ADSORÇÃO DE RODAMINA B EM CARVÃO ATIVADO COMERCIAL

ADSORPTION OF RHODAMINE B ONTO COMERCIAL ACTIVATED COAL

André Azevedo Machado¹, Ana Lúcia Denardin Da Rosa², Elvis Carissimi³.

¹ Universidade Federal de Santa Maria, Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Av. Roraima, 1000 – CEP: 97105-900 – Santa Maria - RS – Brasil. E-mail: andremachado07@hotmail.com

² Universidade Federal de Rondônia, Campus de Ji-Paraná, Rua Rio Amazonas, 351, Bairro Jardim dos Migrantes, 76.900.726 – RO – Brasil. E-mail: eng.analucia@yahoo.com.br

³Universidade Federal de Santa Maria, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Av. Roraima, 1000 – CEP: 97105-900 – Santa Maria - RS – Brasil. E-mail: ecarissimi@gmail.com

RESUMO

O corante rodamina B tem sido amplamente utilizado no tingimento de pedras semipreciosas (ágata), que são exportadas para vários países do mundo todo e, nesse processo de tingimento, são gerados efluentes coloridos. O objetivo principal deste trabalho foi utilizar carvão ativo comercial para remoção do corante rodamina B. Estudos de adsorção foram realizados, para avaliar os efeitos da massa de carvão, do pH da solução de corante e a cinética de adsorção. Os resultados mostraram que para a concentração inicial de corante de 100 mg.L⁻¹ a massa de carvão que apresentou a maior capacidade de adsorção (73,72 \pm 1,35 mg.g⁻¹) foi de 0,1g, quando a solução de corante apresentou pH 8 verificou-se a maior capacidade de adsorção (79,38 \pm 0,33 mg.g⁻¹). Também observou-se que após 75 minutos foi atingido o equilíbrio sendo o modelo de pseudo-segunda ordem, que melhor representou os dados experimentais, em que R² e R²ajst ficaram acima de 0,97 e EMR ficaram abaixo 3,9%. Assim o carvão ativado testado apresentou um bom adsorvente para remoção do corante rodamina empresas de tingimento de ágata

Palavras-chave: adsorção, carvão, corante, remoção.

ABSTRACT

Rhodamine B dye has been widely used in the dyeing of semiprecious stones (agate), which are exported to many countries around the world, and in this dyeing process, colored effluents are generated. The main goal of this work was to use commercial active coal for the removal of rhodamine B. The adsorption studies were carried out to evaluate the effects of the coal mass, the pH of the dye solution and the adsorption kinetics. The results showed that for the initial dye concentration of 100 mg.L^{-1} , the mass of coal with the highest adsorption capacity (73.72 \pm 1.35 mg.g⁻¹) was 0.1 g, when dye solution showed pH 8, the highest adsorption capacity (79.38 \pm 0.33 mg.g⁻¹) was observed. It was also observed that after 75 minutes the equilibrium was reached being the pseudo-second order model, which best represented the experimental data, in which R² and R²ajst were above 0.97 and EMR were down 3.9%. Thus the activated carbon tested showed a good adsorbent for removal of the rhodamine dyeing companies agate dyeing

Keywords: adsorption, coal, dye, removal.

1. INTRODUÇÃO

O município de Soledade, localizado no estado do Rio Grande do Sul, é o maior produtor e exportador mundial de Ágata, ganhando o título de Capital das Pedras Preciosas, conforme Lei Estadual nº 12.874 de 20/12/2007, e para tornar esse produto mais atrativo para o mercado são realizados processos de beneficiamento em que se destaca o tingimento com corante rodamina B. Entretanto durante esse processo são gerados efluentes coloridos com concentrações de corantes que variam de 20 a 500 mg.L⁻¹, conforme (CARISSIMI et al., 2000).

Em Soledade são encontradas mais de 180 micros e pequenas empresas trabalhando no setor de gemas e joias. (HARTMANN e SILVA, 2010). Entretanto, Zanatta (2014) verificou no município que entre 2005 e 2012 houve a redução tanto no número de estabelecimentos formais do setor quanto no número de vínculos a eles associados. Tal fato se deve a presença da informalidade, principalmente quando se tem presente o processo de terceirização, o que acabou por transferir o ônus de tratar os resíduos gerados das grandes para as pequenas empresas, o que dificulta o controle do processo e o tratamento dos efluentes gerados.

Os efluentes coloridos constituem um dos mais problemáticos a ser tratados, não somente por seus elevados valores de demanda química e bioquímica de oxigênio, ou valores de sólidos suspensos e compostos tóxicos, mas também pela cor, que é o primeiro contaminante a ser reconhecido pelo ser humano, Aksu e Tezer (2005). Além disso, os autores comentam que os corantes podem afetar significativamente a atividade fotossintética na vida aquática, reduzir a penetração da luz e podem também ser tóxicos, devido à presença de compostos aromáticos complexos dificultando sua biodegradação.

A adsorção utilizando o carvão ativado é uma técnica mundialmente aceitável para tratamento de efluentes coloridos, pois apresenta alta eficiência e é de fácil operação. Entretanto, Crini (2006) destaca que diversos adsorventes vêm sendo estudados, dentre estes a biomassa proveniente de microalgas verdes e azuis vêm se destacando, uma vez que as microalgas são abundantes no meio ambiente e facilmente encontradas em muitos países nos ecossistemas aquáticos lênticos com excesso de nutrientes.

Nesse sentido o objetivo do trabalho foi utilizar carvão ativo comercial para remoção do corante Rodamina B, por ser uma alternativa relativamente simples e de fácil aplicação nos estabelecimentos que utilizam corantes para o tingimento de pedras semi-preciosas.

2. METODOLOGIA

O adsorvente utilizado no trabalho é o carvão ativo pulverizado comercial da marca AlphaCarbo[®], que foi removido do efluente sintético colorido por meio de filtração utilizando filtro de fibra de vidro AP40 de 0,45µm. sendo as características do carvão apresentadas pelo certificado de qualidade da empresa, mostrado no Quadro 1.

Quadro 1 - Características do carvão e técnicas analíticas utilizadas.

Características do carvão ativo pulverizado Normativo Valores técnicas

| Normativo | Valores | técnicas | |
|--|---------|------------|--|
| Número de iodo (mg de I ₂ . g ⁻¹)- ABNT NBR 12073 | 760,24 | 750 mín. | |
| Eficiência Relativa no melaço - IT PA 11 | 154 | 100 mín. | |
| Granulometria(% em massa passante) - ABNT NBR | | | |
| 12075 | 68,2 | 50-80 | |
| Umidade (% em massa) -ABNT NBR 12077 | 7,28 | 8máx | |
| Cinzas -IT-PA 04 | 6,8 | 8máx | |
| pH - IT PA 08 | 9,6 | 8,5 a 10,5 | |

O quadro 1 mostra as características do carvão ativo estão de acordo com as especificações das normas técnicas, sendo assim satisfatórias, uma vez que as propriedades texturais dos adsorventes (granulometria, o volume e tamanho dos poros) são importantes no processo de adsorção, considerando que a adsorção é um fenômeno de superfície (BHATNAGAR E JAIN, 2005). O número de iodo é utilizado como um índice representativo da quantidade de microporos presente na amostra de carvão, em que 1 mg de iodo seja correspondente a 1m² de superfície interna do carvão ativo (EL-HENDAWY et al., 2001).

Para caracterização do carvão em relação a área de superfície foi utilizada, em triplicata, a metodologia Van den Hul (1968), descrita por Feris (2001), que é baseada na adsorção do corante azul de metileno.

Para tanto são preparadas diferentes concentrações do corante azul de metileno (400, 500, 600, 700, 800, 900, 1000, 1100 e 1200 mg.L⁻¹), que são postas em contato com 0,3g do carvão ativo, sob agitação, por 1 hora, após as amostras permanecem em repouso por 1 dia, a fim de atingir o equilíbrio da operação de adsorção. Assim, após 24 horas, é realizada a filtração do carvão para a leitura final da concentração de azul de metileno (Ce (mg.L⁻¹)) no espectrofotômetro de absorção molecular ultravioleta-visível (656 nm) para o cálculo da capacidade de adsorção do adsorvente (qe (mg.g⁻¹)).

Já para determinação do ponto de carga zero (pHpcz) foi utilizando a metodologia de (PARK; REGALBUTO, 1995). Nesse método onze frascos com 50 mL de uma solução aquosa contendo 0,25 g de adsorvente com valores iniciais de pH no intervalo 1,0-12,0 (estes ajustados com HCl e NaOH) serão agitados até que o equilíbrio (cerca de 24 h).

Os valores de pH serão medidos antes e depois da agitação, plotando-se a curva de pH final menos pH inicial versus pH inicial, o pHPCZ das triplicatas é obtido por meio da média dos valores de pH final, na faixa onde se observa o efeito "tampão", ou seja, onde o pH não varia.

Os experimentos em regime descontínuos foram conduzidos em triplicata em beckers de vidro de 250 mL com 100 mL de solução de rodamina B na concentração de de 100 mg.L⁻¹,em temperatura ambiente (25 ±2 °C) e em mesa agitadora do equipamento de DBO BODTRAK II, a uma velocidade de 100 rpm. Após a operação de adsorção as amostras foram filtras utilizando filtro AP40, que não apresentou iteração com o corante, sendo determinada a concentração do corante pelo espectrofotômetro (V1600 Spectrophotometer) no comprimento de onda de 554 nm. A remoção e a capacidade de adsorção do adsorvente foram calculadas pelas equações 1 e 2, respectivamente.

$$R(\%) = \frac{(c_0 - c_t)}{c_0} x \mathbf{100} \tag{1}$$

$$qt = \frac{(c_0 - c_1) \cdot v}{m} \tag{2}$$

Em que R(%) remoção, C_0 é a concentração inicial do corante $(mg.L^{-1})$; Ct é concentração do corante no tempo t em $(mg.L^{-1})$; qt é a capacidade de adsorção do adsorvente no tempo t ; V representa o volume da solução (L); m é a massa de adsorvente utilizado (g).

Inicialmente foi realizado ensaio para avaliar os efeitos dosagem de carvão na operação de adsorção, sobre a eficiência de remoção da cor e da capacidade de adsorção do adsorvente. A massa de carvão variou de 0,5 à 2,0g em pH da solução de corante (pH 4,5) e após 4 horas de ensaio uma alíquota foi retirada para medir a concentração final da solução de corante.

Determinada a massa a ser utilizada, procedeu-se o ensaio para a otimização do pH, para tanto variou-se o pH em 2, 4, 6, 8 e 10, utilizando soluções NaOH e HCl, em que no final de 4 horas de ensaio foi medida a concentração do corante, mediante prévia filtração do carvão.

Conhecidos a massa (0,1g) e o pH (8) ótimos, encontrados nos estudos anteriores, procedeu-se ensaios para determinação da cinética, sendo que foram tomadas alíquotas nos tempos 5, 15, 30, 45, 60, 75, 90, 120, 150, 180 e 240 minutos do inicio do ensaio, para determinação da concentração final da rodamina B.

Os dados experimentais foram ajustados aos modelos de pseudo-primeira ordem (LAGERGREN, 1898) e pseudo-segunda ordem (HO; MCKAY, 1998), pelas equações 3 e 4, respectivamente.

$$q_t = q_1 \left(1 - e^{-(K_1.t)} \right) \tag{3}$$

$$q_t = \frac{t}{\frac{1}{K_2 \cdot q_2^2 + \frac{t}{q_2}}} \tag{4}$$

Sendo q_t , a capacidade de adsorção (mg.g⁻¹) no momento t; $q_1 e q_2$ os valores teóricos da capacidade de biossorção (mg.g⁻¹) determinado pelos modelos de pseudo primeira e pseudo segunda ordem, respectivamente; K_1 a constante de velocidade de adsorção (min⁻¹) de pseudo primeira ordem; K_2 a constante de velocidade (g.mg⁻¹.min⁻¹) de pseudo-segunda ordem.

Os parâmetros cinéticos foram determinados por regressão não linear usando o software Statistica 10.0, em que a qualidade do ajuste foi medida de acordo com o coeficiente de determinação (R²) coeficiente de determinação ajustado (R²adj) e erro médio relativo (EMR).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

No ensaio da área do carvão para obter melhor ajuste da linha de tendência da reta formada quando plotou-se Ce/qe versus Ce, excluiu-se os pontos com alta dispersão, que foram nas concentrações de 1000 e 1200 mg.L⁻¹ de azul de metileno, assim o coeficiente de determinação obtido foi de 99,3%. Com a equação de reta obtida extraiu-se o coeficiente angular da linha de tendência e procedeu-se com os cálculos da área de superfície, que resultou no valor de 483 m².g-1 carvão ativo.

O ensaio de potencial de carga zero é uma importante informação para entender o mecanismo da adsorção, uma vez que é possível verificar o comportamento das cargas superficiais das amostras dos adsorventes, facilitando a compressão dos processos de agregação dispersão na operação de adsorção. Na Figura 1 está exposto o resultado do teste do pHpcz. Os resultados mostram que o carvão pulverizado apresentou valor de pHpcz de 7,41 (±0,01), próximo ao valor encontrado por Kodama e Sekiguchi(2006). Pode-se afirmar que em valores de pH menores do que 7,41 o carvão fica positivamente carregado enquanto que, para valores de pH maiores ele possui carga negativa (HAO et al., 2004).

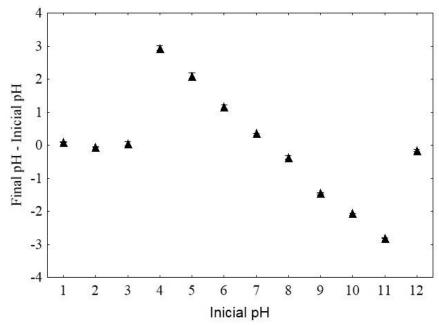


Figura 1 – pH de carga zero. Condições: Temperatura 25 °C; massa de adsorvente 0,25g; rotação 100rpm; tempo de ensaio 24 horas.

A Figura 2 apresenta o efeito da variação da massa do adsorvente na adsorção de rodamina B. Conforme a Figura 2 é possível verificar que à medida que a massa do adsorvente foi aumentada houve um aumento na remoção do corante, chegando a valores de $99,96 \pm 0,01$, quando utilizado 2,0g de carvão ativo.

Isso pode estar relacionado com a disponibilidade de mais sítios de adsorção, conforme explicam, (TSAI; CHEN, 2010). Situação inversa ocorre com capacidade de adsorção, pois quando utilizado 0.1g e 2.0g do adsorvente observa-se que qe passa de 73.72 ± 1.35 para 4.99 ± 0.01 , respectivamente. (DOGAR et al., 2010) explicam que tal fato ocorre pela concentração gradiente entre a solução e a superfície do carvão, assim, com o aumento da massa de adsorvente, a quantidade de corante adsorvido sobre o peso unitário do adsorvente diminui, causando a diminuição do valor qe. Dessa forma, optou-se em utilizar para os próximos testes a massa de 0.1g de carvão.

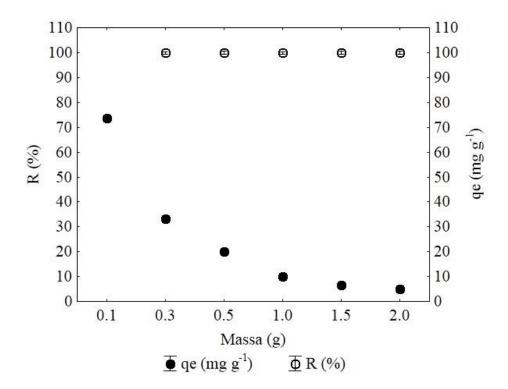


Figura 2 – Efeito da massa de adsorvente. Condições: Temperatura 25°C, pH da solução de corante; rotação 100rpm; tempo de ensaio 4 horas.

A Figura 3 mostra o efeito do pH sobre a adsorção de rodamina B. O comportamento da adsorção observado na Figura 3 pode ser explicado por meio do potencial de carga zero do adsorvente, bem como pela natureza molecular do corante rodamina B. Assim quando o pH da solução do corante é menor que o p H_{pcz} do adsorvente, ou seja, menor que 7,41 a superfície do adsorvente está susceptível a possuir carga líquida positiva, dessa forma a adsorção da rodamina B, que é um corante catiônico, tendeu a ser menor, devido as forças de repulsão entre a superfície positiva do adsorvente e da molécula catiônica.

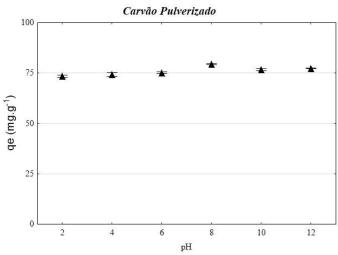


Figura 3 – Efeito do pH da solução de corante. Condições: Temperatura 25 °C; massa de adsorvente 0,1g; rotação 100rpm; tempo de ensaio 4 horas.

Por outro lado, quando o pH da solução é aumentado, a superfície dos carbonos fica negativamente carregada devido à adsorção de OH- e há a desprotonação, melhorando assim, a adsorção por atração eletrostática (AHMAD; KUMAR, 2010).

Por esse motivo foi observado que à medida que o pH aumentou de 2 a 8, ocorreu um aumento na capacidade de adsorção do corante, de $73,49 \pm 0,49$ para $79,38 \pm 0,33$ mg.g-1, por esse motivo o pH 8 foi escolhido para o desovolvimento dos demias ensaios.

Entretanto, segundo Lacerda et al. (2015), a diminuição da adsorção quando o pH da solução foi superior a 8 pode ser devido a formação de íons hidratados de rodamina B, que leva a uma estrutura molecular maior (dimer), que dificultam a entrada do corante nos poros do adsorvente. Esse mesmo comportamento foi relatado no trabalho de (FERNANDEZ et al., 2014), que estudaram a remoção do corante rodamina B por meio de carvão ativado desenvolvido a partir de cascas de laranja, e no estudo de (SANTHI et al., 2011) que analisaram a remoção do mesmo corante, porém, utilizando carvão ativado produzido pelas folhas de Acacia nilotica.

A adsorção é uma operação dependente do tempo, assim por meio de um modelo cinético é possível conhecer as resistência a transferência de massa na partícula do adsorvente, descrevendo a velocidade com que as moléculas do corante são adsorvidas, além desses modelos fornecerem informação sobre os fatores que afetam essas reações (HO e MCKAY, 2000). Assim a cinética de adsorção do corante pelos adsorventes foi analisada usando os modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem, na Figura 4 estão graficados os modelos estudados e os dados experimentais.

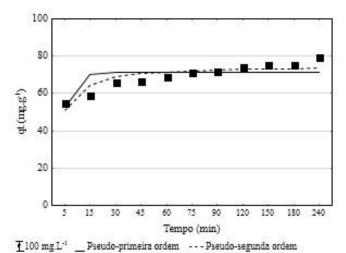


Figura 4 – Cinética de adsorção. Condições: pH 8, temperatura 25 °C; massa de adsorvente 0,1g; rotação 100rpm; tempo de ensaio 4 horas.

Observou-se que a adsorção é rápida, e nos primeiros 30 minutos a capacidade de adsorção do adsorvente já tinha atingido 83% do valor encontrado no final de ensaio. E após os 30 minutos a capacidade de adsorção diminui gradualmente até alcançar o equilíbrio.

Tal fato pode ser explicado, pois, inicialmente, todos os sítios ativos da superfície do adsorvente estão livres resultando em uma rápida adsorção e como eles vão sendo ocupados pela rodamina B, os sítios livres tendem a diminuir, levando ao ponto de equilíbrio do processo.

Também foi possível identificar na Figura 4 que o equilíbrio foi atingido aos 75 minutos de ensaio e aplicando o teste ANOVA com nível de significância de 5%, para três tempos consecutivos 75min, 90 e 120 min, não foram encontradas diferença estatística, uma vez que o p-valor foi de 0,053.

Na Tabela 3 são apresentados os dados experimentais da capacidade de adsorção no equilíbrio (qeexp) para cada uma das concentrações estudas além dos valores dos parâmetros cinéticos para cada modelo, e dos valores do coeficiente de determinação (R2), coeficente de determinação ajustado (R²ajst) e os valores dos erros médios relativos (EMR).

| Concentração | | Pseudo- primeira ordem | | Pseudo - segunda ordem | |
|---|----------|--------------------------|----------|--|----------|
| inicial do corante | 100 | k1 (min ⁻¹) | 0,271678 | k2 ((g.mg ⁻¹ .min ⁻¹) | 0,005765 |
| (mg.L-1) | | q1 (mg.g ⁻¹) | 71,2211 | q2 (mg.g ⁻¹) | 74,34234 |
| | | R ² | 0,942356 | h (mg.g ⁻¹ .min ⁻¹) | 31,86397 |
| qe _{exp} (mg.g ⁻¹) | 79,38292 | R ² ajst | 0,929546 | R ² | 0,975706 |
| | | | | R ² ajst | 0,970308 |
| | | EMR (%) | 5,556065 | EMR (%) | 3,854704 |

Ouadro 2 – Parâmetros dos modelos cinéticos

O quadro 2 mostra que o modelo que melhor simulou a cinética de adsorção foi o modelo de pseudo-segunda ordem, uma vez que os valores de R² e R²ajst ficou acima de 0,97 e EMR ficou abaixo 3,9%. Além disso, a capacidade de adsorção no equilíbrio calculado pelo modelo de pseudo-segunda ordem foi de 74,34 (mg.L⁻¹), valor próximo ao valor experimentais (qexp), confirmando o bom ajuste deste modelo.

4. CONCLUSÕES

A capacidade de remoção de corante rodamina B pelo carvão ativo foi examinada por meio da avaliação dos parâmetros: dosagem inicial, pH da solução de corante e estudos da cinética da adsorção.

De acordo com os resultados, o melhor pH para a adsorção do corante catiônico rodamina B foi 8, que condiz com os valores do pH de carga zero do carvão que foi de 7,41. A operação de adsorção atingiu o equilibro a partir de 75 minutos. A cinética de adsorção seguiu o modelo de pseudo-segunda ordem apresentando valores de erro médio relativo menores que 3,9%.

Assim carvão ativado testado apresentou um bom adsorvente para remoção do corante rodamina empresas de tingimento de ágata.

5. REFERENCIAS

AHMAD, R.; KUMAR, R. Journal of Environmental Management, v. 91, n. 4, p. 1032–1038, 2010. Elsevier Ltd.

AKSU, Z.; TEZER, S. Process Biochemistry, v. 40, n. 3–4, p. 1347–1361, 2005.

Revista CIATEC - UPF, vol.11 (1), p.p.100-107, 2019

BHATNAGAR, A; JAIN,A.K. A comparative adsorption study with different industrial wastes as adsorbents for the removal of cationic dyes from water. Journal of Colloid and interface Science.281, 49-55 (2005).

CARISSIMI, E.; PIZZOLATO, T. M.; ZOCH, A.; et al. Developments in Mineral Processing, v. 13, p. 9–13, 2000.

CRINI, G. Bioresource Technology, v. 97, n. 9, p. 1061–1085, 2006.

DOGAR, Ç.; GÜRSES, A.; AÇKYYILDIZ, M.; ÖZKAN, E. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, v. 76, n. 1, p. 279–285, 2010.

EL-HENDAWY A.N., SAMRA, S.E.; GIRGIS, B.S Adsorption characteristics of activated carbons obtained from corncobs. Colloid and Surfaces. 180,209-221. (2001)

FERIS, L. A. 176 p. Tese (Doutorado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, 2001.

FERNANDEZ, M. E.; NUNELL, V. G.; BONELLI, P. R. Industrial Crops & Products, v. 62, p. 437–445, 2014. Elsevier B.V.

HARTMANN, L.A.; SILVA, J.T. (org). **Tecnologias para o setor de gemas e mineração**. Porto Alegre. IGEO/UFRGS.2010. 320p.

HAO, X., QUACH, L., KORAH, J., SPIEKER, W. A. & REGALBUTO, J. R. The control of platinum impregnation by PZC alteration of oxides and carbon. 219, 97–107 (2004).

HO, Y. S.; MCKAY, G. Institution of Chemical Engineers, v. 76, n. November, 1998.

HO, Y. S.; MCKAY, G. Water Research, v. 34, n. 3, p. 735–742, 2000.

KODAMA, S., SEKIGUCHI, H. Estimation of point of zero charge for activated carbon treated with atmospheric pressure non-thermal oxygen plasmas. Thin Solid Films 507, 327–330. https://doi.org/10.1016/j.tsf.2005.08.137 (2006).

LACERDA, V. ET AL. Rhodamine B removal with activated carbons obtained from lignocellulosic waste. J. Environ. Manage. 155, 67–76 (2015).

LAGERGREN, S. K. Sven. Vetenskapsakad Handl, v. 24, p. 1–39, 1898.

PARK, J.; REGALBUTO, J. R. Journal of Colloid and Interface Science, v. 175, p. 239–252, 1995.

SANTHI, T.; LEENA, A.; MANONMANI, S. ORIGINAL ARTICLE. Arabian Journal of Chemistry, 2011.

TSAI, W. T.; CHEN, H. R. Journal of Hazardous Materials, v. 175, n. 1–3, p. 844–849, 2010.

ZANATTA, A. L. Plano de desenvolvimento com metodologia participativa APL Pedras , Gemas e Jóias. v. 1, n. 1, p. 120, 2014.