



## **Aplicação de zeólita de cinzas de carvão na remoção de azo corantes reativos de solução aquosa**

***Carina P. Magdalena<sup>1</sup>, Patrícia Cunico<sup>1</sup>, Denise A.Fungaro<sup>1</sup>, Terezinha E. M. de Carvalho<sup>1</sup>***

<sup>1</sup>Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN – CNEN/SP), Av. Professor Lineu Prestes, 2242, São Paulo-SP, Brasil, CEP: 05508-000, e-mail: carina.bio@usp.br

### **Resumo**

A adsorção dos corantes reativos Remazol Vermelho (RV) e Reativo Preto 5 (RP5) sobre zeólita sintetizada a partir de cinzas de carvão foi avaliada por meio de estudos cinético e de equilíbrio em um sistema descontínuo. O equilíbrio de adsorção foi alcançado após 240 e 420 min para RV e RP5, respectivamente. Os dados de equilíbrio foram analisados usando-se as isotermas de Langmuir e Freundlich. O modelo de Langmuir foi mais compatível com os dados experimentais apresentando capacidade de adsorção máxima de 0,196 mg/g para RV e 0,685 mg/g para RP5. Os resultados mostraram que a zeólita de cinzas de carvão tem potencial para ser aplicada no tratamento de efluente contaminado com azo corante reativo.

Palavras-chave: Cinzas de carvão, Zeólitas e Azo corantes.

Área Temática: Águas Residuárias

### **Abstract**

*The adsorption of reactive dyes Remazol Red (RR) and Reactive Black 5 (RB5) on zeolite synthesized from coal ashes was evaluated by kinetic studies and equilibrium in a batch system. The adsorption equilibrium was reached after 240 and 420 min for RR and RB5, respectively. Equilibrium data have been analyzed using Langmuir and Freundlich isotherms. The Langmuir model was more compatible with experimental data showing the maximum adsorption capacity of 0.196 mg / g RV and 0.685 mg / g RP5. Os results showed that zeolite from coal ashes has the potential to be applied in the treatment of contaminated effluent with azo dye reactive.*

*Key words: Coal ashes, Zeolites and Azo dyes.*

*Theme Area: Wastewaters*



## 1 Introdução

Nos processos industriais têxteis um grande volume de efluentes contaminados por corantes é descartado, estima-se que de 10-15% dos corantes são perdidos nos efluentes. (DIZGE *ET AL.*, 2007).

Os corantes azóicos são responsáveis por aproximadamente 65% das formulações comerciais, sendo a classe química mais importante para a indústria de tingimento.

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 (ZANONI e CARNEIRO, 2001).

Os corantes dissolvidos em solução aquosa podem ser efetivamente removidos pelo processo de adsorção, onde se ligam à superfície dos adsorventes. A adsorção tem sido muito utilizada nos processos industriais tanto para separação, como para purificação. As indústrias mais convencionais usam o carbono ativado como material adsorvente, o qual é, porém, um material caro. Assim, existe um crescente interesse em pesquisar fontes mais econômicas como materiais adsorventes de baixo custo para a adsorção de corantes, tais como: casca de coco, serragem, bagaço de cana de açúcar, fibras de carbono ativado e, resíduos sólidos industriais como cinzas de carvão, cinza de xisto, entre outras (DIZGE *ET AL.*, 2007).

A produção atual mundial de cinzas de carvão é estimada em aproximadamente 700 milhões de toneladas, das quais, pelo menos, 70% são cinzas leves. Embora quantidades significativas de cinzas de carvão estejam sendo aplicadas como material substituinte do cimento em concreto, grandes quantidades não são usadas e são dispostas de maneira inadequada. Uma utilização mais produtiva das cinzas de carvão teria um considerável benefício ambiental reduzindo a poluição do ar e da água (DIZGE *ET AL.*, 2007).

As cinzas de carvão mineral são constituídas basicamente de sílica e alumina, sendo possível convertê-las em material zeolítico após tratamento hidrotermico alcalino com hidróxido de sódio (QUEROL *ET AL.*, 2002; RAYALU *ET AL.*, 2006).

O objetivo deste estudo foi avaliar a eficiência da zeólita sintetizada a partir das cinzas de carvão na remoção dos azos corantes reativos aniônicos Remazol Vermelho e Reativo Preto 5.

## 2. Parte Experimental

### 2.1. Materiais

Todos os reagentes usados foram de grau analítico. As soluções dos corantes foram preparadas a partir da diluição do reagente p.a com água ultrapura do sistema Millipore Milli-Q. As cinzas leve de carvão retidas no filtro ciclone foram coletadas na Usina Termelétrica de Figueira, localizada no município de Figueira no estado do Paraná. Mesa agitadora (Quimis - mod. Q-225M), agitador mecânico (Ética - Modelo 430), centrífuga (Solumix) e espectrofotômetro (Cary IE – Varian) foram utilizados.

O corante Remazol Vermelho (RV) com pureza de 75% foi fornecido pela empresa DyStar. A estrutura molecular e as características gerais do RV estão sumarizadas na Figura 1 e no Quadro 1, respectivamente.

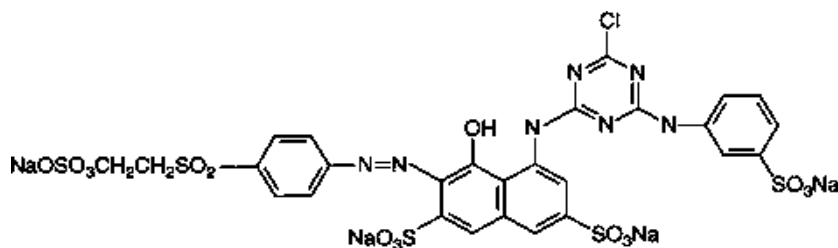


Figura 1 - Estrutura molecular do RV

Quadro 1 - Características gerais do corante RV

Fórmula molecular	$C_{25}H_{15}N_7O_{16}S_5Na_4Cl$
Massa molar (g/mol)	984,82
Nome genérico	CI Reativo Vermelho 198
$\lambda_{max}$ (nm)	514-518

O corante Reativo Preto 5 (RP5) foi fornecido Sigma-Aldrich com pureza de 55%. A estrutura molecular e as características gerais do RP5 estão sumarizadas na Figura 2 e no Quadro 2, respectivamente.

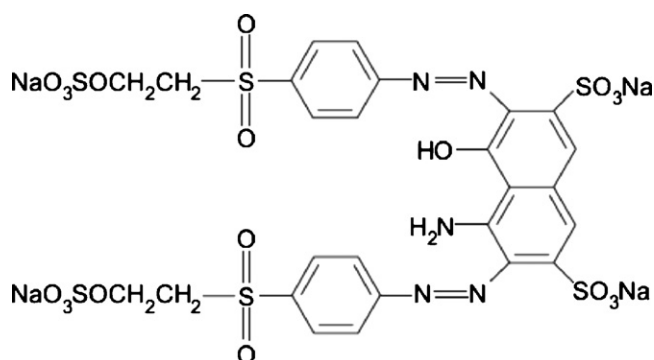


Figura 2 – Estrutura molecular do RP5

Quadro 2- Características gerais do corante RP5

Fórmula molecular	$C_{26}H_{21}N_5O_{19}S_6Na_4$
Massa molar (g/mol)	991,8
Nome genérico	CI Reativo Vermelho 198
$\lambda_{max}$ (nm)	597-599

## 2.2. Métodos

### 2.2.1. Preparação 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  $100^\circ\text{C}$  por 24h. A suspensão foi filtrada e sólido foi lavado, repetidamente, com água deionizada até pH 11. O resíduo foi seco em estufa a  $50^\circ\text{C}$  por 12h.

### 2.2.2. Estudos sobre a remoção do corante

O estudo da remoção do corante pela zeólita foi realizado utilizando-se processos descontínuos sob agitação. Alíquotas de 25 mL das soluções do corante com concentração inicial de 8,6 e  $8,75\text{mg L}^{-1}$  para RV e RP5, respectivamente foram misturas com 0,25 g de zeólita e agitadas à 120 rpm por intervalos de tempo entre 20 a 1440 min. O sobrenadante foi



separado por centrifugação por 3 min à 3000rpm. Uma alíquota de 0,10 ml foi analisada por espectrofotometria após ajuste de pH 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 ( $\text{mg L}^{-1}$ ),  $C_f$  é a concentração final de corante ( $\text{mg L}^{-1}$ ),  $V$  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:

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

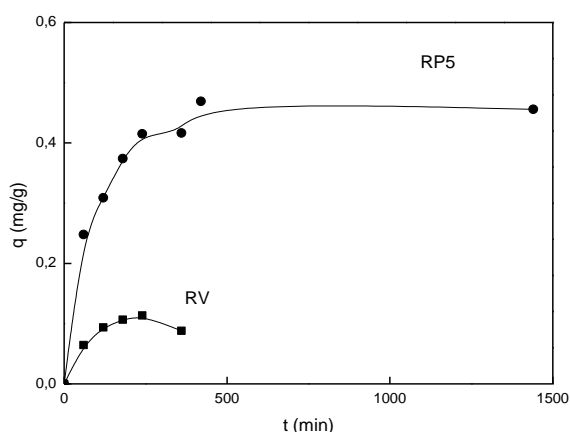
onde  $C_0$  é a concentração inicial de corante ( $\text{mg L}^{-1}$ ) e  $C_f$  é a concentração final de corante ( $\text{mg L}^{-1}$ ).

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 2,18 a 12,2  $\text{mg L}^{-1}$  para o RP5 e 1,8 a 8,0  $\text{mg L}^{-1}$  para o RV. As suspensões foram agitadas até alcançar o tempo de equilíbrio.

### 3. Resultados e Discussão

#### 3.1. Efeito do tempo de agitação

A Figura 3 ilustra a dinâmica de adsorção dos corantes RV e RP-5 em zeólita de cinzas de carvão. A remoção dos corantes em solução aumentou com o tempo de contato até atingir um equilíbrio e os corantes apresentaram velocidades de adsorção diferentes. O tempo de equilíbrio foi de 240 min para o RV e 420 min para o RP-5.



**Figura 3** – Efeito do tempo de agitação na remoção dos corantes RP5 e RV sobre zeólita ([RP5]=8,75mg/L;[RV]=8,6mg/L)



### 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 e MORRIS, 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 ( $\text{mg g}^{-1}$ ) no equilíbrio e no tempo  $t$  (min), respectivamente;  $k_1$  é a constante de velocidade de adsorção ( $\text{min}^{-1}$ ). 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 ( $\text{mg g}^{-1}$ ) 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  $t \rightarrow 0$ , 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 ( $k_{\text{dif}}$ ) 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 ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $t$  é o tempo de agitação (min) e  $C$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) é uma constante relacionada com a resistência à difusão. O valor de  $k_{\text{dif}}$  ( $\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-0,5}$ ) 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 dos corantes sobre a zeólita foram obtidos pelas regressões lineares dos gráficos de cada modelo (Tabela 1).

Tabela 1- Parâmetros cinéticos para remoção do RV e RP5

Corantes	Pseudo-1ª ordem			
	K <sub>1</sub> (min <sup>-1</sup> )	R <sub>1</sub>		
RV	1,62 x 10 <sup>-2</sup>	0,999		
RP5	5,18 x 10 <sup>-3</sup>	0,931		
Pseudo-2ª ordem				
	K <sub>2</sub> (g/mg min)	h (mg/g min)	q <sub>e</sub> (mg/g)	R <sub>2</sub>



RV	3,37	$3,14 \times 10^{-2}$	0,0966	0,968
RP5	$4,88 \times 10^{-2}$	$1,09 \times 10^{-2}$	0,473	0,999
<b>Difusão Intrapartícula</b>				
	$K_i$	$R_i$		
	(mg/g min <sup>0,5</sup> )			
RV	$0,242 \times 10^{-2}$	0,542		
RP5	$1,11 \times 10^{-2}$	0,794		

A avaliação quantitativa dos modelos foi realizada pela comparação dos coeficientes de correlação (R). O processo de adsorção se ajustou melhor ao modelo cinético de pseudo-pirmeira-ordem para o RV e de pseudo-segunda-ordem para o RP5.

### 3.3. Isoterma de Adsorção

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

A expressão linear de Langmuir é:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q_o b} + \frac{C_e}{Q_o} \quad (7)$$

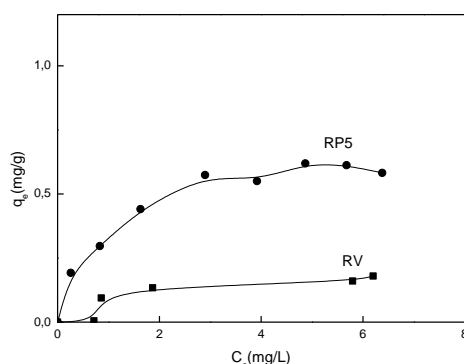
onde  $C_e$  é a concentração do corante no equilíbrio ( $\text{mg L}^{-1}$ ),  $q_e$  é a quantidade adsorvida no equilíbrio ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $Q_o$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) e  $b$  ( $\text{L mg}^{-1}$ ) são constantes relacionadas com a capacidade de adsorção máxima e a energia de adsorção, 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  $1/Q_o$  e coeficiente linear correspondente a  $1/Q_o b$ .

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

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad (8)$$

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  $\log q_e$  vs  $\log C_e$ .

A Figura 4 mostra as isotermas de adsorção dos corantes sobre a zeólita obtidas após o respectivo tempo de equilíbrio.



**Figura 4** – Isotermas de Adsorção do RV e RP5 sobre a zeólita

Para os corantes RV e RP5, o comportamento do equilíbrio de adsorção correspondeu à isoterma 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.*, 1960).

Os parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich foram determinados por regressão linear das equações linearizadas e estão listados na Tabela 2.

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

Corante	Langmuir		
	$Q_0$ (mg g <sup>-1</sup> )	$b$ (L mg <sup>-1</sup> )	R
RV	0,196	1,08	0,9935
RP5	0,685	1,23	0,9946
	Freundlich		
	$K_f$ (mg g <sup>-1</sup> )(L mg <sup>-1</sup> ) <sup>1/n</sup>	$n$	R
RV	0,103	3,47	0,9693
RP5	0,127	0,876	0,9904

Os valores dos coeficientes de correlação das retas (R) mostraram que os dados de adsorção se ajustaram mais adequadamente ao modelo de Langmuir para ambos corantes. As capacidades de adsorção, segundo Langmuir, mostraram que a eficiência de adsorção para o RP5 é 71% maior do que para o RV sobre a zeólita, porém o tempo para atingir o equilíbrio é maior. A eficiência de remoção esteve na faixa de 21,6 a 52,2% para o RV e 47,7 a 88,1% para o RP-5.

## Conclusão

Estes estudos indicaram que a zeólita sintetizada a partir das cinzas de carvão tem potencial para ser utilizada como material adsorvente alternativo na remoção do azo corante Remazol Vermelho (RV) e do corante Reativo Preto 5 (RP5) de solução aquosa.



## Referências

- DIZGE, N, ET AL, “Absorption of reactive dyes from aqueous solutions by fly ash: Kinetic and equilibrium studies”, **Journal of Hazardous Materials**, 1, 10, 2007.
- FAUST, S. D.; ALY, O. M. **Adsorption Process for Water Treatment**. Butterworths: Stoneham, 1987.
- GILES, C. H.; MACEWAN, T. H.; NAKHUA, S. N.; SMITH, D. “Studies in adsorption, 11. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids”. **Journal of the Chemical Society of London**, 1960, pg. 3973-3993.
- HO, Y. S; WASE, D. A. J.; FORSTER, C. F. “Kinetic studies of competitive heavy metal adsorption by sphagnum moss peat”. **Environmental Technology**, v. 17, 1996, pg.71-77.
- LAGERGREN, S.; “Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe”. **Handlingar Band**, 1898, v.24, p.1-39.
- QUEROL, X.; MORENO, N.; UMAÑA, J. C.; ALASTUEY, A.; HERNÁNDEZ, E.; LÓPEZ-SOLER, A.; PLANA, F. “Synthesis of zeolites from coal ash: an overview” **International Journal of Coal Geology**, v. 50, 2002, pg. 413-423
- RAYALU, S. S.; BANSIWAL, A. K.; MESHARAM, S. U. et al. “Fly ash based zeolite analogues: versatile materials for energy and environment conservation.” **Catalisys Surveys from Asia**, v.10, 2006, p.74-88.
- ZANONI, M,V, B, CARNEIRO, P, A, “O Descarte dos corantes têxteis”, **Ciência Hoje** ,29, 174, 2001, 61.
- WEBER, W. J.; MORRIS, J. C.; “Kinetics of adsorption on carbon from solution”. **Journal of Sanitary Engineering, Division ASCE**, v. 89, 1963, pg. 31 – 60.