



ADSORÇÃO DO REATIVO PRETO 5 DE SOLUÇÃO AQUOSA POR ZEÓLITA DE CINZAS DE CARVÃO: ESTUDOS CINÉTICOS E DE EQUILÍBRIO



ADSORPTION OF REACTIVE BLACK 5 FROM AQUEOUS SOLUTION BY ZEOLITE FROM COAL FLY ASH: EQUILIBRIUM AND KINETIC STUDIES

CUNICO, Patricia¹; FUNGARO, Denise Alves²; MAGDALENA, Carina Pitwak³;

^{1,2,3} Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Centro de Química e Meio Ambiente, Av. Lineu Prestes, 2242, cep 05508-000, São Paulo – SP, Brasil
(fone: +55 11 3133 9315; fax: +55 11 3133 9249)

* Autor correspondente
e-mail: patriciaacunico@uol.com.br

Received 14 March 2011; accepted 02 June 2011

RESUMO

Zeólita sintetizada a partir de cinzas de carvão (ZC) e cinzas leve de carvão (CC) foram usadas como adsorventes para remover o corante Reativo Preto 5 (RP5) de solução aquosa. O tempo de equilíbrio foi alcançado após 420 min. Os estudos cinéticos indicaram que a adsorção seguiu a cinética de pseudo-segunda ordem e que a adsorção superficial e a difusão intrapartícula estavam envolvidas no mecanismo de adsorção. Os dados da isoterma de adsorção ajustaram-se de acordo com o modelo de Langmuir para ambos adsorventes. As capacidades de adsorção máxima foram 0,685 mg g⁻¹ para o sistema RP5/ZC e 0,577 mg g⁻¹ para o sistema RP5/CC. As eficiências de adsorção estavam entre 47,7-88,1% para ZC e 65,4-99,6% for CC. Os resultados indicaram que o material zeolítico é adequado como adsorvente para adsorção de azocorante reativo de solução aquosa.

Palavras-chave: *Material zeolítico, cinzas leve, azocorante, adsorvente de baixo custo*

ABSTRACT

Zeolite synthesized from coal fly ash (ZC) and coal fly ashes (CC) were used as adsorbents to remove Reactive Black 5 (RP5) dye from aqueous solutions. The equilibrium time was reached after 420 min. The kinetics studies indicated that the adsorption followed the pseudo-second order kinetic and that surface adsorption and intraparticle diffusion were involved in the adsorption mechanism. The isotherm adsorption data fit accordingly to the Langmuir model for both adsorbents. The maximum adsorption capacities were 0.685 mg g⁻¹ for RP5/ZC system and 0.577 mg g⁻¹ for RP5/CC system. The efficiencies of adsorption were found to be between 47.7-88.1% for ZC and 65.4-99.6% for CC. The results indicate that zeolitic material is suitable as adsorbent for adsorption of reactive azodye from aqueous solutions.

Keywords: *Zeolitic material, fly ashes, azodye, low cost adsorbent*

INTRODUÇÃO

Do ponto de vista ambiental, a remoção da cor dos efluentes é um dos grandes problemas enfrentados pelo setor têxtil. Embora as diferenças tecnológicas entre pequenas e grandes indústrias sejam bastante significativas, todas tem em comum a particularidade de utilizar grandes quantidades de água. Este fato, associado ao baixo aproveitamento dos insumos (corantes não fixados à fibra, detergentes, engomantes, amaciantes, etc.), faz com que a indústria têxtil seja responsável pela geração de grandes volumes de resíduos com elevada carga orgânica e forte coloração (Kunz *et al.*, 2002).

Além de provocar problemas estéticos, a descarga de corantes em corpos aquáticos pode causar importante impacto ambiental, principalmente em função da interferência nos processos fotossintéticos naturais. A maior preocupação, entretanto está relacionada com a descarga de resíduos contendo corantes do tipo azo, os quais podem ser biotransformados no ambiente, gerando produtos de elevado poder carcinogênico e mutagênico (Oztürk e Addullah, 2006).

Existem muitos métodos para remoção de corantes, como por exemplo, coagulação, floculação, oxidação, fotodegradação, membrana filtrante, incluindo degradação biológica aeróbia e anaeróbia assim como a adsorção, mas todos esses métodos possuem limitações e nenhum deles é completamente satisfatório na remoção da cor de efluentes têxteis.

A adsorção é uma das técnicas que tem sido empregada com sucesso na efetiva remoção de corantes. Segundo Immich (2006), a adsorção tem sido considerada superior a outras técnicas para reuso de água em termos de custo inicial, flexibilidade e simplicidade de projeto, facilidade de operação, etc.

Existe um crescente interesse pela busca de materiais alternativos de baixo custo que possam ser utilizados como adsorventes, em substituição ao carvão ativado, tais como argilas, quitosana, bagaço de cana, madeira e outros resíduos celulósicos, etc. (Dallago 2004).

Em termos do Brasil, é interessante considerar o uso de zeólita de cinzas de carvão como adsorvente de baixo custo, pois as cinzas de carvão geradas em usinas termelétricas são

um dos resíduos sólidos mais significativos no país em termos de volume. As cinzas de carvão mineral são constituídas basicamente de sílica e alumina, sendo possível convertê-las em material zeolítico após tratamento hidrotérmico alcalino (Rayalu *et al.*, 2000; Querol *et al.*, 2002). As zeólitas sintetizadas a partir de cinzas de carvão coletadas na Usina Termelétrica de Figueira mostraram-se eficientes na remoção de íons metálicos em água e na remoção dos corantes azul de metileno, remazol vermelho RB e laranja 16 de solução aquosa (Fungaro *et al.*, 2004; Fungaro *et al.*, 2005.; Fungaro *et al.*, 2006a; Fungaro *et al.*, 2006b; Carvalho *et al.*, 2010, Magdalena, 2010).

O propósito deste trabalho foi avaliar a eficiência de adsorção do corante Reativo Preto 5 de solução aquosa sobre zeólita sintetizada a partir de cinzas leves de carvão. O corante Reativo Preto 5 foi escolhido neste estudo como representante de azocorantes por ser um dos mais usados na indústria têxtil (Arsjan e Akmeahmet, 2009).

MATERIAL E MÉTODOS

Todos os reagentes usados são de grau analítico. O corante Reativo Preto 5 (RP5) foi adquirido da empresa Sigma-Aldrich (grau de pureza 55%) e suas características encontram-se na Tabela 1 e Figura 1. As soluções do corante foram preparadas a partir de solução estoque com água deionizada pelo sistema Millipore Milli-Q. Agitador mecânico (Ética - Mod. 430), centrífuga (Solumix) e espectrofotômetro (Cary IE – Varian) foram utilizados. A amostra de cinzas leve retida no filtro ciclone (CC) foi coletada na Usina Termelétrica de Figueira (PR).

Tabela 1. Características gerais do Reativo Preto 5

Nome genérico	CI Reativo Preto 5 ^(*)
Absorbância max. no comprimento de onda	λ_{MAX} (nm) 597 - 599
Massa molecular	991,8 g/mol
Fórmula química	$C_{26}H_{21}N_5O_{19}S_6Na_4$
Classe	Reativo
Grupo reativo	Vinilsulfona

(*)CI = Número de Classificação em Português (Color Index em inglês)

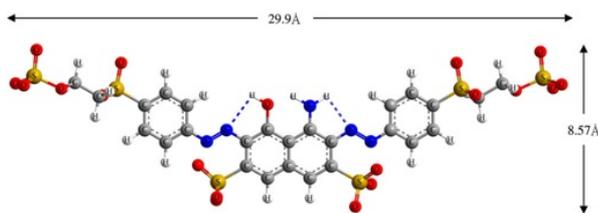


Figura 1. Estrutura molar do corante Reativo Preto 5

2.1. Síntese da Zeólita de Cinzas de Carvão

Uma amostra com 20g de cinza de carvão foi misturada com 160 mL de NaOH $3,5 \text{ mol L}^{-1}$ e aquecida em estufa a $100 \text{ }^\circ\text{C}$ por 24h (Hemni, 1987). A suspensão foi filtrada e o sólido foi lavado, repetidamente, com água deionizada até $\text{pH} \sim 11$. O resíduo foi seco em estufa a $50 \text{ }^\circ\text{C}$, por 12h. A solução de hidróxido de sódio produzida no processo de lavagem contém substâncias tóxicas provenientes das cinzas e, portanto, foi encaminhada para tratamento posterior. A zeólita foi denominada ZC. As caracterizações físico-químicas da zeólita e da respectiva cinza leve de carvão que serviu como matéria prima encontram-se relatadas em literatura (Fungaro *et al.*, 2010).

2.2. Estudos Sobre a Remoção da Cor

Uma alíquota de 25 mL de solução do corante com concentrações iniciais entre $1,2$ a $7,5 \text{ mg L}^{-1}$ foi colocada com 0,25 g de ZC e as suspensões foram agitadas à 120 rpm por um intervalo de tempo de 60 a 1440 min. O sobrenadante foi separado por centrifugação por 3 min à 3000 rpm. Uma alíquota de 0,10 mL do sobrenadante foi analisada por espectrofotometria UV-Visível ($\lambda = 599 \text{ nm}$) após ajuste ao $\text{pH} 5$.

A concentração do corante adsorvido na fase adsorvente foi quantificada conforme a Eq. 1:

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

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 (Eq. 2):

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

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 determinadas com concentrações iniciais do RP5 entre $2,18$ a $12,2 \text{ mg L}^{-1}$ no tempo de equilíbrio determinado nos estudos cinéticos. Os mesmos procedimentos usados nos estudos de cinética e de equilíbrio de adsorção foram repetidos com a amostra CC. A concentração inicial do corante foi de $8,22 \text{ mg L}^{-1}$ no estudo cinético e no estudo de equilíbrio de adsorção foi utilizada uma faixa de concentração do corante entre $2,0$ a $12,85 \text{ mg L}^{-1}$.

Os dados da isoterma de equilíbrio de adsorção foram ajustados utilizando as isotermas de Langmuir e Freundlich. A expressão linear de Langmuir é representada pela Eq. 3:

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

onde 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 modelo de Freundlich pode ser representado pela expressão linear da equação (Eq. 4):

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad (\text{Eq. 4})$$

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.

RESULTADOS E DISCUSSÃO:

3.2. Estudos Cinéticos

O efeito do tempo de agitação na

adsorção do RP5 pela ZC e CC foi investigado (Figuras 2 e 3). O efeito da concentração inicial do corante na adsorção também foi avaliado com o material zeolítico. O tempo de equilíbrio foi de 420 min para ambos adsorventes. A forma simples e contínua das curvas até a saturação sugere uma cobertura por monocamada do corante RP5 na superfície dos adsorventes. A eficiência de adsorção da zeólita aumentou com o aumento da concentração inicial do corante, pois ocorreu uma maior competição das moléculas de RP5 pelos sítios ativos dos adsorventes e, como resultado mais corante foi adsorvido por grama de adsorvente.

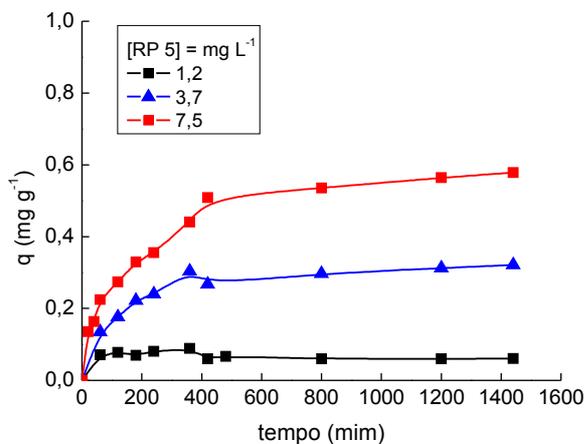


Figura 2. Efeito do tempo de agitação na capacidade de adsorção do RP5 sobre ZC ($T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$; $\text{pH} = 5$)

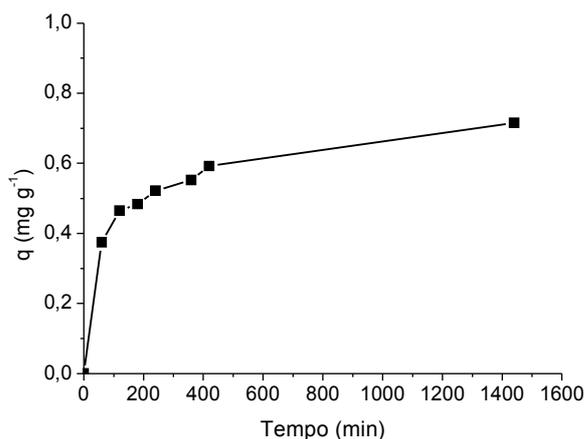


Figura 3. Efeito do tempo de agitação na capacidade de adsorção do RP5 sobre CC ($[\text{RP5}] = 8,2\text{ mg L}^{-1}$; $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$; $\text{pH} = 5$)

O comportamento transiente do processo de adsorção foi analisado utilizando-se os modelos cinéticos de pseudo-primeira-ordem (Lagergren, 1898), pseudo-segunda-ordem (Ho *et al.*, 1996) e difusão intrapartícula (Weber e Morris, 1963). A validade destes modelos pode ser avaliada pelos gráficos lineares de cada equação: $\log(q_e - q_t)$ vs t para o modelo de pseudo-primeira ordem, t/q_t vs t para o modelo de pseudo-segunda ordem e q_t vs $t^{1/2}$ para a difusão intrapartícula.

A [Tabela 2](#) mostra os parâmetros cinéticos do processo de adsorção do RP5 pela ZC e CC, os quais foram obtidos pelas regressões lineares das curvas de cada modelo. A avaliação quantitativa dos modelos foi realizada pela comparação dos coeficientes de correlação de pseudo-primeira-ordem (R_1), pseudo-segunda-ordem (R_2) e difusão intrapartícula (R_i). Para todos os sistemas estudados, os valores de R_2 foram maiores que aqueles de R_1 e R_i , confirmando que o processo de adsorção se ajustou melhor ao mecanismo de pseudo-segunda-ordem.

Os valores de C diferentes de zero indicaram que as retas dos gráficos q vs $t^{1/2}$ não passaram pela origem para os sistemas RP5/ZC, e RP5/CC. 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. Isotermas de Adsorção

As Figuras 4 e 5 mostram as isotermas de adsorção do RP5 sobre ZC e CC, respectivamente. Os valores obtidos experimentalmente e as curvas alcançadas a partir dos valores estimados pelos modelos de Langmuir e Freundlich são apresentados juntos para comparação.

De acordo com os modelos de isoterma propostos por Giles *et al.* (1974), todas as isotermas podem ser classificadas como de 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 do adsorvente. O formato da curva de isoterma de adsorção evidencia que esses materiais apresentaram comportamento favorável ao processo de adsorção de ambos corantes, de acordo com McCabe *et al.* (1993).

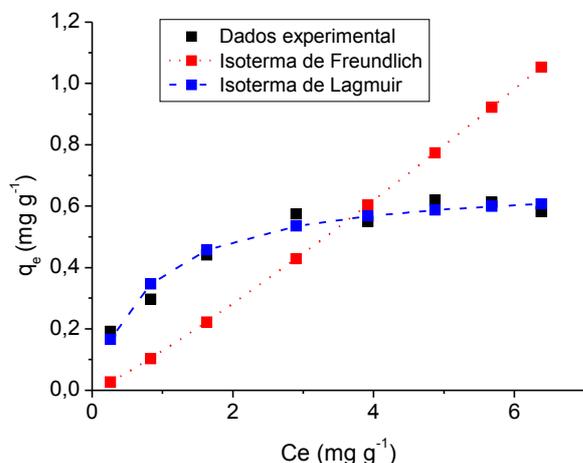


Figura 4. Isoterma de Adsorção do RP5 sobre a ZC ($T= 25\text{ }^{\circ}\text{C}$; $\text{pH} = 5$)

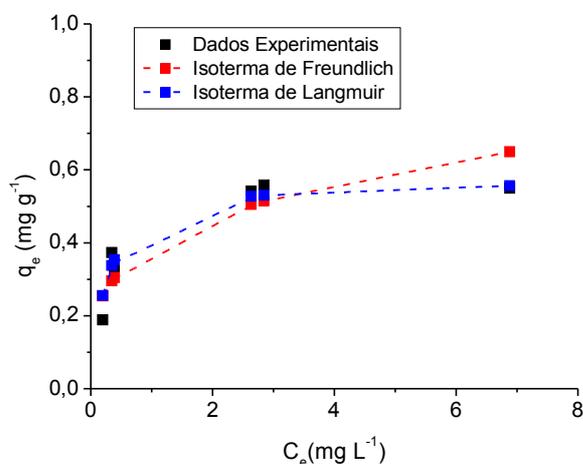


Figura 5. Isoterma de Adsorção do RP5 sobre a CC ($T= 25\text{ }^{\circ}\text{C}$; $\text{pH} = 5$)

Os parâmetros das isotermas foram determinados para os sistemas corantes/adsorventes usando-se as equações linearizadas de Langmuir e Freundlich. Os parâmetros obtidos por regressão linear são apresentados na [Tabela 3](#).

A comparação dos coeficientes de

correlação (R) dos gráficos lineares mostrou que o modelo de Langmuir foi o mais compatível com os dados de os sistemas RP5/ZC e RP5/CC. Uma maior aproximação das curvas do modelo de Langmuir aos dados obtidos experimentalmente nos gráficos das isotermas foi observada confirmando a análise realizada tendo como base os coeficientes de correlação.

A capacidade de adsorção máxima foi de $0,685\text{ mg g}^{-1}$ para RP5/ZC e $0,577\text{ mg g}^{-1}$ para RP5/CC, indicando que a eficiência de adsorção do RP5 sobre as cinzas de carvão foi 16% menor do que sobre a zeólita.

Além da eficiência da remoção do corante pelas cinzas de carvão ser menor, um outro problema da sua utilização como material adsorvente foi relatado em estudos recentes que demonstraram que as cinzas de carvão provenientes da Usina Termelétrica de Figueira continham altos teores dos elementos As, U, Mo, Hg, Pb e Cd que foram facilmente lixiviados pela água (Depoi *et al.*, 2007). Assim, estes elementos irão contaminar o efluente que contém corante inviabilizando o seu tratamento. Já no processo de síntese da zeólita, as substâncias tóxicas que a cinza contém são removidas na solução básica que é encaminhada para tratamento e/ou re-aproveitamento posterior.

Uma maneira de se comparar a eficiência de diferentes adsorventes é analisar a capacidade que eles têm de remover corantes. A capacidade de adsorção (parâmetro Q_0 de Langmuir) é expressa em quantidade removida de corante por quantidade utilizada de adsorvente (mg g^{-1}). Cabe ressaltar que as condições experimentais utilizadas no processo de adsorção influenciam os resultados de desempenho do adsorvente e, por isso, a comparação deverá ser criteriosa.

Na [Tabela 4](#) podemos observar a comparação da capacidade de adsorção máxima do corante RP5 sobre a ZC e CC encontrada neste estudo com aquelas de outros adsorventes similares relatados em literatura. Algumas condições experimentais estão também mostradas para uma melhor avaliação.

Os adsorventes deste estudo são formados predominantemente por óxidos de silício e alumínio, cujas superfícies hidroxiladas desenvolvem cargas negativas em solução aquosa. Por outro lado, o corante RP5 contém

grupos sulfonatos em sua molécula ($-\text{SO}_3^-$) e, portanto, é um corante aniônico em solução aquosa. Assim, a interação eletrostática não ocorrerá no sistema adsorvente/adsorbato estudado. Provavelmente, as interações que ocorrem são por ponte de hidrogênio entre os grupos hidroxilas do adsorvente e os grupos $-\text{SO}_3^-$, $-\text{N}=\text{N}-$ e grupos aromáticos do corante. Esta é uma das razões para a baixa capacidade de adsorção do RP5 sobre ZC e CC em relação aos adsorventes apresentados na [Tabela 4](#), além das condições experimentais diferentes.

CONCLUSÕES:

Os estudos experimentais indicaram que a zeólita sintetizada a partir de cinzas de carvão pode ser utilizada no tratamento terciário para o polimento de efluentes contendo RP5 na remoção de coloração final. A melhor condição de tratamento permitiu uma remoção de 88%. 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 de valor agregado no tratamento de efluentes têxteis.

AGRADECIMENTOS:

As autoras agradecem a Carbonífera do Cambuí Ltda. (Figueira – PR) pelo fornecimento de amostras de cinzas de carvão e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPq pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS:

1. Al-Degs, Y., Khraishen, M.A.M., Allen, S.J., Ahmad, M.N.; *Water Res.*, **2000**, 34, 927.
2. Arslan, I., Akmehmet, I.B., *Dyes and Pigments*, **1999**, 43, 95.
3. Carvalho, T.E.M., Fungaro, D.A., Izidoro, J.C. *Quím. Nova*, **2010**, 33, 358.

4. Dallago, R.M., Smaniotto, A.; *Quím. Nova*, **2005**, 28, 433.
5. Depoi, F.S., Pozebon, D., Kalkreuth, W.D., Burguer, T.S.; 30ª Reunião Annual da Sociedade Brasileira de Química, Águas de Lindóia, Brasil, 2007.
6. Dizge, N.C., Aydiner, E., Dermirbas, M., Kobya, S., Kara.; *J. Hazard. Mater.*, **2007**, 150, 737.
7. Donnaperna, L., Laurent, D., Roger, G.; *Sci. Tech.*, **2008**, 1/2, 66.
8. Eren, Acar, F.N.; *Desal.*, **2005**, 194, 1.
9. Fungaro, D. A., Izidoro, J. C., Almeida, R. S. *Eclética Quím.*, **2005**, 30, 31.
10. Fungaro, D.A., Flues, M.S.M., Celebroni, A.P. *Quím. Nova*, **2004**, 27, 582.
11. Fungaro, D.A., Grosche, L.C., Pinheiro, A.S., Izidoro, J.C., Borrelly, S. I. *Orbital*, **2010**, 2, in press.
12. Fungaro, D.A., Izidoro, J.C. *Quím. Nova.*, **2006b**, 29, 735.
13. Fungaro, D.A., Izidoro, J.C. *Tchê Quím.*, **2006a**, 21, 3.
14. Giles, C.H., Smith, D., Huitson, A.; *Theoretical*, **1974**, 47, 755.
15. Ho, Y.S., Wase, D.A.J., Forster, C.F. *Environ. Technol*, **1996**, 17, 71.
16. Immich, A.P.S.; Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, Brasil, **2006**.
17. Kunz, A., Peralta-Zamora, P., Moraes, S. G., Durán, N. *Quím. Nova*, **2002**, 25, 78.
18. Lagergren, S., Zur theorie der sogenennten geloster stoffe, Suécia: Estolcomo, **1898**.
19. Magdalena, C.P.; Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo, Brasil, **2010**.
20. McCabe, W.L., Smith, J.C., Harriot, P.; Units Operation of Chemical Engineering, 5th ed., New York: New York, **1993**.
21. Rayalu, S., Meshram, S. U. *J. Hazard. Mater.*, **2000**, 77, 123.
22. Weber, W.J., Morris, J.C. *Sanit. Eng. Div.*, **1963**, 31, 89.

Tabela 2. Parâmetros cinéticos para a adsorção do RP5 ZC e CC

Adsorvente	RP5 (mg/L)	Pseudo-Primeira-Ordem			
		K_1 (min) ⁻¹		R_1	
ZC	1,2	$3,20 \times 10^{-3}$		0,594	
	3,7	$5,61 \times 10^{-3}$		0,993	
CC	7,6	$5,31 \times 10^{-3}$		0,996	
	8,2	$5,48 \times 10^{-3}$		0,99	

Adsorvente	RP5 (mg/L)	Pseudo-Primeira-Ordem			
		K_2 (g/mg min)	H (mg/g min)	Q_e (mgg ⁻¹)	R_2
ZC	1,2	406×10^{-3}	$1,40 \times 10^{-3}$	0,589	0,996
	3,7	$30,1 \times 10^{-3}$	$3,55 \times 10^{-3}$	0,343	0,998
CC	7,6	$30,1 \times 10^{-3}$	$3,55 \times 10^{-3}$	0,343	0,998
	8,2	$13,6 \times 10^{-3}$	$7,79 \times 10^{-3}$	0,756	0,998

Difusão Intrapartícula					
		K_i (mg/g min ^{0,5})	C (mg g ⁻¹)	R_i	
ZC	1,2	$0,48 \times 10^{-3}$	0,082	0,451	
	3,7	$5,73 \times 10^{-3}$	0,140	0,847	
CC	7,6	$11,9 \times 10^{-3}$	0,177	0,921	
	8,2	$10,48 \times 10^{-3}$	0,349	0,97	

Tabela 3. Parâmetros dos modelos de Langmuir e Freundlich para RP5 sobre a ZC e CC

Adsorvente	Langmuir		
	Q_o (mg.g ⁻¹)	B (L.mg ⁻¹)	R^2
ZC	0,685	1,23	0,995
CC	0,577	4,07	0,999

Adsorvente	Freundlich		
	K_f (mg.g ⁻¹)(L.mg ⁻¹) ^{1/n}	N	R^2
ZC	0,127	0,876	0,990
CC	0,391	3,800	0,890

Tabela 4. Comparação da capacidade de adsorção do RP5 em vários adsorventes

Adsorvente	Condições	Q ₀ (mg g ⁻¹)	Referência
Carvão em pó e cinza leve de carvão	5 – 100 mg L ⁻¹ T _{agit} = 60 min 20 °C	58,82 – 7,936	Eren <i>et al.</i> , 2005
Carvão ativado Firbasob (F4000)	50-10 mg dm ⁻³ T _{agit} = 60 min 18 °C	278 -434	Al-Degs <i>et al.</i> , 1999
Feltro de carvão ativado	0-50 mg L ⁻¹ T _{agit} = 83 h 20 °C	9,454 – 19,54	Donnaperna <i>et al.</i> , 2008
Cinza de carvão	100-500 mg L ⁻¹ T _{agit} = 60 min 293 - 323 K	135,69 – 179, 64	Dizge <i>et al.</i> , 2007
ZC e CC	2,18-12,85 mg L ⁻¹ T _{agit} = 420 min 25 °C	0,685 – 0,577	Este estudo