

SHEWC'2009 Safety, Health and Environmental World Congress

ADSORÇÃO DE REMAZOL VERMELHO RB SOBRE CINZAS DE CARVÃO: ESTUDOS CINÉTICOS E DE EQUILÍBRIO

Carina P. Magdalena¹, Patrícia Cunico², Terezinha E. M. de Carvalho³, Denise A. Fungaro⁴

Abstract — *The adsorption of reactive dye Remazol Red RB from aqueous solutions on coal fly ash was studied in a batch mode operation. The result showed that the amount adsorbed of the reactive dye increased with increasing of contact time. It was found that the sufficient time to attain equilibrium was 360 min. The adsorption isotherms were analyzed using Langmuir and Freundlich models. The equilibrium data for Remazol Red RB adsorption well fitted to the Langmuir equation with maximum adsorption capacity of 1.23 mg/g. The adsorption was between 74 and 95% under the conditions studied.*

Index Terms — Fly ash; Reactive dye; Adsorption isotherms

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.

Nos processos indústrias têxteis, um grande volume de efluentes contaminado por corante é descartado sendo que foi estimado que 10-15% dos corantes é perdido no efluente [1].

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. A informação sobre toxicidade dos corantes ainda é pouco difundida, mas alguns podem apresentar toxicidade aguda, ter potencial carcinogênico e mutagênico. [1]-[5]

A descontaminação dos compostos é um dos grandes problemas ambientais, sobretudo considerando que os corantes não pertencem a uma mesma classe de compostos químicos, que por sua vez requerem métodos específicos para identificação, quantificação e degradação. [5]

Os corantes apresentam estruturas moleculares complexas que podem envolver, durante seu processo de síntese, até 5000 reações intermediárias. Apresentam um grupo cromóforo, também conhecido como azo, e grupos auxiliares que propiciam a sua afinidade pela fibra. Eles podem ser reativos, diretos, azóicos, aniônicos, branqueadores etc [2],[6].

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

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

¹ Carina Pitwak Magdalena, mestranda do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN – CNEN/SP), Av. Lineu Prestes 2242, 05508-000, São Paulo, SP, Brasil, carina.bio@usp.br.

² Patrícia Cunico, mestranda do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN – CNEN/SP), Av. Lineu Prestes 2242, 05508-000, São Paulo, SP, Brasil, carina.bio@usp.br.

³ Terezinha E. M. de Carvalho, mestranda do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN – CNEN/SP), Av. Lineu Prestes 2242, 05508-000, São Paulo, SP, Brasil, terezinha.de.carvalho@gmail.com.

⁴ Denise Alves Fungaro, Pesquisadora do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN – CNEN/SP), Av. Lineu Prestes 2242, 05508-000, São Paulo, SP, Brasil, dfungaro@ipen.br.

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

Outros processos de tratamento existentes são: métodos de clarificação primária incluindo sedimentação e flotação com tratamento químico simultâneo; filtração com membranas (osmose reversa), coagulação eletrocinética; resina de troca iônica; processos oxidativos com ozônio, fotocatalise homogênea e via sistema Fenton

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.[1]

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. [1]

O propósito deste estudo foi investigar a adsorção do corante reativo remazol vermelho RB de solução aquosa utilizando cinzas leves de carvão

EXPERIMENTAL

Materiais

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

O corante Remazol Vermelho RB com pureza de 75% foi fornecido pela empresa DyStar. As características gerais do corante estão sumarizadas na Tabela I e a estrutura molecular apresentada na Fig.1.

TABELA I
CARACTERÍSTICAS GERAIS DO REMAZOL VERMELHO RB

Nome Genérico	CI Reativo Vermelho 198
Cromóforo	Azo
Absorbância máxima no comprimento de onda	λ_{\max} (nm) 514-518
Massa molecular	984,82 g/mol
Fórmula Química	$C_{25}H_{15}N_7O_{16}S_5Na_4Cl$
Classe	Reativo
Grupo reativo	Monoclotriazinha+ Vinilsulfona

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

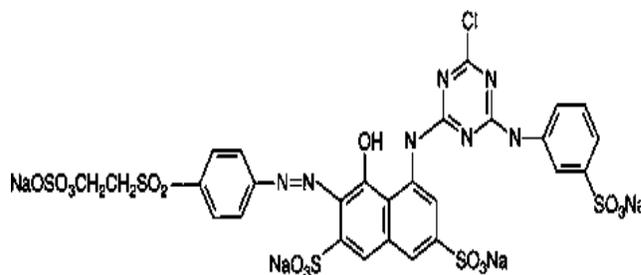


FIGURA 1
ESTRUTURA MOLECULAR DO REMAZOL VERMELHO RB

Curva de Calibração

Uma curva de calibração, Concentração do corante Remazol Vermelho RB ($mg L^{-1}$) 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.

Amostra de Cinzas de Carvão

A cinza leve de carvão retida no filtro manga amostrada na Usina Termelétrica de Figueira, localizada em Figueira (PR) foi utilizada no estudo. As cinzas de carvão constituíam-se principalmente de alumina (17,5%), sílica (19,8%) e conteúdos baixos de óxido férrico (6,38), óxido de sódio (1,18%) e óxido de cálcio (0,777%). Encontraram-se os óxidos de potássio, titânio, enxofre, magnésio e outros compostos em quantidades menores que 2,8%.

Ensaio Cinético de Adsorção em Batelada

O estudo da remoção do corante pela cinza de carvão foi realizado utilizando-se processos descontínuos sob agitação. Alíquotas da solução do corante (25 mL) com concentração de 13 mg L^{-1} foram colocadas em béqueres com 0,25 g de cinza de carvão. As suspensões foram agitadas a 120 rpm por intervalos de tempo de 60, 120, 180, 240, 360 e 1440 min. O sobrenadante foi separado por centrifugação e a concentração do corante nesta solução foi determinada por espectrofotometria em $\lambda = 518 \text{ nm}$ após ajuste de pH ao valor 5.

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

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

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 cinza de carvão (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 2,61 a $13,8 \text{ mg L}^{-1}$. As amostras foram agitadas até alcançar o tempo de equilíbrio.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Estudos cinéticos

O efeito do tempo de agitação na adsorção do Remazol Vermelho RB pela cinza de carvão foi investigado (Fig. 2). O tempo de equilíbrio foi de 360 min, o mesmo tempo de equilíbrio encontrado no processo de adsorção do RV sobre a zeólita sintetizada usando a mesma cinza como matéria-prima [7]. A forma simples e contínua da curva até a saturação sugere uma cobertura por monocamada do corante Remazol Vermelho RB na superfície da cinza de carvão.

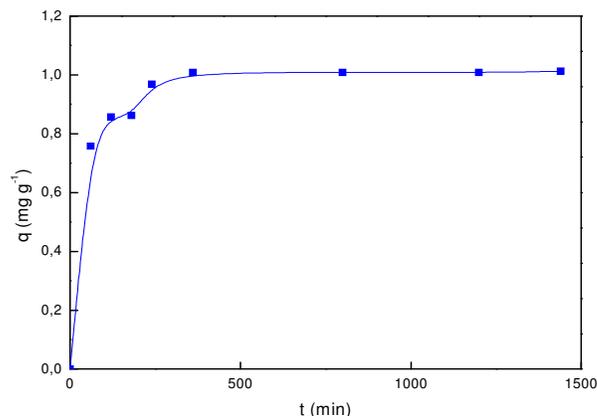


FIGURA 2
EFEITO DO TEMPO DE AGITAÇÃO NA CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DO REMAZOL VERMELHO RB SOBRE CINZA DE CARVÃO ([RV] = 13 MG/L).

As isotermas de adsorção foram determinadas para o sistema composto corante-zeólita usando-se as equações de Langmuir e Freundlich [8]-[9]. 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 forma linear da equação de Freundlich é dada pela equação:

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

onde K_f [mg g^{-1} (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 $\log C_e$. O valor de n entre 2 e 10 indica processo de adsorção favorável [6].

A Figura 3 mostra a isoterma de adsorção do Remazol Vermelho RB sobre a cinza de carvão 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.

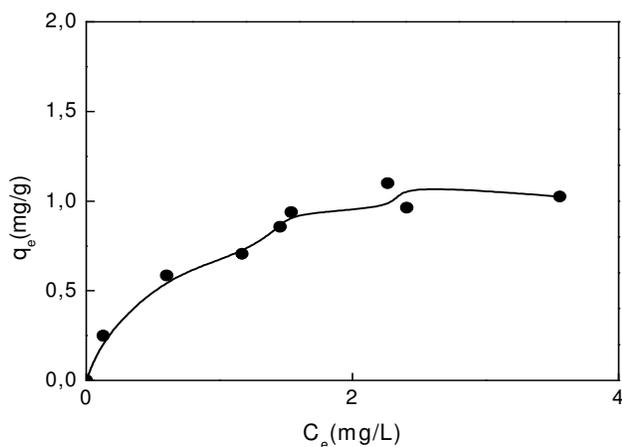


FIGURA 3

ISOTERMA DE ADSORÇÃO DO REMAZOL VERMELHO RB SOBRE CINZA DE CARVÃO

A isoterma de equilíbrio da cinza de carvão apresentou curva na forma sigmoide com comportamento corresponde á 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 [10]. O mesmo comportamento foi observado com a zeólita.

A Figura 4 mostra as isotermas de Langmuir e Freundlich obtidas pelas equações linearizadas. As respectivas constantes dos modelos foram determinadas por regressão linear e estão listadas na Tabela II.

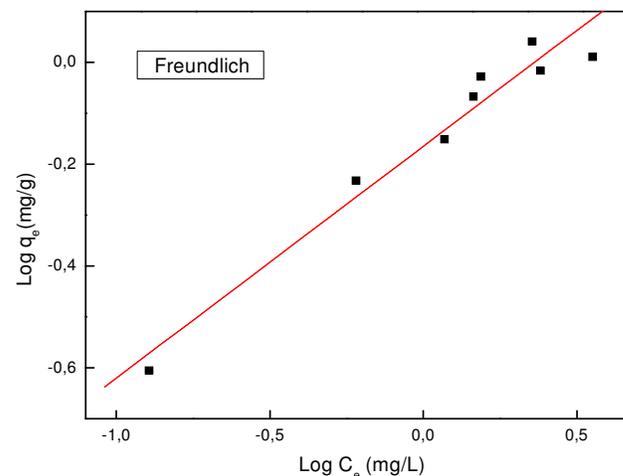
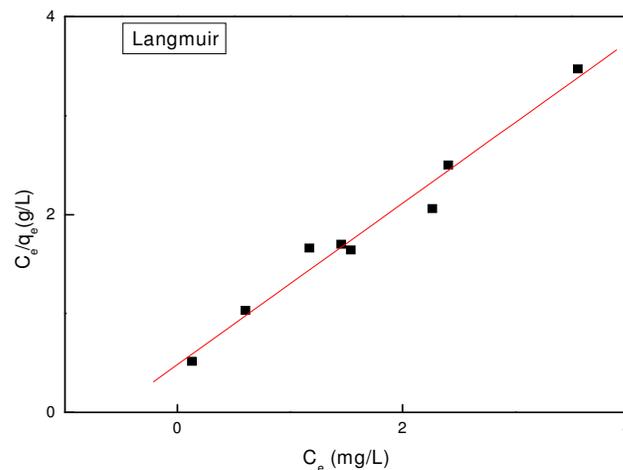


FIGURA 4

LINEARIZAÇÃO DAS ISOTERMAS DE ADSORÇÃO DE LANGMUIR E FREUNDLICH DO REMAZOL VERMELHO RB SOBRE A CINZA DE CARVÃO

TABELA II

PARÂMETROS DOS MODELOS DE ISOTERMA DE LANGMUIR E FREUNDLICH PARA REMAZOL VERMELHO SOBRE A CINZA DE CARVÃO.

Langmuir	
Q_0 (mg /g)	1,23
b (L/mg)	1,67
R^2	0,9866
Freundlich	
K_f [(mg/ g)(L /mg) ^{1/n}]	0,68
n	2,2
R^2	0,9774

Os parâmetros das isotermas de adsorção do RV sobre a cinza de carvão foram obtidos usando-se as equações linearizadas de Langmuir e Freundlich. A comparação dos coeficientes de correlação (R^2) dos gráficos lineares mostrou que o modelo de Langmuir foi o mais compatível com os dados do sistema RV/cinza apresentando capacidade de adsorção máxima de 1,23 mg g⁻¹. A eficiência de adsorção estava entre 74 a 95 % no tempo de equilíbrio. Os valores das capacidades de adsorção máxima do RV sobre a zeólita e sobre a cinza de carvão usada como matéria-prima na síntese da zeólita foram praticamente iguais [7].

CONCLUSÃO

Estes estudos indicaram que a cinza leve de carvão gerada em usina termelétrica tem potencial para ser utilizada como material adsorvente alternativo na remoção do azocorante remazol vermelho RB de solução aquosa. O tempo de equilíbrio foi alcançado em 360 min e a equação da isoterma de equilíbrio de Langmuir foi a que melhor se ajustou aos dados de adsorção. Após a adsorção, a cinza de carvão saturada deverá ser encaminhada para ser disposta de forma adequada e a lixiviação de elementos tóxicos para o efluente deverá ser avaliada.

REFERÊNCIAS

- [1] 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.
- [2] Lin, C-F, Hsi, H-C, "Resource recovery of waste fly ash: synthesis of zeolite-like material", *Environmental Science & Technology*, 29, 4, 1995, 1109. [Perrich, J,R, "Activated Carbon Adsorption for Waste Treatment", *CRC Press: Boca Raton*, 1981, 252.
- [3] Shih, W-H, Chang, H-L, "Conversion of fly ash into zeolites for ion-exchange applications", *Material Letters*, 28, 1996, 263.
- [4] Steenbruggen, G, Hollman, G, G, "The synthesis of zeolites from fly ash and the properties of the zeolite products", *Journal of Geochemical Exploration*, 62, 1999, 115.

[5] Zanoni, M,V, B, Carneiro, P, A, "O descarte dos corantes têxteis", *Ciência Hoje*, 29, 174, 2001, 61.

[6] Helby, W, A, "Adsorption Isotherms Studies", *Chemical Engineering*, 59, 1952, 153.

[7] Magdalena,C.P, et al. "Remoção de Remazol Vermelho RB de solução aquosa usando zeólita de cinza de carvão". In: 7^o ENCONTRO BRASILEIRO SOBRE ADSORÇÃO, 25-27 julho, 2008, Campina Grande. Proceedings... Campina Grande: 1 CD-ROM.

[8] Perrich, J,R, "Activated Carbon Adsorption for Waste Treatment", *CRC Press: Boca Raton*, 1981, 252.

[9] Faust, S,D, Aly, O, M, "Adsorption Process for Water Treatment", *Butterworth Heinemanns*, 1978, 2 ed, 520.

[10] Giles, C.H, et al."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." *J. Chem. Soc. London*, 1960, p. 3973-3993.