[k_N(q_e)^{n-1}.t.(n-1)+1]^{1/1-n}} \quad (4)$$

$$q_t = k_{in}.t^{1/2} \quad (5)$$



Os ensaios para o estudo de equilíbrio foram realizados com diferentes concentrações de corante na faixa de 500 e 1700 mg.g⁻¹, de forma a abranger uma ampla faixa de concentração, uma vez que os efluentes industriais apresentam variadas concentrações de descarte. Foram realizados experimentos em 6 diferentes temperaturas, as quais variaram entre 25°C e 50°C. Os modelos matemáticos utilizados para descrever as isotermas de adsorção foram os modelos de Langmuir (Equação 6 – LANGMUIR, 1918), Freundlich (Equação 7 - FREUNDLICH, 1906) e Liu (Equação 8 - LIU *et al.*, 2003).

$$q = \frac{K \cdot Q_{\max} \cdot C_f}{1 + K \cdot C_f} \quad (6)$$

$$q_e = K_F \cdot C_f^{1/n} \quad (7)$$

$$q_e = \frac{Q_{\max} \cdot (K_g \cdot C_f)^{nL}}{1 + (K_g \cdot C_f)^{nL}} \quad (8)$$

Para avaliar a capacidade de remoção de corantes pelos adsorventes preparados foi simulado um efluente contaminado por corantes empregados tipicamente no tingimento de tecidos. Os ensaios foram realizados em batelada em duas diferentes concentrações, foram preparadas soluções aquosas em pH 2 contendo cinco corantes e outros componentes inorgânicos auxiliares no processo de tingimento.

As concentrações dos corantes e dos auxiliares químicos selecionados para a simulação do efluente sintético são apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1 - Composição química do efluente sintético preparado para o uso com carvão ativado produzido a partir de caroço de pêssego

	Concentração (mg L ⁻¹)	
	Efluente A	Efluente B
<i>Corantes</i>		
Vermelho de Procion MX-5B	100	200
Violeta Reativo 5	20	40
Azul de Evans	20	40
Amarelo Brillhante de Cibacron	20	40
Vermelho Reativo 120	20	40
<i>Auxiliares Químicos</i>		
Sulfato de Sódio	150	300
Cloreto de Sódio	150	300
Carbonato de Sódio	100	200
Acetato de Sódio	100	200
Ácido Acético	300	300
Dodecil Sulfato de Sódio	106	106

RESULTADOS

O ponto de carga zero para carvão sintetizado foi identificado em pH 2,29, Quanto mais baixo for o valor do pH_{PCZ}, mais positiva é a carga de superfície do adsorvente (CARDOSO, *et al.*, 2011).

Na avaliação da influência do pH, o adsorvente apresentou porcentagem máxima de remoção (84,6%) para a solução de pH 2. Com o aumento do valor do pH, a porcentagem de remoção diminui até atingir seu valor mínimo (64,4%) para o pH 10. Sendo assim, para a continuação de nossos experimentos, o pH inicial da solução de adsorvato foi fixado em 2,0.

A fim de se determinar o tempo de equilíbrio do processo, avaliou-se a cinética de adsorção. É importante ressaltar que as concentrações iniciais de corante empregados no estudo cinético são relativamente elevadas (400 e 600 mg.L⁻¹), quando comparadas com outros dados da literatura (PATEL & PATEL, 2013). O carvão ativado produzido apresenta elevada capacidade de adsorção e removeu praticamente todo o corante em todas as concentrações iniciais do corante inferiores a 300 mg.L⁻¹.

Os dados cinéticos foram descritos utilizando os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, ordem geral e modelo de difusão intra-partícula. A Figura 1 apresenta as curvas cinéticas para os dois adsorventes testados.

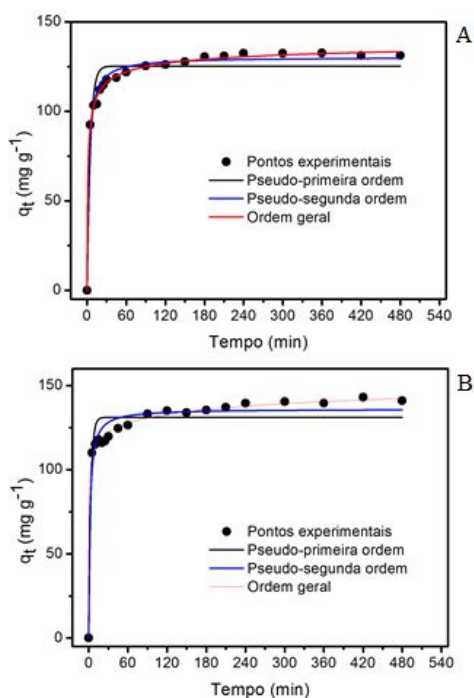


Figura 1 - Curvas dos modelos cinéticos. (A) 400 mg.L⁻¹ de PR-5B; (B) 600 mg.L⁻¹ de PR-5B. T=25°C, pH=2.

O modelo cinético de ordem geral foi o modelo no qual os dados melhor se ajustaram. De acordo com os dados obtidos, o tempo mínimo de contato para que ocorra o equilíbrio entre o corante e o adsorvente é de 120 min. Nos experimentos de equilíbrio, o tempo de contato foi aumentado para assegurar que o equilíbrio fosse atingido mesmo em concentrações elevadas.

Para se verificar a influência da resistência a transferência de massa na adsorção do corante foi utilizado o modelo de difusão intra-partícula, os gráficos do modelo (q_t versus $t^{1/2}$) podem ser visualizados na Figura 2.

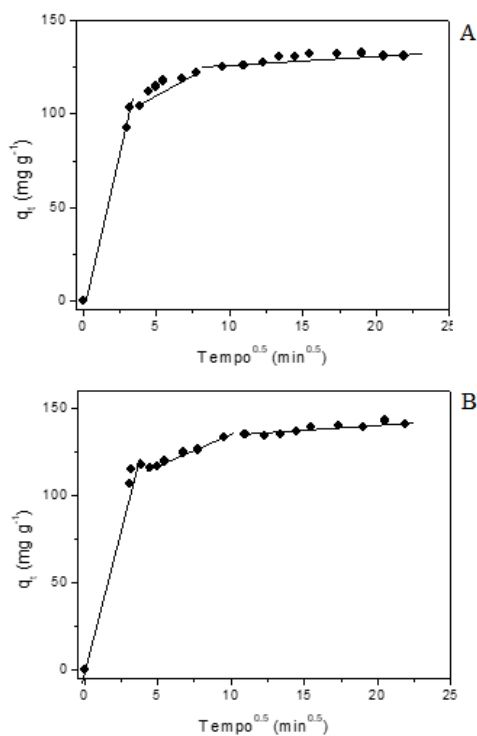
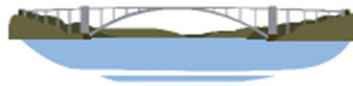


Figura 2 - Curvas cinéticas do modelo de difusão intra-partícula. (A) 400 mg.L⁻¹ de PR-5B; (B) 600 mg.L⁻¹ de PR-5B. T=25°C, pH=2



O processo de adsorção do PR-5B apresenta três etapas, que podem ser atribuídas a cada porção linear da curva. A primeira parte linear é a etapa mais rápida, onde ocorre o transporte do corante até a superfície do adsorvente. A segunda porção representa um processo lento, atribuído à difusão intra-partícula. A terceira etapa é onde há difusão através dos poros menores e o equilíbrio é atingido. A divisão do perfil cinético em três regiões lineares mostra que a adsorção é controlada pela resistência à transferência de massa.

Os dados experimentais de equilíbrio foram ajustados pelos modelos de Langmuir, Freundlich e Liu. Foram analisadas seis temperaturas variando entre 25°C e 50°C, as isotermas obtidas são apresentadas na Figura 3.

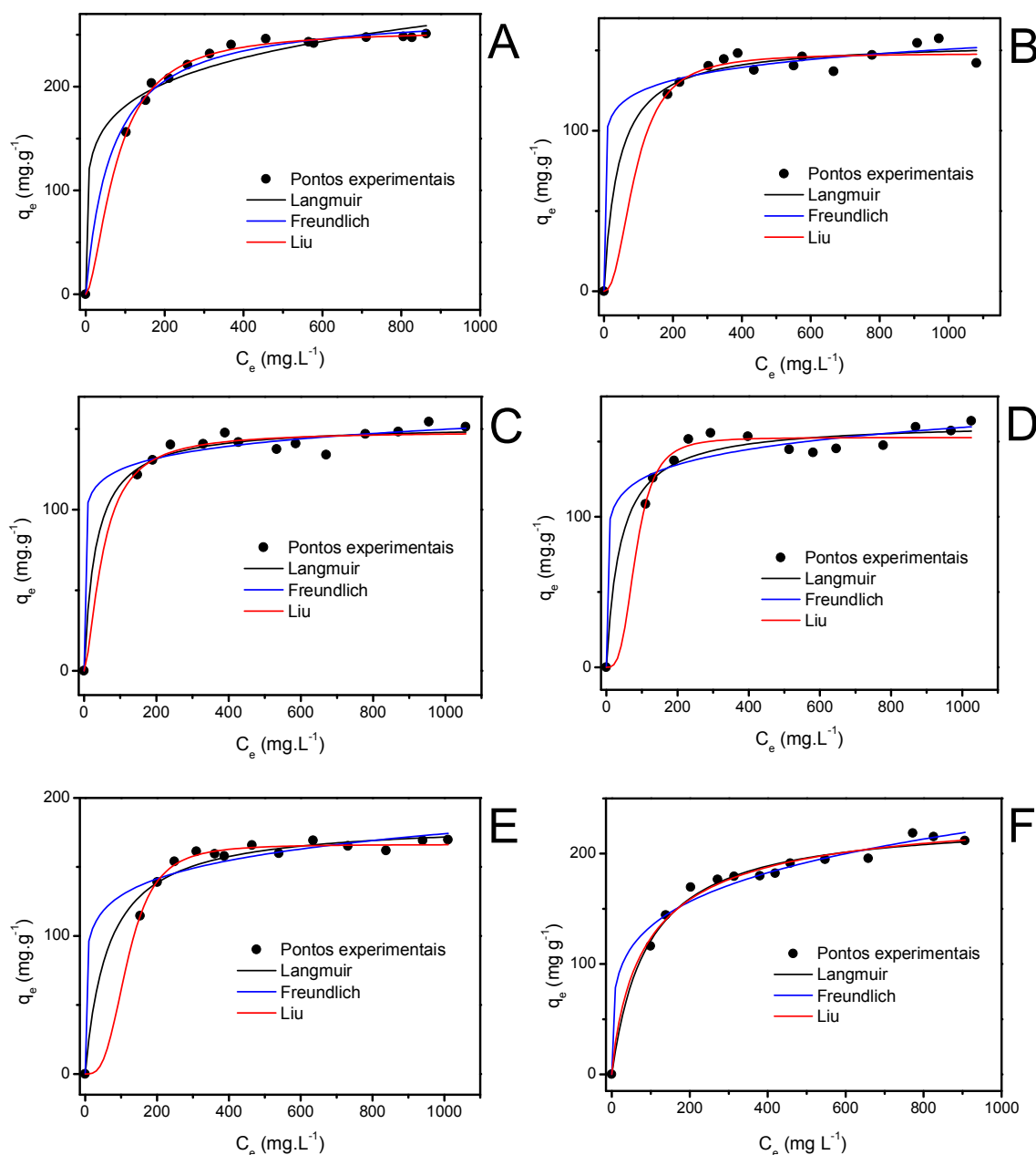
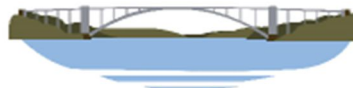


Figura 3 - Isotermas de adsorção para o corante PR-5B utilizando CPA como adsorvente. (A) 25°C; (B) 30°C; (C) 35°C; (D) 40°C; (E) 45°C; (F) 50°C. T=25°C, pH=2.

Nas temperaturas analisadas para o estudo de equilíbrio do corante, o modelo de Liu foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais. A capacidade máxima de adsorção (Q_{max}) do corante foi obtida na temperatura de 25°C e seu valor é de 297,2 mg.g⁻¹

A eficiência do carvão ativado proposto (CPA), como adsorvente na adsorção de corante têxtil, foi avaliada através do tratamento de soluções de efluente sintético (Tabela 1). Os espectros UV-VIS das soluções foram analisados



no comprimento de onda de 300 a 800 nm. Na Figura 4, pode-se observar as bandas de absorbância utilizadas para quantificar a eficiência da remoção de cor dos efluentes.

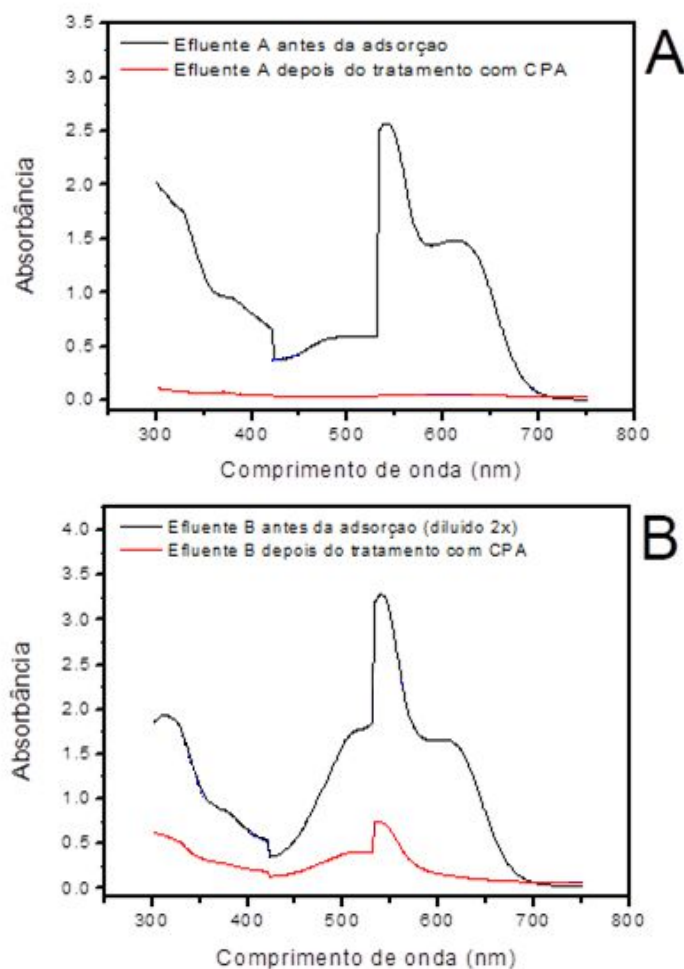


Figura 1 - Espectro UV/VIS do efluente sintético antes e após o processo de adsorção com CPA e CAC. (A) Efluente A; (B) Efluente B. T=25°C, pH=2.

O adsorvente obteve sucesso na remoção dos contaminantes presentes no efluente sintético, o adsorvente proposto removeu 94,7% dos compostos presentes no efluente A e 88,4% do efluente B

CONCLUSÕES

Após a realização e análise dos experimentos, pode-se concluir que o adsorvente proposto apresentou elevada capacidade de remoção ($297,2 \text{ mg.g}^{-1}$) podendo ser utilizado para a remoção de corantes têxteis. O comportamento de equilíbrio segue o modelo da isoterma de Liu e o modelo cinético que melhor representou o dados experimentais foi o modelo de ordem geral, os dados indicam que o tempo mínimo de contato para que se atinja o equilíbrio é de 120 min. Quando aplicado em um efluente sintético, o adsorvente proposto foi capaz de remover 94,7% e 88,4% dos contaminantes presentes nos efluentes A e B, respectivamente. Estes resultados indicam que o adsorvente proposto pode ser aplicado no tratamento de águas residuais devido a sua eficiência e baixo custo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AKSU, Z. **Biosorption of reactive dyes by dried activated sludge: equilibrium and kinetic modeling.** Biochemical Engineering Journal, 7, 79–84, 2001.
- ALENCAR, W.S., LIMA, E.C., ROYER, B., SANTOS, B.D., CALVETE, T., SILVA, E.A., ALVES, C.N., **Application of aqai stalks as biosorbents for the removal of the dye Procion Blue MX-R from aqueous solution,** Sep. Sci. Technol., 47, 513-526, 2012.



3. BAE, J. S.; FREEMAN, H. S. **Aquatic toxicity evaluation of new direct dyes to the *Daphnia magna***. *Dyes Pigments* 73, 81–85, 2007.
4. CARDOSO, N.F., LIMA, E.C., PINTO, I.S., AMAVISCA, C.V., ROYER, B., PINTO, R.B., ALENCAR, W.S., PEREIRA, S.F.P., **Application of cupuassu shell as biosorbent for the removal of textile dyes from aqueous solution**, *J. Environ. Manage.*, 92, 1237–1247, 2011.
5. DE LIMA, R.O.A.; BAZO, A.P.; SALVADORI, D.M.F.; RECH, C.M.; OLIVEIRA, D.P.; UMBUZEIRO, G.A. **Mutagenic and carcinogenic potential of a textile azo dye processing plant effluent that impacts a drinking water source**. *Mutation Research*, 626, 53. 2007.
6. FREUNDLICH, H.; **Adsorption in solution**. *Phys. Chemie*, 57, 384, 1906
7. GUARATINI, C.C.I.; ZANONI, M.V.B.; **Corantes Têxteis**, *Quimica Nova*, 23, 71, 2000.
8. LANGMUIR, I. **The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum**. *Journal of American Chemical Society*, v. 40, n. 9, p. 1361-1403, set. 1918
9. LIU, Y., XU, H., YANG, S.F., TAY, J.H., **A general model for biosorption of Cd²⁺, Cu²⁺ and Zn²⁺ by aerobic granules**, *J. Biotechnol.*, 102, 233–239, 2003.
10. PATEL, Y.N., PATEL M.P., **Adsorption of azo dyes from water by new poly (3-acrylamidopropyl)-trimethylammoniumchloride-co-N, N-dimethylacrylamide superabsorbent hydrogel – equilibrium and kinetic studies**, *J. Environ. Chem. Eng.*, 1, 1368–1374, 2013.
11. VASQUES, A. R.; **Caracterização e Aplicação de Adsorbente para Remoção de Corantes de Efluentes Têxteis em Batelada e Colunas de Leito Fixo**. Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC) – Florianópolis – SC. Dissertação (mestrado), 2008.
12. WANG, S., ZHU, Z. H., COOMES, A., HAGHSERESHT, F., LU, G. Q., **The physical and surface chemical characteristics of activated carbons and the adsorption of methylene blue from wastewater**. *Journal of Colloid and Interface Science*, 284, 440–446, 2005.