

# REMOÇÃO DE CORANTE TÊXTIL POR ADSORÇÃO EM ZEÓLITA DE CINZAS DE CARVÃO

Denise Alves Fungaro<sup>1</sup>, Mitiko Yamaura<sup>2</sup>, Terezinha E. M. de Carvalho<sup>3</sup>

**Abstract** — Zeolite synthesized from mineral coal fly ash generated as waste material was used as a low cost adsorbent for the removal of Reactive Orange 16 dye (RO 16) from aqueous solution. The batch experiments demonstrated that the adsorption equilibrium was attained within 120 minutes. The dye removal efficiency for 13.0 mgL<sup>-1</sup> of RO 16 was 85% under the studied conditions. Equilibrium data were fitted to the Freundlich and Langmuir isotherm equations. Adsorption data were better described by the Langmuir model. This adsorption process seems to offer a good potential for reactive dye and color removals from aqueous textile effluent.

**Index Terms** — adsorption, fly ash, reactive dye, zeolite.

## INTRODUÇÃO

A principal fonte de poluição de efluentes têxteis origina-se dos processos de tingimento e acabamento. A coloração do efluente líquido resulta de perdas e lavagens durante o tingimento. A presença de cor reduz a diversidade aquática devido ao bloqueio da passagem de luz através da água. Em alguns casos, observa-se cor mesmo com concentração de corante menor que 1 ppm [1].

Os corantes reativos têm sido muito usados devido à sua reatividade com as fibras e estabilidade da cor. A molécula do corante reativo pode ser definida pelos seguintes sistemas estruturais: 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 [2]. Cerca de 80% de todos corantes reativos pertencem à classe dos azocompostos [3].

Efluentes industriais têxteis são um dos maiores problemas de descartes aquosos a serem tratados, não apenas por causa do conteúdo tóxico, mas também devido à coloração, o que prontamente indica contaminação ambiental [4].

Além de causarem poluição ambiental e serem tóxicos a alguns organismos aquáticos, os corantes reativos causam sérios riscos à saúde dos seres humanos, motivos que preocupam as autoridades públicas e fazem com que as regulações sejam cada vez mais rígidas [5], já que se estima

que a produção mundial de corantes seja acima de 10.000 toneladas por ano [6]. Dados exatos, também, das quantidades de corantes descartados no meio ambiente não são disponíveis. Assumir que haja perda de 1 a 2% na produção e de 1 a 10% durante o uso, ainda é uma fração estimativa. Quanto aos corantes reativos, imagina-se que a perda seja cerca de 4% [6].

Como os métodos biológicos não são eficientes para remover a cor dos efluentes têxteis [2], vários outros métodos, físicos e químicos têm sido usados para o tratamento. Processos de adsorção que usam carvão ativado são extensivamente usados para remover poluentes de efluentes aquosos. Entretanto, carvão ativado disponível comercialmente tem custo elevado [7]. Assim, vários estudos têm sido feitos para descolorir efluentes aquosos usando sistemas adsorventes que sejam eficazes e de baixo custo [8].

Os grandes volumes de cinzas de carvão geradas em usinas termelétricas se não forem descartadas adequadamente são fontes contínuas de poluição do meio ambiente. Uma alternativa de aproveitamento destes resíduos é a transformação das cinzas de carvão em um adsorbente de baixo custo capaz de remover substâncias tóxicas de águas contaminadas. As cinzas de carvão são constituídas basicamente de sílica e alumina, o que torna possível convertê-las em material zeolítico após tratamento hidrotérmico com hidróxido de sódio [9].

O objetivo deste trabalho foi avaliar a viabilidade de utilizar zeólita sintetizada a partir de cinzas leves de carvão como adsorbente para a remoção do corante RL 16. Os estudos cinéticos foram efetuados relacionando concentração inicial da solução de corante e o tempo de contato com o adsorbente e foi determinada a aplicabilidade dos modelos das isothermas de Langmuir e Freundlich.

## PARTE EXPERIMENTAL

### Materiais e Métodos

Todas as substâncias químicas, exceto quando declarado, eram de grau analítico. A água foi deionizada através do sistema Millipore-Milli Q. Todos os experimentos foram realizados à temperatura ambiente (25°C ± 2°C) e pH 5.

<sup>1</sup> Denise Alves 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, dfungaro@ipen.br

<sup>2</sup> Mitiko Yamaura, 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, myamaura@ipen.br

<sup>3</sup> Terezinha E. M. de Carvalho, 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, terezinha.de.carvalho@ipen.br

## Preparação do Adsorvente

A zeólita (ZM-3) foi preparada a partir de cinzas leves de carvão, coletadas no filtro manga (Lote 3), da Usina Termelétrica de Figueira, localizada no Paraná. Vinte gramas das cinzas misturadas com 160 mL de NaOH 3,5 mol L<sup>-1</sup> foram aquecidas a 100°C em estufa, por 24 h. A suspensão foi filtrada e o resíduo foi lavado repetidamente com água deionizada até pH ~11 sendo posteriormente seco em estufa a 50°C [10].

## Adsorbato

O corante Reativo Laranja 16 (RL 16) foi adquirido da empresa Sigma-Aldrich. As características gerais do corante RL 16 estão sumarizadas na Tabela I. O corante RL 16 tem dois grupos sulfonatos os quais têm cargas negativas em solução aquosa [11].

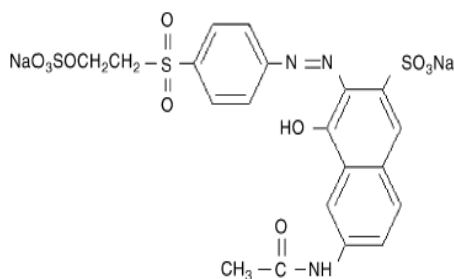


FIGURA 1  
ESTRUTURA QUÍMICA DO CORANTE RL 16

TABELA I  
CARACTERÍSTICAS GERAIS DO CORANTE RL 16

Fórmula química	C <sub>20</sub> H <sub>17</sub> N <sub>3</sub> Na <sub>2</sub> O <sub>11</sub> S <sub>3</sub>
Massa molar	617,54
Número do "Color Index" (CI)	17757
λ <sub>max</sub> (nm)	493

Uma curva de calibração, Concentração do corante RL 16 (mg L<sup>-1</sup>) em solução aquosa *versus* Absorbância, foi construída. Através desta curva pode-se encontrar a concentração de equilíbrio do corante remanescente na fase fluida após o processo de adsorção. As leituras de absorbância foram realizadas no espectrofotômetro UV/VIS (Varian – mod. Cary 1E).

## Ensaio Cinético de Adsorção em Batelada

Sete soluções aquosas com concentrações idênticas do corante RL 16 foram preparadas e cada uma delas foi adicionada a 0,25 g do adsorvente e agitadas a 120 rpm. A intervalos de tempo de 10, 20, 30, 60, 90, 120 e 240 min, alíquotas de 10 mL do sobrenadante foram retiradas, centrifugadas a 2000 rpm por 03 min e o sobrenadante foi analisado nas mesmas condições analíticas da curva de calibração.

A concentração do corante RL 16 adsorvido na fase adsorvente foi quantificada conforme (1):

$$q_e = \frac{V(C_0 - C_e)}{M} \quad (1)$$

onde

C<sub>0</sub> é a concentração inicial de corante RL 16 (mg L<sup>-1</sup>)

C<sub>e</sub> é a concentração de corante RL 16 no tempo de equilíbrio (mg L<sup>-1</sup>)

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

M é a massa da zeólita ZM-3 (g)

A eficiência de remoção (R) foi calculada por (2):

$$R \text{ (eficiência de adsorção - \%)} = 100(C_0 - C_e)/C_0 \quad (2)$$

onde

C<sub>0</sub> é a concentração inicial de corante RL 16 (mg L<sup>-1</sup>)

C<sub>e</sub> é a concentração de corante RL 16 no tempo de equilíbrio (mg L<sup>-1</sup>)

As isotermas de adsorção do RL 16 foram realizadas com 0,25g do adsorvente em 25mL de solução, com concentrações que variaram de 2,7 a 16,0 mg L<sup>-1</sup>.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Estudos cinéticos

Os resultados cinéticos para a determinação do tempo de equilíbrio são mostrados na Figura 2.

Pode-se verificar pela Figura 2 que a remoção foi rápida no estágio inicial de contato e decresceu gradualmente até atingir o equilíbrio após 120 min, alcançando uma eficiência de remoção de cerca 85%.

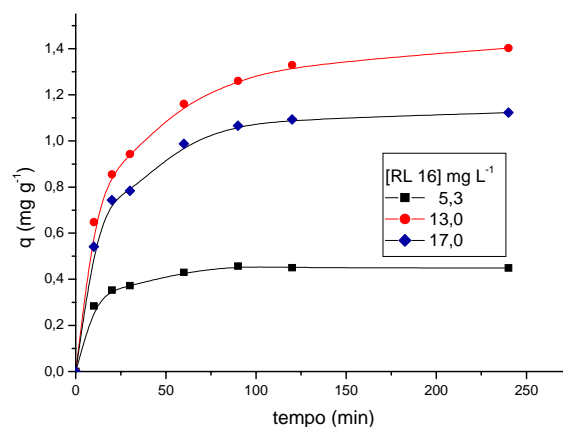


FIGURA 2  
EFEITO DO TEMPO DE AGITAÇÃO NA REMOÇÃO DO CORANTE RL 16 PELA ZEÓLITA ZM-3

A forma simples e contínua da curva até a saturação sugere uma cobertura por monocamada do corante RL 16 na superfície da zeólita [10].

### Isotermas de Adsorção

O modelo de isoterma de adsorção descreve como o adsorbato interage com o adsorvente. O conhecimento da natureza dessa interação é essencial para o uso mais eficiente do adsorvente [12]. A Fig. 3 mostra a isoterma de adsorção do RL 16 sobre a zeólita sintetizada ZM-3.

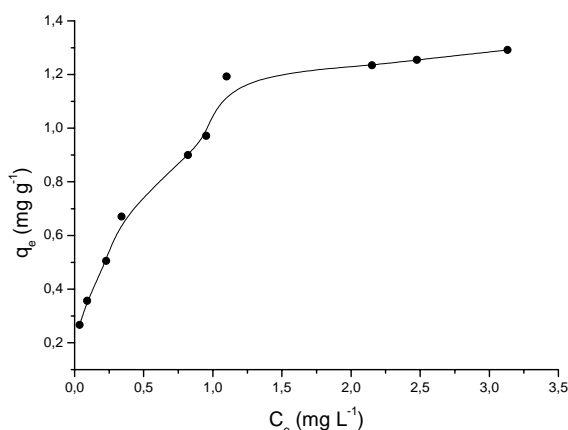


FIGURA 3

ISOTERMA DE ADSORÇÃO DO CORANTE RL 16 SOBRE A ZEÓLITA SINTETIZADA ZM-3

As isotermas de sistemas líquido/sólido podem ser classificadas de acordo com suas formas, as quais são determinadas pelo mecanismo de adsorção. Isotermas convexas são favoráveis, pois se podem ter grandes quantidades adsorvidas com baixas concentrações de soluto [13]. A isoterma de equilíbrio para o corante RL 16 com a ZM-3 mostrou um comportamento concordante com o Tipo L2 [14].

Em um estudo de isotermas de adsorção incluem-se, geralmente, as equações de Langmuir e Freundlich, por serem os modelos mais empregados para sistemas líquido/sólido [15].

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 assumindo 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 [16].

Teoricamente, alcança-se um valor de saturação além do qual não ocorre mais a adsorção [17]. As moléculas são adsorvidas e aderem à superfície adsorvente em monocamada [13].

A expressão linear de Langmuir é representada por (3):

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

onde:

$C_e$  é a concentração de corante RL 16 no tempo de equilíbrio (mg L<sup>-1</sup>)

$q_e$  é a quantidade de corante RL 16 no tempo de equilíbrio (mg g<sup>-1</sup>)

$Q_0$  (mg g<sup>-1</sup>) e  $b$  (L mg<sup>-1</sup>) são constantes relacionadas com a capacidade de adsorção máxima e a energia de adsorção, respectivamente.

O gráfico linear de  $C_e/q_e$  versus  $C_e$  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  $1/Q_0 b$ .

As características da isoterma de Langmuir podem ser expressas em termos do parâmetro de equilíbrio adimensional ( $R_L$ ), o qual é definido por (4):

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

onde

$b$  é a constante de Langmuir

$C_0$  é a concentração inicial do corante (mg L<sup>-1</sup>)

Se o valor de  $R_L$  for menor que um, mas maior que zero indica adsorção favorável. Os valores de  $R_L$  maiores que um indicam adsorção desfavorável e  $R_L$  igual a zero que o processo é irreversível.

O modelo de adsorção proposto por Freundlich foi um dos primeiros a equacionar a relação entre a quantidade de material adsorvido e a concentração do material na solução em um modelo de características empíricas. Este modelo considera que o processo de adsorção apresenta uma distribuição exponencial de calores de adsorção a partir da monocamada adsorvida e propõe a equação linearizada [16].

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

onde

$C_e$  é a concentração de corante RL 16 no tempo de equilíbrio (mg L<sup>-1</sup>)

$q_e$  é a quantidade de corante RL 16 no tempo de equilíbrio (mg g<sup>-1</sup>)

$K_f$  [(mg g<sup>-1</sup>) (L mg<sup>-1</sup>)<sup>1/n</sup>] 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 (A) e inclinação do gráfico linear (B) de  $\log q_e$  versus  $\log C_e$ , sendo, portanto,  $A = \log K_f$  e  $B = 1/n$ . O valor de  $n$  entre 2 e 10 indica processo de adsorção favorável [16].

Os parâmetros dos modelos das isotermas de Langmuir e Freundlich encontram-se na Tabela II.

TABELA II

PARÂMETROS DOS MODELOS DE ISOTERMAS DE LANGMUIR E FREUNDLICH PARA O CORANTE RL 16 COM A ZEÓLITA ZM-3

Langmuir			Freundlich			
$Q_0$ (mg g <sup>-1</sup> )	$b$ (L mg <sup>-1</sup> )	$R_L$	$R^2$	$K_f$ (*)	$n$	$R^2$
1,42	3,05	0,020	0,9917	0,94	2,63	0,9749

(\*) (mg g<sup>-1</sup>)(L mg<sup>-1</sup>)<sup>1/n</sup>

O valor de  $R_L$  maior que zero e menor que um indica que a adsorção é favorável para a faixa de concentração estudada. O modelo da isoterma de Freundlich ( $n=2,63$ ) também indica que a zeólita sintetizada ZM-3 pode ser favorável como adsorvente. Os coeficientes de determinação ( $R^2$ ) indicaram que os dados experimentais se ajustaram melhor ao modelo de Langmuir do que ao de Freundlich.

## CONCLUSÃO

O índice de remoção do corante RL 16 ( $\geq 85\%$ ) de soluções aquosas obtido com a zeólita sintetizada (ZM-3) a partir de cinzas leves de carvão revela um excelente potencial de utilização deste adsorvente de baixo custo na remoção de corantes e de cor de efluentes industriais aquosos. A utilização deste resíduo das usinas termelétricas para o tratamento de efluentes têxteis poderia aliar gestão ambiental auto-sustentada de baixo custo para estas duas linhas de atividade industrial.

## AGRADECIMENTOS

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

## REFERÊNCIAS

- [1] Al-Degs, Y., Khraisheh, M.A.M., Allen, S.J., and Ahmad, M.N. "Effect of carbon surface chemistry on the removal of reactive dyes from textile effluent", *Wat. Res.* Vol. 34, 2000, p. 927-935.
- [2] Kimura, I.Y., Gonçalves Jr., A.C., Stolberg, J., Laranjeira, M.C.M., Fávère, V.T. "Efeito do pH e do tempo de contato na adsorção de corantes reativos por microesferas de quitosana", *Polím: Ciência Tecnol.*, Jul/Set, 1999, p. 52-57.
- [3] Zollinger, H. "Color chemistry: syntheses, properties, and applications of organic dyes and pigments", 3<sup>a</sup>.ed. Zurich: Ed. Wiley-VCH, 2003, p. 225.
- [4] Otero, M. *et al.* "Elimination of organic water pollutants using adsorbents obtained from sewage sludge", *Dyes Pigm.*, Vol. 57, 2003, p. 55-65.
- [5] Lee, J.W., Choi, S.P., Thiruvengkatachari, R., Shim, W.G., Moon, H. "Evaluation of the performance of adsorption and coagulation processes for the maximum removal of reactive dyes", *Dyes Pigm.*, Vol. 69, 2006, p. 196-203.
- [6] Forgacs, E., Cserháti, T., Oros, G. "Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review", *Environ. Internat.*, Vol.30, 2004, p. 953-971.
- [7] Hameed, B.H., Din, A.T.M., Ahmad, A.L. "Adsorption of methylene blue onto bamboo-based activated carbon: kinetics and equilibrium studies", *J. Haz. Mat.*, Vol. 141, 2007, p.817-825.
- [8] Ozdemir, O., Armagan, B., Turan, M., Çelik, M.S. "Comparison of the adsorption characteristics of azo-reactive dyes on mesoporous minerals", *Dyes Pigm.*, Vol. 62, 2004, p.49-60.
- [9] Fungaro, D.A., Izidoro, J.C., Almeida, R.S. "Avaliação do uso de zeólita preparada com cinzas de carvão como adsorvedor de compostos tóxicos em água". In: *Congresso Brasileiro de Ciência e Tecnologia em Resíduos e Desenvolvimento Sustentável - Florianópolis - SC*, 2004, p.3061-3070.
- [10] Fungaro, D.A., Izidoro, J.C. "Remediação de drenagem ácida de mina usando zeólitas sintetizadas a partir de cinzas leves de carvão", *Quim.Nova*, Vol. 29, nº.4, 2006, p.735-740.
- [11] Won, S.W., Choi, S.B., Yun, Y.S. "Performance and mechanism in binding of Reactive Orange 16 to various types of sludge". *Biochem. Eng. Journal*, Vol. 28, 2006, p.208-214.
- [12] Sandipan, C. *et al.* "Adsorptive removal of congo red, a carcinogenic textile dye by chitosan hydrobeads: binding mechanism, equilibrium and kinetics". *Colloids and surfaces*. Vol. 299, 2007, p.146-152.
- [13] Barros, M.A.S.D., Arroyo, P.A. "Métodos de remoção de cromo em águas residuais - métodos de adsorção". In: *Problemas ambientais com soluções catalíticas*. Madri, CYTED, 2001, p.76-84. Disponível em: <<http://www.icp.csic.es/cyted/Monografias/MonografiasTeneria/capitulov.p df>>. Acesso em 19 de julho de 2007.
- [14] Giles, C.H., Smith, D., Huitson, A. "A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm", *J. Colloid Interface Sci.* Vol. 47, 1974, p.755-765.
- [15] Sun, Q., Yang, L. "The adsorption of basic dyes from aqueous solution on modified peat-resin particle", *Wat. Res.* Vol. 37, 2003, p.1535-1544.
- [16] Ortiz, N. "Estudo da utilização de magnetita como material adsorvedor dos metais  $Cu^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  e  $Cd^{2+}$ , em solução". Tese (Doutorado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2000, 176p.
- [17] Mall, I. D., Srivastava, V. C., Agarwal, N. K. "Removal of orange-G and methyl violet dyes by adsorption onto bagasse fly ash - kinetic study and equilibrium isotherms analyses", *Dyes Pigm.*, Vol. 69, 2006, p.210-223.