



3rd
INTERNATIONAL WORKSHOP
ADVANCES IN CLEANER PRODUCTION

“CLEANER PRODUCTION INITIATIVES AND CHALLENGES FOR A SUSTAINABLE WORLD”

Estudos de Equilíbrio e Modelagem Cinética da Adsorção do Corante Cristal Violeta sobre Zeólitas de Cinzas Leve e Pesada de Carvão

Tharcila C. R. Bertolini ^a, Denise A. Fungaro ^b

a. Instituto de Pesquisas Energéticas Nucleares (IPEN-CENEN/SP), Centro de Química e Meio Ambiente. Av. Professor Lineu Prates, 2242, São Paulo-SP, Brasil, CEP 05508-000, thacolachite@yahoo.com.br

b. Instituto de Pesquisas Energéticas Nucleares (IPEN-CENEN/SP), Centro de Química e Meio Ambiente. Av. Professor Lineu Prates, 2242, São Paulo-SP, Brasil, CEP 05508-000, dfungaro@ipen.br

Resumo

A adsorção do corante cristal violeta (CV) sobre zeólitas de cinzas leve de carvão (ZCL) e cinzas pesada de carvão (ZCP) foi avaliada. As cinzas de carvão foram usadas na síntese das zeólitas por tratamento hidrotérmico alcalino. O equilíbrio de adsorção do corante foi rapidamente atingido depois de 8 min e 10 min do tempo de contato para ZCL e ZCP, respectivamente. Os modelos de cinética de pseudo-primeira-ordem e pseudo-segunda-ordem foram aplicados aos dados experimentais e a cinética de pseudo-segunda-ordem descreveu a adsorção do corante sobre os adsorventes. Estudos da difusão intrapartícula revelaram que as velocidades de adsorção não eram controladas somente pela etapa de difusão. O dado de equilíbrio ajustou-se melhor ao modelo de Langmuir para ZCL, enquanto foi melhor explicado pelo modelo de Freundlich para ZCP. As capacidades de adsorção máximas foram $19,6 \text{ mg g}^{-1}$ para o sistema CV/ZCL e $17,6 \text{ mg g}^{-1}$ para o sistema ZCP.

Palavras-chave: cinzas leve de carvão; cinzas pesada de carvão; zeólita; corante básico; adsorção.

1 Introdução

No Brasil, das aproximadamente 20 t/ano de corantes consumidos pela indústria têxtil, cerca de 20% são descartados como efluentes. A principal fonte desta perda corresponde à fixação incompleta dos corantes à fibra durante o processo de tingimento (Guaratini et al., 2000; Zanoni et al., 2001).

O corante Cristal Violeta (CV) é também conhecido como Violeta básico 3, Violeta genciana e Violeta de Metila 10B, pertencendo ao grupo dos triarilmetanos. O CV é usado como um indicador de pH. Na comunidade médica é ingrediente ativo na coloração de Gram e é empregado como um agente bacteriostático. O corante é usado externamente como desinfetante da pele em seres humanos e animais. É amplamente usado como corante roxo para têxteis tais como algodão e seda, e em tintas de impressão. O corante é responsável por causar irritação moderada nos

“CLEANER PRODUCTION INITIATIVES AND CHALLENGES FOR A SUSTAINABLE WORLD”

São Paulo – Brazil – May 18th-20ndth - 2011

olhos. Pode ser absorvido em quantidades nocivas através da pele, causando irritação na mesma e também no trato digestivo. Em casos extremos, o corante pode levar à insuficiência respiratória e renal e cegueira permanente (Mittal et al., 2010).

Entre vários tipos de tratamento de efluentes, a adsorção usando carvão ativado é uma das técnicas que tem sido empregada com sucesso na efetiva remoção de corantes (Kunz et al., 2002). Uma alternativa viável ao carvão ativado é a utilização de resíduos sólidos que podem ser reciclados e usados como adsorventes de baixo custo e, para este fim, diversos resíduos orgânicos e industriais tem sido testados (Sanghi et al., 2002).

As usinas termelétricas a carvão geram toneladas de cinzas e a sua disposição inadequada causa a contaminação do solo e das águas superficiais e subterrâneas. O principal destino destas cinzas é a comercialização para o setor de construção, mas isto ocorre em pequena escala (~30%).

Uma das formas de reduzir o impacto ambiental decorrente da disposição destes resíduos consiste na ampliação do seu aproveitamento. Uma alternativa de reciclagem destes resíduos sólidos é a transformação das cinzas de carvão em um adsorvente de baixo custo capaz de remover substâncias tóxicas de águas contaminadas (Fungaro et al., 2002; Fungaro et al., 2004; Fungaro et al. 2005; Fungaro et al. 2006 a; Fungaro et al. 2006b).

As cinzas de carvão mineral são constituídas basicamente de sílica e alumina sendo possível convertê-las em material zeolítico por tratamento hidrotérmico com hidróxido de sódio. (Querol et al, 2002; Rayalu et al., 2006).

O objetivo deste estudo foi avaliar a eficiência das zeólitas sintetizadas a partir das cinzas leve e pesada de carvão como adsorventes na remoção do corante básico cristal violeta de soluções aquosas.

2 Metodologia

Todos os reagentes usados foram de grau analítico. As soluções do corante foram preparadas a partir da diluição do reagente p.a com água ultrapura do sistema Millipore Milli-Q. As cinzas de carvão foram coletadas na Usina Jorge Lacerda, localizada no município de Capivari de Baixo, no estado de Santa Catarina. Mesa agitadora Quimis - modelo Q-225M, estufa Fanen Orion 515, centrífuga Solumix e espectrofotômetro Cary IE - Varian foram utilizados. O corante Cristal Violeta foi adquirido da Proton-Research (grau de pureza 100%).

As características gerais do CV encontram-se na Tabela 1 e a estrutura química encontra-se na Fig. 1

Tabela 1 Características gerais do CV

Nome genérico	CI 42555
Cromóforo	-C=C-; -C=N-; anel quinóide
Absorbância - λ máx. (nm)	590
Massa Molecular (g mol^{-1})	408
Fórmula química	$\text{C}_{25}\text{H}_{30}\text{N}_3\text{Cl}$
Classe química	Básico

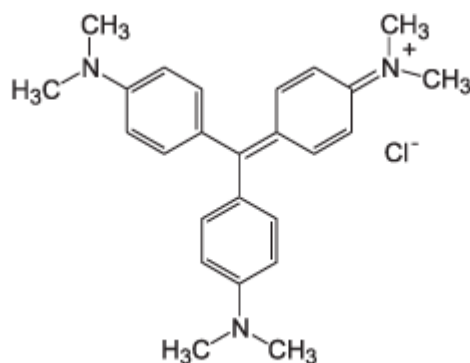


Fig. 1 Estrutura molecular do CV

2.1 Síntese das zeólitas a partir das cinzas de carvão

O procedimento para a preparação das zeólitas foi feito pelo tratamento hidrotérmico alcalino descrito a seguir: a amostra contendo 20 g de cinzas de carvão foi aquecida em estufa à 100 °C, por 24 h com 160 mL de NaOH 3,5 mol L⁻¹. A suspensão foi filtrada em papel de filtro, o sólido repetidamente lavado com água deionizada até obter o pH~10 e seco em estufa a 50°C por 12h (Henmi, 1987). Os materiais obtidos foram denominados ZCL para a zeólita preparada com a cinza leve e ZCP para a zeólita preparada com a cinza pesada.

2.2 Estudo sobre a remoção de corante

O estudo da remoção do corante pelas zeólitas foi realizado utilizando-se processos descontínuos sob agitação. Alíquotas da solução do corante de 25 mL com concentrações de 359 mg L⁻¹ para ZCL e 51,9 mg L⁻¹ para ZCP foram colocadas com 0,25 g de zeólita em béqueres. As suspensões foram agitadas a 120 rpm por intervalos de tempo entre 1 a 12 min para ZCL e entre 30 a 840 seg para ZCP. Após um intervalo de tempo determinado, o sobrenadante foi separado por centrifugação (3000 rpm por 30 min para ZCL e por 10 min para ZCP) e a concentração do corante nesta solução foi determinada por espectrofotometria em $\lambda = 590$ nm após ajuste de pH ao valor 5 (pH da solução aquosa do corante) com HNO₃ 0,05 mol L⁻¹. Todos os ensaios foram realizados em temperatura ambiente de 25°C ± 2°C.

A capacidade de adsorção do corante sobre os adsorventes (q em mg g⁻¹) foi calculada conforme a equação:

$$q = \frac{V(C_o - C_f)}{M} \quad (1)$$

onde V (L) é o volume da solução de corante, C_o (mg L⁻¹) é a concentração inicial da solução de corante, C_f (mg L⁻¹) é a concentração final da solução de corante obtida após um tempo t e M (g) é a massa de zeólita.

A eficiência de adsorção (ou remoção) foi calculada usando-se a equação:

$$R = 100 \frac{(C_o - C_f)}{C_o} \quad (2)$$

onde R é a eficiência de adsorção (%); C_0 é a concentração inicial de corante (mg L^{-1}); C_t é a concentração final de corante no tempo t (mg L^{-1}).

As isotermas de adsorção foram realizadas com amostras contendo 0,25 g do adsorvente em 25 mL de solução do corante com concentrações que variaram de 24,4 a 236 mg L^{-1} para ZCL e 24,4 a 247,9 mg L^{-1} para ZCP, agitadas até alcançar o tempo de equilíbrio.

3 Resultados

3.1 Estudos cinéticos

O efeito do tempo de agitação na adsorção do CV sobre ZCL (Fig. 2) e sobre ZCP (Fig. 3) foi investigado. A remoção do corante em solução aumentou com o tempo de contato até atingir um equilíbrio. O tempo de equilíbrio foi alcançado aos 8 min com ZCL e aos 10 min com ZCP. O processo apresentou uma eficiência de remoção de 75,7% e 90,9% com ZCL e ZCP, respectivamente. A remoção rápida do adsorbato e o alcance de equilíbrio em um período curto de tempo são uma das indicações que os adsorventes são eficientes e também possibilita que o tratamento de efluentes seja mais econômico. A forma simples e contínua das curvas até a saturação sugere uma cobertura por monocamada do corante nas superfícies dos adsorventes.

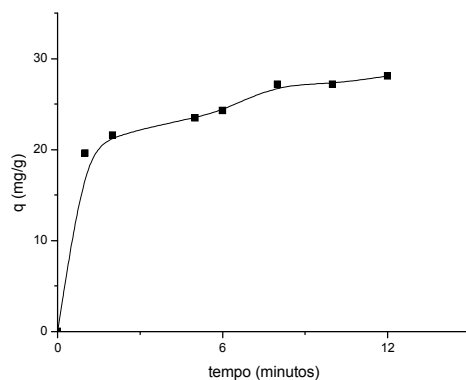


Fig. 2 Efeito do tempo de agitação na remoção do CV sobre ZCL ($C_0=359 \text{ mg L}^{-1}$; $\text{pH}=5$)

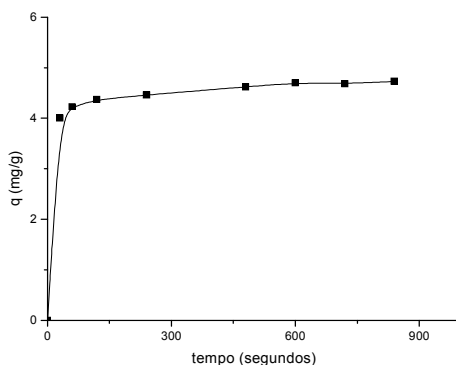


Fig. 3 Efeito do tempo de agitação na remoção do CV sobre ZCP ($C_0=51,9 \text{ mg L}^{-1}$; $\text{pH}=5$)

3.2 Modelagem Cinética

As cinéticas de adsorção são usualmente descritas pelos modelos de pseudo-primeira-ordem (Lagergren, 1898), de pseudo-segunda-ordem (Ho et al., 1996), e de difusão intrapartícula (Weber et al., 1963) para a maioria dos sistemas adsorvente-adsorbato.

A forma linear da equação da pseudo-primeira ordem é dada pela equação:

$$\log_{10} (q_e - q) = \log_{10} q_e - k_1 t / 2,303 \quad (3)$$

onde q_e e q são as quantidades de corante adsorvidas (mg g^{-1}) no equilíbrio e no tempo t (min), respectivamente; k_1 é a constante de velocidade de adsorção (min^{-1}). A constante k_1 pode ser calculada a partir da inclinação da reta do gráfico $\log(q_e - q)$ versus t .

O modelo linear de pseudo-segunda-ordem pode ser representado por:

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (4)$$

onde k_2 é a constante de velocidade de pseudo-segunda-ordem ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$), q_e e q são as quantidades de corante adsorvida (mg g^{-1}) no equilíbrio e no tempo t (min). A partir da reta do gráfico de t/q versus t , os valores das constantes k_2 e q_e podem ser calculados.

A constante k_2 é usada para calcular a velocidade de adsorção inicial h ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$), para t_0 , como segue:

$$h = k_2 q_e^2 \quad (5)$$

O mecanismo do processo de adsorção definitivo pode não ser obtido pelos modelos cinéticos descritos acima e, portanto, o modelo da difusão intrapartícula pode ser empregado. De acordo com Weber e Morris (1963), se a difusão intrapartícula é o fator determinante da velocidade, a remoção do adsorbato varia com a raiz quadrada do tempo. Assim, o coeficiente de difusão intrapartícula (k_{dif}) pode ser definido pela equação:

$$q_t = k_{\text{dif}} t^{1/2} + C \quad (6)$$

onde q_t é a quantidade de corante adsorvida (mg g^{-1}), t é o tempo de agitação (min) e C (mg g^{-1}) é uma constante relacionada com a resistência à difusão. O valor de k_{dif} ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-0,5}$) pode ser obtido da inclinação e o valor de C da intersecção da curva do gráfico q_t versus $t^{0,5}$.

Os parâmetros cinéticos do processo de adsorção do corante CV sobre zeólitas ZCL e ZCP foram obtidos pelas regressões lineares dos gráficos de cada modelo (Tabela 2). Os valores de q_e determinados experimentalmente também são mostrados na Tabela 2 para comparação.

Tabela 2 Parâmetros cinéticos para a remoção do CV 359 mg L⁻¹ sobre a ZCL e do CV 51,9 mg L⁻¹ sobre a ZCP.

Adsorventes	Pseudo-primeira-ordem				
	k ₁ (min) ⁻¹	q _e calc (mg/g)	q _e exp (mg/g)	R ₁	
ZCL	0,267	12,7	28,1	0,940	
ZCP	0,251	0,687	4,73	0,963	
	Pseudo-segunda-ordem				
	k ₂ (g/mgmin)	h (mg/gmin)	q _e calc (mg/g)	q _e exp (mg/g)	R ₂
ZCL	3,97 x 10 ⁻²	34,8	29,6	28,1	0,997
ZCP	1,25	28,3	4,76	4,73	0,999
	Difusão intrapartícula				
	C	k _{dif}	R _i		
ZCL	16,25	3,49	0,984		
ZCP	3,98	1,66	0,961		

A avaliação quantitativa dos modelos foi realizada pela comparação dos coeficientes de correlação (R). Os valores de R₂ foram maiores que aqueles de R₁ para os sistemas CV/ZCL e CV/ZCP, confirmando que o processo de adsorção se ajusta melhor ao mecanismo de pseudo-segunda-ordem para ambos adsorventes.

O melhor ajuste ao mecanismo de pseudo-segunda-ordem foi também confirmado pela proximidade obtida entre os valores de q_e determinados experimentalmente (q_e exp) com os valores de q_e calculados (q_e calc) pelos modelos (Tabela 2).

O valor de C diferente de zero indicou que as retas dos gráficos q_t vs t^{1/2} não passaram pela origem para os sistemas CV/ZCL e CV/ZCP. Portanto, o mecanismo de difusão intrapartícula não é a etapa determinante da velocidade e no processo de transferência de massa outros mecanismos devem atuar simultaneamente no controle do processo de adsorção (Weber et al., 1963).

3.3 Estudos do equilíbrio de adsorção

As isotermas de adsorção foram determinadas para o sistema corante-zeólita usando-se as equações de Langmuir e Freundlich (Faust et al., 1987).

As Fig. 4 e 5 mostram as isotermas de adsorção do CV sobre ZCL e ZCP, respectivamente, onde os valores obtidos experimentalmente e as curvas alcançadas a partir dos valores estimados pelos modelos de Langmuir e Freundlich são apresentados.

As isotermas de equilíbrio para os sistemas CV/ZCL e CV/ZCP apresentaram curva na forma sigmoïdal com comportamento correspondente à classe do Tipo L2 indicando a formação de uma monocamada saturada de moléculas do soluto sobre a superfície do adsorvente e que a afinidade de adsorção aumenta com o aumento da concentração do adsorbato até a saturação (Giles et al., 1974).

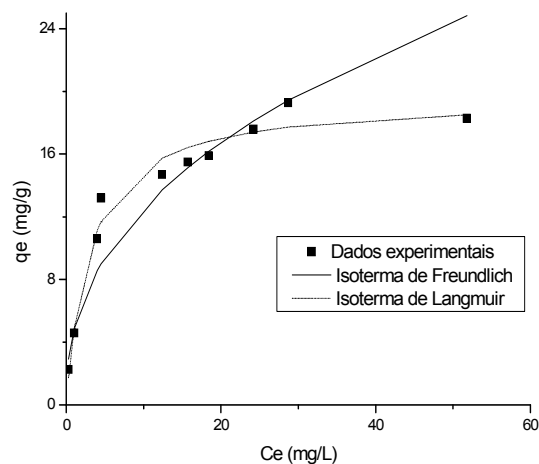


Fig. 4 Isotherma de adsorção do CV sobre ZCL ($T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$; t agitação = 10 min).

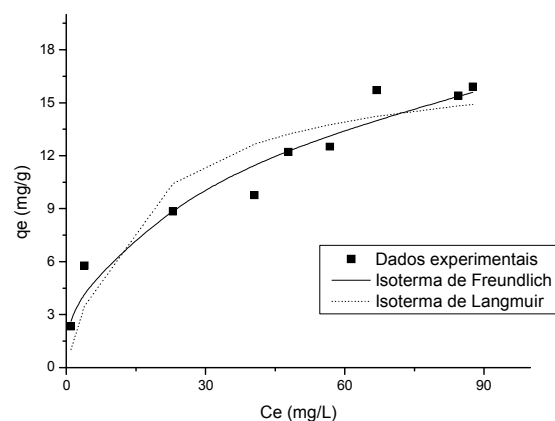


Fig. 5 Isotherma de adsorção do CV sobre ZCP ($T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$; t agitação = 10 min).

Os parâmetros das isothermas de Langmuir e Freundlich foram determinados por regressão linear dos gráficos linearizados e estão listados na Tabela 3.

A comparação dos coeficientes de correlação (R) mostrados na Tabela 3 foi usada na avaliação do modelo que melhor descreve o processo de adsorção dos sistemas CV/ZCL e CV/ZCP. Os dados experimentais das isothermas se ajustaram melhor ao modelo de Langmuir para a zeólita ZCL e ao modelo de Freundlich para a zeólita ZCP. A eficiência de adsorção estava entre 78 a 99 % para ZCP e 65 a 96% para ZCP, no tempo de equilíbrio.

A Tabela 3 também mostra os valores obtidos no teste não linear ou Qui-quadrado (X^2). Quanto mais baixo é o valor de X^2 , mais o dado experimental se ajusta ao valor obtido pelo modelo da isoterma (Ho, 2004). O valor mais baixo de X^2 confirmou estatisticamente um melhor ajuste à isoterma de Langmuir para CV/ZCL e à isoterma de Freundlich para CV/ZCP.

Tabela 3 Parâmetros dos modelos de isoterma de Langmuir e Freundlich para o corante CV sobre os adsorventes ZCL e ZCP e valores de Qui-quadrado (χ^2)

Adsorventes	Langmuir			χ^2
	Q_0 (mg g ⁻¹)	b (L mg ⁻¹)	R	
ZCL	19,6	0,329	0,997	0,706
ZCP	17,6	0,0630	0,961	4,53
	Freundlich			χ^2
	k_f^*	n	R	
ZCL	4,83	2,41	0,959	4,42
ZCP	2,66	2,53	0,981	0,869

(*) (mg g⁻¹) (L mg⁻¹)^{1/n}

A capacidade máxima de adsorção do corante CV, segundo Langmuir, foi 10% maior sobre a zeólita ZCL do que sobre a zeólita ZCP, não sendo uma diferença muito significativa. Esse resultado de melhor desempenho da ZCL já era esperado, pois a zeólita de cinzas leve terá tamanhos de partículas menores do que a zeólita de cinzas pesada devido às características granulométricas da amostra de cinzas que serviu de matéria prima. Quando o tamanho de partícula de um material decresce, aumenta a área superficial externa, o que significa um aumento do número de sítios ativos disponíveis para a adsorção do adsorbato e assim, aumenta a eficiência de adsorção (Ali et al., 1997).

Os adsorventes do tipo zeólitas são formados predominantemente por óxidos de silício e alumínio, cujas superfícies hidroxiladas desenvolvem cargas negativas em solução aquosa. O mecanismo de adsorção do CV sobre a zeólita de cinzas de carvão ocorrerá por atração eletrostática entre os sítios negativamente carregados do adsorbente e as moléculas positivamente carregadas do corante ($=N^+(CH_3)_2$) e também por troca catiônica.

4 Conclusão

As zeólitas de cinzas leve de carvão (ZCL) e as zeólitas de cinzas pesada de carvão (ZCP) mostraram-se eficientes como materiais adsorventes de baixo custo na remoção do corante básico cristal violeta em solução aquosa. O modelo de pseudo-segunda-ordem representou melhor os dados experimentais cinéticos para ambos adsorventes. As isotermas de adsorção puderam ser ajustadas ao modelo de Langmuir para ZCL e ao modelo de Freundlich para ZCP. As capacidades de adsorção máximas foram de 19,6 mg g⁻¹ para ZCL e 17,6 mg g⁻¹ para ZCP.

5 Referências

- Ali, A. A.-H.; El-Bishtawi, R., 1997. Removal of lead ions using zeolite tuff. Journal of Chemical Technology and Biotechnology. 69, 27-34.
- Faust, S. D., Aly, O. M., 1987. Adsorption Process for Water Treatment. Butterworths, Stoneham.

Fungaro, D. A., Silva, M. G., 2002. Utilização de zeólita preparada a partir de cinza residuária de carvão como adsorvedor de metais em água. *Química Nova*. 25, 1081-1085.

Fungaro, D.A., Flues, M. S-M, Celebroni, A. P., 2004. Estabilização de solo contaminado com zinco usando zeólitas sintetizadas a partir de cinzas de carvão. *Química Nova*. 27, 582-585.

Fungaro, D. A., Izidoro, J. C., Almeida, R .S., 2005. Remoção de compostos tóxicos de solução aquosa por adsorção com zeólita sintetizada a partir de cinzas de carvão. *Eclética Química*. 30, 1-8.

Fungaro, D. A.; Izidoro, J. C., 2006 a. Estudo da remoção de íons metálicos em água utilizando zeólitas sintetizadas com cinzas de carvão. *Tchê Química*. 3, 21-30.

Fungaro, D. A., Izidoro, J. C., 2006 b. Remediação de drenagem ácida de mina usando zeólitas sintetizadas a partir de cinzas leves de carvão. *Química Nova*, 29, 735-740.

Giles, C. H., Smith, D.; Huitson, A., 1974. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical. *Journal of Colloid and Interface Science*. 47, 755-765.

Guaratini, C. C. I., Zanoni, M. V. B., 2000. Corantes têxteis. *Química Nova*. 23, 71-78

Henmi, T., 1987. Synthesis of hydroxy-sodalite ("zeolite") from waste coal ash. *Soil Sci. Plant Nutr*. 33, 517-522.

Ho, Y. S, Wase, D. A. J., Forster, C. F., 1996. Kinetic studies of competitive heavy metal adsorption by sphagnum moss peat. *Environmental Technology*. 17, 71-77.

Ho, Y-S.,2004. Selection of optimum sorption isotherm, *Carbon*. 42, 2115-2116.

Kunz, A., Peralta-Zamora, P., Moraes, S.G., Durán, N., 2002. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis, *Química Nova*.25, 78-82.

Lagergren, S.,1898. On the theory of so-called adsorption dissolved substances. *Handlingar Band*. 24, 1-39.

Mittal, A., Mittal, J., Malviya, A., Kaur, D., Gupta, V. K., 2010. Adsorption of hazardous dye crystal violet from wastewater by waste materials. *Journal of Colloid and Interface Science*. 343, 463-473.

Querol, X., Moreno, N., Umaña, J. C., Alastuey, A., Hernández, E., López-Soler, A., Plana, F., 2002. Synthesis of zeolites from coal ash: an overview. *Inter. J. Coal Geology*. 50, 413-423.

Rayalu, S.S.; Bansiwala, A.K.; Meshram S.U.; Labhsetwar, N.; Devotta, S. 2006. Fly ash based zeolite analogues: versatile materials for energy and environmental conservation. *Catal.Surv.Asia*. 10, 74 – 88.

Sangui, R., Bhattacharya, 2002. Review on decolorisation of aqueous dye solutions by low cost adsorbents. *Color. Technol*. 118, 256-269.

Weber, W. J., Morris, J. C., 1963. Kinetics of adsorption on carbon from solution. *Journal of Sanitary Engineering, Division ASCE*. 89, 31 – 60.

Zanoni, M. V. B., Carneiro, P. A., 2001. O descarte dos corantes têxteis. *Ciência Hoje*. 29, 61-64.