



Remoção de Remazol Vermelho RB de solução aquosa usando zeólita de cinza de carvão

Carina P. Magdalena, Patricia Cunico, Terezinha E. M. de Carvalho, Denise A. Fungaro

Instituto 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 adsorção do Remazol Vermelho RB em solução aquosa foi realizada usando zeólita sintetizada a partir de cinzas de carvão como adsorvente de baixo custo. O Remazol Vermelho RB é um azocorante reativo aniônico muito utilizado na indústria têxtil. O equilíbrio de adsorção do corante foi atingido após 360 min de tempo de contato. As isotermas de adsorção foram analisadas pelas equações de Langmuir e Freundlich. Os dados de adsorção foram mais bem descritos pelo modelo de Langmuir atingindo uma capacidade de adsorção máxima de $1,20 \text{ mg g}^{-1}$. Os resultados mostram que zeólita sintetizada a partir de cinzas de carvão é um adsorvente efetivo para a remoção de corante contaminante de solução aquosa.

Abstract: The adsorption of Remazol Red RB from aqueous solution was carried out using zeolite synthesized from fly ashes as low-cost adsorbent. Reactive Orange 16 is an anionic reactive azo dye extensively used in textile industry. The dye adsorption equilibrium was attained with 360 min of contact time. Adsorption isotherms were analyzed using Freundlich and Langmuir equations. Adsorption data were better described by the Langmuir model, attaining a maximum adsorption capacity of 1.20 mg g^{-1} . The results show that zeolite synthesized from fly ash is the effective adsorbent for the removal of dye contaminants from aqueous solution.

Introdução

A cor é uma das características de um efluente de mais fácil detecção e o mais óbvio indicador de poluição de águas. Os efluentes de indústrias têxteis, indústrias de manufaturas de corantes e de papel e polpa são altamente coloridos.

Devido às exigências do mercado consumidor em relação à diversidade de cores e tonalidades, resistência da cor à exposição à luz, lavagem, transpiração, etc, estima-se que cerca de 10.000 tipos de corantes são produzidos em escala industrial, sendo cerca de 30% destes disponíveis para a indústria têxtil (Guaratini e Zanoni, 2000).

Os corantes azóicos são considerados a classe química mais importante para a indústria de tingimento, com participação em cerca de 50% a 65% das formulações comerciais e que além da aplicação têxtil, é empregada pelas indústrias farmacêutica, alimentícia e de cosméticos (Oliveira, 2005; Nigam *et al.*, 1996).

As indústrias de tingimento consomem cerca de 7×10^5 toneladas/ano de corantes e pigmentos em todo mundo, sendo 26.500 toneladas somente no Brasil e cerca de 10 a 20% do total utilizado são perdidos durante o processo e liberados para o ambiente (Guaratini e Zanoni, 2000; Nam e Rengasnathan, 2000).

A maioria dos corantes comercialmente usados é resistente à biodegradação, à fotodegradação e à ação de agentes oxidantes. Outros problemas causados comumente pelos corantes são: (1) afetam significativamente a atividade fotossintética pela redução da penetração da luz solar; (2) podem ser tóxicos a certas formas da vida aquática devido à presença de metais substituintes e cloreto; (3) alguns são carcinogênicos e mutagênicos; (4) interferem em certos procedimentos operacionais dos tratamentos de água residuária municipal como a desinfecção com ultravioleta.

Ainda não existe um método geral para a descoloração de efluentes aquosos da indústria têxtil. A maior parte das indústrias realiza processos de oxidação biológica (lodo ativado) que não é

efetivo na remoção da cor de muitos tipos de efluentes, mas é usado principalmente para reduzir a matéria orgânica.

A adsorção é uma das técnicas que tem sido empregada com sucesso na efetiva remoção de corantes. Este processo encontra grande aplicação industrial, pois associa baixo custo e elevadas taxas de remoção. Além disso, em alguns casos possibilita a recuperação do corante sem perda de sua identidade química por ser um método não destrutivo. O carvão ativado é o mais popular e eficiente adsorvente usado. Entretanto, o alto custo restringe o seu uso, principalmente em países em desenvolvimento.

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 (Namasivayam e Arashi, 1997).

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 ((Henmi, 1987; Querol *et al.*, 1997; Poole *et al.*, 2000; Rayalu *et al.*, 2000; Kolay *et al.*, 2001; Murayama *et al.*, 2002). O conteúdo de zeólita varia entre 20 - 99% dependendo das condições do processo.

O material zeolítico preparado com as cinzas de carvão coletadas em usina termelétrica situada no nordeste do Paraná mostrou-se eficiente na remoção de íons metálicos em água e efluentes de galvanoplastia e na remediação de solo contaminado (Fungaro e Silva, 2002; Fungaro *et al.*, 2004a, 2004b, 2004c, 2006a, 2006b). Resultados promissores foram encontrados na remoção do azul de metileno de solução aquosa (Fungaro *et al.*, 2005).

O propósito deste estudo foi investigar a eficiência de remoção do corante Remazol Vermelho RB (RV) de solução aquosa utilizando zeólita sintetizada a partir de cinzas de carvão como material adsorvente. A razão da seleção do RV é por ser um dos corantes mais consumidos pelo setor têxtil do Brasil.

Experimental

Todos os reagentes usados são de grau analítico. O azocorante aniônico Remazol Vermelho RB (DyStar) foi utilizado no estudo como um poluente representativo em efluentes têxteis (Tabela 1). Agitador mecânico, centrífuga e espectrofotômetro Cary 1E – Varian foram usados.

Tabela 1 - Características Gerais do Remazol Vermelho RB

Nome genérico	CI Reativo Vermelho 198
Cromóforo	azo
Absorbância máxima no comprimento de onda	λ_{max} , nm 518
Massa Molecular	984,82 g/mol
Fórmula Química	$C_{25}H_{15}N_7O_{16}S_5Na_4Cl$
Classe	Reativo
Sistema Reativo	Monoclorotriazina+ vinilsulfona

Preparação da zeólita

A cinza leve de carvão retida no filtro manga amostrada na Usina Termelétrica de Figueira, localizada em Figueira (PR), foi utilizada na preparação do material zeolítico. O seguinte procedimento foi seguido: 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, o sólido repetidamente lavado com água destilada e seco em estufa.

Estudos sobre a remoção do corante

O estudo da remoção do corante pela zeólita foi realizado utilizando-se processos descontínuos sob agitação. Uma alíquota das soluções do corante (25 mL) com concentrações entre 2 a 7 mg L⁻¹ foi colocada com 0,25 g de zeólita. A suspensão foi agitada a 120 rpm por intervalo de tempo de 60 a 1440 min. O sobrenadante foi separado por centrifugação e as concentrações dos corantes nestas soluções foram determinadas por espectrofotometria em $\lambda = 518$ nm após ajuste de pH ao valor 5.

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

$$q = \frac{V(C_0 - C_f)}{M} \quad (1)$$

onde C_0 é a concentração inicial de corante (mg L^{-1}), C_f é a concentração final de corante (mg L^{-1}), V é o volume da solução de corante (L), M é a massa da zeólita (g).

A eficiência de remoção em porcentagem (R) foi calculada pela seguinte equação:

$$R = \frac{100(C_0 - C_f)}{C_0} \quad (2)$$

onde C_0 é a concentração inicial de corante (mg L^{-1}) e C_f é a concentração final de corante (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 1,95 a 11,5 mgL^{-1} , agitadas até alcançar o tempo de equilíbrio.

Resultados e Discussão

1. Estudos cinéticos

O efeito do tempo de agitação e da concentração inicial na adsorção do Remazol Vermelho RB pela zeólita foi investigado (**Fig. 1**). O tempo de equilíbrio foi de 360 min e a eficiência de adsorção aumentou com o aumento da concentração inicial do corante. A forma simples e contínua das curvas até a saturação sugere uma cobertura por monocamada do corante Remazol Vermelho RB na superfície da zeólita. O aumento da concentração inicial causou uma maior competição das moléculas de Remazol Vermelho RB pelos sítios ativos dos adsorventes e, como resultado, mais corante foi adsorvido por grama de zeólita.

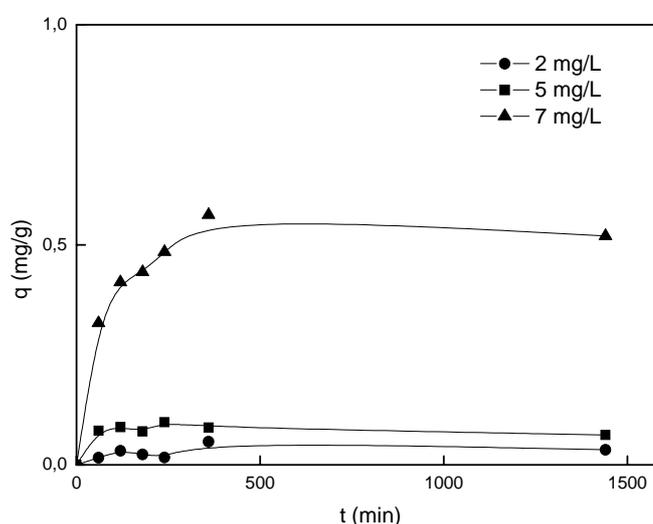


Figura 1 - Efeito do tempo de agitação e da concentração do Remazol Vermelho RB sobre a capacidade de adsorção da zeólita.

2. Isotermas de adsorção

As isotermas de adsorção foram determinadas para o sistema composto corante-zeólita usando-se as equações de Langmuir e Freundlich (Perrich 1981; Faust e Aly 1987).

A expressão linear de Langmuir é:

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

onde C_e é a concentração do metal no equilíbrio (mg L^{-1}), q_e é a quantidade adsorvida no 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.

O gráfico linear de C_e/q_e vs C_e confirma a validade do modelo de Langmuir para o processo. A equação de reta obtida apresentará coeficiente angular correspondente a $1/Q_0$ e coeficiente linear correspondente a $1/Q_0 b$. A característica essencial da isoterma pode ser expressa pela constante adimensional chamada parâmetro de equilíbrio, a qual é definida como (Hall *et al.*, 1966):

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

onde C_0 é a concentração inicial do metal mais alta (mg L^{-1}) e b é a constante de Langmuir. O valor de R_L entre 0 e 1 indica adsorção favorável.

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

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad (5)$$

onde 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 valores de K_f e n podem ser obtidos pela intersecção e inclinação do gráfico linear de $\log q_e$ versus $\log C_e$. O valor de n entre 2 e 10 indica processo de adsorção favorável (Helby, 1952).

A Figura 2 mostra as isotermas de adsorção do Remazol Vermelho RB sobre a zeólita obtida após 360 min de agitação, onde C_e (mg L^{-1}) corresponde à concentração de equilíbrio do corante na fase líquida e q_e (mg g^{-1}) é a capacidade de adsorção do adsorvente.

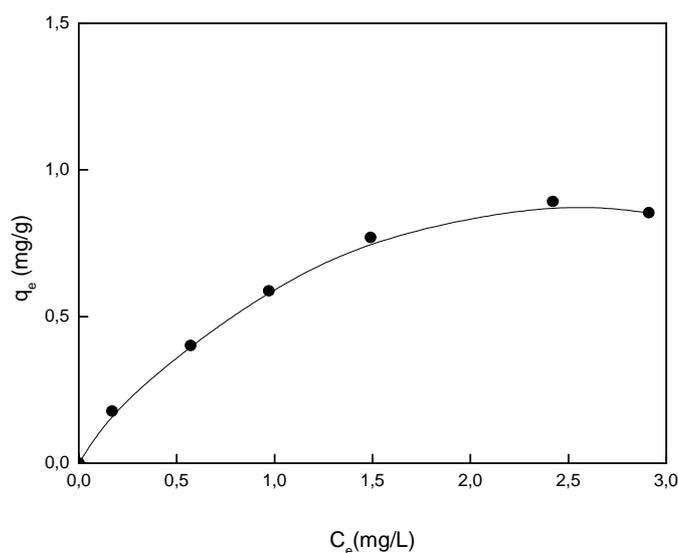


Figura 2 - Isoterma de adsorção do Remazol Vermelho RB sobre a zeólita.

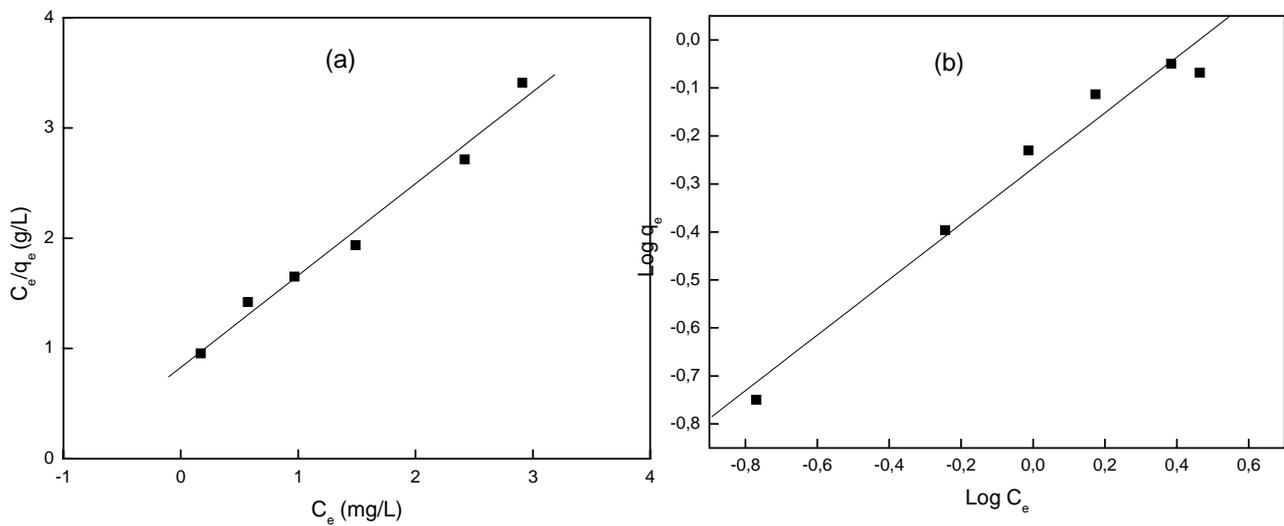


Figura 3 – Linearização das isothermas de adsorção do Remazol Vermelho RB sobre a zeólita: (a) Langmuir e (b) Freundlich.

A isoterma de equilíbrio da zeólita apresentou curva na forma sigmoideal com comportamento corresponde à isoterma Tipo L2 indicando a formação de uma monocamada saturada de moléculas do soluto sobre na superfície do adsorvente e que a afinidade de adsorção aumenta com o aumento da concentração do adsorvato até a saturação (Giles *et al.*, 1960).

A Figura 3 mostra as isothermas de Langmuir e Freundlich obtidas pelas equações linearizadas e as respectivas constantes dos modelos foram determinadas por regressão linear listadas na Tabela 2.

Tabela 2 - Parâmetros do modelo de isoterma de Langmuir e Freundlich para vermelho do congo sobre a zeólita ZC6.

Langmuir				Freundlich		
Q_0 (mg g ⁻¹)	b (L mg ⁻¹)	R_L	R	K_f (*)	n	R
1,20	1,01	0,08	0,9908	0,54	1,72	0,9844

(*) (mg g⁻¹)(L mg⁻¹)^{1/n}

Os valores dos coeficientes de correlação das retas mostraram que os dados de adsorção se ajustaram mais adequadamente ao modelo de Langmuir. O valor da constante R_L ($0 < R_L < 1$) indicou que o processo de adsorção foi favorável dentro da faixa de concentração do corante estudada (Hall *et al.*, 1966).

Conclusões

Os estudos experimentais indicaram que zeólita sintetizada a partir de cinzas de carvão pode ser utilizada como um material adsorvente na remoção de Remazol Vermelho RB em solução aquosa. A adsorção do corante reativo aumentou com o aumento da concentração inicial do corante. A equação da isoterma de Langmuir foi a que melhor se ajustou aos dados de adsorção. A abundância de cinzas de carvão geradas em usinas termelétricas, um resíduo poluidor, justifica, em termos ambientais e econômicos, a adoção do processo de reciclagem e a utilização do produto reciclado no tratamento de efluentes têxteis.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPq pelo apoio financeiro e à Carbonífera do Cambuí Ltda. pelas amostras de cinzas de carvão.

Referências

- Faust, S. D., Aly, O. M., *Adsorption Process for Water Treatment*, Butterworths, London, 1987.
- Fungaro, D. A., Silva, M. G., *Química Nova*, 25, 1081-1085, 2002.
- Fungaro, D. A., Flues, M. S-M., Celebroni, A. P., *Química Nova*, 27, 582-585, 2004a.
- Fungaro, D. A., Aplicação de material zeolítico preparado com cinzas de carvão no tratamento de águas contaminadas, *Revista Meio Filtrante*, p.12-13, Abril/Maio/Junho, 2004b.
- Fungaro, D.A., Izidoro, J.C. Tratamento de efluentes industriais usando material zeolítico preparado com cinzas de carvão. In: *Água – Fonte da Vida/ Prêmio Jovem Cientista e Prêmio Jovem Cientista do Futuro*. Porto Alegre, RS: Gráfica e Editora Comunicação Impressa, p 129 – 143, 2004c.
- Fungaro, D. A., Izidoro, J. C., Almeida, R. S., *Eclética Química*, 30, 31-35, 2005.
- Fungaro, D. A., Izidoro, J. C., *Tchê Química*, 3, 21-30, 2006a.
- Fungaro, D. A., Izidoro, J. C., *Química Nova*, 29, 735 -740, 2006b
- Guaratini, C.C.I., Zanoni, M.V.B., *Química Nova*, 23, 71-78, 2000.
- Giles, C. H., Macewan, T.H., Nakhua, S.N.; Smith, D., *Journal of Chemical Society of London*, 3973-3993, 1960.
- Hall, K. R., Eagleton, L. C., Acrivos, A., Vermeulen, T., *Industrial & Engineering Chemistry Fundamental*, 5, 212-219, 1966.
- Helby, W.A., *Chemical Engineering*, 59, 153-158, 1952.
- Henmi, T., *Clay Science*, 6, 277-282, 1987.
- Kolay, P. K., Singh, D.N., Murti, M. V. R., *Fuel*, 80, 739-745, 2001.
- Lin, C.F., Hsi, H. C., *Environmental Science and Technology*, 29, 1109-1117, 1995.
- Murayama, N., Yamamoto, H., Shibata, J., *International Journal of Mineral Processing*, 64, 1-17, 2002.
- Namasivayam C., Arashi, D. J. S. E., *Chemosphere*, 34, 401-417, 1997.
- Nam, S., Renganathan, V., *Chemosphere*, 40, 351-357, 2000.
- Nigam, P. Banat, I.M. Singh, D. Marchant, R., *Process Biochemistry*, 31, 435-442, 1996
- Oliveira, D.P., Dissertação de Mestrado; FCF/ USP, Ribeirão Preto-SP 2005.
- Perrich, J.R., *Activated Carbon Adsorption for Waste Water Treatment*, CRC Press, Boca Raton, 1981.
- Poole, C., Prijatama, H., Rice, N. M., *Minerals Engineering*, 13, 831-842, 2000.
- Querol, X., Alastuey, A., Lopez-Soler, A., Plana, F., Andres, J. M., Juan, R., Ferrer, P., Ruiz, C. R., *Environmental Science and Technology*, 31, 2527-2532, 1997.
- Rayalu, S., Meshram, S. U., Hasan, M. Z., *Journal of Hazardous Materials*, B77, 123-131, 2000