



Caracterização do carvão ativo utilizado na remoção do corante Rodamina B

Ana Lúcia Denardin da Rosa¹, André Azevedo Machado², Carolina Felippsen Leser³, Calina Grazielli Dias Barros⁴, Elvis Carissimi⁵

¹Universidade Federal de Santa Maria (eng.analucia@yahoo.com.br)

²Universidade Federal de Santa Maria (andremachado07@hotmail.com)

³Universidade Federal de Santa Maria (carolinaleser@gmail.com)

⁴Universidade Federal de Santa Maria (calina.grazielli@gmail.com)

⁵Universidade Federal de Santa Maria (ecarissimi@gmail.com)

Resumo

O corante Rodamina B tem sido utilizado para tingir diferentes materiais, na cidade de Soledade, que é localizada no Rio Grande do Sul, esse corante é utilizado no processo de beneficiamento da Ágata gerando efluentes coloridos, que são lançados inadequadamente nos recursos hídricos. Para tratar esse efluente a técnica de adsorção é muito utilizada. O objetivo do trabalho foi caracterizar o carvão ativo comercial que será utilizado para remover esse corante. Para tanto, foram realizados os ensaios de espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), microscopia eletrônica de varredura (MEV), além de utilizar o detector de Raios-X por dispersão de energia (EDS) instalado na câmara de vácuo do MEV para determinar a composição elementar da superfície dos adsorventes. Os testes para determinar o pH de carga zero (pH_{pcz}) e a área de superfície, por meio de técnica da adsorção do corante azul de metileno foram realizado em triplicata e valor médio do pH_{pcz} encontrado foi de 7,41 e da área foi de 483 m².g⁻¹.

Palavras-chave: Adsorção. Carvão ativo. Caracterização.

Área Temática: Química ambiental

Characterization of the active carbon used in the removal of the dye Rhodamine B

Abstract

The dye Rhodamine B has been used to dye different materials in the city of Soledade, which is located in Rio Grande do Sul, this dye is used in the processing Agate and generate colored effluents, which are released inappropriately in water resources. To treat this effluent the adsorption technique is widely used. The objective of the work was to characterize the commercial active coal that will be used to remove this dye. The Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), Scanning Electron Microscopy (SEM) spectroscopy tests were performed in addition to using the energy dispersive X-ray detector (EDX) installed in the vacuum chamber of the SEM to determine the elemental surface composition of the adsorbents. The tests to determine the zero charge pH (pH_{pzc}) and the surface area by means of the methylene blue dye adsorption technique were performed in triplicate and the mean pH_{pzc} value found was 7.41 and the area was 483 m².g⁻¹.

Key words: Adsorption. Active carbon. Description.

Theme Area: Environmental Chemistry.



1 Introdução

O município de Soledade, localizado no estado do Rio Grande do Sul, é o maior produtor e exportador mundial de Ágata e para tornar esse produto mais atrativo para o mercado são realizados processos de beneficiamento em que destaca-se 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)

Esses 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.

Nesse sentido, 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, CRINI (2006). Assim o objetivo do trabalho foi caracterizar o carvão ativo comercial para utilizar como adsorvente na remoção do corante rodamina B.

2 Metodologia

O Carvão utilizado nesse trabalho é o carvão ativo pulverizado da empresa AphaCarbo®, que é um carvão vegetal proveniente de madeira de pinus, A caracterização foi realizada por meio da técnica de espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) (Shimadzu, IR Prestige 21) na faixa de 450 a 4000 cm⁻¹, para obter as informações sobre os grupos funcionais presentes no adsorvente.

A morfologia do carvão foi verificada através de microscopia eletrônica de varredura (MEV), utilizando um microscópio eletrônico (VEGA3, TESCAN), em que as amostras foram metalizadas com ouro e utilizadas aceleração de voltagem de 5 kV e faixa de magnificação variando de 250 a 1000 vezes utilizando detector Elétrons Secundários (SE). Para de determinar a composição elementar da superfície do adsorvente foi utilizado o detector de Raios-X por dispersão de energia (EDS) da Oxford instalado na câmara de vácuo do MEV, em que a aceleração de voltagem foi de 20,0 kV, com magnificação das imagens de 250 vezes.

Segundo SHEN et al., (2013) as análises MEV-EDS devem ser utilizadas apenas qualitativamente, pois é difícil avaliar mudanças no tamanho ou intensidade do pico, referente a cada elemento, para associar ao processo de adsorção, tal fato pode ocorrer caso algum pico esteja ausente após a associação com corante. A fim de verificar se o carvão ativado apresentam estruturas cristalinas foram utilizados difratogramas de raios-X (DRX). Os difratogramas foram obtidos por difração de raios-X (Rigaku, Miniflex 300), em que foi utilizada uma corrente de 10 mA, voltagem de 30 kV com escaneamento 2θ na faixa de 5° a 100°.

A determinação do ponto de carga zero (pH_{pcz}) também foi realizado, e o resultado dessa análise representa o valor ao qual a carga superficial do adsorvente assume valor zero, e esta foi determinada de acordo com 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) foram agitados até que o equilíbrio (cerca de 24 h).



Os valores de pH foram medidos antes e depois da agitação, fazendo-se o gráfico de pH final versus pH inicial, o pH_{PCZ} 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.

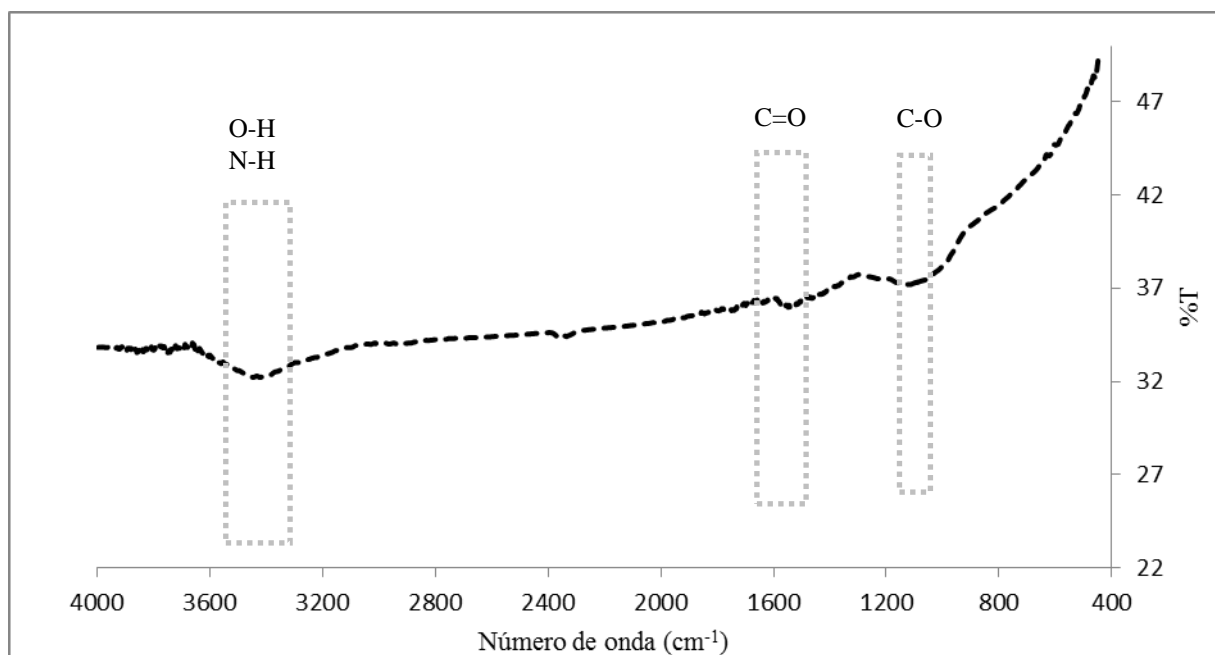
Para caracterização do carvão em relação a área de superfície foi utilizada, em triplicata, a metodologia (VAN DEN HUL; LYKLEMA, 1968), descrita por (FÉRIS, 2001), que é baseada na adsorção do corante azul de metileno. Para tanto foram preparadas diferentes concentrações do corante azul de metileno (400, 500, 600, 700, 800, 900, 1000, 1100 e 1200 $mg.L^{-1}$), que foram postas em contato com 0,3g do carvão ativo, sob agitação, por 1 hora, após as amostras permaneceram em repouso por 1 dia, a fim de atingir o equilíbrio da operação de adsorção.

Assim, após 24 horas, foi realizada a filtração do carvão, por meio de filtração utilizando filtro de fibra de vidro AP40 de $0,45\mu m$, para a leitura final da concentração de azul de metileno (C_e ($mg.L^{-1}$)) no espectrofotômetro de absorção molecular ultravioleta-visível (V1600 Spectrophotometer) no comprimento de onda de 656 nm, para o cálculo da capacidade de adsorção do adsorvente (q_e ($mg.g^{-1}$))

3 Resultados e Discussão

A Figura 1 apresenta os espectros vibracionais na região do infravermelho do carvão ativado, em que é possível observar bandas características de materiais orgânicos oriundos de biomassa vegetal, entretanto é visível que os picos não são acentuados, ou seja há pouca intensidade das bandas dos grupos funcionais existentes no precursor, fato que está ligado ao processo de pirólise no material de base orgânica. A banda em torno de 3431 cm^{-1} é atribuída ao estiramento do grupo $-OH$, indicando a presença de grupos hidroxila, e a banda em 1581 cm^{-1} evidencia a presença de grupos carbonila $C=O$, existentes em ácidos carboxílicos, cetonas e na própria celulose, a absorção em 1075 cm^{-1} representa ligações $C-O$ de álcoois, grupos funcionais presentes também nos trabalhos de (CARDOSO et al., 2012; LACERDA et al., 2015).

Figura 1 – Espectro FTIR do carvão ativo comercial.

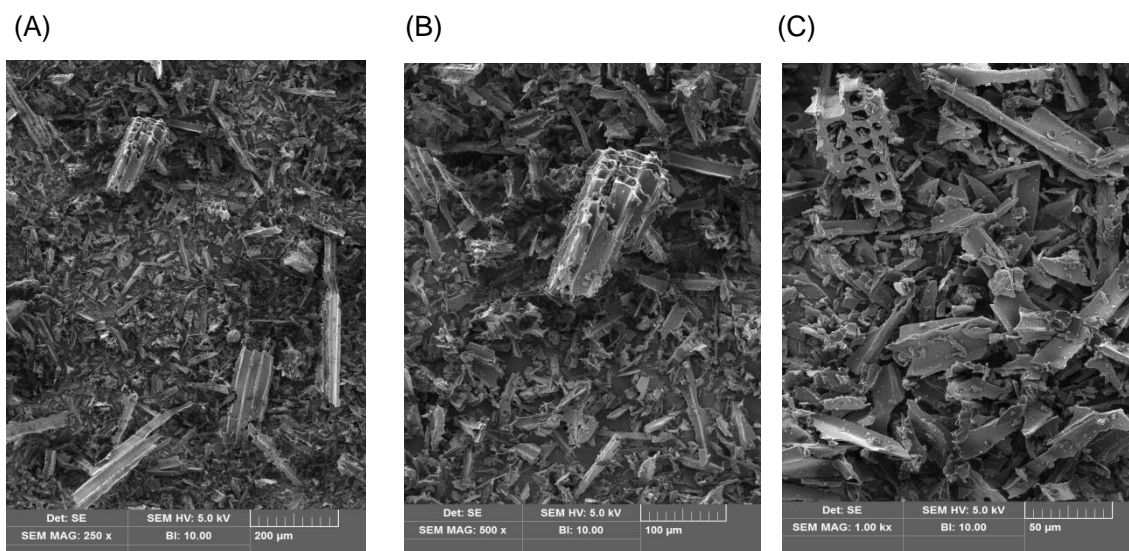


As fotografias obtidas pelo MEV para o carvão ativado são apresentadas nas Figuras 2a e b, nelas é possível observar a estrutura fibrosa do material percursor, além de paredes



achatadas e espaços intercelulares grandes e irregulares, que segundo (LACERDA et al., 2015) estão relacionados aos macroporos do adsorvente, também é perceptível que a superfície do carvão é áspera e de aparência ondulada, consistente com a perda de água do tecido fresco (FERNANDEZ et al., 2014).

Figura 2 – Imagens MEV - (A) magnificação de 250 vezes, (B) magnificação de 500 vezes e (C) magnificação de 1000 vezes.



Na tabela 1 é apresentada a composição elementar do carvão ativo comercial, que é possível perceber os elementos presentes na superfície do carvão. Como era de se esperar os principais elementos foram o carbono e oxigênio, entretanto também foram encontradas quantidades igual ou inferior a 0,1% de cálcio, silício, potássio, alumínio, ferro e magnésio, semelhantes aos encontrados nos estudos de (KUSHWAHA et al., 2010). Salientando que quanto maior a quantidade de carbono maior será a afinidade do adsorvente a compostos orgânicos.

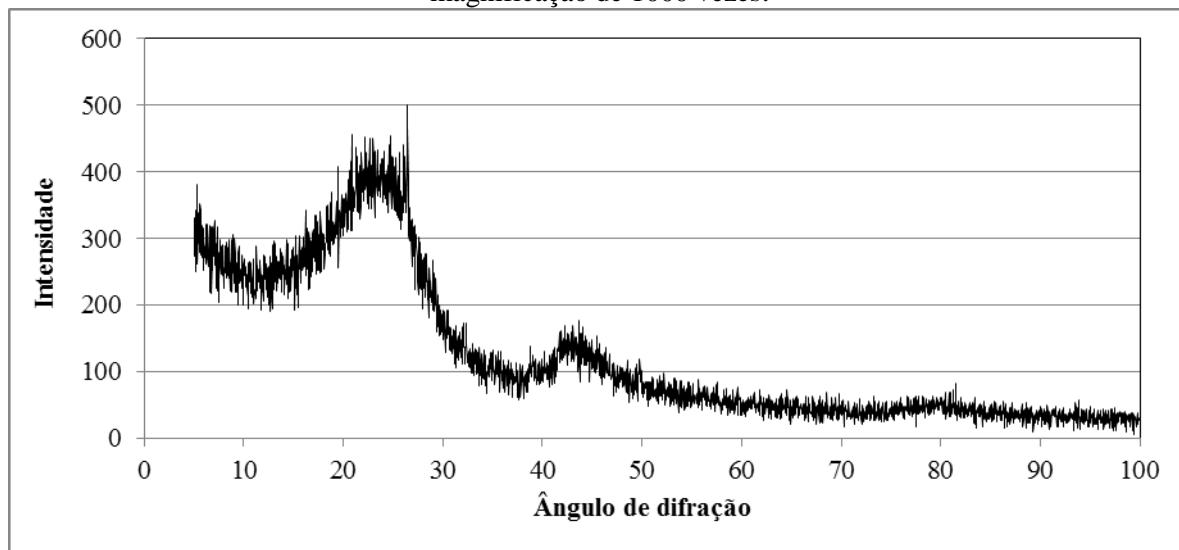
Tabela 1 - Composição elementar

Elemento	%
C	90,02
O	9,54
Ca	0,1
Si	0,09
K	0,09
Al	0,07
Fe	0,05
Mg	0,03
Total	100,00

Os dados do difratograma da amostra de carvão (Figura 3), mostram que a amostra apresenta um caráter tipicamente amorfo, em que essa característica amorfa está relacionada ao fato das amostras serem de carvão ativado, porém alguns picos de difração emergem da linha de base, indicando a presença de pequena quantidade de material cristalino, referentes a $2\theta = 26,39^\circ$ e $43,07^\circ$ que podem ser relacionados ao carbono e grafite (SURESH et al., 2011; SHRESTHA, 2016).

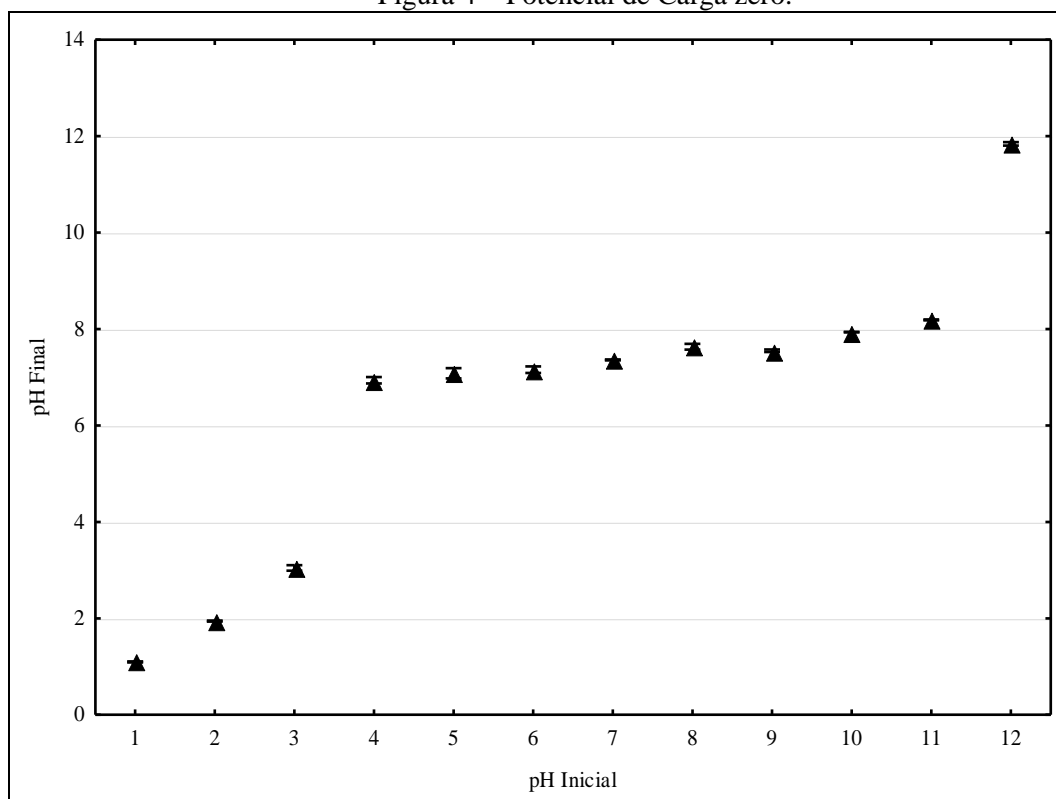


Figura 3 – Imagens MEV - (A) magnificação de 250 vezes, (B)magnificação de 500 vezes e (C) magnificação de 1000 vezes.



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 compreensão dos processos de agregação dispersão na operação de adsorção. Na Figura 4 está exposto o resultado teste do pH_{pcz}.

Figura 4 – Potencial de Carga zero.



Os resultados da Figura 4 mostram que o carvão pulverizado apresentou valor de pH_{pcz} de 7,41 ($\pm 0,01$), próximo ao valor encontrado por (KODAMA; 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). Essa

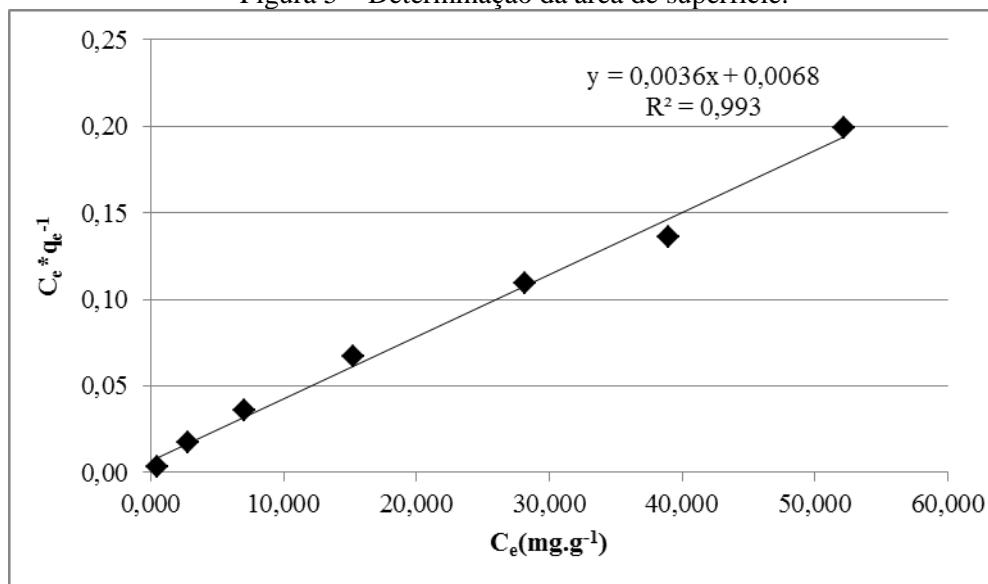


informação é importante, pois por meio dela é possível inferir qual será a melhor faixa de pH de trabalho quando adsorvente entrar em contato com uma solução de corante, pois quando o pH da solução do corante é menor que o pH_{pcz} do adsorvente, ou seja, menor que 7,41 a superfície do adsorvente está susceptível a possuir carga líquida positiva, dessa forma a adsorção de corantes catiônicos, tende a ser menor, devido as forças de repulsão entre a superfície positiva do adsorvente e da molécula catiônica.

No ensaio da área do carvão para obter melhor ajuste da linha de tendência da reta formada quando plotou-se os valores da relação da concentração no equilíbrio (C_e) e a capacidade de adsorção do adsorvente no equilíbrio (q_e) versus C_e , em que foram excluídos os pontos com alta dispersão, que foram nas concentrações de 1000 e 1200 mg.L⁻¹ de azul de metileno.

O coeficiente de determinação obtido pela linha de tendência formada foi de 99,30% , mostrando um bom ajuste dos dados mostrados na Figura 5. Dessa forma 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 de carvão ativo.

Figura 5 – Determinação da área de superfície.



4 Conclusões

O carvão ativo pulverizado comercial foi testado a fim de caracterizá-lo, para posterior utilização na remoção do corante rodamina B, para tanto foram realizados os ensaios de técnica de espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) que mostrou bandas características de materiais orgânicos oriundos de biomassa vegetal que sofreu processo de pirólise. Além disso, por meio da microscopia eletrônica de varredura foi possível observar a estrutura fibrosa e a superfície áspera e de aparência ondulada do material precursor.

A composição elementar da superfície do carvão foi determinada por meio de MEV-EDS em que foi constatou-se que quase sua totalidade é composta de carbono e oxigênio. O pH de carga zero foi determinado, obtendo-se o valor de 7,41, e por meio dele é possível inferir que em solução de corante com pH menor que 7,41 a superfície do adsorvente está susceptível a possuir carga líquida positiva, dessa forma a adsorção de corantes catiônicos,



tende a ser menor, devido as forças de repulsão entre a superfície positiva do adsorvente e da molécula catiônica.

O teste para determinar a área de superfície do carvão, utilizando a técnica da adsorção do corante azul de metileno, resultou em um valor de $483 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ de carvão ativo. Assim o material testado apresenta características que torna possível inferir que o mesmo pode ser utilizado como adsorvente na remoção do corante rodamina B.

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.

CARDOSO, N. F.; LIMA, E. C.; ROYER, B.; et al. Comparison of *Spirulina platensis* microalgae and commercial activated carbon as adsorbents for the removal of Reactive Red 120 dye from aqueous effluents. **Journal of Hazardous Materials**, v. 241–242, p. 146–153, 2012. Elsevier B.V. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.09.026>>. .

CARISSIMI, E.; PIZZOLATO, T. M.; ZOCH, A.; et al. Treatment of dye bearing effluents from Brazilian agate industry. **Developments in Mineral Processing**, v. 13, p. 9–13, 2000.

CRINI, G. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review. **Bioresource Technology**, v. 97, n. 9, p. 1061–1085, 2006.

FÉRIS, L. A. **APROVEITAMENTO DE SUBPRODUTOS DO BENEFICIAMENTO DE CARVÃO MINERAL NA REMOÇÃO DE POLUENTES POR SORÇÃO-FLOTAÇÃO FAD**, 2001. Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

FERNANDEZ, M. E.; NUNELL, G. V.; BONELLI, P. R.; ANA LEA CUKIERMANA. Activated carbon developed from orange peels : Batch and dynamic competitive adsorption of basic dyes. **Industrial Crops & Products**, v. 62, p. 437–445, 2014. Elsevier B.V. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2014.09.015>>. .

KODAMA, S.; SEKIGUCHI, H. Estimation of point of zero charge for activated carbon treated with atmospheric pressure non-thermal oxygen plasmas. **Thin Solid Films**, v. 507, p. 327–330, 2006.

KUSHWAHA, J. P.; SRIVASTAVA, V. C.; MALL, I. D. Bioresource Technology Treatment of dairy wastewater by commercial activated carbon and bagasse fly ash : Parametric , kinetic and equilibrium modelling , disposal studies. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 10, p. 3474–3483, 2010. Elsevier Ltd. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2010.01.002>>. .

LACERDA, V.; SOTELO, J. B. L.-; GUIMARÃES, A. C.; et al. Rhodamine B removal with activated carbons obtained from lignocellulosic waste. **Journal of Environmental Management**, v. 155, p. 67–76, 2015.

PARK, J.; REGALBUTO, J. R. A Simple, Accurate Determination of Oxide PZC and the Strong Buffering Effect of Oxide Surfaces at Incipient Wetness. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 175, p. 239–252, 1995.



SHRESTHA, S. Chemical Engineering & Process Technology Chemical , Structural and Elemental Characterization of Biosorbents Using. **Journal of Chemical Engineering & Process Technology**, v. 7, n. 3, 2016.

SURESH, S.; SRIVASTAVA, V. C.; MISHRA, I. M. Adsorption of Hydroquinone in Aqueous Solution by Granulated Activated Carbon. **Journal of Environmental Engineering**, v. 137, n. December, p. 1145–1157, 2011.

VAN DEN HUL, H. J.; LYKLEMA, J. Determination of Specific Surface Areas of Dispersed Materials. Comparison of the Negative Adsorption Method with Some Other Methods. **Journal of the American Chemical Society**, v. 90, n. 12, p. 3010–3015, 1968.