



INTERNATIONAL WORKSHOP ADVANCES IN CLEANER PRODUCTION

"KEY ELEMENTS FOR A SUSTAINABLE WORLD: ENERGY, WATER AND CLIMATE CHANGE"

Adsorção de Corante Reativo Preto 5 em Solução Aquosa Utilizando Cinzas Leves de Carvão

P. Cunico^a, C. P. Magdalena^b, T. E. M. Carvalho^c, D. A. Fungaro^d

a. Instituto de Pesquisas Energéticas Nucleares (IPEN-CENEN/SP), Centro de Química e Meio Ambiente. Av. Professor Lineu Prates, 2242, São Paulo-SP, Brasil, CEP 05508-000, patriciacunico@usp.br

b. Instituto de Pesquisas Energéticas Nucleares (IPEN-CENEN/SP), Centro de Química e Meio Ambiente. Av. Professor Lineu Prates, 2242, São Paulo-SP, Brasil, CEP 05508-000, carina.bio@usp.br

c. Instituto de Pesquisas Energéticas Nucleares (IPEN-CENEN/SP), Centro de Química e Meio Ambiente. Av. Professor Lineu Prates, 2242, São Paulo-SP, Brasil, CEP 05508-000, terezinha.de.carvalho@gmail.com

d. Instituto de Pesquisas Energéticas Nucleares (IPEN-CENEN/SP), Centro de Química e Meio Ambiente. Av. Professor Lineu Prates, 2242, São Paulo-SP, Brasil, CEP 05508-000, dfungaro@ipen.br

Resumo

A adsorção do Reativo Preto 5 (RB 5) em solução aquosa foi realizada usando cinzas de carvão como adsorvente de baixo custo. O Reativo Preto 5 é um azocorante reativo aniônico muito utilizado na indústria têxtil. O equilíbrio de adsorção do corante foi atingido após 360 min de tempo de contato. A isoterma de adsorção foi analisada pelas equações de Langmuir e Freundlich. Os dados de adsorção foram mais bem descritos pelo modelo de Langmuir atingindo uma capacidade de adsorção máxima de $5,7 \text{ mg g}^{-1}$. Os resultados mostram que cinza de carvão é um adsorvente efetivo para a remoção de corante contaminante de solução aquosa.

Palavras-Chave: Adsorção, cinzas leves de carvão, reativo preto 5.

1 Introdução

Um dos resíduos de maior geração no Brasil em termos de volume são as cinzas de carvão, que se formam a partir dos processos de combustão do carvão em usinas termelétricas. As cinzas de carvão são resíduos sólidos potencialmente poluidores, tanto devido ao pH da sua drenagem, quanto à solubilização dos elementos presentes na sua composição química.

Cerca de 1,7 milhões de toneladas de cinzas são geradas anualmente, e esse número tende a chegar a 4 milhões em 210. Assim, serão necessárias novas alternativas de utilização, uma vez que somente uma pequena porcentagem dessas

KEY ELEMENTS FOR A SUSTAINABLE WORLD: ENERGY, WATER AND CLIMATE CHANGE

São Paulo – Brazil – May 20th-22nd - 2009

cinzas é aproveitada nas indústrias de material de construção (somente cerca de 30%). O que não é aproveitado nessas indústrias é depositado em locais impróprios, trazendo riscos ao homem e ao meio ambiente devido a lixiviação de metais tóxicos presentes nas cinzas que atingem o solo e contaminam os lençóis freáticos.

O principal esforço no sentido de mitigar os impactos ambientais decorrentes da disposição destes resíduos no meio ambiente deve ser no sentido de ampliar as potencialidades de utilização.

Entre os resíduos produzidos pelas termelétricas, as cinzas leves possuem a maior porcentagem de geração, seguidas pelas cinzas pesadas e outros resíduos resultantes da operação da usina.

As propriedades físicas, químicas e mineralógicas das cinzas de usinas termelétricas a carvão, são em função de vários fatores, entre os quais: (1) composição do carvão; (2) grau de beneficiamento e moagem do carvão; (3) tipo, projeto e operação da caldeira; (4) sistema de extração e manuseio das cinzas.

Cinzas leves são compostas predominantemente de partículas pequenas, vítreas e ocas, com granulometria de 0,01 a 100 μm . São um material heterogêneo complexo constituídos de ambas as fases, amorfa e cristalina (El-Mogazi, et al., 1988; Mattigod, et al., 1990)

Aplicações potenciais tem sido desenvolvidas ou estão em processo de desenvolvimento. Exemplos dessas aplicações são: Aditivos em cimento e cerâmicas, fabricação de blocos e tijolos (Calarge, et al., 2000; Chies, et al., 2003), ladrilhos e refratários (Silva, et al., 1999), pavimentação, e preenchimento de cava de minas de carvão (Queralt et al., 1997, Vassilev et al., 2001, Hall & Livingston, 2002); aditivos para imobilização de resíduos industriais e no tratamento de água (Dirk, 1996); estabilização de solo em áreas de mineração (Javis e Brooks, 1996); extração de carbono queimado (Hamley, et al., 2001).

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. (Lin et al., 1995; Helby, 1952)

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. (Amrhein et al., 1996; Lin et al., 1995; Shih et al., 1996; Steenbruggen et al., 1999; Zanoni et al., 2001)

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. (Zanoni et al., 2001)

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 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 à eliminação dos contaminantes como a adsorção encontram maior aplicação industrial, pois associa baixo custo e elevadas taxas de remoção. (Hall et al., 1996; Lin et al., 1995)

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.

As cinzas de carvão coletadas em usina termelétrica situada no nordeste do Paraná mostraram-se eficiente na remoção de íons metálicos em água. Resultados promissores foram encontrados na remoção do azul de metileno de solução aquosa (Fungaro et al., 2005a, Fungaro et al., 2006b., Fungaro et al., 2006a; Fungaro et al., 2004c). Em virtude das cinzas de carvão (principalmente as de Figueira) conter altos teores de alguns elementos tóxicos (tais como As, Hg, Pb e Cd) e estes serem facilmente lixiviados pela água, deve-se ter um rigoroso critério para a sua deposição. (Depol et al., 2007)

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

2 Metodologia

Todos os reagentes usados são de grau analítico (Merck). As soluções do corante Reativo Preto 5 (RP5) 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 1). Agitador mecânico, centrífuga (Solumix) e espectrofotômetro (Cary IE – Varian) foram utilizados.

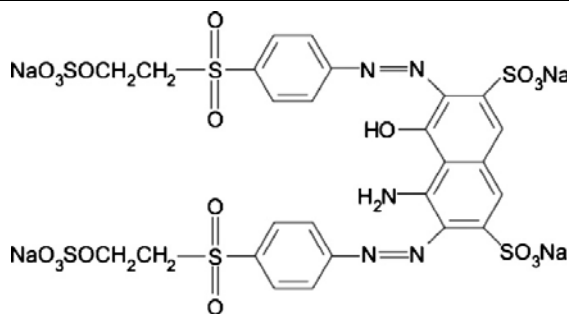


Fig 1. Estrutura molecular do PR 5.

Tabela 1 Características Gerais do RP 5

NOME GENÉRICO	CI REATIVO PRETO 5
CROMÓFORO	AZO
ABSORBÂNCIA MÁX. NO COMPRIMENTO DE ONDA	λ_{MAX} (NM) 597-599
MASSA MOLECULAR	991,8 MOL/G
FÓRMULA QUÍMICA	$C_{26}H_{21}N_5O_{19}S_6NA_4$
CLASSE	REATIVO
GRUPO REATIVO	VINILSUFONA

2.1 Estudos Sobre a Remoção do Corante

O estudo da remoção do corante pela cinza foi realizado utilizando-se processos descontínuos sob agitação. Uma alíquota de 25 ml das soluções do corante com solução inicial de $8,22 \text{ mg L}^{-1}$ com 0,25 g de cinzas 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:

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

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 (g).

A eficiência de remoção em porcentagem (R) foi calculada pela seguinte equação:

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

$$C_0$$

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 2,0 a 12,85 mgL^{-1} , agitadas até alcançar o tempo de equilíbrio.

3 Resultados

3.1 Estudos Cinéticos

O efeito do tempo de agitação e da concentração inicial na adsorção do Reativo Preto 5 (RP5) pela cinza CC6 foi investigado (Fig. 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 simples e contínua das curvas até a saturação sugere uma cobertura por monocamada do corante Reativo Preto 5 (RP5) na superfície da cinza. O aumento da concentração inicial causou uma maior competição das moléculas de Reativo Preto 5 (RP5) pelos sítios ativos dos adsorventes e, como resultado, mais corante foi adsorvido por grama de cinza.

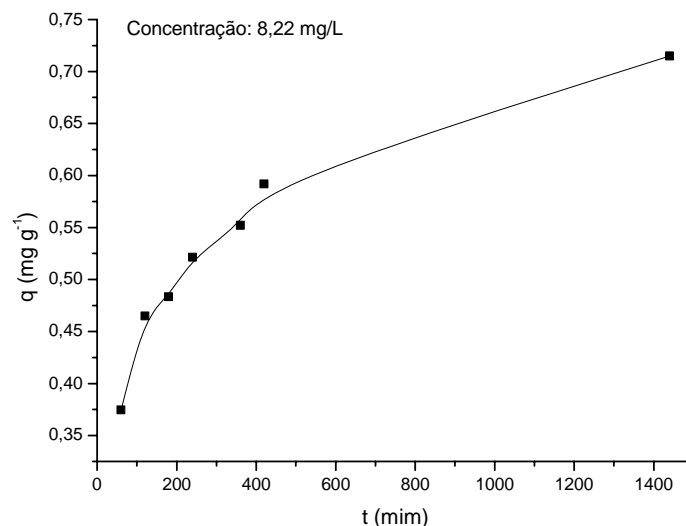


Fig 2. Efeito do tempo de agitação e da concentração do RP5 sobre a capacidade de adsorção da cinza.

3.2 Isotermas de Adsorção

As isotermas de adsorção foram determinadas para o sistema composto corante-cinza usando-se as equações de Langmuir e Freundlich. (Faust et al., 1968; Shih et al., 1996)

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_o (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 $1/Q_o$ 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: (Hall et al., 1996)

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

onde C_o é a concentração inicial do metal mais alta (mg L^{-1}) 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 [$(\text{mg g}^{-1}) (\text{L mg}^{-1})^{1/n}$] 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 $\log q_e$ versus $\log C_e$. O valor de n entre 2 e 10 indica processo de adsorção favorável. (Kunz et al., 2001)

A fig. 3 mostra as isotermas de adsorção do Reativo Preto 5 (RP5) 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.

A isoterma de equilíbrio da cinza de carvão apresentou curva na forma sigmoidal 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. (Hall et al., 1996)

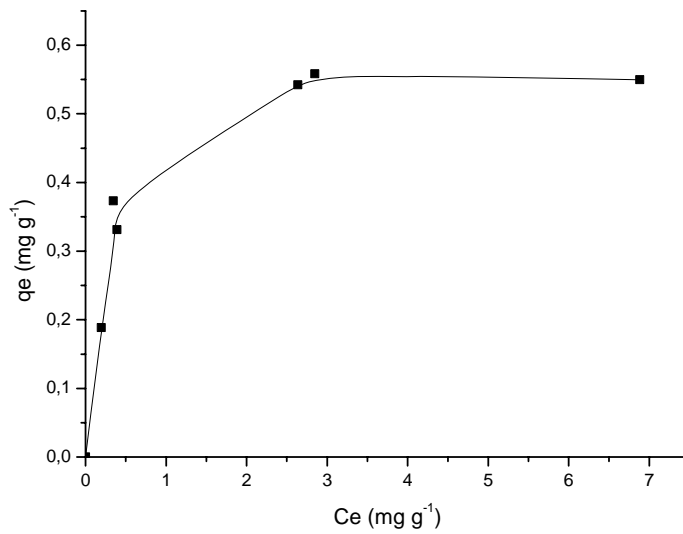


Fig. 3 Isoterma de Adsorção do RP 5 sobre a cinza.

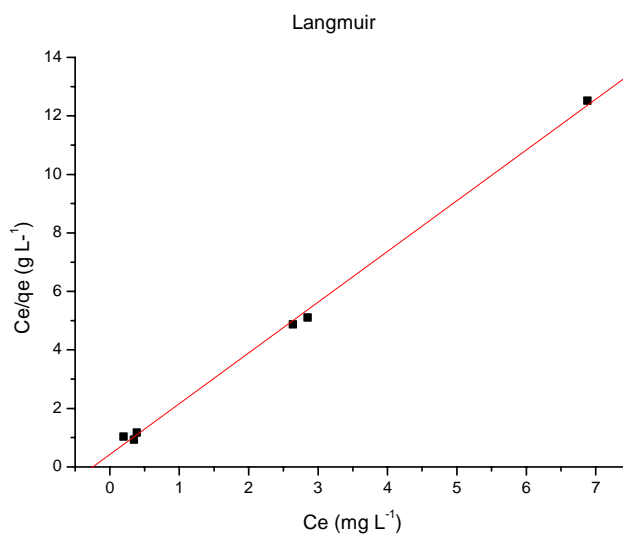


Fig. 4 Linearização da isoterma de adsorção de Langmuir do RP5 sobre a cinza

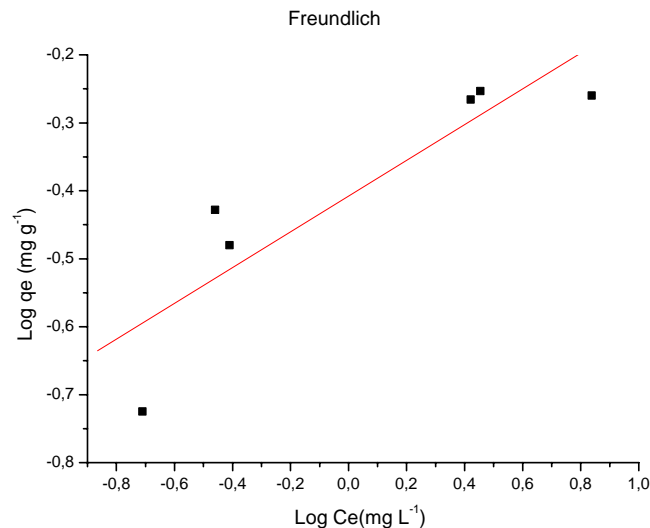


Fig. 5 Linearização da isoterma de adsorção de Freundlich do RP 5 sobre a cinza

A Fig. 4 mostra as isotermas de Langmuir e Freundlich obtidas pelas equações linearizadas e as respectivas constantes dos modelos foram determinadas por regressão linear listadas na tabela 2.

Tabela 2 Parâmetros do modelo de isoterma de Langmuir e Freundlich para RP 5 sobre cinza CC6

	Langmuir	Freundlich
Q_0 (mg g^{-1})	0,861	$K_f(\text{mg g}^{-1}) (\text{L mg}^{-1})^{1/n}$ 0,127
b (L mg^{-1})	2,95	n 4,44
R_L	0,065	R 0,9324
R	0,9907	

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. (Hall et al., 1966)

4 Conclusão

Os estudos experimentais indicaram que a cinza leve de carvão pode ser utilizada como um material adsorvente na remoção de reativo Preto 5 (RP5) em solução aquosa. A adsorção do corante 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 sua adoção

no tratamento de efluentes têxteis. Após a adsorção, a cinza de carvão saturada de corante deverá ser encaminhada para ser disposta de forma adequada e a lixiviação de elementos tóxicos para o efluente deverá ser avaliada.

5 Referências

Amrhein, C, et al, "Synthesis and properties of zeolites from coal fly ash", 30, 3, 1996, 735.

Calarge, L. M., Desenvolvimento de tijolos maciços a partir de cinzas pesadas e cal hidratada: caracterização da cinza pesada, Gerenciamento de Resíduos e Certificação ambiental, 130-109, 2000

Chies, F., Silva, N. I. W., Zwonokvol, O.; Desenvolvimento de blocos e tijolos a partir de cinzas de fundo de carvão – CIPECAL, Colêanea Abtares, 25, 6, 2003

Depol, F. S, Pozebon, D, Kalkreuth, W. D, Bürguer, T. S., 2007. Caracterização de Carvões e suas Cinzas Provenientes da Região Sul do Brasil. Apresentado na 30ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química.

Dirk, E. de V., Weckhuhuysen, B. M., Bein, T.; ERS Fine structures of manganese ions in zeólita a detects strong variations of the coordination environment, J. Am. Chimisty Society, 118, 9615-9622, 1996

El-Mogazi, D., Boyce T., Lisk, D.J.; Weinstein, L.H. A review of physical, chemical, and biological properties of fly ash and effects on agricultural ecosystems. 74(1), 1-37, 1988.

Mattigod S. V., Dhanpat Rai, Eary L. E., Ainsworth C. C.; Geochemical Factors Controlling the Mobilization of Inorganic Constituents from Fossil Fuel Combustion Residues: I. Review of the Major Elements, J Environ Qual 19:188-201, 1990

Faust, S.D., Aly, O. M., Adsorption Process for Water Treatment, Butterworth Heinemanns, 2 ed, 520, 1978.

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

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.

Fungaro, D,A, "Aplicação de material zeolítico preparado com cinza de carvão no tratamento de água s contaminadas ", Meio Filtrante, 12, 2004b

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

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

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.

Fungaro, D. A. Izidoro, J. C., Remoção de compostos tóxicos de solução aquosa por adsorção com zeólita sintetizada a partir de cinzas de carvão, *Quimica Nova*, 29, 735, 2006b

Garea, A., Virguri, J. R., Irabien, A., Kinetics of flue gas desulphurization at low temperatures: fly ash/calcium (3/1) sorbent behavior, *Chemical Engineering Science*, 5, 715-732, 1997

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, 212, 1996

Hall, M. L., Livingston, W. R., Fly ash quality, past, present and future, and the effect os ash on the development of novel products, 324-239, 2002

Hamley, I. W., A small-angle neutron scattering study of spherical and wormlike micelles formed by poly (oxyethylene) – based diblock copolymers

Helby, W. A., Adsorption Isotherms Studies, *Chemical Engeering*, 59, 1952, 153.

Jarvis, S. T., Brooks, T. G., The use of PFA: cement pastes in the stabilization of abundant mineworkings, *Waste Manag*, 16 (1-3), 135-144

Kunz, A., Peralta-Zamora, P., Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis, *Quimica Nova*, 25, 1, 78, 2008

Lin, C-F., Hsi, H-C., Resource recovery of waste fly ash: synthesis of zeolite-like material, *Enviromental Science & Technology*, 29, 4, 1109, 1995.

Queralt, I., Querol, X., López-Soler, A., Plana, F.; Use of coal fly ash for ceramics: a case study for a large Spanish Power station, *Science Direct*, 76, 787-791, 1997

Shih, W-H., Chang, H-L., Conversion of fly ash into zeolites for ion-exchange aplications, *Material Letters*, 28, 263, 1996

Steenbruggen, G., Hollman, G. G., The synthesis of zeolites from fly ash and the properties of the zeolite protucts, *Journal of Geochemical Exploration*, 62, 115, 1999

Vassilev, S. V., et al, Multicomponent utilization pf fly ash: dream or reality, In *International Ash Utilization Symposium 2001, Proceeding of international ash utilization symposium*, 216-234

Zanoni, M. V. B., Carneiro, P. A. "O descarte dos corantes têxteis", *Ciência Hoje*, 29, 174, 61, 2006