



## **Remoção do corante reativo Laranja 16 de solução aquosa usando zeólita de cinzas de carvão modificada por surfactante**

**Denise Alves Fungaro<sup>1</sup>, Sueli I. Borrely<sup>1</sup>, Terezinha E. M. Carvalho<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN – CNEN/SP), Av. Professor Lineu Prestes, 2242, São Paulo-SP, Brasil, CEP: 05508-000, e-mail: dfungaro@ipen.br

### **Resumo**

A adsorção do corante reativo Laranja 16 sobre zeólita sintetizada a partir de cinza de carvão modificada por surfactante (ZMS) foi investigada em solução aquosa em um sistema descontínuo. A ZMS foi preparada pela adsorção do surfactante catiônico brometo de hexadeciltrimetilamônio sobre a superfície da zeólita. Os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula foram usados para descrever os dados cinéticos e as constantes de velocidade foram avaliadas. Os dados experimentais se ajustaram ao modelo cinético de pseudo-segunda ordem. Os modelos de adsorção de Langmuir e Freundlich foram aplicados para descrever as isotermas de equilíbrio e as constantes da isoterma foram também determinadas. Os dados de equilíbrio de adsorção seguiram as isotermas de Langmuir e Freundlich. A comparação da adsorção do reativo Laranja 16 sobre zeólita sintetizada a partir de cinza de carvão (ZCC) e sobre ZMS foi estudada. Observou-se que a adsorção do reativo Laranja 16 sobre ZMS era 21,7 vezes maior do que sobre ZCC. Os resultados indicaram que a zeólita sintetizada a partir de cinza de carvão modificada por surfactante pode ser empregada com um material de baixo custo para a remoção de corantes têxtil de efluentes.

Palavras-chave: cinza leve de carvão; zeólita; corante azo reativo; adsorção.

Área Temática: Águas Residuárias

### **Abstract**

*The adsorption of Reactive dye Orange 16 onto surfactant-modified zeolite synthesized from fly ash (SMZ) was investigated in aqueous solution in a batch system. The SMZ was prepared by adsorbing the cationic surfactant hexadecyltrimethylammonium bromide on the external surface of the zeolite. The pseudo-first-order, pseudo-second-order kinetic models and the intraparticle diffusion model were used to describe the kinetic data and the rate constants were evaluated. The experimental data fitted very well the pseudo-second-order kinetic model. The Langmuir and Freundlich adsorption models were applied to describe the equilibrium isotherms and the isotherm constants were also determined. Equilibrium adsorption data followed both Langmuir and Freundlich isotherms. The comparison of adsorption of Reactive Orange 16 on zeolite from fly ash (ZFA) and surfactant-modified zeolite was studied. It was observed that the adsorption of Reactive Orange 16 on SMZ was 21.7 times higher than the ZFA. The results indicate that surfactant-modified zeolite synthesized from fly ash could be employed as low-cost material for the removal of textile dyes from effluents.*

*Key words: coal fly ash; zeolite; reactive azo dye; adsorption.*

*Theme Area: Wastewaters*



## 1 Introdução

No Brasil, das aproximadamente 20 t/ano de corantes consumidos pela indústria têxtil, cerca de 20% são descartados como efluentes. A principal fonte desta perda corresponde à fixação incompleta dos corantes à fibra durante o processo de tingimento (Guaratini e Zanoni, 2000).

Os azocorantes, que se caracterizam por apresentarem um ou mais grupamentos -N=N- ligados a sistemas aromáticos, representam cerca de 60% dos corantes utilizados para tingimento de fibras têxteis (Vandevivere *et al.*, 1998). Alguns azocorantes apresentam reconhecido efeito carcinogênico e mutagênico, além da toxicidade.

Entre 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 (Sanghi *et al.*, 2002).

As usinas termelétricas a carvão geram toneladas de cinzas e a sua disposição inadequada causa a contaminação do solo e das águas superficiais e subterrâneas. O principal destino destas cinzas é a comercialização para o setor de construção, mas isto ocorre em pequena escala (~ 30%).

Uma das formas de reduzir o impacto ambiental decorrente da disposição destes resíduos consiste na ampliação do seu aproveitamento. Uma alternativa de reciclagem destes resíduos sólidos é a transformação das cinzas de carvão em um adsorvente de baixo custo capaz de remover substâncias tóxicas de águas contaminadas (Fungaro e Silva, 2002; Fungaro *et al.*, 2004, 2005; Fungaro e Izidoro 2006a, 2006b).

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. (Querol *et al.*, 2002, Rayalu *et al.*, 2006).

As zeólitas possuem carga estrutural negativa resultante da substituição isomórfica de cátions  $\text{Si}^{4+}$  por  $\text{Al}^{3+}$  na estrutura cristalina apresentando propriedade de troca catiônica. As aminas quaternárias, como o hexadeciltrimetilamônio, são surfactantes catiônicos de cadeia longa que possuem carga permanente positiva e, quando em contato com as zeólitas podem ser trocadas quantitativamente com os cátions da superfície externa formando uma estrutura de bi-camada (Bowman, 2003). Após a adsorção do surfactante, a carga superficial externa da zeólita muda de negativa para positiva e o material adsorvente apresenta capacidade de troca aniônica.

O objetivo deste estudo foi avaliar a eficiência da zeólita sintetizada a partir das cinzas modificada por surfactante como adsorvente na remoção do corante azo reativo aniônico Laranja 16 de soluções aquosas.

## 2. Parte Experimental

### 2.1. Materiais

Todos os reagentes usados foram de grau analítico. As soluções do corante foram preparadas a partir da diluição do reagente p.a com água ultrapura do sistema Millipore Milli-Q. As cinzas de carvão retidas no filtro ciclone (ZC6) foram coletadas na Usina Termelétrica de Figueira, localizada no município de Figueira no estado do Paraná. Mesa agitadora Quimis - mod. Q-225M, agitador mecânico Ética - Modelo 430, centrífuga Solumix e espectrofotômetro Cary IE – Varian foram utilizados. O corante Reativo Laranja 16 (RL 16) foi adquirido da empresa Sigma-Aldrich (grau de pureza ~ 50%). A estrutura química e as características gerais do RL 16 estão sumarizadas na Figura 1 e no Quadro 1, respectivamente.

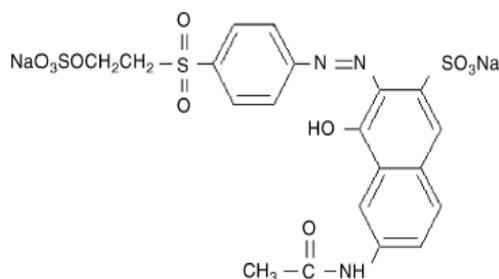


Figura 1 - Estrutura química do corante RL 16

Quadro 1 - Características gerais do corante RL 16

Fórmula molecular	C <sub>20</sub> H <sub>17</sub> N <sub>3</sub> Na <sub>2</sub> O <sub>11</sub> S <sub>3</sub>
Massa molar (g/mol)	617,54
Número do "Color Index" (CI)	17757
$\lambda_{\text{max}}$ (nm)	493

## 2.2. Métodos

### 2.2.1. Preparação da zeólita de cinzas de carvão

A amostra contendo 30 g de cinzas de carvão foi colocada com 240 mL de NaOH 3,5 mol L<sup>-1</sup> e aquecida em estufa, à 100° C, por 24 h. A suspensão foi filtrada e o sólido foi repetidamente lavado com água deionizada até pH ~ 11 e seco em estufa a 50° C.

### 2.2.2. Preparação da zeólita modificada por surfactante

A zeólita modificada com surfactante (ZMS) foi preparada pela mistura de 25 g de zeólita de cinzas de carvão (ZCC) com 0,5 L de brometo de hexadeciltrimetilamônio 20 mmol L<sup>-1</sup>. A mistura foi agitada por 7 h à 120 rpm e em temperatura ambiente em agitador mecânico. A suspensão foi filtrada e o sólido foi seco em estufa a 50° C.

### 2.2.3. Estudos sobre a remoção do corante

A remoção do corante em solução aquosa pela ZMS foi realizada por processo em batelada. Alíquotas de 10 mL da solução do RL16 25,6 mg L<sup>-1</sup> foram colocadas em béqueres com 0,1 g de ZMS. As suspensões foram agitadas em mesa agitadora à 120 rpm por intervalos de tempo de 1, 5, 10, 20, 30 e 60 min. Após cada intervalo de tempo, o sobrenadante foi separado por centrifugação (3 min a 2000 rpm) e a concentração do corante nesta solução foi determinada por espectrofotometria UV/visível no comprimento de onda correspondente à absorvância máxima. A capacidade de adsorção do adsorvente (q em mg g<sup>-1</sup>) foi calculada conforme a equação:

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

onde V (L) é o volume da solução de corante, C<sub>0</sub> (mg L<sup>-1</sup>) é a concentração inicial da solução de corante, C<sub>f</sub> (mg L<sup>-1</sup>) é a concentração final da solução de corante obtida após um tempo t e M (g) é a massa de zeólita.

As isotermas de adsorção foram realizadas com amostras contendo 0,1 g de ZMS em 10 mL de solução do corante com concentrações que variaram de 25,9 a 123,9 mg L<sup>-1</sup>. As amostras foram agitadas até alcançar o tempo de equilíbrio.



### 3. Resultados e Discussão

#### 3.1. Estudos de cinética de adsorção

O efeito do tempo de agitação na adsorção do RL 16 pela zeólita modificada por surfactante foi investigado (Fig. 2). A remoção do corante em solução aumentou com o tempo de contato até atingir um equilíbrio. O tempo de equilíbrio foi alcançado em 10 min e o processo apresentou uma eficiência de remoção de 85%. A remoção rápida do adsorbato e o alcance de equilíbrio em um período curto de tempo são uma das indicações que o adsorvente é eficiente e também possibilita que o tratamento de efluentes seja mais econômico.

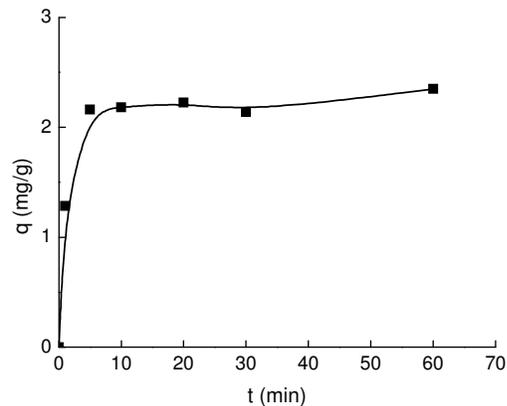


Figura 2. Efeito do tempo de agitação na remoção do corante RL16 sobre ZMS ( $C_o = 25,6 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $\text{pH}=5$ ).

#### 3.2. Modelagem Cinética

As cinéticas de adsorção são usualmente descritas pelos modelos de pseudo primeira-ordem (Lagergren, 1898), de pseudo segunda-ordem (Ho *et al.*, 1996), e de difusão intrapartícula (Weber e Morris, 1963) para a maioria dos sistemas adsorvente-adsorbato.

A forma linear da equação da pseudo-primeira ordem é dada pela equação:

$$\log_{10} (q_e - q) = \log_{10} q_e - k_1 t / 2,303 \quad (2)$$

onde  $q_e$  e  $q$  são as quantidades de corante adsorvidas ( $\text{mg g}^{-1}$ ) no equilíbrio e no tempo  $t$  (min), respectivamente;  $k_1$  é a constante de velocidade de adsorção ( $\text{min}^{-1}$ ). A constante  $k_1$  pode ser calculada a partir da inclinação da reta do gráfico  $\log (q_e - q)$  versus  $t$ .

O modelo linear de pseudo-segunda-ordem pode ser representado por:

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (3)$$



onde  $k_2$  é a constante de velocidade de pseudo-segunda-ordem ( $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ ),  $q_e$  e  $q$  são as quantidades de corante adsorvida ( $\text{mg g}^{-1}$ ) no equilíbrio e no tempo  $t$  (min). A partir da reta do gráfico de  $t/q$  versus  $t$ , os valores das constantes  $k_2$  e  $q_e$  podem ser calculados.

A constante  $k_2$  é usada para calcular a velocidade de adsorção inicial  $h$  ( $\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$ ), para  $t \rightarrow 0$ , como segue:

$$h = k_2 q_e^2 \quad (4)$$

O mecanismo do processo de adsorção definitivo pode não ser obtido pelos modelos cinéticos descritos acima e, portanto, o modelo da difusão intrapartícula pode ser empregado. De acordo com Weber e Morris (1963), se a difusão intrapartícula é o fator determinante da velocidade, a remoção do adsorbato varia com a raiz quadrada do tempo. Assim, o coeficiente de difusão intrapartícula ( $k_{\text{dif}}$ ) pode ser definido pela equação:

$$q_t = k_{\text{dif}} t^{1/2} + C \quad (5)$$

onde  $q_t$  é a quantidade de corante adsorvida ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $t$  é o tempo de agitação (min) e  $C$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) é uma constante relacionada com a resistência à difusão. O valor de  $k_{\text{dif}}$  ( $\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-0,5}$ ) pode ser obtido da inclinação e o valor de  $C$  da intersecção da curva do gráfico  $q_t$  versus  $t^{0,5}$ .

Os parâmetros cinéticos do processo de adsorção do corante RL16 sobre a ZMS foram obtidos pelas regressões lineares dos gráficos de cada modelo (Tabela 1). Os valores de  $q_e$  determinados experimentalmente também são mostrados na tabela.

Tabela 1. Parâmetros cinéticos para a remoção do RL16 25,6 mg/L sobre zeólita ZMS

<b>Pseudo- 1ª ordem</b>				
$K_1$ (min) <sup>-1</sup>	$q_e$ calc (mg/g)	$q_e$ exp (mg/g)	$R_1$	
$2,36 \times 10^{-2}$	0,0339	2,35	0,579	
<b>Pseudo- 2ª ordem</b>				
$K_2$ (g/mg min)	$h$ (mg/g min)	$q_e$ calc (mg/g)	$q_e$ exp (mg/g)	$R_2$
$3,94 \times 10^{-1}$	2,18	2,36	2,35	0,999
<b>Difusão Intrapartícula</b>				
C	$K_{\text{dif}}$ (mg/g min <sup>0,5</sup> )	$R_i$		
0,955	$4,73 \times 10^{-2}$	0,747		

A avaliação quantitativa dos modelos foi realizada pela comparação dos coeficientes de correlação ( $R$ ). Os valores de  $R_2$  foram maiores que aqueles de  $R_1$  para o RL16 confirmando que o processo de adsorção se ajusta melhor ao mecanismo de pseudo-segunda-ordem e nos sistemas corante/zeólita deve estar envolvido um mecanismo de adsorção ativado ou quimissorção (Ho e McKay, 1998). A adsorção ativada é um tipo de adsorção de caráter intermediário entre a adsorção física e a química. O melhor ajuste ao mecanismo de pseudo-segunda-ordem foi também confirmado pela comparação dos valores de  $q_e$  determinados experimentalmente ( $q_e$  exp) com os valores de  $q_e$  calculados ( $q_e$  calc) pelos modelos (Tabela 1).

### 3.3. Isoterma de Adsorção

As isotermas de adsorção foram determinadas para o sistema corante-zeólita usando-se as equações de Langmuir e Freundlich (Faust e Aly, 1987).



A expressão linear de Langmuir é:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q_o b} + \frac{C_e}{Q_o} \quad (6)$$

onde  $C_e$  é a concentração do corante no equilíbrio ( $\text{mg L}^{-1}$ ),  $q_e$  é a quantidade adsorvida no equilíbrio ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $Q_o$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) e  $b$  ( $\text{L mg}^{-1}$ ) 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 forma linear da equação de Freundlich é dada pela equação:

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad (7)$$

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  $\log q_e$  vs  $\log C_e$ .

A Figura 3 mostra a isoterma de adsorção do RL16 sobre ZMS, onde os valores obtidos experimentalmente e as curvas alcançadas a partir dos valores estimados pelos modelos de Langmuir e Freundlich são apresentados.

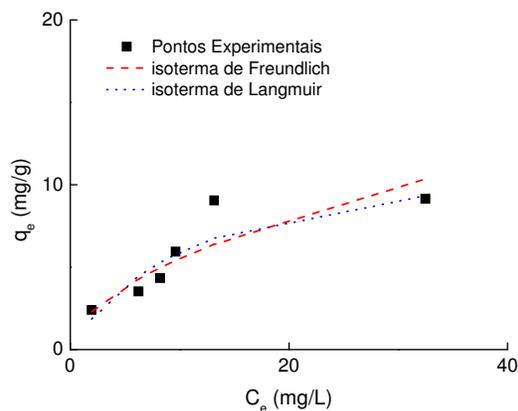


Figura 3. Isoterma de adsorção do RL16 sobre ZMS ( $T = 25$  °C;  $t$  agitação = 10 min)

A isoterma de equilíbrio para o corante RL16 sobre ZMS correspondeu ao Tipo L4, onde uma segunda camada saturada tende a se formar ou em certos casos pode representar a reorientação da molécula do adsorbato (Giles *et al.*, 1974).

Os parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich foram determinados por regressão linear dos gráficos linearizados e estão listados na Tabela 2. Os parâmetros obtidos no equilíbrio de adsorção do corante sobre a zeólita não modificada (ZCC) são apresentados para comparação.



Tabela 2. Parâmetros dos modelos de isoterma de Langmuir e Freundlich para RL-16 sobre ZCC e ZMS

Adsorvente	Langmuir		
	$Q_0$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	$b$ ( $\text{L mg}^{-1}$ )	R
ZMS	12,6	0,0878	0,9302
ZCC	0,580	0,966	0,9931

Adsorvente	Freundlich		
	$K_f^*$	n	R
ZMS	1,61	1,87	0,9258
ZCC	3,56	3,14	0,9935

(\*) ( $\text{mg g}^{-1}$ ) ( $\text{L mg}^{-1}$ )<sup>1/n</sup>

A avaliação quantitativa dos modelos foi realizada pela comparação dos coeficientes de correlação (R) mostrados na Tabela 2. Os dados experimentais da isoterma se ajustaram aos dois modelos, Langmuir e Freundlich, para as zeólitas ZMS e ZCC. A capacidade máxima de adsorção do corante, segundo Langmuir, foi 95% maior sobre a zeólita modificada por surfactante ZMS do que sobre a zeólita não modificada ZCC. Isto pode ser atribuído à superfície carregada positivamente que se forma no material adsorvente modificado com surfactante e a conseqüente atração eletrostática pela molécula aniônica do corante.

### Conclusão

A zeólita de cinzas de carvão modificada por surfactante mostrou-se eficiente como material adsorvente de baixo custo na remoção do azocorante reativo laranja 16 em solução aquosa. O modelo cinético de pseudo-segunda ordem representou melhor os dados experimentais cinéticos. A isoterma de adsorção pode ser ajustada aos modelos de Langmuir e Freundlich. A capacidade de adsorção máxima foi de  $12,6 \text{ mg g}^{-1}$ , segundo o modelo de Langmuir, e apresentou um valor 95% maior do que para a zeólita de cinzas de carvão não modificada.

### Agradecimentos

Os autores agradecem o Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPq pelo apoio financeiro e a Carbonífera do Cambuí Ltda. pelo fornecimento de amostras de cinzas de carvão.

### Referências

- BOWMAN, R. S. “Applications of surfactant-modified zeolites to environmental remediation” **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 61, 2003, pg. 43-56.
- FAUST, S. D.; ALY, O. M. **Adsorption Process for Water Treatment**. Butterworths: Stoneham, 1987.
- 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**, v. 25, 2002, pg. 1081-1085.
- 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**, v. 27, 2004, pg. 582-585.



FUNGARO, D. A.; IZIDORO, J. C.; ALMEIDA, R. S. “*Remoção de compostos tóxicos de solução aquosa por adsorção com zeólita sintetizada a partir de cinzas de carvão*”. **Eclética Quím.** v. 30, p. 1-8, 2005.

FUNGARO, D. A.; IZIDORO, J. C. “*Estudo da remoção de íons metálicos em água utilizando zeólitas sintetizadas com cinzas de carvão*”. **Tchê Química**, v.3, 2006a, pg. 21-30.

FUNGARO, D. A.; IZIDORO, J. C. “*Remediação de drenagem ácida de mina usando zeólitas sintetizadas a partir de cinzas leves de carvão*”. **Química Nova**, v.29, 2006b, p. 735-740.

GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. B. “*Corantes Têxteis*”. **Química Nova**, v. 23, 2000, pg. 71-78.

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*”. **Journal of the Chemical Society of London**, 1960, pg. 3973-3993.

HO, Y. S.; WASE, D. A. J.; FORSTER, C. F. “*Kinetic studies of competitive heavy metal adsorption by sphagnum moss peat*”. **Environmental Technology**, v. 17, 1996, pg.71-77.

HO, Y.S.; MCKAY, G. “*Sorption of dye from aqueous solution by peat*”. **Chemical Engineering Journal**, v 70, 1998, pg. 115-124.

KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P.; MORAES, S. G.; DURÁN, N. “*Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis*” **Química Nova**, v. 25, 2002, pg.78-82.

LAGERGREN, S.; “*Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe*”. **Handlingar Band**, 1898, v.24, p.1-39.

QUEROL, X.; MORENO, N.; UMAÑA, J. C.; ALASTUEY, A.; HERNÁNDEZ, E.; LÓPEZ-SOLER, A.; PLANA, F. “*Synthesis of zeolites from coal ash: an overview*” **International Journal of Coal Geology**, v. 50, 2002, pg. 413-423.

RAYALU, S. S.; BANSIWAL, A. K.; MESHARAM, S. U. et al. “*Fly ash based zeolite analogues: versatile materials for energy and environment conservation.*” **Catalisys Surveys from Asia**, v.10, 2006, p.74-88.

SANGHI, R., BHATTACHARYA, B., “*Review on decolorisation of aqueous dye solutions by low cost adsorbent*”. **Coloration Technology**, v.118, 2002, pg. 250-269.

VANDEVIVERE, P. V.; BIANCHI, R.; VERSTRAETE, W. “*Treatment and reuse of wastewater from the textile wet-processing industry: review of emerging technologies*”. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 72, 1998, pg. 289- 303.

WEBER, W. J.; MORRIS, J. C.; “*Kinetics of adsorption on carbon from solution*”. **Journal of Sanitary Engineering, Division ASCE**, v. 89, 1963, pg. 31 – 60.