

## SHEWC'2009 Safety, Health and Environmental World Congress

### ADSORÇÃO DE CORANTE REATIVO PRETO 5 EM SOLUÇÃO AQUOSA UTILIZANDO ZEÓLITA SINTÉTICA

*Patricia Cunico<sup>1</sup>, Carina P. Magdalena<sup>2</sup>, Terezinha E. M. de Carvalho<sup>3</sup>, Denise A. Fungaro<sup>4</sup>*

**Abstract** Zeolite synthesized from coal fly ash (ZC-6) was used as adsorbent to remove reactive black 5 (RB 5) dye from aqueous solutions. The effects of contact time and initial concentration were investigated on the adsorption process. The isotherm adsorption data fit accordingly to the Langmuir model. The experimental results showed a high percentage removal of 47.7 to 88.1% for RB 5 dye onto ZC-6. The high percentage removal revealed that this zeolitic material could potentially be used as adsorbents in removal of reactive azo dye from textile wastewater.

*Index Terms* — Adsorbent, dye, fly ash, reactive black 5, zeolite .

#### INTRODUÇÃO

Sem dúvida a contaminação das águas tem sido um dos grandes problemas da sociedade moderna. Mais de 700 mil toneladas de 10 mil tipos de corantes e pigmentos são produzidos no mundo, sendo o Brasil responsável por 2,6% da demanda mundial. Estima-se que 20% dos corantes têxteis sejam descartados em efluentes, devido à perda ocorrida durante o processo.

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. [1] -[2]

Os corantes azóicos são responsáveis por proximadamente 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. A informação sobre toxicidade dos corantes ainda é pouco difundida, mas alguns podem apresentar toxicidade aguda, ter potencial carcinogênico e mutagênico. [2]-[4]

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. [2]

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. Existem muitos métodos para remoção de corantes que incluem coagulação, floculação, oxidação, fotodegradação, membrana filtrante, incluindo degradação

<sup>1</sup> Patricia Cunico mestrande do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN – CNEN/SP), Av. Lineu Prestes 2242. , 05508-000, São Paulo , SP, Brasil, patriciaunico@usp.br.

<sup>2</sup> Carina Ptwa Magdalena, mestrande do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN – CNEN/SP), Av. Lineu Prestes 2242. , 05508-000, São Paulo , SP, Brasil, carina.bio@usp.br.

<sup>3</sup> Terezinha E. M. de Carvalho, mestrande 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.

<sup>4</sup> 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.

biológica aeróbia e anaeróbia, mas todos esses métodos possuem limitações e nenhum deles é completamente satisfatório na remoção da cor de efluentes têxteis. Outros processos visando a eliminação dos contaminantes como a adsorção encontram maior aplicação industrial, pois associa baixo custo e elevadas taxas de remoção. [4] -[5]

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. [6]

A literatura apresenta inúmeros trabalhos sobre a conversão de cinzas em zeólita por tratamento hidrotermico alcalino e a sua utilização na remoção de metais em água. [7] – [9]

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. Resultados promissores foram encontrados na remoção do azul de metileno de solução aquosa [10]-[16].

As cinza de carvão mineral são constituídas basicamente de sílica e alumina, sendo possível convete-las em material zeolítico após tratamento hidrotermico alcalino com NaOH. Os metais tóxicos que a cinza contém são removidos na solução básica que é encaminhada para tratamento posterior. [14]

O propósito deste estudo foi investigar a eficiência de remoção do corante Reativo Preto 5 (RP5) de solução aquosa, utilizando zeólita sintetizada a partir de cinzas de carvão como material adsorvente.

## EXPERIMENTAL

Todos os reagentes usados são de grau analítico. As soluções do corante Reativo Preto 5 -RP5-(Sigma-pureza 55%) foram preparadas a partir de solução estoque com água deionizada pelo sistema Millipore Milli-Q. O azocorante aniônico Reativo Preto 5 (RP5) foi utilizado no estudo como um poluente representativo em efluentes têxteis (Tabela I). Agitador mecânico (Ética - Mod. 430), centrífuga (Solumix) e espectrofotômetro (Cary IE – Varian) foram utilizados.

TABELA I  
CARACTERÍSTICAS GERAIS DE RP 5

Nome Genérico	CI Reativo Preto 5
Cromóforo	Azo
Absorbância máxima no comprimento de onda	$\lambda_{max}$ (nm) 597-599
Massa molecular	991,8 mol/g
Fórmula Química	$C_{26}H_{21}N_5O_{19}S_6Na_4$
Classe	Reativo
Tipo	Azo
Grupo reativo	Vinilsufona

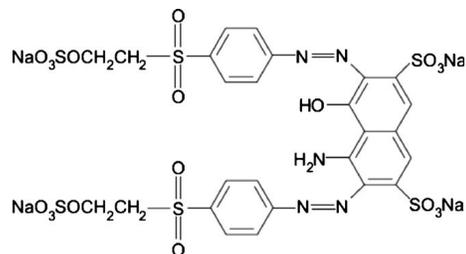


FIGURA 1  
ESTRUTURA MOLECULAR DO RP5

### Preparação da Zeólita Sintética

A cinza leve utilizada para a preparação do material zeolítico é proveniente da Usina Termelétrica de Figueira (PR), retida no filtro ciclone.

Uma amostra com 20g de cinza de carvão foi misturada com 160 mL de NaOH -3,5mol L<sup>-1</sup> e aquecida em estufa a 100 °C por 24h. A suspensão foi filtrada e solidado foi lavado, repetidamente, com água deionizada até pH ~ 11. O resíduo foi seco em estufa a 50 °C, por 12h. [11]

### Estudos Sobre a Remoção do Corante

O estudo da remoção do corante pela zeólita foi realizado utilizando-se processos descontínuos sob agitação. Uma alíquota de 25 mL das soluções do corante com considerações iniciais entre 1,2 a 7,5 mg L<sup>-1</sup> com 0,25g de zeólita foram agitadas a 120 rpm por um intervalo de tempo de 60 a 1440 mim. O sobrenadante foi separado por centrifugação por 3 mim a 3000 rpm. 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:

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

onde  $C_o$  é a concentração inicial de corante (mg L<sup>-1</sup>),  $C_f$  é a concentração final de corante (mg L<sup>-1</sup>),  $V$  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:

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

onde  $C_o$  é a concentração inicial de corante (mg L<sup>-1</sup>) e  $C_f$  é a concentração final de corante (mg L<sup>-1</sup>).

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 mgL<sup>-1</sup>, agitadas até alcançar o tempo de equilíbrio.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Estudos Cinéticos

O efeito do tempo de agitação e da concentração inicial na adsorção do Reativo Preto 5 (RP5) pela zeólita foi investigado (Fig. 2).

O tempo de equilíbrio foi de 420 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 Reativo Preto 5 na superfície da zeólita. O aumento da concentração inicial causou uma maior competição das moléculas de Reativo Preto 5 pelos sítios ativos dos adsorventes e, como resultado mais corante foi adsorvido por grama de zeólita.

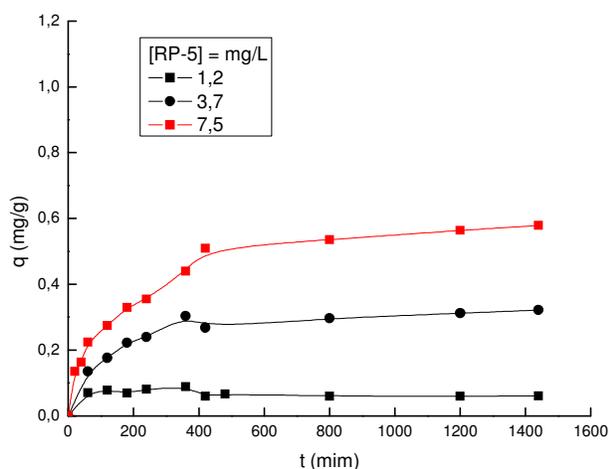


FIGURA 2  
EFEITO DO TEMPO DE AGITAÇÃO E DA CONCENTRAÇÃO DO RP 5  
SOBRE A CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DA ZEÓLITA

### Isotermas de Adsorção

As isotermas de adsorção foram determinadas para o sistema composto corante-zeólita usando-se as equações de Langmuir e Freundlich [17]- [18].

A expressão linear de Langmuir é:

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

onde  $C_e$  é a concentração do metal no equilíbrio (mg L<sup>-1</sup>),  $q_e$  é a quantidade adsorvida no equilíbrio (mg g<sup>-1</sup>),  $Q_o$  (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  $C_e/q_e$  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 característica essencial da isoterma pode ser expressa pela constante adimensional chamada parâmetro de equilíbrio, a qual é definida como: [19]

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

onde  $C_o$  é a concentração inicial do metal mais alta (mg L<sup>-1</sup>) 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  $K_f$  [(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 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 [20].

A Figura 3 mostra as isotermas de adsorção do Reativo Preto 5 sobre a zeólita obtida após 420 min de agitação, onde  $C_e$  (mg L<sup>-1</sup>) corresponde à concentração de equilíbrio do corante na fase líquida e  $q_e$  (mg g<sup>-1</sup>) é a capacidade de adsorção do adsorvente.

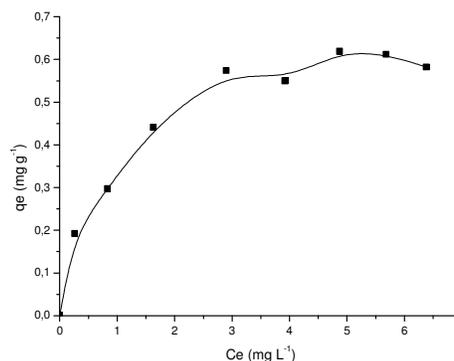


FIGURA 3  
ISOTERMA DE ADSORÇÃO DO RP 5 SOBRE A ZEÓLITA

A isoterma de equilíbrio da zeólita apresentou curva na forma sigmoidal com comportamento corresponde á 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. [21]

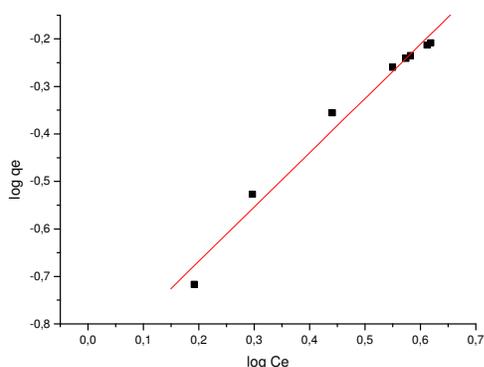


FIGURA 4  
LINEARIZAÇÃO DA ISOTERMA DE ADSORÇÃO DE FREUNDLICH DO RP 5 SOBRE A ZEÓLITA

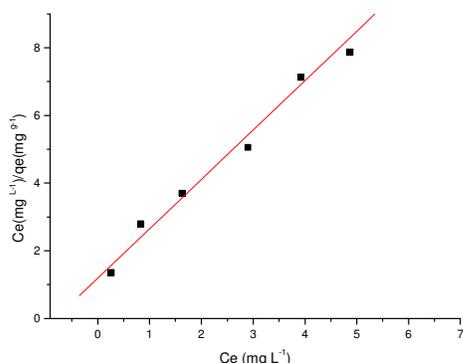


FIGURA 5  
LINEARIZAÇÃO DA ISOTERMA DE ADSORÇÃO DE LANGMUIR DO RP 5 SOBRE A ZEÓLITA

As Figuras 4 e 5 mostram as isotermas de Langmuir e Freundlich obtidas pelas equações linearizadas e as

respectivas constantes dos modelos foram determinadas por regressão linear listadas na Tabela II.

TABELA II  
PARÂMETROS DO MODELO DE ISOTERMA DE LANGMUIR E FREUNDLICH PARA RP 5 SOBRE A ZEÓLITA ZC6

Langmuir	Freundlich		
$Q_0$ (mgg <sup>-1</sup> )	0,861	$K_f$ [(mg g <sup>-1</sup> )(L mg <sup>-1</sup> ) <sup>1/n</sup> ]	0,587
$b$ (L mg <sup>-1</sup> )	2,95	$n$	4,44
$R$	0,9907	$R$	0,9324
$R_L$	0,065		

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. [19]

## CONCLUSÃO

Os estudos experimentais indicaram que zeólita sintetizada a partir de cinzas de carvão pode ser utilizada como um material adsorvente na remoção de reativo Preto 5 em solução aquosa. A adsorção do corante reativo aumentou com a elevação 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.

## BIBLIOGRAFIA

- [1] Kunz, A, Peralta-Zamora, P, "Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis", *Química Nova*, 25, 1., 2001, 78.
- [2] Zanoni, M,V, B, Carneiro, P, A, "O descarte dos corantes têxteis", *Ciência Hoje*, 29, 174, 2001, 61.
- [3] Nony, C, R, Brownan, M, C, Cairns, T, Lowry, L, K, Tolos, W, P, "Metabolism studies of an azo dye and pigment in the hamster based on analysis of the urine for potentially carcinogenic aromatic amine metabolites", *Journal Anal Toxicology*, 4, 1980, 132
- [4] Dallago, R, M, Smaniotto, A, Oliveira, L, C, A, "Resíduos sólidos de curtumes como adsorventes para remoção de corantes em meio aquoso", *Química Nova*, 28, 3, 2005, 433.
- [5] 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.
- [6] Namasivayam, C, Arashi, D, J, S, "Removal of congo red from wastewater by adsorption onto waste red mud", *Chemosphere*, 42, 2, 1997, 401

- [7] Lin, C-F, Hsi, H-C, "Resource recovery of waste fly ash: synthesis of zeolite-like material", *Environmental Science & Technology*, 29, 4, 1995, 1109.
- [8] Amrhein, C, et al, "Synthesis and properties of zeolites from coal fly ash", 30, 3, 1996, 735.
- [9] Shih, W-H, Chang, H-L, "Conversion of fly ash into zeolites for ion-exchange applications", *Material Letters*, 28, 1996, 263.
- [10] Fungaro, D. A., Silva, M. G., Utilização de zeólita preparada a partir de cinza residuária de carvão como adsorvedor de metais em água, *Química Nova*, 25, 1081-1085, 2002
- [11] Fungaro, D. A., Flues, M. S-M., Celebroni, A. P., Estabilização de Solo Contaminado com Zinco Usando Zeólitas Sintetizadas a partir de Cinzas de Carvão, *Química Nova*, 27,4, 582-855, 2004a.
- [12] Fungaro, D,A, "Aplicação de material zeolítico preparado com cinza de carvão no tratamento de águas contaminadas ", *Meio Filtrante*, 12, 2004b
- [13] Fungaro, D, A, Izidoro, J, C, Tratamento de efluentes industriais usando material zeolítico preparado com cinzas de carvão. In: *Água- Fonte da Vida/ Premio Jovem Cientista*, 129, 2004c
- [14] Fungaro, D. A., Izidoro, J. C., Remoção de compostos tóxicos de solução aquosa por adsorção com zeólita sintetizada a partir de cinzas de carvão, *Eclética Química*, 30, 31, 2005
- [15] Fungaro, D. A., Izidoro, J. C., Remediação de drenagem ácida de mina usando zeólitas sintetizadas a partir de cinzas leves de carvão, *Tchê Química*, 3, 21, 2006a.
- [16] Fungaro, D. A. Izidoro, J. C., Remoção de compostos tóxicos de solução aquosa por adsorção com zeólita sintetizada a partir de cinzas de carvão, *Química Nova*, 29, 735, 2006b
- [17] Perrich, J,R, "Activated Carbon Adsorption for Waste Treatment", *CRC Press: Boca Raton*, 1981, 252.
- [18] Faust, S,D, Aly, O, M, "Adsorption Process for Water Treatment", *Butterworth Heinemanns*, 1978, 2 ed, 520.
- [19] Hall, K, R, Eagleyon, L, C, Acrivos, A, Vermeulen, T, "Pore and Solid-Diffusion Kinetics in Fixed-Bed Adsorption under Constant-Pattern conditions", *Industrial & Engineering Chemistry Fundamental*, 5, 1966, 212.
- [20] Helby, W, A, "Adsorption Isotherms Studies", *Chemical Engineering*, 59, 1952, 153.
- [21] Giles, C, H, Macewam T, H, Nakhua, S, N, Smith, D, "Studies in adsorption . Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its uses in diagnostics of adsorption mechanisms and measurement of specific surface areas of solids", *Journal of Chemistry Society*, 1960, 3973.