



Remoção de corante reativo laranja 16 (RL 16) de solução aquosa usando cinzas leves de carvão mineral e zeólita sintética

Terezinha E. M. de Carvalho¹, Carina P. Magdalena¹, Patricia Cunico¹, Mitiko Yamaura¹, Denise A. Fungaro¹

¹Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN – CNEN/SP), Centro de Química e Meio Ambiente, Av. Professor Lineu Prestes, 2242, São Paulo-SP, Brasil, CEP: 05508-000, e-mail: dfungaro@ipen.br

Resumo: A cinza leve (cinza L-2), um resíduo gerado em usinas termelétricas, e a zeólita sintetizada a partir desta cinza (ZM-2) foram usadas como adsorventes para remover o corante reativo laranja 16 (RL 16) de soluções aquosas. Os efeitos de tempo de contato, pH, dose de adsorvente e concentração inicial foram investigados no processo de adsorção. Os dados das isotermas de adsorção se ajustaram ao modelo de isoterma de Langmuir. Os resultados experimentais mostraram alta porcentagem de remoção, de 67,9 a 97,8% para a ZM-2 e 59,5 a 99,9% para a cinza L-2. As capacidades de adsorção da ZM-2 e da cinza L-2 são 1,14 mg e 0,96 mg por g, respectivamente. A alta porcentagem de remoção de RL 16 revela que há potencialidade para que esses materiais sejam avaliados como adsorventes na remoção de corante reativo de efluentes aquosos de indústrias têxteis.

Abstract: The fly ash (L-2 ash), a waste generated in a coal-fired electric power generation, and a zeolite synthesized from this fly ash (ZM-2) were used as adsorbents to remove reactive orange 16 (RO 16) dye from aqueous solutions. The effects of contact time, pH, adsorbent dosage, and initial concentration were investigated on the adsorption process. The isotherm adsorption data fit accordingly to the Langmuir model. The experimental results showed a high percentage removal, of 67.9 to 97.8% for ZM-2 and of 59.5 to 99.9% to L-2 ash. The adsorption capacities for ZM-2 and L-2 ash were found to be respectively 1.14 mg and 0.96 mg per g of the adsorbent. The high percentage removal of RO 16 dye revealed that these materials could potentially be used as adsorbents in the reactive dye removal from textile wastewater.

Introdução

A grande produção e o uso de corantes geram descartes aquosos, que se não tratados adequadamente, podem causar problemas à preservação do meio ambiente. As indústrias têxteis consomem grandes volumes de água, sendo necessários de 200 a 400 L para a produção de 1 kg de tecido acabado (Silva, 2006). A grande quantidade de água associada ao baixo aproveitamento dos corantes, detergentes, amaciantes e outros insumos tornam a indústria têxtil responsável pela geração de grandes volumes de efluentes com elevada carga orgânica e forte coloração (Kunz *et al.*, 2002).

Os corantes reativos têm sido um dos mais utilizados no Brasil para a tintura de algodão, devido à sua reatividade com as fibras e estabilidade da cor (Guarantini e Zanoni, 2000). A molécula do corante reativo pode ser definida por um sistema cromóforo, que é responsável pela cor, um grupo sulfonato, responsável pela solubilidade e caráter aniônico do corante e um grupo reativo, que pode formar uma ligação covalente com as fibras de celulose por reações de adição ou substituição nucleofílica (Kimura *et al.*, 1999). Cerca de 80% de todos corantes reativos pertencem à classe dos azocompostos (Zollinger, 2003). Os azocorantes são pouco biodegradáveis e apresentam potencial carcinogênico e mutagênico (Souza, 2006).

Há vários métodos convencionais para tratar efluentes com corantes, no entanto todos têm alguma limitação para remover a cor destes descartes aquosos. Em tratamento de efluentes aquosos, o processo de adsorção com carvão ativado tem sido usado como adsorvente padrão para a remoção

de cor. No entanto, o seu alto custo tem gerado várias pesquisas com o objetivo de buscar outros adsorventes alternativos que sejam eficazes e de baixo custo (Ozdemir *et al.*, 2004; Kara *et al.*, 2007).

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. A principal aplicação destas cinzas é na fabricação e incorporação ao cimento, o que ainda 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 das alternativas de utilização é a transformação das cinzas de carvão em um adsorvente de baixo custo que seja capaz de remover corantes solúveis de efluentes aquosos (Fungaro *et al.*, 2005).

As cinzas de carvão mineral são constituídas basicamente de sílica e alumina, sendo possível convertê-las em material zeolítico após tratamento hidrotérmico com hidróxido de sódio (Fungaro *et al.*, 2005a).

O objetivo deste estudo foi avaliar a eficiência da zeólita preparada a partir das cinzas leves retidas no filtro manga e da própria cinza usada como matéria-prima, como adsorventes, na remoção do corante reativo laranja 16 (RL 16) de soluções aquosas.

Experimental

Zeólita sintética

A zeólita sintética (ZM-2) foi preparada a partir de cinza leve de carvão retida no filtro manga. A cinza leve (cinza L-2) foi coletada na Usina Termelétrica Carbonífera de Cambuí Ltda., situada na cidade de Figueira no Estado do Paraná. Vinte gramas de cinza foram misturadas com 160 mL de NaOH - 3,5 mol L⁻¹ e aquecidas em estufa a 100°C, por 24 h. A suspensão foi filtrada e o sólido foi lavado, repetidamente, com água deionizada até pH 11-10. O resíduo foi seco em estufa a 50°C, por 12 h (Fungaro *et al.*, 2004).

Corante Reativo Laranja 16

O corante Reativo Laranja 16 (RL 16), concentração de corante: ~50%, foi adquirido da empresa Sigma-Aldrich. A estrutura química e as características gerais do RL 16 estão sumarizadas na Figura 1 e na Tabela 1, respectivamente. O corante RL 16 tem dois grupos sulfonatos os quais têm cargas negativas em solução aquosa (Won *et al.*, 2004).

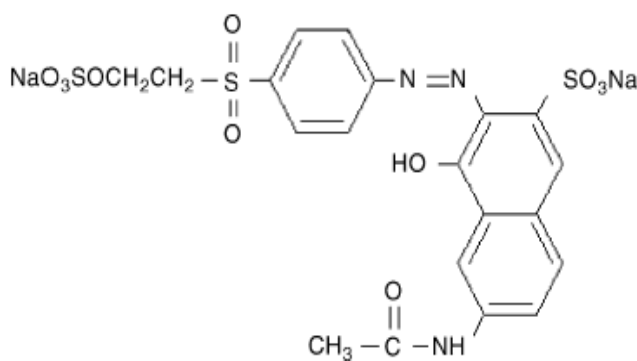


Figura 1 - Estrutura química do corante RL 16

Tabela 1 - Características gerais do corante RL 16

Fórmula molecular	C ₂₀ H ₁₇ N ₃ Na ₂ O ₁₁ S ₃
Massa molar	617,54
Número do "Color Index" (CI)	17757
λ _{max} (nm)	493

Todos os reagentes químicos usados foram de grau analítico. A água deionizada utilizada foi obtida pelo sistema Millipore Milli-Q.

Cinética de adsorção

Os experimentos de adsorção, em batelada, foram realizados à temperatura ambiente ($25^{\circ}\text{C} \pm 2$). O efeito de tempo de contato na adsorção do corante RL 16 foi estudado na zeólita ZM-2 e na cinza L-2, por um período de 240 min, para as concentrações iniciais de corante de 5,0 e 10,0 mg L^{-1} . A cinética de adsorção do efluente simulado contendo 25 mL de solução aquosa do corante, nas concentrações anteriores informadas, em 0,25 g de adsorvente foi realizada, onde a concentração do corante foi determinada após intervalos definidos de tempo de agitação. As suspensões foram agitadas (mesa agitadora Quimis - mod. Q-225M) a 120 rpm por intervalos de tempo entre 10 e 240 min. A solução de corante foi separada do adsorvente por centrifugação (centrífuga Solumix). Dez mL da suspensão foram centrifugados, a 3000 rpm por 3 minutos, e uma porção adequada do sobrenadante foi analisada por espectrofotometria de UV/visível (Espectrofotômetro Varian, mod. Cary 1E), após ajuste para pH 5 (pH da solução aquosa do corante) com HNO_3 0,05M.

A eficiência de adsorção foi calculada usando-se a equação:

$$R = \frac{100(C_0 - C_f)}{C_0} \quad (1)$$

onde

R é a eficiência de adsorção (%)

C_0 é a concentração inicial de corante RL 16 (mg L^{-1})

C_f é a concentração final de corante RL 16 no tempo t (mg L^{-1})

A concentração do corante RL 16 adsorvido na fase adsorvente foi quantificada conforme a equação:

$$q_e = \frac{V(C_0 - C_e)}{M} \quad (2)$$

onde

C_0 é a concentração inicial de corante RL 16 (mg L^{-1})

C_e é a concentração de corante RL 16 no tempo de equilíbrio (mg L^{-1})

V é o volume da solução de corante RL 16 (L)

M é a massa do adsorvente (g)

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 1,2 a 15,5 mg L^{-1} , agitadas até alcançar o tempo de equilíbrio.

Resultados e Discussão

Efeito do tempo de contato

A adsorção do corante RL 16 sobre ZM-2 e cinza L-2 foi estudada em função do tempo de contato e da concentração inicial.

A Figura 2 indica que houve maior remoção do corante RL 16 nos períodos iniciais de contato em ambos adsorventes. A porcentagem de remoção de corante pelos diferentes adsorventes foi rápida no início, mas diminuiu gradualmente com o tempo até alcançar o equilíbrio aos 120 min, onde houve remoção de cerca 94% e 83 % para as concentrações iniciais de 5,0 e 10,1 mg L^{-1} de RL 16, respectivamente, no adsorvente ZM-2. Para o adsorvente cinza L-2 houve a remoção de cerca 96% e 87% para as concentrações de 5,1 e 10,1 mg L^{-1} de RL 16, respectivamente.

A velocidade de remoção é maior no início devido à maior área superficial disponível de adsorvente. Após a adsorção, a proporção de consumo de corante é controlada pela velocidade de corante transportado dos sítios da superfície para os sítios no interior das partículas dos adsorventes

(Amin, 2008). A forma simples e contínua da curva até a saturação sugere uma cobertura por monocamada de corante RL 16 na superfície da ZM-2 e na cinza L-2 (Fungaro e Izidoro, 2006).

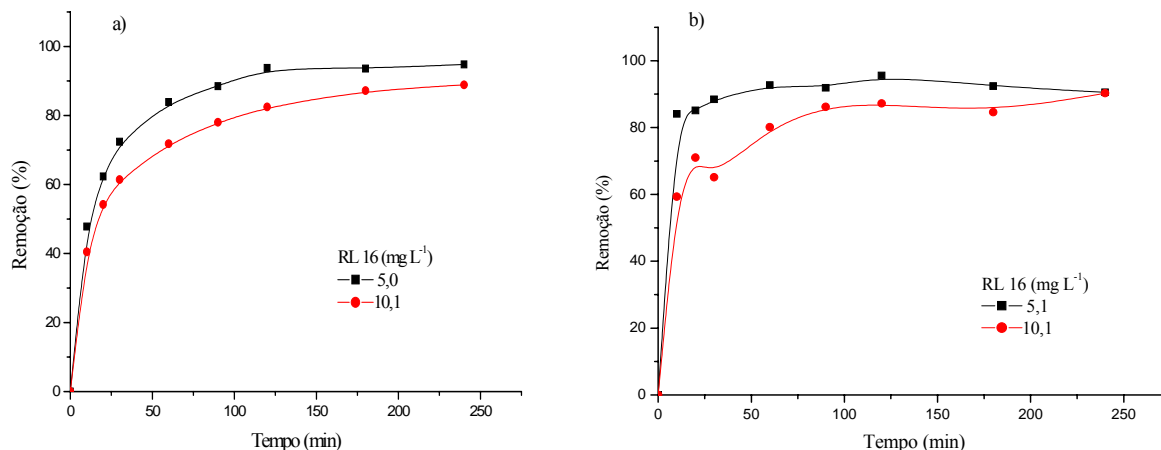


Figura 2 - Efeito do tempo de agitação e da concentração do RL 16 sobre a eficiência de remoção da (a) zeólita ZM-2; (b) cinza L-2.

Efeito de concentração inicial da solução aquosa de RL 16

O efeito de concentração inicial de corante na remoção de RL 16 nos adsorventes zeólita ZM-2 e cinza L-2 em termos de porcentagem de remoção é mostrado na Figura 3. A porcentagem de remoção do corante decresceu com o aumento da concentração inicial de corante. Os resultados mostram que houve decréscimo de 97,8 a 67,9% de corante, para as concentrações de 1,3 a 15,4 mg L⁻¹ da solução aquosa de RL 16, na ZM-2 e de 99,9 a 59,5% para as concentrações de 1,2 a 15,5 mg L⁻¹ para a cinza L-2.

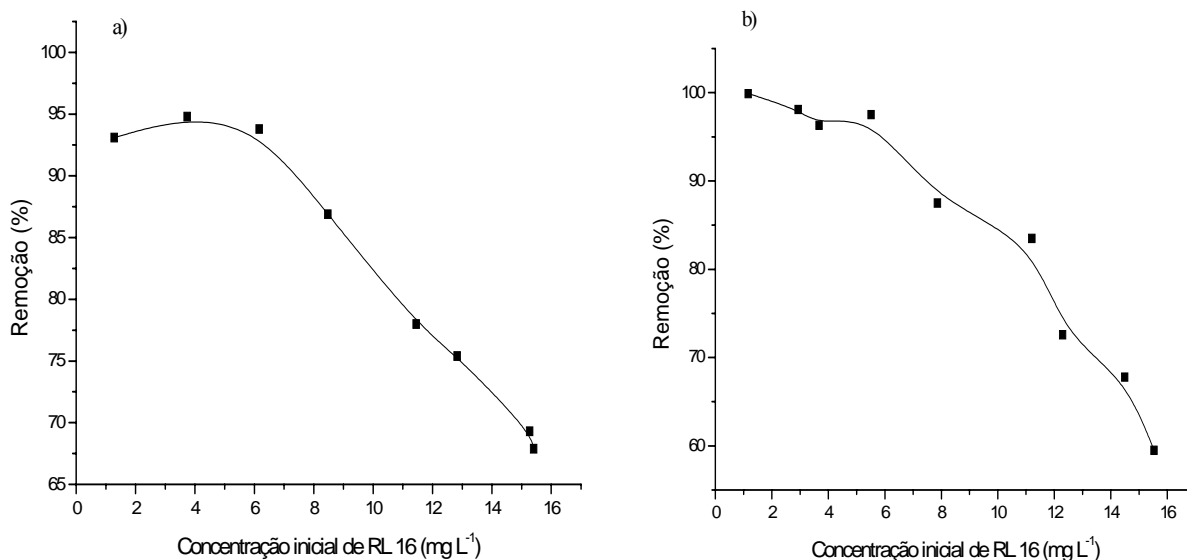


Figura 3 - Efeito da concentração inicial na remoção de RL 16 sobre (a) zeólita ZM-2; (b) cinza L-2.

Efeito da massa de adsorvente

O efeito da massa de adsorvente na porcentagem de remoção do corante RL 16 é mostrado na Figura 4. A porcentagem de remoção de RL 16 aumentou com o aumento da massa de adsorvente. Este comportamento pode ser explicado pelo aumento da disponibilidade de sítios ativos na superfície resultantes do aumento da massa e conglomeramento do adsorvente (Kannan e Sundaram, 2001).

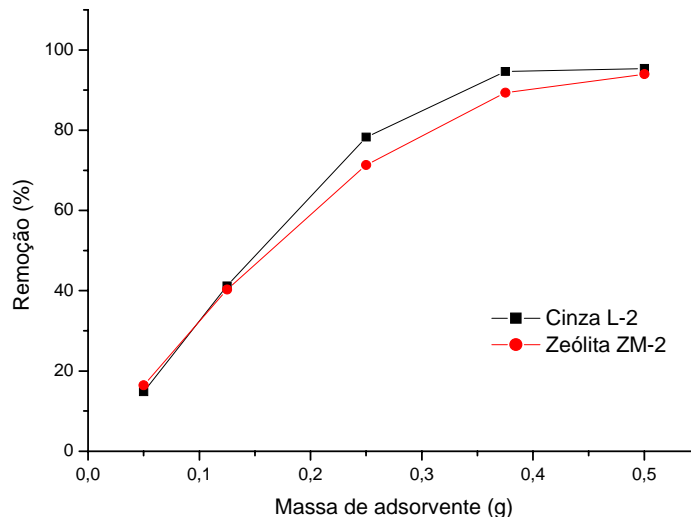


Figura 4 - Efeito da massa de adsorvente na remoção de corante RL 16 ($C_0 = 13,7 \text{ mg L}^{-1}$; pH = 5; volume de solução de corante = 25 mL; tempo de contato = 120 min).

Efeito de pH

O pH da solução afeta a carga da superfície dos adsorventes assim como o grau de ionização de diferentes poluentes (Mall *et al.*, 2006).

O efeito do pH inicial da solução do corante na remoção do RL 16 nos diferentes adsorventes foi estudado para a concentração de $3,4 \text{ mg L}^{-1}$ e mantendo-se os outros parâmetros de análise constantes. Os resultados, mostrados na Figura 5, indicam que não houve variação significativa na porcentagem de remoção com a variação de pH revelando que a remoção do corante RL 16 nestes adsorventes não é dependente do pH.

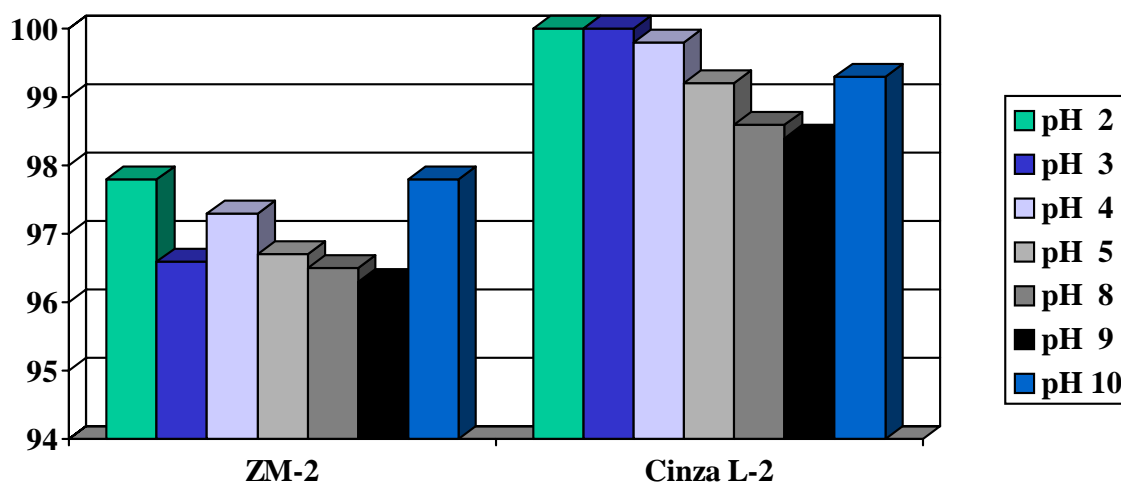


Figura 5 - Efeito de diferentes pH na remoção (%) de corante RL 16 nos adsorventes zeólita ZM-2 e cinza L-2 ($C_0 = 3,4 \text{ mg L}^{-1}$; tempo de contato = 120 min; dose de adsorvente = 10 g L^{-1}).

Isotermas de adsorção

A isoterma de adsorção, uma curva que descreve a retenção de uma substância em um sólido em várias concentrações, é uma importante ferramenta usada para descrever e prever a mobilidade dessa substância no ambiente (Limousin *et al.*, 2007).

A Figura 6 mostra as isotermas de adsorção do corante RL 16 sobre a zeólita ZM-2 e a cinza L-2. Giles *et al.* (1974) propuseram um modelo geral de isotermas, no qual quatro casos particulares são usados como os quatro tipos de isotermas comumente observadas (Tipos C, L, H, S). As isotermas podem ser classificadas como tipo L2, quando a proporção entre a concentração do composto remanescente na solução e o adsorvido no sólido diminui quando a concentração de soluto aumenta, gerando uma curva côncava. Este comportamento sugere uma progressiva saturação do sólido.

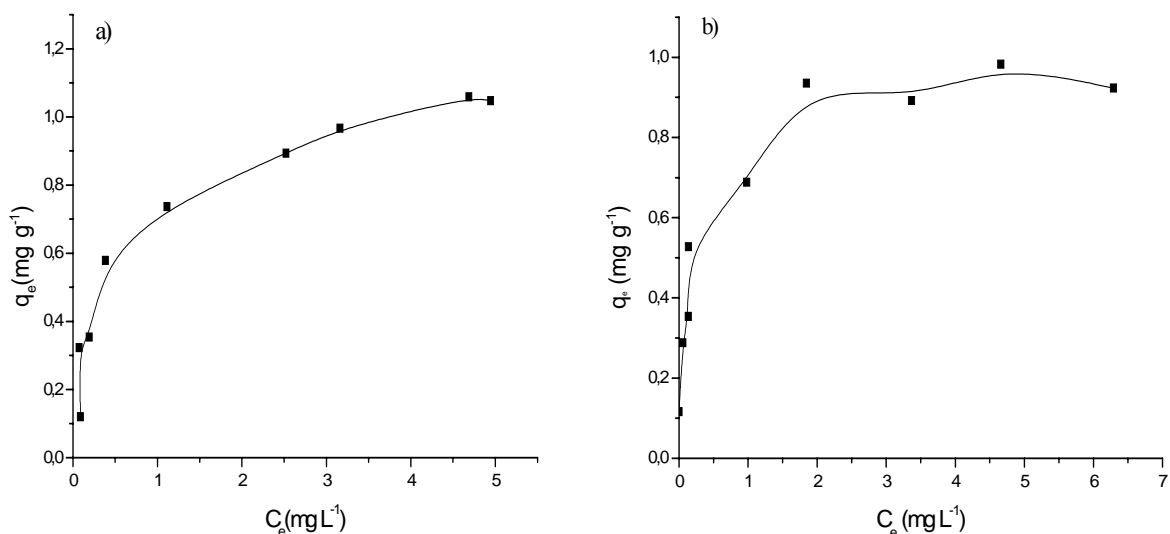


Figura 6 - Isotermas de adsorção do corante RL 16 sobre zeólita ZM-2 (a); (b) cinza L-2.

Para o estudo das isotermas de adsorção de sistema líquido-sólido, comumente empregam-se as equações de Langmuir e Freundlich. O modelo de adsorção proposto por Langmuir considera o fenômeno de adsorção em superfície homogênea com um número fixo de posições de adsorção disponíveis na superfície, com a formação de uma camada superficial monomolecular e que as moléculas adsorvidas não sofrem interação com o meio e nem entre si. O modelo foi desenvolvido presumindo que o adsorvente possui um número limitado de posições disponíveis na superfície, e que as moléculas podem ser adsorvidas até que todos os sítios superficiais disponíveis estejam ocupados. Considera-se que as moléculas serão adsorvidas apenas nos sítios livres.

Teoricamente, alcança-se um valor de saturação além do qual não ocorre mais a adsorção (Mall *et al.*, 2006a). As moléculas são adsorvidas e aderem à superfície adsorvente em monocamada (Chatterjee *et al.*, 2007).

A expressão linear de Langmuir é representada pela equação:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q_0 b} + \frac{C_e}{Q_0} \quad (3)$$

onde

C_e é a concentração de corante adsorvida RL 16 no tempo de equilíbrio (mg L⁻¹)

q_e é a quantidade de corante RL 16 no tempo de equilíbrio (mg g⁻¹)

Q_0 (mg g^{-1}) e b (L mg^{-1}) são constantes relacionadas com a capacidade de adsorção máxima e a energia de adsorção, respectivamente.

As características da isoterma de Langmuir podem ser expressas em termos de uma constante adimensional (parâmetro de equilíbrio ou fator de separação, R_L), o qual é definido pela equação:

$$R_L = \frac{1}{1+bC_0} \quad (4)$$

onde

b é a constante de Langmuir

C_0 é a concentração inicial do corante (mg L^{-1})

A expressão linear da equação de Freundlich é dada pela equação:

$$\log q_e = \log K_f + 1/n \log C_e \quad (5)$$

onde

C_e é a concentração de corante RL 16 no tempo de equilíbrio (mg L^{-1})

q_e é a quantidade adsorvida de corante RL 16 no tempo de equilíbrio (mg g^{-1})

K_f [$(\text{mg g}^{-1}) (\text{L mg}^{-1})^{1/n}$] e n são constantes relacionadas com a capacidade de adsorção e a intensidade de adsorção, respectivamente.

Os parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich podem ser determinados por regressão linear e estão listados na Tabela 2.

Tabela 2 - Parâmetros dos modelos de isotermas de Langmuir e Freundlich para o RL 16 com a ZM-2 e a cinza L-2

Adsorvente	Langmuir				Freundlich		
	Q_0 (mg g^{-1})	b (L mg^{-1})	R_L	R^2	$K_f^{(*)}$	n	R^2
ZM -2	1,14	2,03	0,031	0,992	0,62	2,55	0,823
Cinza L-2	0,96	6,65	0,010	0,996	0,67	3,93	0,964

(*) (mg g^{-1})(L mg^{-1})^{1/n}

O valor de R_L maior que zero e menor que um indica que a adsorção é favorável para a faixa de concentração estudada para os dois adsorventes. O modelo da isoterma de Freundlich ($n=2,55$ e $3,93$) também revela que a adsorção é propícia para a zeólita sintetizada ZM-2 e a cinza L-2. Os coeficientes de determinação (R^2), para ambos adsorventes, indicam que os dados experimentais concordam mais com a isoterma Langmuir do que com a Freundlich. Os estudos revelaram que as capacidades de adsorção máximas são $1,14$ e $0,96 \text{ mg g}^{-1}$ para a ZM-2 e a cinza L-2, respectivamente.

Conclusões

As cinzas leves geradas de carvão mineral que é utilizado em usinas termelétricas e a zeólita sintetizada a partir destas cinzas foram usadas como adsorventes neste estudo. Os resultados experimentais mostraram que a zeólita sintetizada ZM-2 e a cinza L-2 apresentaram eficiência de remoção do corante RL 16 de $67,9$ a $97,8\%$ e de $59,5$ a $99,9\%$, respectivamente. As capacidades de adsorção máximas foram $1,14$ e $0,96 \text{ mg g}^{-1}$ para a ZM-2 e a cinza L-2, respectivamente. A alta eficiência de remoção de corante associada à grande quantidade de cinzas geradas nas usinas pode viabilizar um destino nobre e sustentável para o resíduo das usinas termelétricas do país.

Agradecimentos

Os autores agradecem o Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPq e a Carbonífera do Cambuí Ltda.

Referências

- Amin, N. K., *Desalination*, 223, 152-161, 2008.
- Chatterjee, S., Chatterjee, S., Chatterjee, B. P., Guha, A. K., *Colloids and surfaces A*, 299, 146-152, 2007.
- Fungaro, D. A., Izidoro, J. C., Almeida, R. S. in *Congresso Brasileiro de Ciência e Tecnologia em Resíduos e Desenvolvimento Sustentável*, ICTR, Florianópolis, p. 3062-3070, 2004.
- Fungaro, D. A., Izidoro, J. C., Almeida, R. S., *Eclética*, 30, 2, 31-35, 2005.
- Fungaro, D. A., Izidoro, J. C., *Química Nova*, 29 (4), 735-740, 2006.
- Giles, C. H., Smith, D., Huitson, A., *Journal Colloid Interface Science*, 47, 3, p. 755-765, 1974.
- Guarantini, C. C. I., Zanoni, M. V. B., *Química Nova*, 23 (1), 71-78, 2000.
- Kannan, N.; Sundaram, M. M., *Dyes and Pigments*, 51, 25-40, 2001.
- Kara, S., Aydiner, C., Demirbas, E., Kobya, M., Dizge, V., *Desalination*, 212, 282-293, 2007.
- Kimura, I. Y., Gonçalves Jr., A. C., Stolberg, J., Laranjeira, M. C. M., Fávere, V. T. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, jul/set, p. 52-57, 1999.
- Kunz, A., Peralta-Zamora, P., Moraes, S. G., Dúran, N., *Química Nova*, 25, 78-82, 2002.
- Limousin, G., Gaudet, J. P., Charlet, L., Szenknect, S., Barthès, V., Krimissa, M., *Applied Geochemistry*, 22, 249-275, 2007.
- Mall, I. D., Srivastava, V. C., Agarwal, N. K., *Dyes and Pigments*, 69, 210-223, 2006.
- Ozdemir, O., Armagan, B., Turan, M., Çelik, M. S., *Dyes and Pigments*, 62, 49-60, 2004.
- Silva, M. A. C., Dissertação de Mestrado, CTG/UFPE, Recife-PE, 2006.
- Souza, C. R. L., Dissertação de Mestrado, SCE/UFPR, Curitiba-PR, 2006.
- Won, S. W., Choi, S. B., Chung, B. W., Park, D., Park, J. M., Yun, Y. S., *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 43, 7865-7869, 2004.
- Zollinger, H., *Color chemistry: syntheses, properties, and applications of organic dyes and pigments*, Ed. Wiley-VCH, 3^a.ed., Zurich, p. 225, 2003.