



EFEITO DO CONTRA-ÍON DO SURFACTANTE NA ADSORÇÃO DO CORANTE ÁCIDO LARANJA 8 SOBRE ZEÓLITE DE CINZAS DE CARVÃO MODIFICADA

C. P. Magdalena¹; P. Cunico²; D. A. Fungaro³; T. C. R. Bertolini⁴.

1- Centro de Química e Meio Ambiente – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - Universidade de São Paulo, Av. Prof. Lineu Prestes, 2242 – CEP: 05508-000 – São Paulo – SP – Brasil.

Telefone: (055 11 3133-9315) – Email: carinapitwakmagdalena@yahoo.com.br

2- Centro de Química e Meio Ambiente – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - Universidade de São Paulo, Av. Prof. Lineu Prestes, 2242 – CEP: 05508-000 – São Paulo – SP – Brasil.

Telefone: (055 11 3133-9315) – Email: patriciacunico@uol.com

3- Centro de Química e Meio Ambiente – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - Universidade de São Paulo, Av. Prof. Lineu Prestes, 2242 – CEP: 05508-000 – São Paulo – SP – Brasil.

Telefone: (055 11 3133-9315) – Email: thacolachite@yahoo.com.br

4- Centro de Química e Meio Ambiente – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - Universidade de São Paulo, Av. Prof. Lineu Prestes, 2242 – CEP: 05508-000 – São Paulo – SP – Brasil.

Telefone: (055 11 3133-9315) – Email: dfungaro@ipen.br

RESUMO – Zeólita de cinzas de carvão foi modificada com brometo (HDTMA-Br) e cloreto (HDTMA-Cl) de hexadeciltrimetilamônio. Os efeitos dos contra-íons Br⁻ e Cl⁻ do surfactante na adsorção do corante Ácido Laranja 8 (AL8) sobre as zeólitas modificadas foram comparados usando sistema descontínuo. A remoção do AL8 foi mais efetiva sobre zeólita modificada com HDTMA-Br do que com HDTMA-Cl. Os dados experimentais se ajustaram melhor ao modelo da cinética de pseudo-segunda-ordem. O equilíbrio de adsorção foi analisado pelas equações dos modelos das isotermas de Langmuir, Freundlich, Temkin e Dubinin-Radushkevich. Para os dois adsorventes, Temkin foi o modelo mais adequado ao processo de adsorção. A zeólita de cinzas de carvão modificada foi um adsorvente efetivo na remoção do ácido laranja 8 de solução aquosa.

PALAVRAS-CHAVE: Adsorção; zeólita; corante.

ABSTRACT– Zeolite from fly ash was modified with hexadecyltrimethylammonium bromide (HDTMA-Br) and chloride (HDTMA-Cl). The effects of counterions Br⁻ and Cl⁻ of surfactant on the adsorption of Acid Orange 8 of the modified zeolite were compared using bath system. The removal of AL8 was more effective modified zeolite with HDTMA-Br than HDTMA-Cl. The experimental data were best fitted to model of the kinetics of pseudo-second-order. The equilibrium adsorption data were analyzed by equations of the model isotherms of Langmuir, Freundlich, Temkin e Dubinin-Radushkevich. For both adsorbents Temkin was the most favorable. Zeolite from fly ash modified was a sorbent effective in removing acid orange 8 of aqueous solution.

KEY WORDS: Adsorption; zeolite; dye.



1. INTRODUÇÃO

Os corantes além de comprometerem esteticamente o meio ambiente, podem modificar e prejudicar o ecossistema, impedindo a penetração da luz solar, prejudicando a fauna e flora aquática e alguns apresentam efeito carcinogênico e mutagênico, além da toxicidade.

Não é possível remover os corantes dos efluentes têxteis adequadamente adotando-se apenas um tipo de tratamento (Zanoni e Carneiro, 2001).

Entre os vários tipos de tratamento de efluentes, a adsorção usando carvão ativado é uma das técnicas que tem sido empregada com sucesso na efetiva remoção de corantes (Kunz *et al.*, 2002). 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.

As zeólitas sintetizadas a partir de cinzas de carvão tem se mostrado um adsorvente de baixo custo eficiente quando usadas na remoção de corantes de solução aquosa (Fungaro *et al.*, 2009; Magdalena *et al.*, 2012).

As zeólitas possuem carga estrutural negativa e propriedades hidrofílicas apresentando pouca afinidade para ânions e substâncias orgânicas. Esse material pode ser modificado por surfactantes catiônicos, como o hexadeciltrimetilamônio (HDTMA). Uma bicamada do surfactante carregada positivamente é criada e as propriedades superficiais da zeólita passam de hidrofílica para organofílica, e como consequência, há um aumento da afinidade por ânions e compostos orgânicos (Bowman, 2003).

O objetivo deste estudo foi analisar o efeito dos contra-íons do HDTMA na adsorção

do corante ácido laranja 8 (AL8) sobre zeólita de cinzas de carvão modificada. A isoterma de adsorção e os estudos cinéticos foram investigados.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Os reagentes utilizados foram preparados a partir de solução estoque com água deionizada pelo sistema Millipore Milli-Q. O corante utilizado foi o Ácido Laranja 8 (AL8) da empresa Aldrich, Agitador mecânico (Ética - Mod.430), centrífuga (Solumix), Mesa agitadora (Quimis - modelo Q-225M) e espectrofotômetro (Cary IE - Varian) foram utilizados. A amostra de cinzas leve retida no filtro manga foi coletada na Usina Termelétrica de Figueira (PR).

2.1. Preparação da zeólita de cinzas de carvão (ZCC)

A zeólita foi preparada a partir de 20g de cinza de carvão misturadas com 160 mL de NaOH 3,5 mol L⁻¹ e aquecida em estufa à 100°C por 24 h. A suspensão foi filtrada e o sólido foi lavado, repetidamente com água deionizada até pH ~11. O resíduo foi seco em estufa a 50 °C por 12 h (Hemni, 1987).

2.2. Síntese da zeólita modificada com surfactante

As zeólitas modificadas com surfactantes (ZMS) foram preparadas pela mistura de 20g de ZCC com 400 mL de brometo de hexadeciltrimetilamônio (HDTMA-Br) 1,8 mmol L⁻¹ e 400 mL de cloreto de hexadeciltrimetilamônio (HDTMA-Cl) 12,5 mmol L⁻¹. As misturas foram agitadas em agitador mecânico por 7h a 120 rpm. Após esse período, o sólido foi filtrado e levado à estufa para secagem por 12h a 50 °C. Os sólidos foram denominados ZMS-Br e ZMS-Cl.



2.3. Estudos sobre a remoção da cor

Os estudos para remoção da cor pela ZMS foram realizados por processos em batelada. Alíquotas de 10 mL de solução do AL8 10, 25 e 50 mg L⁻¹ foram colocadas em béqueres com 0,2 g de ZMS-Br e de solução de AL8 50 mg L⁻¹ com 0,2 g de ZMS-Cl. As suspensões foram agitadas à 120 rpm em intervalos de tempo de 30 a 240 min (ZMS-Br) e 10 a 240 min (ZMS-Cl). O sobrenadante foi separado por centrifugação por 3 min à 2000 rpm. Uma alíquota do sobrenadante foi analisada por espectrofotometria UV-Visível ($\lambda = 591$ nm).

A concentração do corante adsorvido na fase adsorvente e a eficiência de remoção em porcentagem foram calculadas de acordo com a literatura (Magdalena et al., 2012).

As isotermas de adsorção foram realizadas com amostras contendo 0,2 g de zeólita em 10 mL da solução do corante. As concentrações iniciais do AL8 variaram de 10 a 100mg L⁻¹ para ZMS-Br e de 96 a 995mg L⁻¹ para ZMS-Cl. As amostras foram agitadas até alcançarem o tempo de equilíbrio.

Os dados da isoterma de equilíbrio de adsorção foram ajustados utilizando as isotermas de Langmuir, Freundlich, Temkin e Dubinin-Radushkevich (Foo e Hameed, 2010).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Efeito do contra-íon do surfactante

Uma das características comum a todos os surfactantes é a capacidade de formar agregados em solução aquosa a partir de uma determinada concentração. Estes agregados são denominados micelas. A concentração onde inicia o processo de formação das micelas é chamada de concentração crítica micelar (CMC), a qual é uma propriedade intrínseca e característica do surfactante. De acordo com Li

e Bowman (1997), o valor da CMC é de 0,9 mmol L⁻¹ para HDTMA-Br e 1,25 mmol L⁻¹ para HDTMA-Cl.

O efeito do contra-íon na eficiência de remoção do AL8 ($C_o = 25$ mg L⁻¹) foi examinado usando as zeólitas modificadas por surfactante. A remoção foi efetiva ($R \geq 88\%$) com zeólita preparada com HDTMA-Br 1,8 mmol L⁻¹ (2 vezes > CMC) e com HDTMA-Cl 12,5mmol L⁻¹(10 vezes > CMC). Portanto, ZMS-Br adsorveu de forma mais eficaz o AL8 de solução aquosa.

O íon Cl⁻ hidratado é maior que o íon Br⁻ e, com isso, ele é menos hábil em penetrar profundamente na camada de Stern e efetivamente neutralizar o grupo cabeça catiônico da micela. Assim, Cl⁻ deve se ligar mais fracamente à micela do HDTMA do que Br⁻. Isso resulta em um grupo cabeça altamente carregado aumentando a separação entre eles para minimizar a repulsão eletrostática, e assim, resultando em menor agregação micelar (Li e Bowman, 1997).

A adsorção do corante AL8 deve ocorrer principalmente por interação hidrofóbica envolvendo a partição das suas moléculas dentro do grupo “cauda” do surfactante adsorvido sobre a superfície da zeólita modificada. A agregação das micelas quando HDTMA-Br é adsorvido sobre uma superfície sólida é maior do que com HDTMA-Cl resultando em maior cobertura por bicamada e conseqüentemente, maior capacidade de adsorção do adsorbato pelo mecanismo de partição.

3.2 Estudos Cinéticos

O efeito do tempo de agitação e da concentração inicial da adsorção do AL8 pela zeólita modificada foi investigado. O tempo de equilíbrio foi alcançado em 240 min para ZMS-Br e de 120 min para ZMS-Cl, como mostrado nas Figuras 2 e 3, respectivamente.

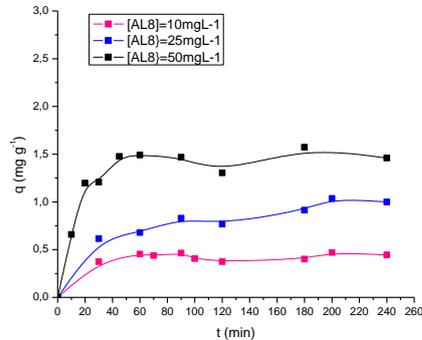


Figura 2 – Efeito do tempo de agitação na remoção do corante AL8 sobre ZMS-Br (T= 25 °C; pH= 5)

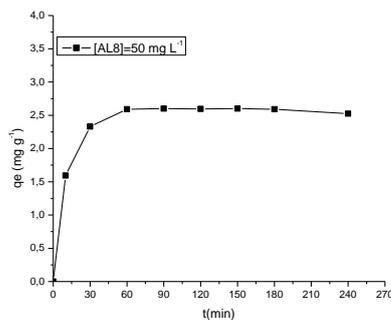


Figura 3 - Efeito do tempo de agitação na remoção do corante AL8 sobre ZMS-Cl (T= 25 °C; pH= 5)

Os estudos cinéticos foram repetidos com zeólita não modificada e observou-se que não houve remoção do AL8.

O processo de adsorção foi analisado utilizando-se os modelos cinéticos de pseudo primeira-ordem (PPO), pseudo segunda-ordem (PSO) e difusão intrapartícula (DIP) (Ho *et al.*, 1996). A validade destes modelos foi avaliada pelos gráficos lineares de cada equação: $\log(q_e - qt)$ vs t para pseudo primeira-ordem, t/qt vs t para pseudo-segunda ordem e qt vs $t^{1/2}$ para difusão intrapartícula.

Os parâmetros cinéticos do processo de adsorção do corante AL8 sobre as ZMS foram obtidos pelas regressões lineares dos gráficos de cada modelo (Tabela 2 e 3). Os valores de q_e

determinados experimentalmente ($q_{e,exp}$) também são mostrados para comparação com q_e calculados ($q_{e,calc}$).

Tabela 2- Parâmetros cinéticos para a remoção do AL8 sobre ZMS-Br

[AL8] mg L ⁻¹	Pseudo-primeira-ordem K ¹ (min ⁻¹)	q _e calc (mg g ⁻¹)	q _e exp (mg g ⁻¹)	R ₁	
10	0,0421x10 ⁻¹	0,0274	0,445	0,213	
25	0,0439 x10 ⁻¹	0,430	1,00	0,807	
50	0,0267x10 ⁻¹	0,290	1,46	0,155	
Pseudo-segunda-ordem					
	K ₂ (g mg min ⁻¹)	h (mg g min ⁻¹)	q _e calc (mg g ⁻¹)	q _e exp (mg g ⁻¹)	R ₂
10	3,90x10 ⁻¹	0,0782	0,448	0,445	0,988
25	0,245x10 ⁻¹	0,0305	1,11	1,00	0,976
50	1,04x10 ⁻¹	0,222	1,46	1,46	0,980
Difusão Intrapartícula					
	K _{dir} (mg g min ^{0,5})	R _i	C		
10	0,233x10 ⁻¹	0,761	0,161		
25	0,594x10 ⁻¹	0,941	0,148		
50	0,883x10 ⁻¹	0,831	0,310		

Tabela 3 - Parâmetros cinéticos para a remoção do AL8 sobre ZMS-Cl

[AL8] 50mgL ⁻¹	Pseudo-primeira-ordem K ¹ (min ⁻¹)	q _e calc (mg g ⁻¹)	q _e exp (mg g ⁻¹)	R ₁	
	0,0146	3,02	2,60	0,991	
Pseudo-segunda-ordem					
	K ₂ (g mg min ⁻¹)	h (mg g min ⁻¹)	q _e calc (mg g ⁻¹)	q _e exp (mg g ⁻¹)	R ₂
	0,189	1,26	2,59	2,60	0,980
Difusão Intrapartícula					
	K _{dir} (mg g min ^{0,5})	R _i	C		
	0,138	0,803	0,956		

O modelo de PSO apresentou o valor de $q_{e,calc}$ mais concordante com o valor de $q_{e,exp}$ para todas as concentrações iniciais do ZMS-Br e os valores de coeficiente de correlação (R₂) mais próximos da unidade. Para ZMS-Cl, embora o coeficiente de correlação (R₁) seja mais próximo de 1, não há ajuste ao modelo de PPO uma vez que o valor de $q_{e,exp}$ é diferente do valor de $q_{e,calc}$. Portanto, o modelo de PSO é o mais adequado para descrever a cinética dos dois adsorventes.

Os valores de C, obtidos pela intersecção dos plotes de qt vs $t^{1/2}$, indicaram que a linha reta

do gráfico não passa pela origem e assim, a DIP não é a etapa determinante do mecanismo.

3.3. Estudos de equilíbrio

A Figura 4 e 5 mostra as isotermas de adsorção do AL8 sobre a ZMS-Br e ZMS-Cl, respectivamente, onde os valores obtidos experimentalmente e as curvas alcançadas a partir dos valores estimados pelos modelos de Langmuir, Freundlich, Temkin e D-R são apresentados.

A isoterma de equilíbrio para o sistema AL8/ZMS apresentou curva na forma sigmoidal com comportamento correspondente à classe do 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).

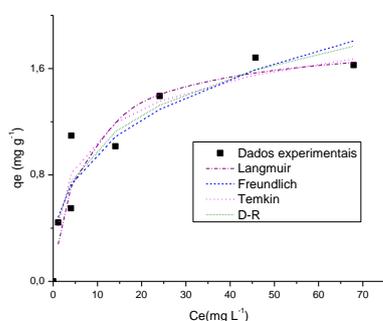


Figura 4 - Isoterma de adsorção do AL8 sobre ZMS-Br (T = 25°C; t agitação = 240 min).

Os parâmetros das isotermas de Langmuir, Freundlich, Temkin e D-R foram determinados por regressão linear dos gráficos e estão listados na Tabela 4.

Uma forma mais comum para validar as isotermas é pela avaliação da qualidade do ajuste usando-se coeficientes de correlação linear (R^2). O R^2 na faixa de 0,9 a 1 indica que as isotermas são adequadas para o sistema de adsorção em que o valor próximo de 1 é altamente desejável. (Din e Hammed, 2010).

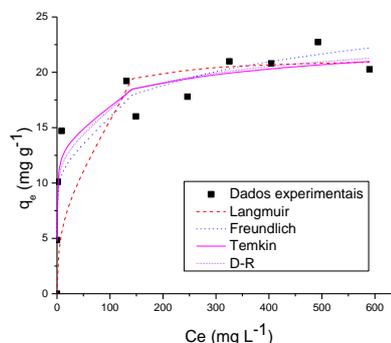


Figura 5 - Isoterma de adsorção do AL8 sobre ZMS-Cl (T = 25°C; t agitação = 120 min).

Tabela 4 - Parâmetros dos modelos de Langmuir, Freundlich, Temkin e D-R para AL8 sobre a ZMS-Br e ZMS-Cl

	Brometo	Cloreto
Langmuir		
Q_0	1,79	21,41
$b/L \cdot mg^{-1}$	0,162	0,0704
Freundlich		
$K_f/mg \cdot g^{-1}$	0,463	8,64
n	3,09	6,75
Temkin		
$K_t/L \cdot g^{-1}$	3,42	292,94
B	0,307	1,74
$Bt/J \cdot mol^{-1}$	8073,941	1424,5
D-R		
$\beta/k^2 \cdot mol^{-2}$	$2,49 \times 10^{-9}$	$1,12 \times 10^{-9}$
$K_{dr}/mol \cdot g^{-1}$	$1,50 \times 10^{-5}$	$7,76 \times 10^{-5}$

Além do valor de R^2 , analisou-se 6 estimativas de desvio, sendo que os menores valores serão usados para validar ainda mais a aplicabilidade das isotermas testadas. Para a estimativa do melhor ajuste de isoterma, as equações usadas (abreviadas como ARED, SSE, MPSED, HYBRID, SAE e X^2) estão descritas na literatura (Ncibi, 2008).

A Tabela 5 mostra os valores das estimativas de desvio e os coeficientes de correlação para cada isoterma dos sistemas AL8/ZMS-Br e AL8/ZMS-Cl. Os dados experimentais da isoterma se ajustaram melhor ao modelo de Temkin > D-R > Freundlich > Langmuir para ambos adsorventes.



Tabela 5: Estimativa de desvio de melhor ajuste ao modelo de isoterma de adsorção do AL8 sobre ZMS-Br e ZMS-Cl

Brometo	R ²	ARED	SSE	MPSD	HYBRID	SAE	X ²
Langmuir	0,992	18,9	0,260	28,2	5,94	1,09	0,381
Freundlich	0,913	14,9	0,221	22,2	4,36	1,02	0,263
Temkin	0,929	15,5	0,197	25,4	4,72	0,956	0,220
D-R	0,917	14,5	0,203	22,4	4,22	0,975	0,242
Cloreto							
Langmuir	0,993	27,3	153	387	192	28,6	329
Freundlich	0,970	9,24	24,2	11,8	19,3	13,6	1,61
Temkin	0,968	6,33	17,5	8,41	12,2	10,9	0,930
D-R	0,983	6,93	18,8	9,12	13,7	11,5	1,06

4. CONCLUSÃO

Zeólita modificada com surfactantes (HDTMA-Br e HDTMA-Cl) mostrou-se eficiente como material adsorvente na remoção do corante Ácido Laranja 8 em água. A cinética seguiu o modelo de pseudo-segunda-ordem e os dados experimentais da isoterma se ajustaram melhor ao modelo Temkin para as duas ZMS. O melhor desempenho foi alcançado com ZMS-Br porque o Br⁻ estabiliza mais a formação de bicamada sobre a superfície da zeólita que o Cl⁻.

5. REFERÊNCIA

ARMAGAN, B.; OZDEMIR, O.; TURAN, M.; ÇELIK, M.S. The removal of reactive azo dyes by natural and modified zeolites. *J Chem Technol Biotechnol*, v.78, p. 725-732, 2003.

BOWMAN, R. S. Applications of surfactant-modified zeolites to environmental remediation. *Microp. Mesop. Mat.*, v. 61, p. 43-56, 2003.

DIN, A.T.; HAMEED, B.M. Adsorption of methyl Violet dye on acid modified activated carbon: isotherms and thermodynamics. *J. of Appl. Sci. Environ. Sanit.*, v.5, p.161-170, 2010.

DURAN, C; OZDES, D; GUNDOGDU, A.; SENTURK, H.B. Kinetics and Isotherm Analysis of Basic Dyes Adsorption onto Almond Shell (*Prunusdulcis*) as a Low Cost Adsorbent Data, *J. Chem. Eng.*, v. 56, p. 2136–2147, 2011.

FOO, K.Y, HAMEED, B.H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *J. Chem. Eng.*, v.156, p. 2-10, 2010.

FUNGARO, D. A.; BRUNO, M.; GROSCHE, L. C. Adsorption and kinetic studies of methylene blue on zeolite synthesized from fly ash. *Desalin. Water Treat.*, v. 2, p. 231-239, 2009.

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. *J Chem. Soc. London.*, p. 3973-3993, 1960.

HENMI, T. Synthesis of hydroxi-sodalite (“zeolite”) from waste coal ash. *Soil Sci. Plant Nutr*, v. 33, p. 517-521, 1987.

HO, Y.S; WASE, D.A. J.; FORSTER, C.F. Kinetic studies of competitive heavy metal adsorption by sphagnum moss peat. *Environ. Technol.*, v. 17, p.71-77, 1996.

LI, Z.; BOWMAN, R.S. Counterion Effects on the Sorption of Cationic Surfactant and Chromate on Natural Clinoptilolite. *Environ. Sci. Technol*, v.31, p.2407-2412, 1997.

MAGDALENA, C.P.; FUNGARO, D.A.; CUNICO, P. Adsorção de azo corante reativo utilizando material zeolítico: tempo de contato, pH, temperatura e efeito de sais. *Tchê Quim.*, v. 9, p. 48-59, 2012.

NCIBI, M.C. Applicability of some statistical tools to predict optimum adsorption isotherm after linear and non-linear regression analysis *J. Hazard. Mater.*, v.153, p.207–212, 2008.

ZANONI, M.V.B; CARNEIRO, P.A. O descarte dos corantes têxteis. *Ciência Hoje*, p.61-71, 2001.