



ADSORÇÃO DE AZO CORANTE REATIVO UTILIZANDO MATERIAL ZEOLÍTICO: TEMPO DE CONTATO, pH, TEMPERATURA E EFEITO DE SAIS



REACTIVE AZO DYE ADSORPTION USING ZEOLITIC MATERIAL: CONTACT TIME, pH, TEMPERATURE AND EFFECT OF SALTS

MAGDALENA, Carina Pitwak^{1*}; FUNGARO, Denise Alves²; CUNICO, Patricia³.

^{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: carinapitwakmagdalena@yahoo.com.br

Received 26 October 2011; received in revised form 25 November 2011; accepted 30 November 2011

RESUMO

Efluentes têxteis quando não tratados adequadamente causam um grande impacto ambiental. Os corantes sintéticos são utilizados no processo de tingimento do tecido, mas uma parte deles é descartada para o corpo d'água receptor. A adsorção é uma das técnicas que tem sido empregada com sucesso para uma remoção efetiva da cor. Neste trabalho, a adsorção do corante reativo Remazol Vermelho RB em solução aquosa usando zeólita de cinzas de carvão como adsorvente de baixo custo foi estudada. A zeólita foi sintetizada por tratamento hidrotérmico com solução de NaOH. O efeito de parâmetros experimentais, tais como, tempo de contato, pH, temperatura e adição de sal foi investigado. Os estudos cinéticos indicaram que a adsorção seguiu o modelo de pseudo-segunda-ordem com coeficientes de correlação $> 0,99$. O equilíbrio foi alcançado após 360 min de tempo de contato. Os dados experimentais foram analisados usando os modelos de isotermas de Langmuir e Freundlich e os dados se ajustaram melhor à isoterma de Langmuir. A capacidade máxima de adsorção da zeólita de cinzas de carvão para o Remazol Vermelho RB foi de $1,20 \text{ mg g}^{-1}$ com eficiência de adsorção entre 75 a 91%. A adsorção do corante foi mais eficiente na presença de sais.

Palavras-chave: *Adsorção, zeólita, remazol vermelho RB*

ABSTRACT

Textile effluents, when not correctly treated, cause a high impact to the environment. The synthetic dyes are used in the fiber dyeing process, but part of them is discarded to receiving water body. The adsorption is a technique that has been used successfully for an effective removal of color. In this work, the adsorption of reactive dye Remazol Red RB from aqueous solution using zeolite of coal ash as low cost adsorbent was studied. The zeolite was synthesized by hydrothermal treatment with NaOH solution. The effect of experimental parameters such as contact time, pH, temperature and adding salt was investigated. The kinetics studies indicated that the adsorption followed the pseudo-second-order model with correlation coefficients > 0.99 . The equilibrium was reached after 360 min of contact time. The experimental data were analyzed using Langmuir and Freundlich isotherm models and the data fitted well to the Langmuir isotherm. The maximum adsorption capacity of zeolite of coal ash for Remazol Vermelho RB was 1.20 mg g^{-1} with adsorption efficiency between 75 and 91%. The dye adsorption was more efficient in the presence of salts.

Keywords: *Adsorption, zeolite, remazol red*

INTRODUÇÃO

Nos tempos atuais, a sociedade está cada vez mais preocupada com os problemas ambientais, os quais estão se intensificando devido ao crescimento populacional desordenado e ao aumento das atividades industriais. Assim, o meio ambiente vem sofrendo mudanças catastróficas atingindo o solo, o ar e a água. Sem dúvida, se faz necessário buscar formas para amenizar estes problemas e, com este propósito, pesquisadores têm estudado alternativas de tratamento de efluentes e reciclagem de resíduos para prevenção de danos aos ecossistemas naturais.

As questões relacionadas à água são bastante relevantes nos setores industriais que produzem efluentes que contêm corantes. Devido às exigências do mercado consumidor em relação à diversidade de cores e tonalidades, resistência da cor à exposição à luz, lavagem, transpiração,...etc., estima-se que cerca de 10.000 tipos de corantes são produzidos em escala industrial, sendo cerca de 30% destes disponíveis para a indústria têxtil. Esta diversidade é justificada, uma vez que cada tipo de fibra a ser colorida requer corantes com características próprias e bem definidas (Guaratini e Zanoni, 2001).

Uma pequena quantidade desses corantes lançada em corpos d'água pode causar acentuada mudança na coloração das águas de rios, além de interferir na absorção da luz pelos habitantes vegetais e animais do ambiente aquático. Pode ocorrer ainda potencial acumulação dos corantes no meio ambiente e/ou ainda serem transportados para a estação municipal de tratamento de água, principalmente os corantes com alta solubilidade em água, contribuindo para a contaminação dos mananciais e da água distribuída à população (Guaratini e Zanoni, 2001).

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) podem ser tóxicos a certas formas da vida aquática devido à presença de metais substituintes e cloreto; (2) alguns são carcinogênicos e mutagênicos; (3) interferem em certos procedimentos operacionais dos tratamentos de água residuária, como por

exemplo, a desinfecção com ultravioleta (Zanoni e Carneiro, 2001).

A legislação brasileira define um índice de coloração para os corpos de água classificados conforme a Resolução nº 357 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) de 17/03/2005. De acordo com o tipo de água (doce, salina ou salobra) e seu enquadramento, a cor verdadeira do corpo hídrico pode atingir um valor máximo de 75 mg Pt-Co/L ou o corante deverá estar ausente. Quanto ao lançamento de efluentes, estes não poderão conferir ao corpo de água características em desacordo com as metas obrigatórias progressivas, intermediárias e final, do seu enquadramento.

Os corantes azóicos (ou azocorantes) são considerados a classe química mais importante para a indústria de tingimento, com participação em cerca de 50% a 65% das formulações comerciais (Nigal *et al.*, 1996; Oliveira, 1996). Estes corantes se caracterizam por apresentarem um ou mais agrupamentos -N=N- ligados a sistemas aromáticos (Kunz *et al.*, 2002).

Ainda não existe um método para a descoloração de efluentes aquosos da indústria têxtil que possa ser generalizado. 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.

Entre os vários tipos de tratamentos de efluentes, a adsorção tem sido considerada superior em termos de custo inicial, flexibilidade e simplicidade de projeto, facilidade de operação, etc. O primeiro passo para um processo de adsorção eficiente é a escolha de um adsorvente com alta seletividade, alta capacidade e longa vida. Este deve também estar disponível em grandes quantidades a um baixo custo (Immich, 2006).

O carvão ativado é o mais popular e eficiente adsorvente usado. Entretanto, o alto custo restringe o seu uso, principalmente em empresas de pequeno porte. Uma alternativa viável ao carvão ativado é a utilização de resíduos sólidos que podem ser reciclados e usados como adsorventes de baixo custo e, para este fim, diversos resíduos orgânicos e industriais tem sido testados (Kunz *et al.*, 2002; Immich, 2006; Bratnagar e Minocha, 2006).

Um dos resíduos sólidos mais significativos em termos de volume no Brasil são as cinzas de carvão geradas em usinas termelétricas. As cinzas de carvão mineral são constituídas basicamente de sílica e alumina sendo possível convertê-las em material zeolítico por tratamento hidrotérmico com hidróxido de sódio (Henmi, 1987; Querol *et al.*, 1997; Poole *et al.*, 2000; Rayalu e Meshram, 2000; Kolay *et al.*, 2001; Murayma *et al.*, 2002). O conteúdo de zeólita varia entre 20 - 99% dependendo das condições do processo.

O material zeolítico preparado com as cinzas de carvão coletadas na Usina Termelétrica de Figueira, localizada no município de Figueira no Estado do Paraná, mostrou-se eficiente na remoção de íons metálicos em água e efluentes de galvanoplastia e na remediação de solo contaminado (Fungaro e Silva, 2002; Fungaro *et al.*, 2004a ; Fungaro, 2004b; Fungaro e Izidoro, 2004c; Fungaro e Izidoro, 2006a; Fungaro e Izidoro, 2006b). Resultados promissores foram também encontrados na remoção do azul de metileno de solução aquosa (Fungaro *et al.*, 2005).

O azocorante Remazol Vermelho RB fabricado e comercializado pela empresa DyStar é extensivamente usado na indústria têxtil devido a sua grande capacidade de se ligar à fibra por meio dos grupamentos monoclorotriazina e vinilsulfona. No entanto, existem muito poucos estudos relatados em literatura até o momento sobre a remoção desse corante de efluentes usando material adsorvente (Alonso *et al.*, 2005; Jindarom *et al.*, 2007; Dizge *et al.*, 2008). O presente estudo teve como objetivo a avaliação da eficiência do material zeolítico sintetizado a partir de cinzas de carvão na remoção de corante Remazol Vermelho RB de solução aquosa.

MATERIAL E MÉTODOS

Todos os reagentes usados foram de grau analítico. O corante reativo Remazol Vermelho RB 133% (RV) foi fornecido pela empresa Dystar (grau de pureza de 75%) e suas características encontram-se na Tabela 1 e Figura 1. As soluções do corante foram preparadas a partir da diluição de solução estoque com água ultrapura do sistema Millipore Milli-Q. Mesa agitadora Quimis - mod. Q-225M, centrífuga Solumix e espectrofotômetro Cary IE – Varian foram utilizados. As cinzas leves de

carvão retidas no filtro de mangas coletadas na Usina Termelétrica de Figueira, localizada em Figueira (PR), foram utilizadas neste estudo.

2.1. Síntese da Zeólita de Cinzas de Carvão

A amostra contendo 20 g de cinzas de carvão foi aquecida em estufa, à 100 °C, por 24 h com 160 mL de NaOH 3,5 mol L⁻¹. A suspensão foi filtrada, o sólido repetidamente lavado com água destilada até pH ~10. O resíduo foi seco em estufa a 50 °C por 12h (Henmi, 1987). A zeólita foi denominada ZM-2.

2.2. Caracterização dos materiais

Na Tabela 2 é apresentada a composição química obtida por fluorescência de raios-X e algumas propriedades físico-químicas das cinzas CL-2 e sua respectiva zeólita ZM-2 (Fungaro e Bruno, 2009; Izidoro, 2008).

Tabela 2. Análise química e propriedades físico-químicas de CL-2 e ZM-2.

Parâmetros	CL-2	ZM-2
SiO ₂ (% m/m)	42,4	40,9
Al ₂ O ₃ (% m/m)	17,5	24,4
Fe ₂ O ₃ (% m/m)	6,38	11,7
Na ₂ O (% m/m)	1,18	10,9
CaO (% m/m)	1,09	5,03
K ₂ O (% m/m)	2,82	2,31
TiO ₂ (% m/m)	0,868	1,60
SO ₃ (% m/m)	0,400	1,26
MgO (% m/m)	0,539	1,07
ZnO (% m/m)	0,181	0,300
AsO ₃ (% m/m)	0,178	-
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	2,42	1,68
pH	8,11	10,1
Massa específica (g/cm ³)	2,40	2,51
Área Superficial Específica (m ² /g)	13,9	69,3

A ZM-2 apresentou conteúdo de sílica e alumina de 65,3% e teores de óxido férrico e

óxido de sódio acima de 10%. O alto conteúdo de sódio está relacionado com a sua incorporação ao material zeolítico durante a síntese hidrotérmica alcalina. A menor relação de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ para a ZM-2 ocorre porque, na formação da zeólita, a fase vítrea dos aluminossilicatos predominante nas cinzas leve tem menor taxa de dissolução durante o processo de síntese.

Os compostos cristalinos foram identificados usando-se a difração de raios-X. As espécies cristalinas identificadas para as cinzas foram quartzo (ICDD/JCPDS 001-0649) e mulita (ICDD/JCPDS 002-0430). Na amostra ZM-2, a fase zeolítica formada foi identificada como hidroxissodalita (ICDD/JCPDS 011-0401) e havia também a presença de quartzo e mulita provenientes das cinzas de carvão que não foram convertidas no tratamento hidrotérmico (Carvalho *et al.*, 2010).

2.3. Estudos Sobre a Remoção da Cor

O estudo da remoção do corante pela zeólita foi realizado utilizando-se processos descontínuos sob agitação. Uma alíquota da solução do corante de 25 mL com concentrações entre 2 a 7 mg L^{-1} foi colocada com 0,25 g de zeólita. A suspensão foi agitada à 120 rpm por intervalos de tempo entre 60 a 1440 min. O sobrenadante foi separado por centrifugação (3000 rpm por 3 min) e as concentrações do corante nestas soluções foram determinadas 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 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 realizadas com amostras contendo 0,25 g do adsorvente em 25 mL de solução do corante com concentrações que variaram de 1,95 a 11,5 mg L^{-1} agitadas até alcançar o tempo de equilíbrio.

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

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

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.

Os parâmetros termodinâmicos do processo de adsorção, energia livre de Gibbs (ΔG°), entalpia (ΔH°) e entropia (ΔS°), foram ser calculados pelas seguintes equações:

$$K_c = \frac{C_A}{C_s} \quad (\text{Eq. 5})$$

$$\Delta G^\circ = -2,303 RT \log K_c \quad (\text{em kJ mol}^{-1}) \quad (\text{Eq. 6})$$

$$\Delta H^\circ = 2,303 R \left(\frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1} \right) \log \frac{K_{c_2}}{K_{c_1}} \quad (\text{em kJ mol}^{-1}) \quad (\text{Eq. 7})$$

$$\Delta S^\circ = \frac{\Delta H^\circ - \Delta G^\circ}{T} \quad (\text{em J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \quad (\text{Eq. 8})$$

onde K_c é a constante de equilíbrio em temperatura definida proveniente da isoterma de

adsorção utilizada no ajuste dos dados (Khan e Singh, 1987); C_A é a concentração do corante adsorvido no adsorvente no equilíbrio; C_s é a concentração do corante em solução no equilíbrio; R é a constante dos gases ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$); T , T_1 e T_2 são as temperaturas em Kelvin; K_C , K_{C1} e K_{C2} são as constantes de equilíbrio nas temperaturas T , T_1 e T_2 , respectivamente.

2.4. Influência da adição de sal

Em um balão volumétrico com 250 mL do RV $5,68 \text{ mg L}^{-1}$ foram adicionados os sais NaCl e Na_2SO_4 nas quantidades de 1%, 5% e 10% em massa, separadamente. Alíquotas de 25 mL destas soluções foram colocadas com 0,25 g de zeólita em béqueres. As suspensões foram agitadas a 120 rpm. Os mesmos procedimentos usados nos estudos de cinética e de equilíbrio de adsorção foram repetidos com estas amostras.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Estudos Cinéticos

O efeito do tempo de agitação e da concentração inicial na adsorção do RV pela zeólita foi investigado na Figura 2. O tempo de equilíbrio foi de 360 min e a eficiência de adsorção aumentou com o aumento da concentração inicial do corante. A forma das curvas reflete a heterogeneidade do material zeolítico. O aumento da concentração inicial causou uma maior competição das moléculas de corante pelos sítios ativos do adsorvente e, como resultado, mais corante foi adsorvido por grama de zeólita.

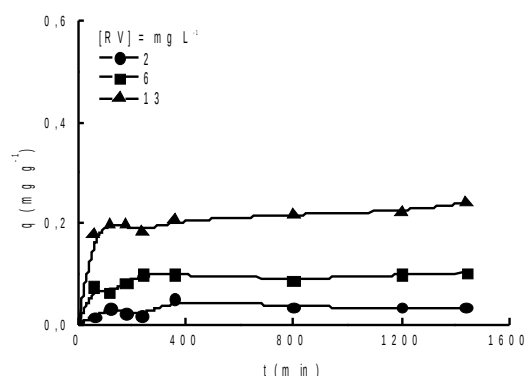


Figura 2. Efeito do tempo de agitação e da concentração do RV sobre a capacidade de adsorção da zeólita

O comportamento transiente do processo de adsorção foi analisado utilizando-se os modelos cinéticos de pseudo-primeira-ordem (Langergren, 1898), pseudo-segunda-ordem (Ho *et al.*, 1996) e difusão intrapartícula (Weber e Morris, 1963). A Tabela 3 mostra os parâmetros cinéticos do processo de adsorção do RV pela ZM-2, 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 (R) dos gráficos. Os valores dos coeficientes de correlação do modelo pseudo-primeira-ordem estavam na faixa de 0,043 a 0,83 indicando que o modelo não é aplicável ao processo de adsorção do sistema RV/ZM-2. Os valores calculados de q_e eram bem mais baixos do que os valores de q_e experimentais, não possibilitando a comparação. Para o modelo de difusão intrapartícula, os valores de coeficientes de correlação $\leq 0,93$ apontaram que o processo de adsorção não é controlado por difusão (Weber e Morris, 1963). Os resultados mostraram que o processo de adsorção se ajustou melhor ao mecanismo de pseudo-segunda ordem com coeficientes de correlação $R > 0,99$ para todas as concentrações estudadas. Os valores calculados de q_e também se aproximaram bastante dos dados experimentais.

3.2. Isotermas de Adsorção

A Figura 3 mostra a isoterma de adsorção do RV sobre ZM-2 obtida após 360 min de agitação. Os valores obtidos experimentalmente e as curvas alcançadas a partir dos valores estimados pelos modelos de Langmuir e Freundlich são apresentados. As respectivas constantes dos modelos foram determinadas por regressão linear e estão listadas na Tabela 4.

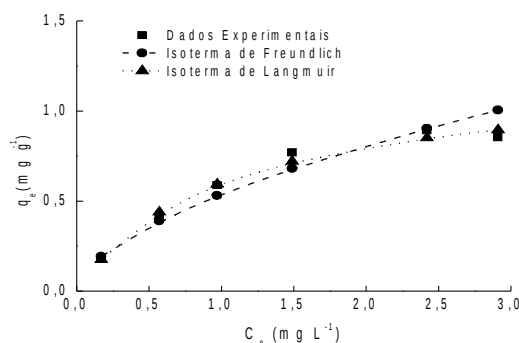


Figura 3. Isotherma de adsorção do RV sobre ZM-2 ($T = 25^\circ\text{C}$; $\text{pH} = 5$; $t_{\text{agit}} = 360 \text{ min}$)

A isoterma de equilíbrio da zeólita apresentou curva na forma sigmoideal com comportamento corresponde à 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 adsorbato até a saturação (Giles *et al.*, 1960). Os valores dos coeficientes de correlação das retas mostraram que os dados de adsorção são melhores ajustados ao modelo de Langmuir apresentando capacidade de adsorção máxima de $1,20 \text{ mg g}^{-1}$. A eficiência da adsorção estava entre 74 a 91% no tempo de equilíbrio. A comparação dos valores experimentais da adsorção com os valores estimados confirmaram o melhor ajuste ao modelo de Langmuir.

Na Tabela 5 há uma comparação da capacidade de adsorção máxima segundo Langmuir (Q_0) do corante RV sobre a ZM-2 encontrada neste estudo com aquelas de outros adsorventes relatados em literatura. Algumas condições experimentais estão também mostradas para uma melhor avaliação.

O adsorvente deste estudo é formado predominantemente por óxidos de silício e alumínio, cujas superfícies hidroxiladas desenvolvem cargas negativas em solução aquosa. Por outro lado, o corante RV 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. 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 RV sobre ZM-2 em relação aos adsorventes apresentados na Tabela 4. No caso do trabalho com cinzas leve de carvão, os autores utilizaram no processo de adsorção do corante apenas as partículas de cinzas com tamanho de $45 \mu\text{m}$ obtidas após peneiramento. Eles usaram um tempo de agitação de 48 h à 250 rpm e ajuste de pH no valor de 6 (Dizge *et al.*, 2008). Estas condições experimentais possibilitaram um valor alto de capacidade de adsorção.

3.3. Influência da variação do pH

O pH da solução afeta a carga da

superfície dos adsorventes pela dissociação de grupos funcionais dos sítios ativos, bem como afeta o grau de ionização dos adsorbatos. No presente estudo, o pH do meio pode afetar os grupos sulfonatos e o naftol da molécula do RV e os grupos hidroxila superficiais da zeólita pela protonação e desprotonação.

A Figura 4 ilustra a dependência da adsorção do RV sobre ZM-2 com a variação de pH da solução do corante. A capacidade de adsorção permaneceu praticamente constante entre pH 2 a 9 e apresentou um aumento em pH 10. Na faixa de pH onde a capacidade de adsorção permanece aproximadamente constante deve ocorrer um mecanismo de ligação superficial por ligação de hidrogênio e a interação eletrostática entre as moléculas do corante e os sítios ativos do adsorvente não deve ser o mecanismo predominante no processo de adsorção (Sharma e Brattacharyya, 2005). O aumento da adsorção em $\text{pH} > 9$ é atribuído à formação do íon naftalato com carga negativa delocalizada sobre a molécula, o qual predomina sobre as formas tautoméricas azo e hidrazona em solução aquosa devido ao fato que o pK_a de corantes aril-azo-naftol é maior que 9 (Oakes e Gratton, 1998).

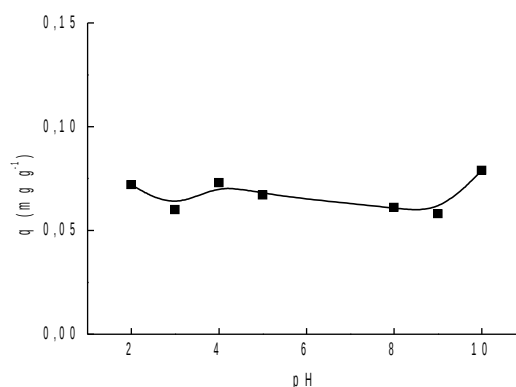


Figura 4. Influência do pH na adsorção do RV sobre ZM-2 ($[\text{RV}] = 2 \text{ mg L}^{-1}$; $T = 25^\circ\text{C}$; $t_{\text{agit}} = 360 \text{ min}$)

3.4. Influência da temperatura

A estimativa dos parâmetros termodinâmicos da adsorção é importante, pois permite determinar se o processo é espontâneo, exotérmico ou endotérmico e se o adsorvente tem alta afinidade pelo adsorbato. A Tabela 5 mostra os valores dos parâmetros

termodinâmicos característicos para os processos de adsorção do RV sobre ZM-2.

Tabela 6. Parâmetros termodinâmicos para adsorção do RV sobre ZM-2

T (°C)	ΔG° (kJ mol ⁻¹)	ΔH° (kJ mol ⁻¹)	ΔS° (J K ⁻¹ mol ⁻¹)
25	-1,49	-77,9	-256,3
30	-0,217	-2,50	-7,49
40	-0,139	-	-

Os valores negativos de ΔG° em diferentes temperaturas indicaram que a natureza do processo de adsorção do RV sobre a zeólita foi espontânea. Os valores negativos de ΔH° confirmaram a natureza exotérmica da adsorção. Os valores negativos de ΔS° sugeriram a diminuição da desordem na interface sólido/solução durante a adsorção do corante sobre a zeólita sintetizada a partir de cinzas de carvão.

3.5. Influência da presença de sais no processo de adsorção

Visando simular as reais condições dos efluentes de banhos de tingimento, diferentes quantidades de cloreto de sódio (NaCl) e sulfato de sódio (Na₂SO₄) foram adicionadas na solução do corante. Na Figura 5 é mostrada a dinâmica do processo de adsorção do corante RV sobre zeólita de cinza de carvão acrescentando-se NaCl e Na₂SO₄ em solução aquosa com diferentes concentrações (1%, 5% e 10% m:m). O tempo de equilíbrio de adsorção alcançado foi menor na presença de concentrações crescentes dos sais em solução e houve um aumento na capacidade de adsorção do RV sobre a ZM-2.

As isotermas de adsorção do RV sobre a ZM-2 na presença de NaCl e Na₂SO₄ (1%, 5% e 10% m:m) obtidas após 360 min estão apresentadas na Figura 6 e os parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich foram determinados por regressão linear das equações linearizadas na Tabela 7.

Os dados experimentais se ajustaram mais adequadamente ao modelo da isoterma de Langmuir para os dois sais. De maneira geral, houve um aumento da capacidade máxima de

adsorção à medida que se aumentou a concentração dos sais em solução, comportamento este também verificado nos ensaios cinéticos. O maior efeito foi verificado com adição de 10% em massa dos sais com um aumento entre 40-50%.

Uma revisão da literatura mostra que, em geral, quando aumenta a concentração de sal em solução, aumenta a capacidade de adsorção de um adsorvente (Arafat *et al.*, 1999).

Diferentes explicações são propostas em literatura para interpretar o efeito da presença de sal no mecanismo de adsorção de íons aniônicos por adsorvente com carga superficial negativa. Assim, foi sugerido que os cátions do sal neutralizam as cargas negativas da superfície do adsorvente permitindo que este material adsorva mais íons aniônicos do adsorbato. Outra explicação relata que os cátions do sal agem diretamente sobre os íons negativos do adsorbato. Isso poderia ocorrer de duas formas: (1) os cátions do sal poderiam emparelhar com o ânion e reduzir a repulsão iônica das moléculas a serem adsorvidas sobre a superfície do adsorvente ou (2) os cátions do sal poderiam agir como um campo de força (devido a sua carga positiva) entre moléculas adjacentes negativas do adsorbato (Ip *et al.*, 2009). O corante RV é um ânion em solução aquosa e por isso não há interação eletrostática entre as moléculas do corante e a superfície da zeólita. As mesmas explicações dadas em literatura sobre o efeito da adição do sal no mecanismo de adsorção de substâncias orgânicas sobre o carvão ativado (Mckay, 1982; Ho *et al.*, 1996) podem ser consideradas para o presente estudo do sistema ZM2 /RV.

CONCLUSÕES

A zeólita sintetizada a partir de cinzas de carvão mostrou-se eficiente como material adsorvente de baixo custo na remoção do corante Remazol Vermelho RB em solução aquosa. A equação da isoterma de Langmuir foi a que melhor se ajustou aos dados de adsorção apresentando capacidade de adsorção máxima de 1,20 mg g⁻¹ e eficiência de adsorção entre 75 a 91 %. Houve um aumento da capacidade máxima de adsorção do corante sobre zeólita na presença de sais. A mitigação dos impactos ambientais e dos prejuízos à saúde humana

causados pela atividade de complexos carboelétricos com a transformação de um rejeito poluidor em matéria-prima de um produto aplicável no tratamento de efluentes industriais é a grande contribuição do presente estudo.

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. Alonso, J.G., Molina, E.C., Muniz, E.C., Rubira, A.F., Carvalho, G.M., Polímeros Ciência e Tecnologia. 2005, 15, 27.
2. Arafat, H.A., Franz, M., Neville, G.P., Langmuir. 1999, 15, 5997.
3. Bratnagar, A., Minocha, A.K. Indian J. Chem. Technol. 2006, 13, 203.
4. Carvalho, T.E.M., Fungaro, D.A., Izidoro, J.C., Quím.Nova. 2010, 33, 358.
5. Dizge, N.C., Aydinler, E., Demirbas, M., Kobya, S., Kara, J. Hazard. Mater. 2008, 3, 150.
6. Fungaro, D.A., Flues, M.S.M., Celebroni, A.P., Quím. Nova. 2004A, 25, 582.
7. Fungaro, D.A., Meio Filtrante, ano III. 2004B, 9, 12.
8. Fungaro, D.A., Izidoro, J.C., Prêmio Jovem Cientista e Prêmio Jovem Cientista do Futuro. 2004c, 129.
9. Fungaro, D. A., Izidoro, J. C., Almeida, R. S., Eclét. Quím. 2005, 30, 31.
10. Fungaro, D.A., Izidoro, J.C., Tchê Quím. 2006A, 3, 21.
11. Fungaro, D.A., Izidoro, J.C., Quím. Nova. 2006B, 29, 735.
12. Fungaro, D.A., Bruno, M. Orbital. 2009, 1, 49.
13. Fungaro, D. A., Silva, M. G. Quím. Nova. 2002, 25, 1081.
14. Giles, C. H., MacEwan, T. H., Nakhwa, S. N., Smith, D., J. Chem. Soc. 1960, 3973.
15. Guaratini, C.C., Zanoni, M.V.B. Corantes Têxteis. 2001, 23, 71.
16. Henmi, T. J. Plant Nutr. Soil Sci. 1987, 33, 517.
17. Ho, Y.S., Wase, D.A.J., Forster, C.F., Environ. Technol. 1996, 17, 71.
18. Immich, A.P.S. Dissertação de mestrado, Universidade Federal, Santa Catarina, Brasil, 2006.
19. Ip, A.W.M., Barford, J.P., McKay, G., J. Colloid Interface Sci. 2009, 337, 32.
20. Izidoro, J.C. Dissertação de Mestrado Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, Brasil, 2008.
21. Jindarom, C., Meeyoo, V., Kitiyanan, B., Rirksomboon, T., Rangsunvigit, P., Chem. Eng. J. 2007, 133, 239.
22. Khan, A.A., Singh, R.P. Colloids Surf. 1987, 24, 33.
23. Kolay, P. K., Singh, D.N., Murti M. V. R. Fuel. 2001, 80, 739.
24. Kunz, A.; Peralta-Zamora, P., Moraes, S.G., Duran, N. Quím. Nova. 2002, 25, 78.
25. Largergren, S. Handl. 1898, 24.
26. McKay, G., J. Chem. Technol. Biotechnol. 1982, 32, 759.
27. Murayama, N., Yamamoto, H., Shibata, J. Int. J. Miner. Process. 2002, 64, 1.
28. Nigam, P., Banat, I.M. Singh, S., Marchant, R. Process Biochem. 1996, 31, 495.
29. Oakes, J., Gratton, P., Chem. Soc. 1998, 1857.
30. Oliveira, D.P. Dissertação de mestrado, FCFarmac, São Paulo, Brasil, 2005.
31. Poole, C., Priyatama, H., Rice, N. M., Miner. Eng. 2000, 13, 831.
32. Querol, X., Plana, F., Alastuey, A., Lopez-Soler, A., Fuel. 1997, 76, 793.
33. Rayalu, S., Meshram, S. U., J. Hazard. Mater. 2000, 77, 123.
34. Sharma, A., Bhattacharyya, K.G., Indian J. Chem. Technol. 2005, 12, 285.

35. Zanoni, M.V.B.; Carneiro, P.A. Ciência hoje. 2001, 29,61.
36. Weber, W. J., Morris, J.C., J. Sanit. Eng. Div. 1963, 89, 31.

Tabela 1. 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
Sistema Reativo	Monoclorotriazina+ Vinilsulfona

Tabela 3. Parâmetros cinéticos para adsorção do RV sobre ZM-2

[RV] (mg L ⁻¹)	$q_{e,exp}$ (mg g ⁻¹)	Pseudo 1ª ordem	Pseudo 2ª ordem			Difusão Intrapartícula	
		R_1	K_2 (g mg min ⁻¹)	h (mg g mg ⁻¹)	$q_{e,calc}$ (mg g ⁻¹)	R_2	R_i
2	0,0530	0,429	$17,6 \times 10^{-1}$	$2,13 \times 10^{-3}$	0,0348	0,993	0,613
6	0,103	0,832	$1,82 \times 10^{-1}$	$1,95 \times 10^{-3}$	0,104	0,996	0,672
13	0,206	0,0568	$0,896 \times 10^{-1}$	$5,14 \times 10^{-3}$	0,239	0,998	0,930

Tabela 4. Parâmetros dos modelos de isoterma de Langmuir e Freundlich para RV sobre a ZM-2

Langmuir			Freundlich		
Q_0 (mg g ⁻¹)	b (L mg ⁻¹)	R	K_f (*)	n	R
1,20	1,01	0,991	0,540	1,72	0,984

(*) (mg g⁻¹)(L mg⁻¹)^{1/n}

Tabela 5. Comparação da capacidade de adsorção do RV em vários adsorventes

Adsorvente	Condições	Q ₀ (mg g ⁻¹)	Referências
Cinza leve	100 - 500 mg L ⁻¹ Tagit= 48 h 20 °C	47,26	Dizge et al.,2008
Carvão derivado do lodo de esgoto	10 - 750 mg L ⁻¹ Tagit= 48 h	12,7 - 25	Jindarom et al.,2007
poli(Tereftalato de Etileno) pós-consumo	5 - 5000 mg L ⁻¹ Tagit= 24 h 30 °C	5,3191	Alonso et al., 2005
ZM2	1,95 - 11,5 mg L ⁻¹ Tagit = 360 min	1,20	Este estudo

Tagit = tempo de agitação

Tabela 7. Parâmetros dos modelos de isoterma de Langmuir e Freundlich para o RV sobre ZM-2 na presença de NaCl e Na₂SO₄

NaCl (% m:m)	Langmuir			Freundlich		
	Q ₀ (mg g ⁻¹)	b (L mg ⁻¹)	R	K _f ⁺	n	R
0	1,20	1,01	0,991	0,54	1,73	0,984
1	1,13	1,07	0,990	0,655	4,78	0,984
5	0,946	164,14	0,997	0,920	32,8	0,719
10	2,42	0,461	0,988	0,976	3,18	0,968

Na ₂ SO ₄ (% m:m)	Langmuir			Freundlich		
	Q ₀ (mg g ⁻¹)	b (L mg ⁻¹)	R	K _f ⁺	n	R
0	1,20	1,01	0,991	0,54	1,73	0,984
1	1,27	0,410	0,878	0,466	2,92	0,861
5	1,99	0,628	0,993	0,921	3,87	0,971
10	1,99	0,737	0,997	0,972	3,98	0,994

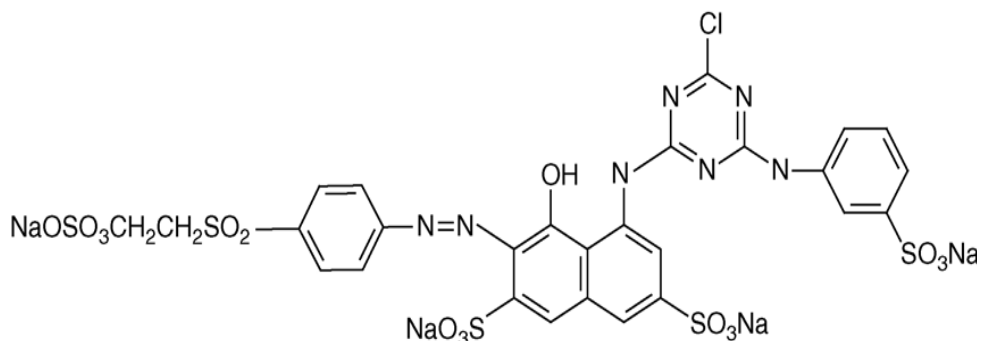


Figura 1. Estrutura química do corante RV

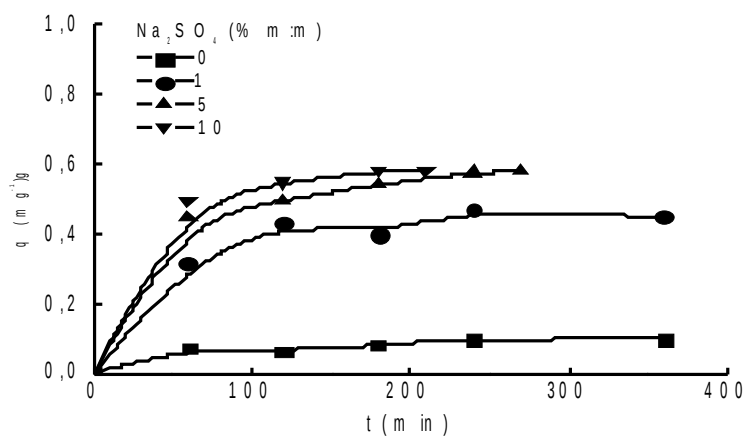
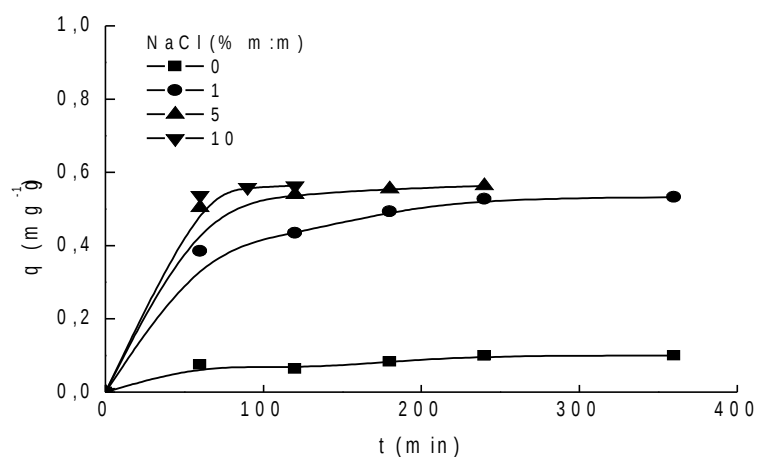


Figura 5. Efeito do tempo de agitação na remoção do RV sobre ZM-2 na presença de NaCl e Na_2SO_4 ($[\text{RV}] = 6 \text{ mg L}^{-1}$; $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$; $\text{pH} = 5$)

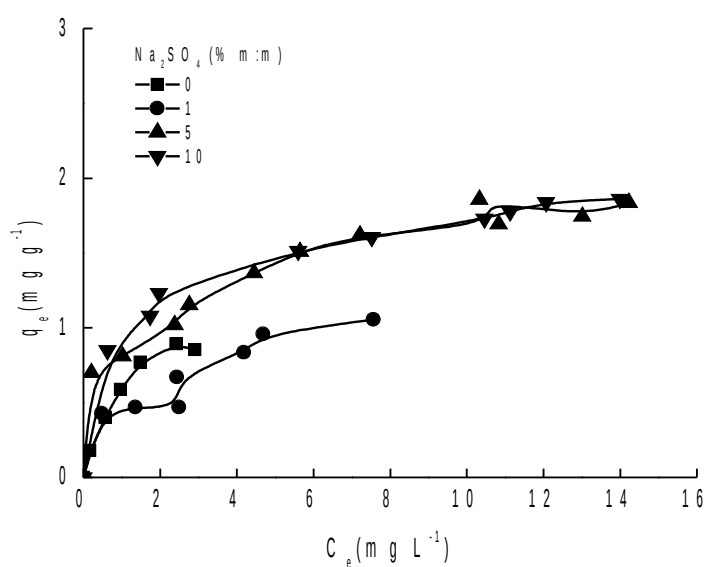
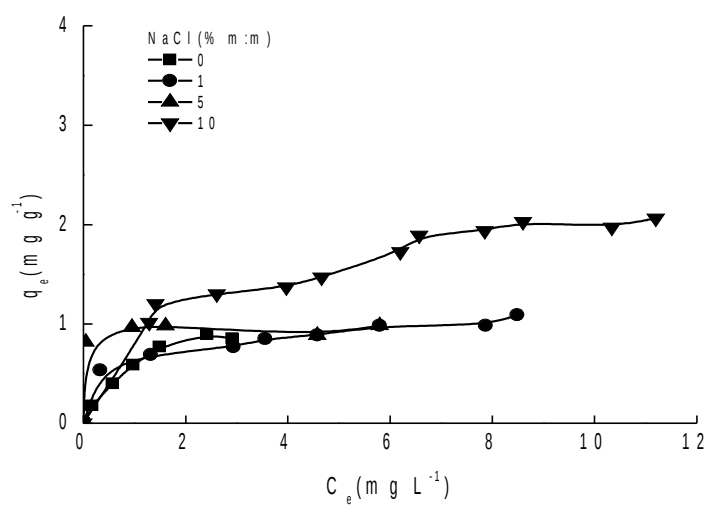


Figura 6. Isoterma de adsorção do RV sobre ZM-2 na presença de NaCl e Na₂SO₄ (T=25 °C; pH =5)