

Desempenho da Remoção de Corante Azo por Adsorção em Carvão Ativado Pulverizado

Lucila Adriani Coral¹

Fatima de Jesus Bassetti²

Luan Costa Cavalcante³

Raquel de Almeida Konzen⁴

Thaineh. E. A. Souza⁵

Química Ambiental

Resumo

Este estudo avaliou a adsorção do corante Preto Reativo 5 em carvão ativado pulverizado, tendo-se determinado o desempenho do processo em diferentes concentrações do corante nos pHs 2 e 7. Os experimentos foram realizados utilizando carvão ativado pulverizado comercial na proporção de 0,4 g/L, dose definida a partir de estudos preliminares. Um volume de 50 mL de solução do corante PR5 foi adicionado, tendo-se definido como concentrações de estudo os valores de 60, 90, 120 e 240 mg/L para ambos os pHs (2 e 7). As amostras permaneceram sob agitação constante por 60 minutos, tendo-se avaliado o comportamento da adsorção nos tempos 2,5, 5, 10, 15, 20, 40 e 60 min. O melhor desempenho da adsorção foi obtido para o pH 2, nas concentrações de 60, 90 e 120 mg/L de PR5 após 20 minutos de tempo de contato, com remoções superiores a 60%. Em pH 7, o pico de remoção (70%) ocorreu na menor concentração do corante (60 mg/L), sendo necessário o tempo de contato de 40 minutos. Nas condições avaliadas, o carvão ativado utilizado mostrou-se eficiente na remoção do corante, sendo o pH um parâmetro importante a ser considerado. Estudos complementares de pH e outros parâmetros encontram-se em andamento, tanto para o carvão comercial como para outros materiais adsorventes.

Palavras-chave: Adsorção; Corante azo; pH

¹ Prof. Dra. Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Departamento de Química e Biologia, bassetti@utfpr.edu.br.

² Prof. Dra. Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Departamento de Química e Biologia, lucilacoral@utfpr.edu.br

³ Aluno do Mestrado em Ciência e Tecnologia Ambiental, UTFPR, Departamento de Química e Biologia, luanccavalcante@gmail.com.

⁴ Aluna do Mestrado em Ciência e Tecnologia Ambiental, UTFPR, Departamento de Química e Biologia raquelkonzen@msn.com.

⁵ Aluno de Graduação em Química, UTFPR, Departamento de Química e Biologia, thaineh.alves@gmail.com.

INTRODUÇÃO

A utilização de corantes sintéticos tem se tornado um grande problema ambiental, sendo utilizados no tingimento de tecidos, impressões, revelação de fotografia, fármacos, alimentos, cosméticos e indústria de couro (RAFII et al., 1990;. KUHAD et al., 2014;. COUTO, 2009). No mundo, há mais de 10.000 diferentes corantes e pigmentos, com grande destaque na indústria têxtil de acabamento, em que são utilizados cerca de 100 litros de água para processar aproximadamente 1 kg de materiais têxteis (COUTO, 2009). A utilização de corantes ultrapassa 700.000 toneladas anualmente (BURKINSHAW; SALIHU, 2013). A utilização de corantes ultrapassa 700.000 toneladas anualmente (BURKINSHAW; SALIHU, 2013), sendo a indústria têxtil responsável pela utilização de dois terços do mercado total de corante (COUTO, 2009). Da sua produção até o seu destino final, aproximadamente 10% destes corantes são descartados em efluentes, causando inúmeros problemas ambientais (GHAZI MOKRI et al., 2015). . A maior parte dos corantes sintéticos são tóxicos e altamente resistentes à degradação devido às estruturas químicas complexas (LU et al., 2009), reduzindo assim, a eficiência dos métodos físico-químico na remoção, podendo até gerar subprodutos com um maior potencial de dano à saúde e ao meio ambiente (AKDOGAN, 2014). A escolha do corante Preto Reativo 5, deu-se ao fato do grupo azo ter alta resistência a degradação aeróbia, gerar como subproduto aminas, que são tóxicas e apresentar potencial carcinogênico (VAJNHANDL; LE MARECHAL, 2007).

O tratamento de efluentes com corantes, em sua maioria é realizado utilizando tratamento físico, químico, ou uma combinação de ambos (AKDOGAN, 2014). O tratamento físico pode envolver o processo de evaporação da água residual e decantação do corante, tendo como produto final formação de lodo, que precisa ser destinado a um local apropriado, como aterro sanitário ou controlado (AKKAYA, 2015). O tratamento químico envolve a utilização de processos oxidativos do contaminante, transformando ou eliminando-os parcialmente, por utilizarem reagentes químicos neste método de tratamento, pode haver formação de subprodutos (KAMMRADT, 2004). No método de adsorção ocorre a utilização de um adsorvente, como o carvão ativado, onde um adsorbato, o corante se “adere” a superfície do adsorvente, sendo removido da água

residual (AKDOGAN, 2014). O Método é considerado vantajoso por poder ser aplicado em plantas de tratamento com espaço reduzido, e por ser de fácil adaptação em plantas de tratamento de água já construídas. O Carvão ativado tem despertado grande interesse, pois pode ser derivado de resíduo agroindustrial, trazendo vantagens econômicas e de caráter ambiental (BHATNAGAR; SILLANPAA, 2010), demonstrando eficiência na remoção de metais pesados, hidrocarbonetos, pesticidas, entre outros (TOKIMOTO et al., 2005; SALMAN et al., 2011; OUYANG, 2013).

Objetiva-se com esse trabalho, avaliar o melhor desempenho do carvão ativado pulverizado comercial no processo adsorptivo, avaliando o efeito da variação da concentração do corante e do pH da solução na remoção do corante Preto Reativo 5.

METODOLOGIA

O corante Preto Reativo 5 foi adquirido da empresa Sigma-Aldrich®. O material adsorvente utilizado foi o carvão comercial pulverizado SAE SUPER, cedido pela Empresa Cabot Brasil Indústria e Comércio Ltda. Os principais equipamentos utilizados neste estudo incluíram incubadora com agitação orbital temporizada modelo TE-4200 (Tecnal®), medidor de pH mPA-210 (MS TECNOPON®) e espectrofotômetro UV-Vis (Tecnal®). Os testes foram realizados em triplicatas nos dois valores de pH avaliados, 2 e 7. Em cada erlenmeyer de 125 mL, foi pesado uma massa de carvão pulverizado na proporção de 0,4 g/L, adicionou-se o volume de 50 mL de solução contendo corante Preto reativo 5, tendo-se avaliado diferentes concentrações: 60, 90, 120 e 240 mg/L. Os erlenmeyer foram submetidos a agitação constante de 200 rpm por um período de 60 minutos e em temperatura ambiente (25 ± 2 °C). Foram recolhidas alíquotas da solução nos tempos 2,5, 5, 10, 20, 40 e 60 minutos, de forma a avaliar o comportamento do processo ao longo do tempo. Cada amostra foi filtrada em papel filtro qualitativo, e a quantificação foi realizada a partir da leitura da absorbância das amostras no comprimento de onda de 598 nm, considerando-se curva de calibração preparada previamente.

Para o cálculo da capacidade de adsorção no tempo t (q_t), foi utilizada a Equação 1, em que q_t representa a razão entre a massa de contaminante/adsorvente no tempo t , em mg/g; C_0 a concentração inicial de contaminante (mg/L); C_t a concentração do contaminante no tempo t (mg L⁻¹); V o volume de solução (L); e m a massa de adsorvente empregada (g) (COONEY, 1998; ERHAYEM et al., 2015).

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t) \cdot V}{m} \quad (1)$$

Para o cálculo da porcentagem (%) de remoção, foi utilizada a relação indicada na Equação 2, em que C_0 é a concentração inicial; e C_e corresponde à concentração em equilíbrio.

$$\% = 100 \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \quad (2)$$

O teste de Potencial de Carga Zero (PCZ) do material indica o valor do pH que a superfície do material é neutra, ou seja, o pH é constante, permitindo prever a ionização de grupos funcionais de superfícies e sua interação com moléculas na solução (SILVA, 2012). Em um erlenmeyer de 125 mL, pesou-se 50 mg do adsorvente, adicionando-se em seguida 50 mL de solução de KCl 0,01 mol/L. Neste teste, foram avaliados pHs variando de 1,0 a 12, em triplicata. As amostras foram colocados em uma incubadora com agitação orbital a 200 rpm, mantendo-se a temperatura em 25 °C, por 24 horas. Após esse tempo de contato, mediu-se o pH em cada erlenmeyer.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A partir de um teste preliminar, utilizando a proporção de massa de carvão igual a 0,4 g/L e a concentração do corante de 60 mg/L, avaliou-se os valores de pH de 2,4,7,9,10

e 12. Verificou-se que o melhor desempenho do material ocorreu em pH 2, apresentando um percentual de remoção superior a 95% da concentração inicial, seguido pelo pH 12, conforme observado na Figura 1.

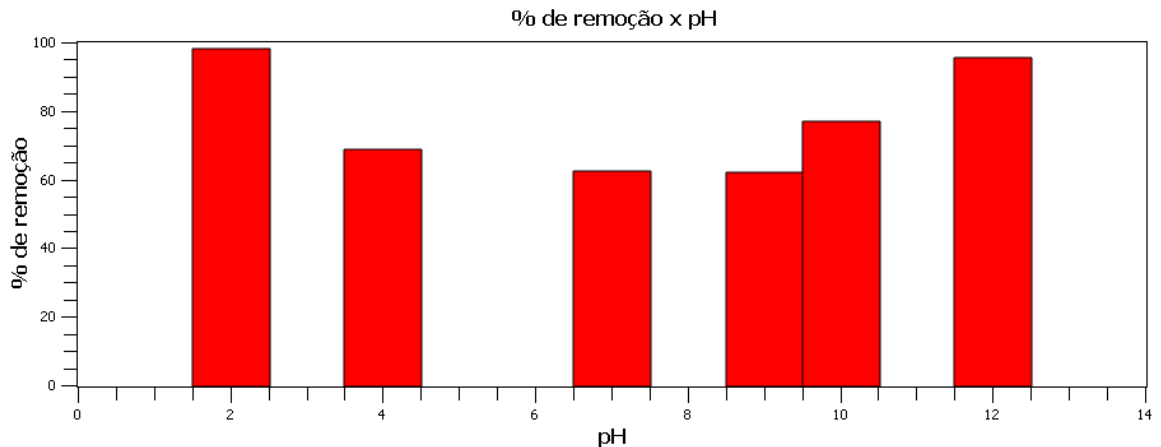


Figura 1: Percentual de remoção do corante PR5 em diferentes valores de pH (concentração do corante: 60 mg/L; dose de adsorvente: 0,4 g/L).

Considerando-se ser interessante avaliar o efeito da concentração do corante em relação à capacidade adsorptiva do material, foram avaliadas diferentes concentrações nos pHs 2 e 7, mantendo-se a dose de adsorvente em 0,4 g/L. O comportamento da adsorção pode ser observado nas Figuras 2 (pH 2) e 3 (pH 7).

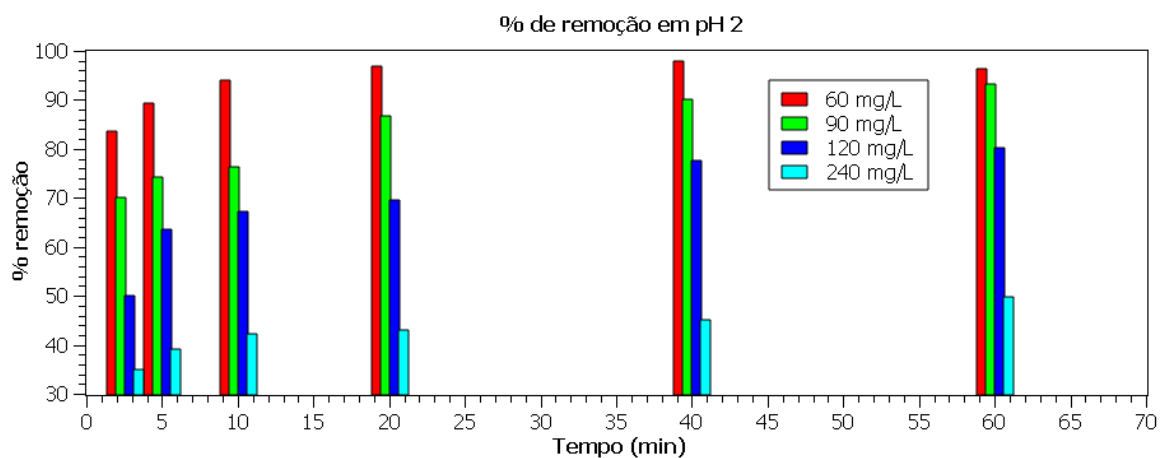


Figura 2: Percentual de remoção do corante PR5 em diferentes concentrações iniciais em pH 2 (dose de adsorvente: 0,4 g/L).

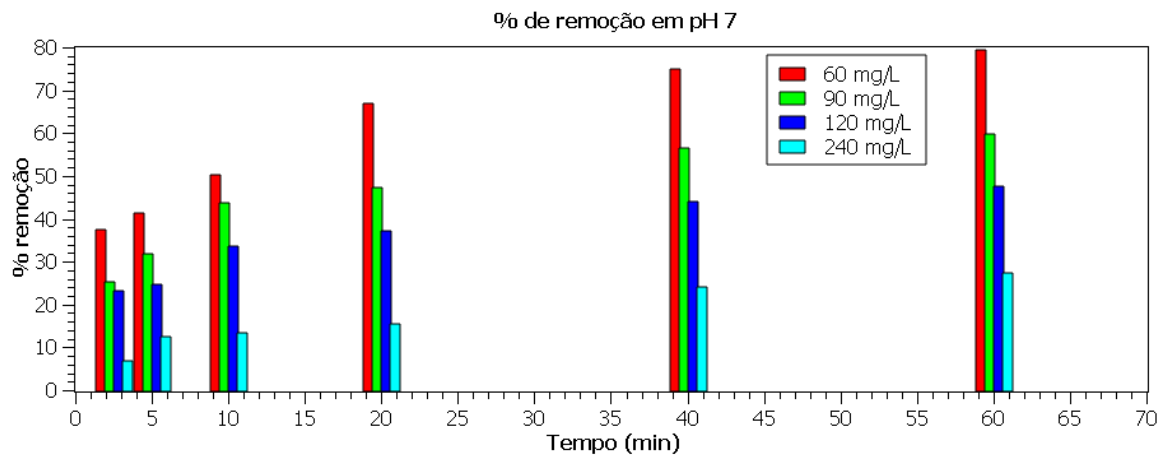


Figura 3: Percentual de remoção do corante PR5 em diferentes concentrações iniciais em pH 7 (dose de adsorvente: 0,4 g/L).

O melhor desempenho da adsorção foi obtido para o pH 2, nas concentrações de 60, 90 e 120 mg/L de PR5 após 20 minutos de tempo de contato, com porcentagem de remoção superior a 60% neste pH, enquanto em pH 7, no mesmo tempo, a remoção foi inferior a 50%. Verificou-se que o pico de remoção em pH 7 (70%) ocorreu na menor concentração do corante (60 mg/L), e foram necessários 40 minutos de tempo de contato. Em contrapartida, para o pH 2, em 20 minutos e com a mesma concentração de corante (60 mg/L), obteve-se remoção superior a 95%, demonstrando que o material tem melhor eficiência pH 2.

O melhor desempenho do material em pH 2 pode ser explicado pela protonação do CAP, especificamente dos grupos responsáveis pela interação com o corante, que por sua vez tem caráter aniônico (CADAVAL JR, 2014). O corante PR5, quando em meio aquoso, possui cargas negativas em sua estrutura mesmo em condições extremamente ácidas, como resultado do $pK_a < 0$ dos dois grupos sulfonatos e dois grupos sulfatoetilsulfona existentes em sua estrutura (SANDIC et al., 2014). Outra característica importante de ser discutida em relação ao pH é o ponto de carga zero (pH_{PCZ}) do carvão em estudo. Este valor indica que, quando o pH da solução se encontra acima do pH_{PCZ} do adsorvente, a superfície do mesmo se encontra carregada negativamente. Quando o pH da solução está abaixo do pH_{PCZ} do material, este estará carregado predominantemente com cargas positivas (ACEVEDO et al., 2015), o que favorece a adsorção de contaminantes

aniônicos como o PR5. O pH_{PCZ} do carvão em estudo é de 6,45, sendo esperado, portanto, que na condição ácida (pH 2) houvesse uma melhora na retenção do corante.

CONCLUSÕES

O melhor desempenho de remoção do corante PR% foi observado em pH 2, tendo-se obtido remoção superior a 90%, com a menor massa de corante, em 20 minutos de tempo de contato, na concentração de 60mg/L, e remoção superior a 60% nas concentrações de 90 e 120 mg/L. Em pH 7, para a remoção ultrapassar 50% de remoção, foi necessário um tempo de contato de 40 minutos, tendo-se verificado um bom desempenho apenas para as concentrações de 60 e 90 mg/L. Em pH 2, há melhores resultados na adsorção com metade do tempo de contato, se comparado ao pH 7. Outros estudos encontram-se em andamento, avaliando a relação das variáveis apresentadas, e a utilização de carvões produzidos a partir de resíduos agroindustriais, com granulometrias diferentes, a fim de encontrar a melhor eficiência atrelada a um menor custo para sua produção e ativação.

REFERÊNCIAS

ACEVEDO, B. et al. Journal of Colloid and Interface Science Adsorption of dyes by ACs prepared from waste tyre reinforcing fibre . Effect of texture , surface chemistry and pH. **Journal of Colloid And Interface Science**, v. 459, p. 189–198, 2015.

AKDOGAN et al. Studies on decolorization of reactive blue 19 textile dye by Coprinus plicatilis. **Journal of Environmental Health Science & Engineering**, p. 12-49, 2014.

AKKAYA A., OZSEKER E.E., AKDOGAN H.A. Degradation of dyes by laccase, **Analytical Letters**, v. 49, p. 790-798, 2015.

BHATNAGARA, A. SILLANPAA, M. Utilization of agro-industrial and municipal waste materials as potential adsorbents for water treatment—A review. *Chemical Engineering Journal*.v.157, p. 277–296, 2010.

BURKINSHAW, S.; SALIHU, G. The wash-off of dyeing using interstitial water Part 4: disperse and reactive dye on polyester/cotton fabric. **Dyes and Pigments**, v. 99, p. 548-560, 2013.

CADAVAL JR., T. R. S. et al. Avaliação do efeito do pH na adsorção do corante têxtil preto reativo nº 5 utilizando filmes de quitosana modificados com terra ativada em diferentes proporções. XX COBEQ. Florianópolis, 2014.

COONEY, D. O. Adsorption design for wastewater treatment. **Lewis Publishers**, 1998.

COUTO, S. R. Dye removal by immobilised fungi. **Biotechnology Advances**, v. 27, p. 227–235, 2009.

ERHAYEM, M. et al. Isotherm, kinetic and thermodynamic studies for the sorption of mercury (II) onto activated carbon from *Rosmarinus officinalis* leaves. **American Journal of Analytical Chemistry**, v. 6, p. 1-10, 2015.

GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. B. Corantes têxteis. **Química Nova**, v. 23, n. 01, p. 71-78, 2000.

KAMMRADT, P. B. **Remoção de cor de efluentes de tinturarias industriais através de processo de oxidação avançada**. 2004. 107 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental, Departamento de hidráulica e Saneamento) – Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2004.

KUHAD, R. C. et al. Developments in microbial methods for the treatment of dye effluents. **Advances in Applied Microbiology**, 56,185–213, 2004.

LU, L., et al. Production and synthetic dyes decolorization capacity of a recombinant laccase from *Pichia pastoris*. **Journal of Applied Microbiology**, 107, 1149–1156, 2009.

MA, X.; OUYANG, F. Adsorption properties of biomass-based activated carbon prepared with spent coffee grounds and pomelo skin by phosphoric acid activation. **Applied Surface Science**, v. 268, p. 566– 570, 2013.

MOKRI et al. Adsorption of C.I. Acid Red 97 dye from aqueous solution onto walnut shell: kinetics, thermodynamics parameters, isotherms. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 12, p. 1401-1408, 2015.

RAFII, F. et al. Azo reductase activity of anaerobic bacteria isolated from human intestinal microflora. **Applied and Environmental Microbiology**, 56, 2146–2151, 1990.

SALMAN et al. Adsorption of pesticides from aqueous solution onto banana stalk activated carbon. **Chemical Engineering Journal**, v.174, p. 41– 48, 2011.

SANDIC, Z. P. et al. Glycidyl methacrylate macroporous copolymer grafted with diethylene

triamine as sorbent for Reactive Black 5. **Hemijška Industrija**, v. 68, n. 6, p. 685-699, 2014.

SILVA, M. V. R. **Adsorção de cromo hexavalente por carvão ativado granulado comercial na presença de surfactante aniônico (LAS)**. 2012. 80 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal do Pará, Belém, 2012.

TOKIMOTO et al. Removal of lead ions in drinking water by coffee grounds as vegetable biomass. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 281, p. 56-61, 2005.

VAJNHANDI, S.; LE MARECHAL, A. M. Case study of the sonochemical decolouration of textile azo dye Reactive Black 5. **Journal of Hazardous Materials**, v. 141, p. 329-335, 2007.