



REMOÇÃO DO CORANTE TÊXTIL VIOLETA DE REMAZOL 5R DE SOLUÇÕES AQUOSAS UTILIZANDO COMO ADSORVENTE CARVÃO ATIVADO PRODUZIDO A PARTIR DE CAROÇO DE CACAU

M. C. Ribas¹; M. A. Adebayo^{2,3}; L. D. T. Prola²; E. C. Lima², L. A. Féris¹

1-Departamento de Engenharia Química – Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Rua Engenheiro Luiz Englert 12204 – CEP: 90040-040 – Porto Alegre - RS – Brasil
Telefone: (51) 3308-4122 – Email: marielencozer@yahoo.com.br

2- Departamento de Química – Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Avenida Bento Gonçalves, 9500 – CEP: 91501-970 – Porto Alegre – RS – Brasil

3 – Department of Chemical Sciences, Ajayi Crowther University, PMB 1066, Oyo, Oyo State, Nigeria.

RESUMO: Carvão produzido a partir de caroço de cacau foi utilizado para a remoção do corante têxtil Violeta de Remazol 5R de soluções aquosas pelo processo de adsorção. Caroço de cacau em pó foi misturado a componentes inorgânicos (lama vermelha, cal, KOH, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ e Na_2SO_4) e pirrolisado a 1073K para a obtenção do carvão de cacau, após este processo o adsorvente foi ativado quimicamente com HCl 6M. O pH ótimo de operação observado foi de 2,0 e o tempo de equilíbrio de 45 minutos. O modelo cinético de ordem geral foi o que melhor descreveu os dados experimentais. O modelo de isoterma de Liu apresentou melhor ajuste aos dados de equilíbrio em todas as temperaturas experimentais, a capacidade máxima de adsorção obtida a 298 K foi de 603,3 mg g⁻¹.

PALAVRAS-CHAVE: corante, carvão ativado, cacau.

ABSTRACT: Activated carbon produced from cocoa seed was used to remove the textile dye Remazol Violet 5R from aqueous solutions by adsorption. Seed cocoa powder was mixed with inorganic components (red mud, lime, KOH, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ and Na_2SO_4) and pyrolyzed at 1073K for obtaining cocoa carbon, after this process the adsorbent was chemically activated with HCl 6M. The optimum operating pH observed was 2.0 and equilibrium time of 45 minutes. The general order kinetic model was best in describing the experimental data. The isotherm model Liu showed a better fit to the equilibrium data at all experimental temperatures, the maximum adsorption capacity obtained at 298 K was 603.3 mg g⁻¹.

KEYWORDS: dye, activated carbon, cocoa

1. INTRODUÇÃO

Os efluentes das indústrias têxteis, quando lançados em recursos hídricos sem tratamento podem causar sérios problemas de contaminação ambiental. Há diminuição da transparência da água, mesmo em baixas concentrações de corante, impedindo a

penetração dos raios solares e dificultando o processo de fotossíntese (Bae & Freeman, 2007). Ainda, alguns corantes podem causar alergias, câncer e mutações (Lima *et al.* 2007). A grande maioria dos corantes utilizados por estas indústrias são do grupo reativo, que apresentam alta estabilidade e não são biodegradáveis (Kalpana, *et al.*, 2012).



Entre as técnicas existentes para o tratamento de efluentes têxteis a adsorção se destaca devido a sua simplicidade, eficiência e disponibilidade de adsorventes de baixo custo (Norren, *et al.*, 2013). No caso de processos industriais que requerem água de pureza baixa ou moderada, a água tratada pode ser reutilizada e os adsorventes podem ser regenerados e reutilizados. Os carvões ativados possuem elevada área superficial, característica que faz com que sejam amplamente utilizados como adsorventes. Entretanto, torna-se importante observar que a capacidade de adsorção do carvão está relacionada ao material orgânico utilizado como base na sua preparação (Reinoso & Escribano, 2001).

Neste contexto, este trabalho tem como objetivo avaliar a eficiência de remoção do corante têxtil violeta de remazol 5R utilizando como adsorvente alternativo um carvão ativado produzido a partir de caroço de cacau.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Soluções e Reagentes

Utilizou-se o corante têxtil Violeta Remazol 5R (RV-5, com 85% de pureza), adquirido da Sigma-Aldrich.

Uma solução estoque ($5,00 \text{ g L}^{-1}$) do corante foi previamente preparada por pesagem e posteriormente diluída para se obter as soluções de trabalho. O pH das soluções foi ajustado utilizando $\text{NaOH } 0,10 \text{ mol L}^{-1}$ e/ou $\text{HCl } 0,10 \text{ mol L}^{-1}$.

2.2. Adsorvente

Para o preparo do carvão de cacau foram utilizados 70,0 g de caroço de cacau em pó, 70,0 g de componentes inorgânicos (28,6% de lama vermelha, 28,6% de cal, 14,3% de KOH, 14,3% de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ e 14,2% Na_2SO_4) e 50,0 ml de água que foram misturados para se obter uma pasta homogênea. A pasta resultante foi colocada em forma úmida em um cilindro de 4,8 por 14,0 cm de diâmetro ($253,34 \text{ cm}^3$), e seco à temperatura ambiente durante 24 h. Após seco, o cilindro foi colocado em um

reator de aço inoxidável e aquecido a uma taxa de 20 K min^{-1} até 1073 K, durante 30 minutos. O adsorvente foi resfriado até temperatura ambiente, sob fluxo de argônio (25 ml min^{-1}). Posteriormente o material resultante foi moído, peneirado ($\leq 150 \mu\text{M}$) e armazenado em um recipiente hermeticamente fechado até à sua utilização. Com a finalidade de aumentar a capacidade de adsorção, uma ativação química foi realizada no adsorvente. A ativação constituiu em colocar 10 g do carvão produzido em contato com 200 mL de HCl 6M, a mistura foi agitada com um agitador magnético e permaneceu em refluxo durante 24h (343 K). O material foi filtrado e lavado exaustivamente com água (pH 2) para remover os compostos inorgânicos do adsorvente, posteriormente foi seco a 383 K durante 5h e armazenado adequadamente até sua utilização. O adsorvente foi nomeado carvão cacau acidificado (CCA).

2.3. Adsorção em Batelada

Ensaio de adsorção foram realizados utilizando aproximadamente 50,0 mg do material adsorvente em contato com 20 ml da solução de corante RV-5. As amostras foram colocadas em tubos Falcon de 50 mL e agitadas em um shaker termostático, o tempo de agitação variou entre 5 e 480 min. Para os testes de pH foram testados valores variando entre 2,0 e 10,0. Para os ensaios de equilíbrio as concentrações iniciais variaram entre 300 e 1500 mg L^{-1} com temperaturas variando entre 298 e 323 K.

Após os experimentos as amostras foram centrifugadas por 5 min a 15.000 rpm para separar os adsorventes das soluções de corantes. Para a quantificação do RV-5 residual das amostras a solução foi analisada em espectrofotômetro UV/VIS (545 nm). Quando necessário, as alíquotas foram diluídas com água deionizada (pH 2) antes da medição espectroscópica.

A quantidade de corante adsorvido e a porcentagem de remoção foram calculadas usando as Equações 01 e 02, respectivamente.



$$q = \frac{(C_0 - C_f)}{m} \cdot V \quad (01)$$

$$\% \text{Remoção} = \frac{(C_0 - C_f)}{C_0} \cdot 100 \quad (02)$$

onde q é a quantidade de corante adsorvido pelo adsorvente em mg g^{-1} , C_0 é a concentração inicial de corante na solução em mg L^{-1} , C_f é a concentração final do corante após o processo de adsorção em mg L^{-1} , m é a massa de adsorvente em g, e V é o volume da solução de corante em L.

2.4. Ajuste dos Modelos Matemáticos

Os dados cinéticos e de equilíbrio foram ajustados através de métodos não lineares com interações sucessivas calculadas pelo método de Levenberg-Marquardt. Estas interações também foram avaliadas com o auxílio do método Simplex, com base no ajuste não linear do software Microcal Origin 9.0. Um coeficiente de determinação (R^2), um coeficiente de determinação ajustado (R^2_{adj}) e uma função de erro (F_{error}) foram utilizados em conjunto para avaliar a adequação dos modelos (Cardoso *et al.*, 2011). Um F_{error} é definido como uma medida das diferenças entre os valores teóricos e experimentais de corante adsorvido. O R^2 , R^2_{adj} e F_{error} são descritos nas Equações 03, 04 e 05, respectivamente.

$$R^2 = \left(\frac{\sum_i^n (q_{i,\text{exp}} - \bar{q}_{i,\text{exp}})^2 - \sum_i^n (q_{i,\text{exp}} - q_{i,\text{mod}})^2}{\sum_i^n (q_{i,\text{exp}} - \bar{q}_{i,\text{exp}})^2} \right) \quad (03)$$

$$R^2_{\text{adj}} = 1 - (1 - R^2) \cdot \left(\frac{n-1}{n-p-1} \right) \quad (04)$$

$$F_{\text{error}} = \sqrt{\left(\frac{1}{n-p} \right) \cdot \sum_i^n (q_{i,\text{exp}} - q_{i,\text{mod}})^2} \quad (05)$$

Nestas equações, $q_{i,\text{mod}}$ representa o valor de q teórico individual previsto pelo modelo, $q_{i,\text{exp}}$ representa o valor de q experimental individual, q_{exp} é a média de q experimental, n representa o número de experimentos, enquanto p representa o número de parâmetros do modelo (Cardoso *et al.*, 2011).

2.5. Modelos Cinéticos

O estudo da cinética de adsorção é importante, fornecendo informações a respeito do mecanismo da reação de adsorção, permitindo avaliar a eficácia do procedimento.

Os modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, o modelo cinético de ordem geral e o modelo de difusão intrapartícula, mostrados nas Equações 06, 07, 08 e 09, respectivamente, foram utilizados para explicar os estudos cinéticos.

$$q_t = q_e [1 - \exp(-k_1 \cdot t)] \quad (06)$$

$$q_t = q_e - \frac{q_e}{[k_2(q_e) \cdot t + 1]} \quad (07)$$

$$q_t = q_e - \frac{q_e}{[k_N(q_e)^{n-1} \cdot t \cdot (n-1) + 1]^{\frac{1}{1-n}}} \quad (08)$$

$$q_t = k_{id} \cdot \sqrt{t} + C \quad (09)$$

2.6. Modelos de Equilíbrio

Os modelos utilizados no presente estudo foram Langmuir, Freundlich e Liu.

A isoterma de Langmuir é frequentemente empregada para descrever o comportamento do equilíbrio da adsorção em sistemas monocomponentes. É um modelo teórico que considera adsorção em monocamada e um número finito de sítios ativos (Langmuir, 1918). A equação geral do modelo é dada pela Equação 10:

$$q_e = \frac{Q_{\text{max}} \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (10)$$

em que q_e é a quantidade adsorvida no equilíbrio (mg g^{-1}), Q_{max} é a capacidade máxima de adsorção do adsorvente (mg g^{-1}), K_L é a constante de equilíbrio de Langmuir (L mg^{-1}) e C_e representa a concentração de equilíbrio de adsorbato (mg L^{-1}).

A isoterma de Freundlich é um modelo empírico que considera um adsorvente com superfície heterogênea e formação de multicamadas pelo soluto. O modelo de Freundlich é representado pela Equação 11 (Freundlich, 1906):



$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n_F} \quad (11)$$

em que K_F é a constante de equilíbrio do modelo de Freundlich (mg g^{-1}) e n_F é um expoente adimensional da equação de Freundlich.

A isoterma de Liu corresponde na combinação dos modelos de isotermas de Langmuir, Freundlich e Hill e é expresso pela Equação 12 (Liu *et al.*, 2003).

$$q_e = \frac{Q_{\max} \cdot (K_g \cdot C_e)^{n_L}}{1 + (K_g \cdot C_e)^{n_L}} \quad (12)$$

onde Q_{\max} é a capacidade máxima de adsorção do adsorvente (mg g^{-1}), K_g é a constante de equilíbrio de Liu (L mg^{-1}) e n_L é um expoente adimensional da equação de Liu.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1. Estudos de Influência do pH

O estudo de pH foi realizado a partir de uma solução com concentração inicial de 400 mg L^{-1} com pH variando entre 2 e 10 como pode ser observado na Figura 01.

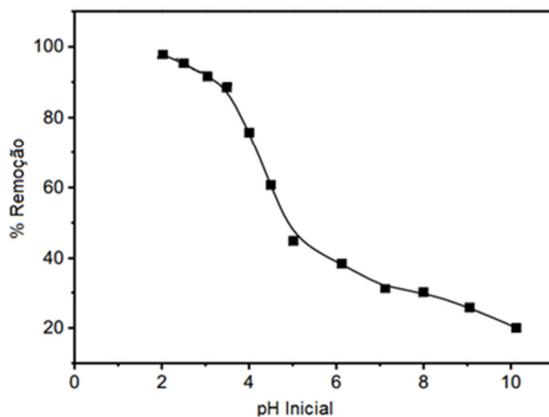


Figura 01 – Estudo da dependência do pH

Pode-se observar que com o aumento do pH houve um decréscimo significativo no percentual de remoção, que passou de 97,7% (pH 2) para 20% (pH 10). O corante RV-5 quando em solução é carregado negativamente

(Tully, 2000), portanto, a adsorção ocorrerá quando os adsorventes tiverem carga superficial positiva. Para a continuação dos experimentos o pH inicial da solução foi fixado em 2,0.

3.2. Estudos Cinéticos

Os estudos cinéticos para a adsorção do corante RV-5 através do carvão de cacau acidificado (CCA) foram analisados com o auxílio dos modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e ordem geral. Para isso, foram utilizadas duas concentrações iniciais 400 e 1000 mg L^{-1} . A Figura 02 mostra os gráficos das curvas cinéticas.

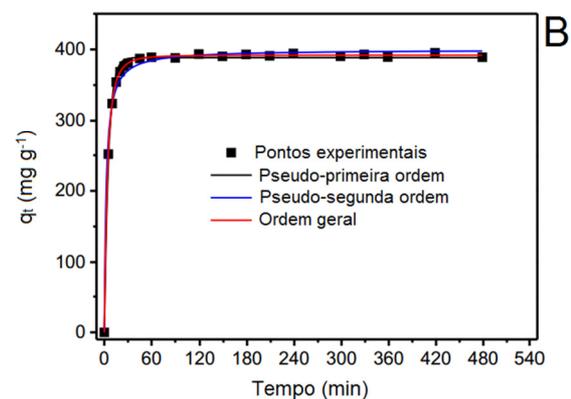
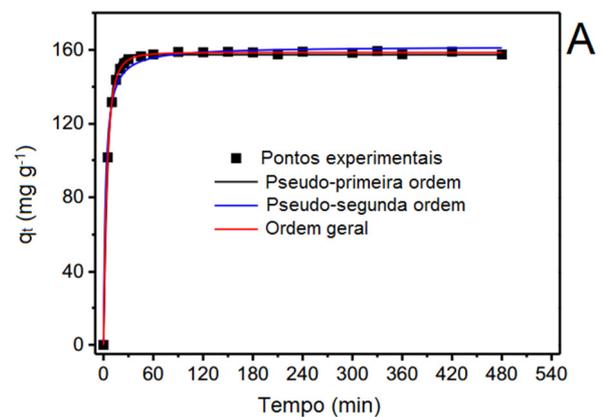


Figura 02 – Cinéticas de adsorção.
(A) Concentração de 400 mg L^{-1} e (B) Concentração de 1000 mg L^{-1}

A Tabela 01 mostra os parâmetros de ajuste dos modelos cinéticos. Para verificar a veracidade destes dados o F_{error} foi utilizado,



pois, quanto mais baixa for a F_{error} , menor será a diferença entre o q teórico e os valores de q experimentais. O F_{error} do valor mínimo foi usado para dividir F_{error} de cada modelo (razão F_{error}) para comparação dos diferentes modelos cinéticos. O modelo de ordem geral apresentou os valores mais baixos de F_{error} . A razão F_{error} do modelo cinético de pseudo-primeira ordem variou entre 3,60-4,33 enquanto que a razão F_{error} do modelo de pseudo-segunda ordem variou entre 4,37-6,28. O modelo cinético de ordem geral, com menores valores de relação F_{error} , explica de forma satisfatória o processo de adsorção do corante RV-5 corante para CCA.

Tabela 01 – Parâmetros cinéticos para adsorção do corante RV-5 com CCA.

	400 mg L ⁻¹	1000 mg L ⁻¹
Pseudo-primeira ordem		
k_f (min ⁻¹)	0.1898	0.1894
q_e (mg g ⁻¹)	157.4	388.5
h_o (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	29.87	73.58
$t_{1/2}$ (min)	3.65	3.66
R^2_{adj}	0.9958	0.9948
F_{error} (mg g ⁻¹)	2.437	6.721
Pseudo-segunda ordem		
k_s (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	$2.620 \cdot 10^{-3}$	$1.052 \cdot 10^{-3}$
q_e (mg g ⁻¹)	161.8	399.7
h_o (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	68.61	167.98
$t_{1/2}$ (min)	2.36	2.38
R^2_{adj}	0.9912	0.9923
F_{error} (mg g ⁻¹)	3.536	8.165
Ordem geral		
k_N [h ⁻¹ .(g mg ⁻¹) ⁿ⁻¹]	0.04389	0.02623
q_e (mg g ⁻¹)	158.5	391.8
n	1.339	1.378
h_o (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	38.68	98.22
$t_{1/2}$ (min)	3.20	3.16
R^2_{adj}	0.9998	0.9996
F_{error} (mg g ⁻¹)	0.5628	1.869
Difusão intra-partícula		
$k_{id,2}$ (mg g ⁻¹ min ^{-0.5}) _a	6.869	16.34

Para investigar a influência da resistência à transferência de massa na ligação do corante com o adsorvente, foi utilizado o modelo de difusão intra-partícula (Weber-Jr & Morris, 1963). Observa-se na Figura 03 que existem três fases no processo de adsorção, onde cada estágio é atribuído a uma porção linear. A etapa de sorção mais rápida, primeiro segmento linear, é atribuída ao processo no qual as moléculas de corante se difundem para a superfície do adsorvente. O segundo segmento, é atribuído à difusão intra-partícula. O terceiro segmento, que é onde o equilíbrio é atingido, é considerada como a difusão através dos poros menores.

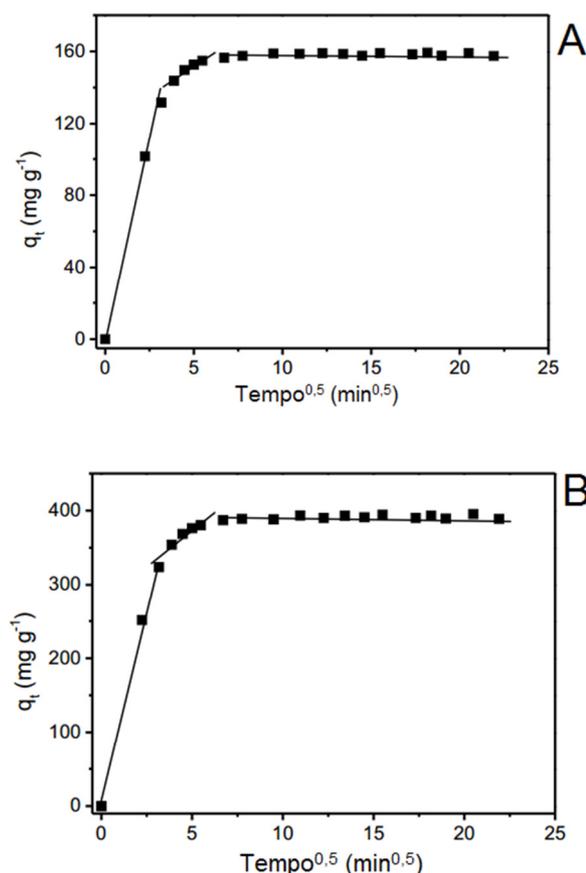


Figura 03 – Difusão intra-partícula
(A) 400 mg L⁻¹ (B) 1000 mg L⁻¹

Ao se analisar o primeiro ponto do terceiro segmento, o tempo mínimo de contato para o equilíbrio na adsorção de RV-5 com



CCA é de 45 min, no entanto, o tempo de contato foi aumentado para assegurar que o equilíbrio fosse atingido pelo corante. Sendo assim, utilizou-se o tempo de contato de 60 min para a adsorção do corante RV-5.

3.3. Estudos de Equilíbrio

As isotermas de Langmuir, Freundlich e Liu foram utilizadas para avaliar e interpretar os dados experimentais.

As isotermas foram construídas com temperaturas variando entre 298 e 323 K. A Figura 4 mostra a isoterma de adsorção na temperatura de 298 K para o corante RV-5. Pode-se observar que o modelo de Liu descreve adequadamente os dados experimentais.

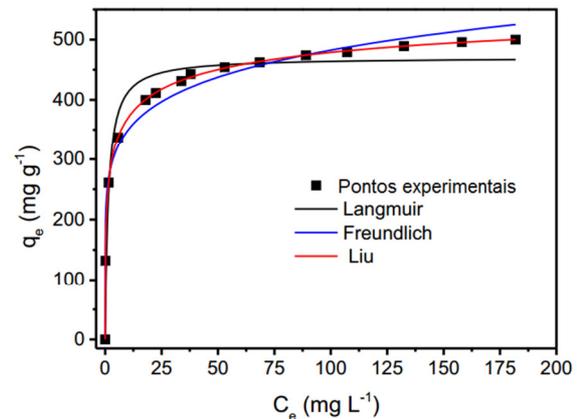


Figura 04 – Isotermas de adsorção para o corante RV-5 usando CCA como adsorvente. Temperatura 298 K.

A Tabela 02 apresenta os valores dos parâmetros e da função erro para todos os modelos e todas as temperaturas analisadas.

Tabela 04 – Parâmetros das isotermas de adsorção

	298 K	303 K	308 K	313 K	318 K	323 K
Langmuir						
Q_{\max} (mg g ⁻¹)	470.4	474.0	481.1	486.64	488.0	480.4
K_L (L mg ⁻¹)	0.7034	0.5199	0.3502	0.2503	0.1918	0.1526
R^2_{adj}	0.9389	0.9594	0.9746	0.9894	0.9970	0.9991
F_{error} (mg g ⁻¹)	37.67	31.59	25.20	16.72	9.177	5.326
Freundlich						
K_F (mg g ⁻¹ (mg L ⁻¹) ^{-1/n_F})	252.0	232.5	215.9	196.79	175.1	153.8
n_F	7.089	6.382	5.807	5.237	4.701	4.283
R^2_{adj}	0.9779	0.9690	0.9603	0.9442	0.9305	0.9168
F_{error} (mg g ⁻¹)	22.64	27.58	31.53	38.32	44.47	50.63
Liu						
Q_{\max} (mg g ⁻¹)	603.3	577.7	554.1	530.4	510.8	491.0
K_g (L mg ⁻¹)	0.3237	0.2756	0.2384	0.2049	0.1734	0.1471
n_L	0.3873	0.4704	0.5738	0.7017	0.8259	0.9099
R^2_{adj}	0.9998	0.9998	0.9997	0.9996	0.9997	0.9997
F_{error} (mg g ⁻¹)	1.907	2.4351	2.5876	3.316	2.947	3.0632

Os valores da relação F_{error} do modelo de Freundlich variou entre 11,33-16,53, enquanto que para o modelo de Langmuir os valores variaram entre 1,74-19,75. Com base nos valores da relação F_{error} , na faixa de temperatura testada (298-323 K) o modelo que melhor se ajustou aos dados experimentais foi

o modelo de Liu, apresentando uma capacidade máxima de remoção (Q_{\max}) de 603,3 mg g⁻¹.



4. CONCLUSÃO

Caroço de cacau em pó foi misturado a componentes inorgânicos e pirolisado a 1073 K com o intuito de se obter um material com características adsorventes. O material foi ativado quimicamente através do contato com HCl 6M por 24h para se obter carvão cacau acidificado (CCA). O tempo mínimo de contato para atingir o equilíbrio entre o corante RV-5 e o adsorvente foi de 45 min em pH ótimo de 2. O processo de adsorção foi bem descrito pelo modelo cinético de ordem geral. O modelo de difusão intra-partícula apresentou diversas porções lineares, sugerindo que a adsorção apresenta várias taxas de adsorção. Modelo de isoterma de Liu apresentou o melhor ajuste aos dados experimentais. A capacidade máxima de remoção do corante RV-5 a 298 K foi de 603 mg g⁻¹ indicando que o carvão produzido a partir do caroço de cacau pode ser aplicado no tratamento de águas residuais reais pois apresenta baixo custo e elevada capacidade de remoção.

5. REFERÊNCIAS

BAE, J. S.; FREEMAN, H. S. Aquatic toxicity evaluation of new direct dyes to the *Daphnia magna*. *Dyes Pigments* 73, 81-85, 2007.

CARDOSO, N.F.; PINTO, R.B.; LIMA, E.C.; CALVETE, T.; AMAVISCA, C.V.; ROYER, B.; CUNHA, M.L.; FERNANDES, T.H.M.; PINTO, I.S.; Removal of remazol black B textile dye from aqueous solution by adsorption, *Desalination* v. 269 p. 92-103, 2011.

FREUNDLICH, H. M. F. Über die adsorption in lösungen. In. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*. v. 57, p. 385-470, 1906.

KALPANA, D.; VELMURUGAN, N.; SHIM, J.H.; OH, B.T.; SENTHIL, K.; LEE

Y.S.; Biodecolorization and biodegradation of reactive Levafix Blue E-RA granulate dye by the white rot fungus *Irpex lacteus*, *J. Environ. Manage.* v 111 p. 142-149, 2012

LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical Society*. v. 40, n. 9, p. 1361-1403, 1918.

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*, v.626, 53. 2007.

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.* v. 102 p. 233-239, 2003.

NOREEN, S.; BHATTI, H.N.; NAUSHEEN, S.; SADAF, S.; ASHFAQ, M.; Batch and fixed bed adsorption study for the removal of Drimarine Black CL-B dye from aqueous solution using a lignocellulosic waste: A cost affective adsorbent, *Ind. Crops Prod.* v. 50 p. 568-579, 2013.

REINOSO, F. R.; ESCRIBANO, A.S.; Porous carbons in adsorption and catalysis, in: Nalwa, H.S. (Eds), *Handbook of Surfaces and Interfaces of Materials: Volume 5: Biomolecules, Biointerfaces, and Applications*. Academic Press, Oxford, 2001.

TULLY, P.S.; Sulfonic acids. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, John Wiley and Sons, 2000, DOI: 10.1002/0471238961.1921120620211212.a01

WEBER-Jr, W.J.; MORRIS, J.C.; Kinetics of adsorption on carbon from solution, *J. Sanit. Eng. Div. Am. Soc. Civil Eng.* v. 89 p. 31-59, 1963.