

## Utilização de zeólitas sintetizadas a partir de cinza de carvão para remoção de azul de metileno em água

Denise Alves Fungaro\* & Mariza Bruno

Centro de Química e Meio Ambiente, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN – CNEN/SP). Av. Professor Lineu Prestes, 2242, CEP: 05508-000, São Paulo - SP, Brasil.

Recebido em 08/01/2009; revisado em 06/02/2009; aceito em 07/02/2009; publicado na internet em 15/02/2009

**RESUMO:** A adsorção de azul de metileno de solução aquosa foi realizada usando-se zeólitas de cinza de carvão como adsorventes de baixo custo. A amostra de cinza de carvão foi convertida em zeólitas por tratamento hidrotérmico usando parâmetros de síntese diferentes. Os materiais foram caracterizados por análise físico-química e estudos de DRX e MEV. As isotermas de adsorção ajustaram-se ao modelo de Freundlich. Os valores da capacidade de adsorção foram similares para os adsorventes. Estudos cinéticos indicaram que a adsorção seguiu o modelo de pseudo-segunda-ordem.

**Palavras-Chave:** zeólita, cinza de carvão, adsorção, azul de metileno

## **Introdução**

Os corantes, mesmo presentes em pequenas quantidades, são visualmente detectáveis e causam sérios problemas de natureza estéticas nos corpos d'água receptores. Os efluentes de indústrias têxteis, indústrias de manufaturas de corantes e de papel e polpa são altamente coloridos.

Atualmente, aproximadamente 10.000 corantes são produzidos em escala industrial. Destes, cerca de 2.000 encontram-se disponíveis para a indústria têxtil. 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 [1-3].

Além dos problemas estéticos, 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 tratamentos operacionais de água residuária municipal como a desinfecção ultravioleta [3, 4-8]. Devido ao exposto acima, é muito importante remover os corantes de águas residuárias antes que se misturem aos corpos d'água receptores.

Entre vários tipos de tratamento, a adsorção é uma das técnicas que tem sido empregada com sucesso na efetiva remoção de corantes [9]. Este processo encontra grande aplicação industrial, pois associa custos operacionais relativamente baixos 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.

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 [10-11].

As cinzas de carvão mineral são constituídas basicamente de sílica e alumina sendo possível convertê-las em material zeolítico por tratamento hidrotérmico em meio alcalino [12-18]. O conteúdo de zeólita varia entre 20-99% dependendo das condições do processo. As substâncias tóxicas que a cinza contém são removidas na solução básica que é encaminhada para tratamento e/ou re-aproveitamento posterior.

Os principais fatores que influenciam a síntese de zeólitas a partir de cinzas de

carvão são: tipo e composição das cinzas; tipo e concentração do meio alcalino; pressão, temperatura; tempo de reação; relação volume da solução alcalina/ massa das cinzas; uso de promotores (sementes, direcionadores).

O material zeolítico preparado com as cinzas de carvão coletadas em usina termelétrica situada no nordeste do Paraná mostrou-se eficiente na remoção de íons metálicos em água e em efluentes de galvanoplastia e na remediação de solo contaminado [19-24]. Os estudos envolvendo a remoção de corante em água são mais escassos [25-26].

O azul de metileno é o corante mais usado em testes de adsorção porque é considerado um composto modelo para o estudo da remoção de contaminantes orgânicos de solução aquosa [27-28]. É um corante importante por ser muito utilizado para propósitos de impressão, na indústria têxtil e na medicina. Embora não seja fortemente venenoso, o azul de metileno pode causar vários efeitos prejudiciais à saúde humana como períodos rápidos de dificuldade de respiração por inalação, enquanto a ingestão pela boca produz uma sensação de queima e provoca náuseas, vômito, diarreia e gastrite. A ingestão de altas doses provoca dores do abdômen e tórax, dor de cabeça severa, transpiração abundante, confusão mental, menstruação dolorosa e meta-hemoglobinemia [29-30].

A conversão clássica alcalina das cinzas de carvão utiliza geralmente solução de hidróxido de sódio ou potássio com diferentes concentrações, temperatura de 80 a 200 °C, tempo de reação de 3 a 48 h e uma variação nos outros parâmetros de ativação. Pelo menos quinze tipos diferentes de zeólitas poderão ser produzidos a partir de uma mesma cinza de carvão pela variação dos parâmetros de ativação [17, 31-32]. Cada tipo de zeólita irá apresentar propriedades de adsorção características.

O propósito deste estudo foi investigar a influência da variação dos parâmetros de ativação usados na síntese de zeólita a partir de cinzas de carvão na eficiência de remoção do corante azul de metileno de solução aquosa.

## **Material e Métodos**

### ***Material***

Todos os reagentes usados foram de grau analítico. As soluções do azul de metileno (CI 52015; M.M.= 373,9 g mol<sup>-1</sup>) foram preparadas a partir da diluição de solução estoque com água ultrapura do sistema Millipore Milli-Q. As cinzas de carvão da Usina Termelétrica de Figueira, localizada no Paraná, foram utilizadas no estudo. As zeólitas foram preparadas a partir de cinzas leves retidas no filtro manga (ZM). Agitador

mecânico com temperatura controlada, centrífuga e espectrofotômetro Cary 1E – Varian foram utilizados.

### **Preparação das zeólitas por síntese hidrotérmica**

As cinzas de carvão foram modificadas por tratamento hidrotérmico com variação das condições experimentais: concentração da solução de NaOH; tempo de reação; temperatura e relação massa de cinza / volume da solução de NaOH (Tabela 1). As condições da síntese foram selecionadas a partir de estudos realizados na preparação de zeólitas com grande capacidade de adsorção para azul de metileno [26].

**Tabela 1.** Parâmetros de ativação do tratamento hidrotérmico usado nas cinzas de carvão.

<b>[NaOH] (mol L<sup>-1</sup>)</b>	<b>t<sup>1</sup> (h)</b>	<b>T (°C)</b>	<b>M<sub>cinza</sub>/V<sub>sol</sub><sup>2</sup> (g mL<sup>-1</sup>)</b>	<b>Produtos Zeolíticos</b>
3,5	24	100	0,125	ZM1
4,0	21	90	0,100	ZM2

(1) tempo da reação; (2) relação massa de cinza/volume de solução de NaOH

O procedimento para o tratamento hidrotérmico foi o seguinte: a amostra contendo cinzas de carvão foi misturada com solução de NaOH e aquecida em estufa. Após o fim do processo de síntese, a suspensão foi filtrada e o sólido foi repetidamente lavado com água deionizada até pH ~ 10 e seco em estufa a 50° C. O efluente alcalino gerado no processo foi encaminhado para um tanque para posterior tratamento de neutralização ou re-uso.

### **Estudos sobre a remoção do corante**

A remoção do azul de metileno em solução aquosa pelas zeólitas foi realizada por processos descontínuos. Amostras de 100 mL de solução do corante de concentração na faixa de 1,6 a 32 mg L<sup>-1</sup> foram colocadas em béqueres com 1 g de zeólita e agitadas à 120 rpm por um intervalo de tempo de 10 a 120 min. Após um tempo de contato desejado, uma amostra era retirada da agitação, o sobrenadante foi separado por centrifugação e a concentração do corante nesta solução foi determinada por espectrofotometria UV-Visível no comprimento de onda correspondente à absorvância máxima,  $\lambda_{\max} = 650$  nm, após ajuste para pH ~ 5 com HNO<sub>3</sub> 0,05 mol L<sup>-1</sup>. O desvio padrão relativo nas medições da absorvância em triplicata estava na faixa de 0,2 a 0,7%.

A capacidade de adsorção do adsorvente,  $q$  (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,  $C_0$  ( $\text{mg L}^{-1}$ ) é a concentração inicial da solução de corante,  $C_f$  ( $\text{mg L}^{-1}$ ) é a concentração final da solução de corante obtida após um tempo t e M (g) é a massa de zeólita.

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

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

onde  $C_0$  é a concentração inicial de corante ( $\text{mg L}^{-1}$ ) e  $C_f$  é a concentração final de corante ( $\text{mg L}^{-1}$ ). O tempo de equilíbrio utilizado para obtenção das isotermas foi determinado a partir dos estudos cinéticos.

### **Caracterização físico-química dos materiais**

A composição química foi determinada por Fluorescência de Raios-X em equipamento Rigaku RIX-3000. A composição mineralógica foi obtida por Difração de Raios-X no equipamento Rigaku, modelo Multiflex, gerada a 40 kV e 20 mA usando radiação de Cu-K $\alpha$  ( $\lambda = 1,54060 \text{ \AA}$ ). A velocidade angular foi de  $1^\circ / \text{min}$  com varredura ( $2\theta$ ) entre  $5^\circ$  a  $80^\circ$ . A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi realizada utilizando o equipamento XL 30 da Philips para verificar a morfologia e tamanho dos cristais, onde as amostras foram previamente metalizadas com uma fina camada de ouro. A superfície específica BET foi determinada pelo equipamento BET Surface Área Analyser – Versão 3.11 – Quanta-Chrome Corporation – Nova 1200. Primeiramente, a amostra foi degaseificada por 12 h no banho de areia a  $150^\circ\text{C}$  para retirada de voláteis e gases interferentes, em seguida, houve adsorção de nitrogênio para garantir a atmosfera inerte e, finalmente, a determinação foi feita por meio da adsorção e dessorção de nitrogênio nas amostras em condições de vácuo de 0,1 mm Hg. A massa específica das zeólitas foi determinada via Pictometria de Hélio de pós sinterizados de  $\text{U}_3\text{O}_8$ ,  $\text{U}_3\text{Si}_2$  e de Al (Pictômetro Micromeritics – Accupyc 1330). A capacidade de troca catiônica (CTC) do material zeolítico foi obtida usando solução de acetato de sódio e de amônio [33]. O pH da zeólita foi determinado da seguinte forma: 0,1 g da amostra foi misturada com 10 mL de água destilada e a suspensão foi agitada por 24 h. Após filtração, o pH da solução foi determinado por um peagâmetro (Onda ion Analyser).

## **Resultados e Discussão**

### **Caracterização dos materiais**

A Tabela 2 apresenta a composição química (em % em massa) determinada por

fluorescência de raios-X da cinza de carvão utilizada no estudo.

A cinza leve do filtro manga apresentou uma relação  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  muito baixa comparada com a maioria das cinzas leves de carvão ( $\sim 2$  m/m) [34]. Esta característica em conjunto com o conteúdo relativamente baixo das impurezas de óxidos de Fe, Ca e S confere um alto potencial para o uso destas amostras como matéria-prima para a síntese de zeólitas com baixo teor de silício. Algumas propriedades físico-químicas das zeólitas de cinza de carvão são mostradas na Tabela 3.

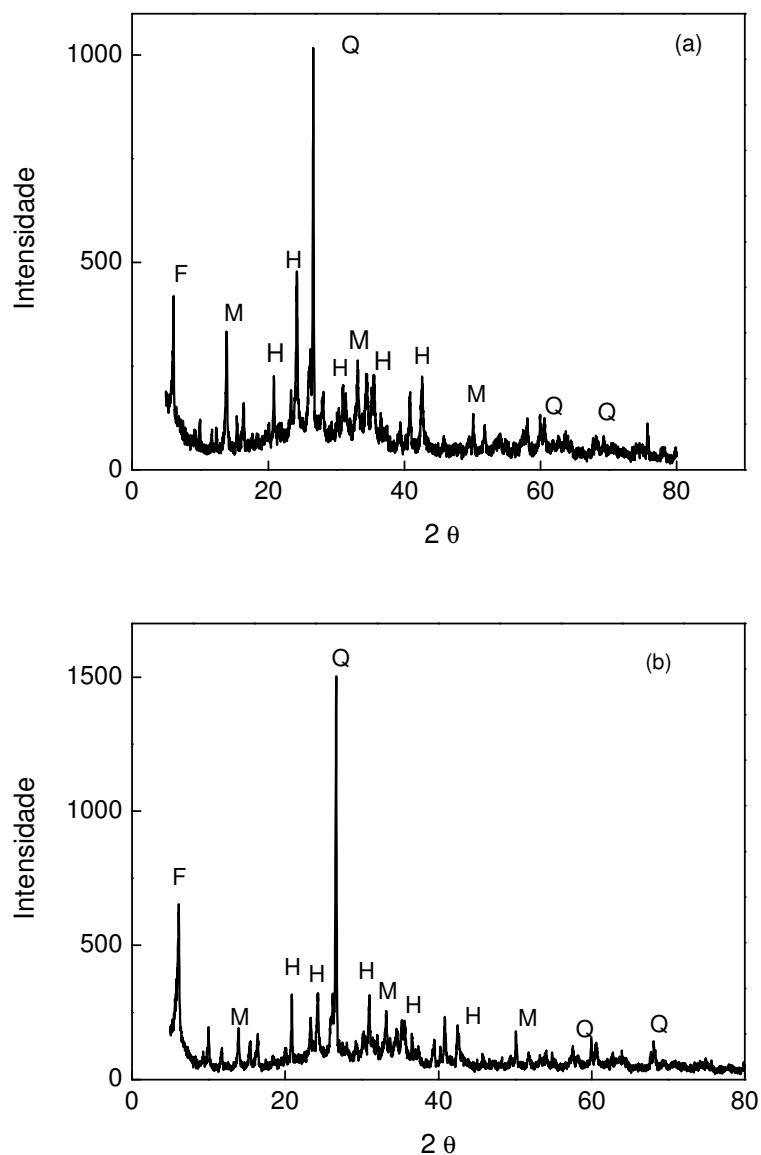
**Tabela 2.** Composição química da cinza de carvão.

Oxidos	% em massa
$\text{SiO}_2$	18,4
$\text{Al}_2\text{O}_3$	18,8
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	5,78
$\text{Na}_2\text{O}$	0,975
$\text{CaO}$	0,733
$\text{K}_2\text{O}$	2,51
$\text{TiO}_2$	0,55
$\text{SO}_3$	0,731
$\text{MgO}$	0,406
$\text{ZnO}$	0,219
$\text{As}_2\text{O}_3$	0,25
$\text{P}_2\text{O}_5$	0,14
$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	0,98

**Tabela 3.** Propriedades físico-químicas das zeólitas de cinza de carvão.

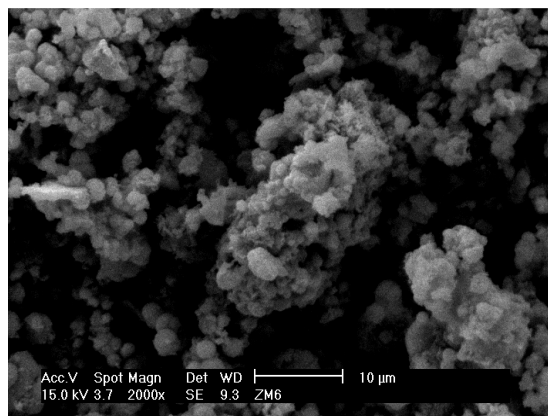
	ZM1	ZM2
pH (em água)	11,0	11,0
Área Superficial Específica ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )	90,7	132
Massa específica ( $\text{g cm}^{-3}$ )	2,42	2,36
CTC ( $\text{meq } 100 \text{g}^{-1}$ )	156	152

A Figura 1 apresenta os difratogramas de raios-X para as zeólita de cinzas de carvão ZM1 e ZM2. O estudo revelou a formação preferencial da zeólita faujasita após o tratamento hidrotérmico alcalino juntamente com traços de hidroxisodalita em ambos os materiais. Quartzo e mulita são da cinza que não reagiu no tratamento hidrotérmico e fazem parte do material zeolítico.

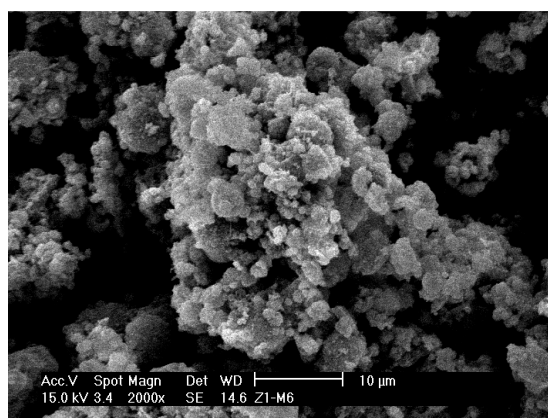


**Figura 1.** Difratogramas das zeólitas sintetizadas a partir de cinzas de carvão: (a) ZM1; (b) ZM2. Q = Quartzo; M = Mulita; H =hidroxisodalita; F = Faujasita.

A micrografia MEV das zeólitas de cinzas de carvão ZM1 e ZM2 estão apresentadas na Figura 2. A superfície é rugosa apresentando aglomerados de partículas pequenas porque os cristais de zeólita precipitam sobre as partículas das cinzas de carvão durante o tratamento alcalino. A maioria dos cristalitos é pequeno devido à presença de impurezas nas cinzas de carvão que leva a uma nucleação rápida prejudicando o crescimento do cristal [35].



(a)



(b)

**Figura 2.** Microfotografias das zeólitas sintetizadas a partir de cinzas de carvão por Microscopia Eletrônica de Varredura: (a) ZM1; (b) ZM2.

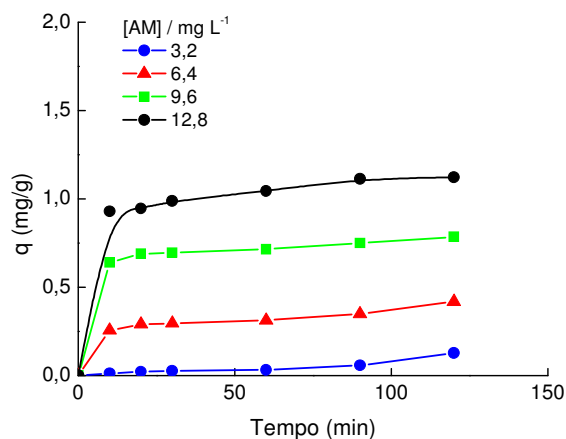
## **Estudos da adsorção do corante sobre as zeólitas de cinzas de carvão**

### ***Efeito de tempo de contato***

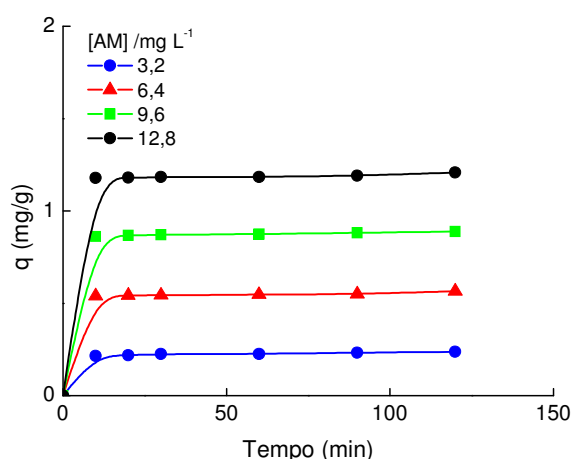
O efeito do tempo de agitação e da concentração inicial na adsorção do azul de metileno pelas zeólitas ZM1 e ZM2 foram investigados (Figuras 3 e 4). A quantidade de corante adsorvida ( $\text{mg g}^{-1}$ ) aumentou com o tempo de contato e com o aumento da concentração inicial do corante. O aumento da concentração inicial causou uma maior competição das moléculas de azul de metileno pelos sítios ativos dos adsorventes e, como resultado, mais corante foi adsorvido por grama de zeólita.

O tempo de equilíbrio foi de 90 min para ZM1 e a eficiência de adsorção estava entre 43 a 90%. Para ZM2, grandes frações ( $\sim 70 - 92\%$  de adsorção) do corante foram removidas dentro da primeira fase rápida de remoção, isto é, nos primeiros 10 min e após este tempo a adsorção atingiu o equilíbrio.





**Figura 3.** Efeito do tempo de agitação e da concentração do azul de metileno sobre a capacidade de adsorção das zeólitas ZM1.



**Figura 4.** Efeito do tempo de agitação e da concentração do azul de metileno sobre a capacidade de adsorção das zeólitas ZM2.

### Modelos cinéticos de adsorção

O comportamento transiente do processo de adsorção do azul de metileno pelos adsorventes foi analisado usando os modelos cinéticos de pseudo-primeira-ordem de Lagergren [36], de pseudo segunda-ordem de Ho e McKay [37] e o modelo da difusão intrapartícula [38]. A validade destes modelos pode ser avaliada pelos gráficos lineares de cada equação:  $\log(q_e - q_t)$  vs  $t$  para o modelo da pseudo primeira-ordem,  $t/q_t$  vs  $t$  para o modelo de pseudo segunda-ordem e  $q_t$  vs  $t^{1/2}$  para a difusão intrapartícula.

Os parâmetros cinéticos do processo de adsorção do azul de metileno sobre a zeólita ZM1 e ZM2 foram obtidos pelas regressões lineares dos gráficos de cada modelo (Tabelas 4 e 5).

**Tabela 4.** Parâmetros cinéticos para a remoção do azul de metileno pela zeólita ZM1.

[AM] (mg L <sup>-1</sup> )	Pseudo 1 <sup>a</sup> -ordem		Pseudo 2 <sup>a</sup> -ordem		Difusão Intrapartícula	
	K <sub>1</sub> x 10 <sup>-2</sup> (min <sup>-1</sup> )	R <sub>1</sub> <sup>2</sup>	K <sub>2</sub> x 10 <sup>-1</sup> (g mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	R <sub>2</sub> <sup>2</sup>	K <sub>i</sub> x 10 <sup>-2</sup> (mg g <sup>-1</sup> min <sup>-0,5</sup> )	R <sub>i</sub> <sup>2</sup>
3,2	0,557	0,960	-	-	0,635	0,955
6,4	1,56	0,968	4,93	0,997	1,29	0,969
9,6	0,935	0,970	5,31	0,999	1,51	0,955
12,8	3,67	0,946	2,23	0,999	2,95	0,991

**Tabela 5.** Parâmetros cinéticos para a remoção do azul de metileno pela zeólita ZM2.

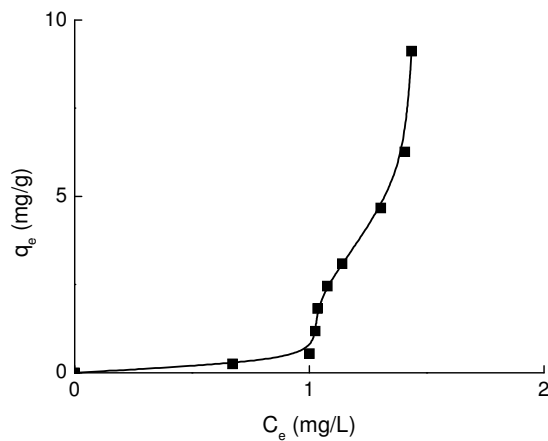
[AM] (mg L <sup>-1</sup> )	Pseudo 1 <sup>a</sup> -ordem		Pseudo 2 <sup>a</sup> -ordem		Difusão Intrapartícula	
	K <sub>1</sub> x 10 <sup>-2</sup> (min <sup>-1</sup> )	R <sub>1</sub> <sup>2</sup>	K <sub>2</sub> (g mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	R <sub>2</sub> <sup>2</sup>	K <sub>i</sub> x 10 <sup>-3</sup> (mg g <sup>-1</sup> min <sup>-0,5</sup> )	R <sub>i</sub> <sup>2</sup>
3,2	1,93	0,957	2,01	0,999	2,72	0,981
6,4	0,624	0,981	1,64	0,999	2,81	0,904
9,6	1,63	0,975	1,88	0,999	3,14	0,987
12,8	0,573	0,971	1,36	0,999	3,23	0,877

A avaliação quantitativa dos modelos foi realizada pela comparação dos coeficientes de correlação ( $R_1^2$ ,  $R_2^2$  e  $R_i^2$ ). Os resultados mostraram que processo de adsorção se ajustou melhor ao mecanismo de pseudo-segunda-ordem para os dois adsorventes e, conseqüentemente, no controle da velocidade deve estar envolvido um mecanismo de adsorção ativada ou quimissorção [39]. As capacidades de adsorção da zeólita ZM1 apresentaram valores muito baixos com a concentração do azul metileno de 3,2 mg L<sup>-1</sup> e conseqüentemente, estes dados não se ajustaram á equação de pseudo-segunda-ordem. Resultados similares foram obtidos com os estudos cinéticos do processo de adsorção do azul de metileno sobre zeólitas de cinzas de carvão amostradas na Austrália [40].

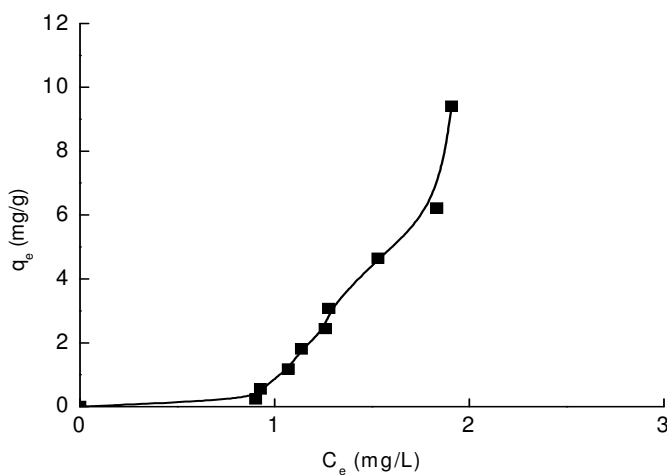
### Isotermas de adsorção

As Figuras 5 e 6 mostram as isotermas de adsorção do azul de metileno sobre as zeólitas ZM1 e ZM2 obtidas nos respectivos tempo de equilíbrio, onde  $C_e$  (mg L<sup>-1</sup>) corresponde à concentração de equilíbrio do corante na fase líquida e  $q_e$  (mg g<sup>-1</sup>) é a capacidade de adsorção do adsorvente. As isotermas de sistemas líquido/sólido podem ser classificadas de acordo com suas formas que são determinadas pelo mecanismo de adsorção e, portanto esta classificação pode ser usada para o diagnóstico da natureza da adsorção [41]. As isotermas de equilíbrio das zeólitas ZM1 e ZM2 apresentaram curvas com comportamento corresponde á isoterma Tipo S3 indicando a formação de multicamada e adsorção cooperativa [41].

Os dados de adsorção foram analisados usando-se os modelos de Langmuir e Freundlich que são os mais freqüentemente usados para descrever isotermas para aplicações em tratamento de águas e efluentes [42-43].



**Figura 5.** Isoterma de adsorção da zeólita ZM1 para o azul de metileno.



**Figura 6.** Isoterma de adsorção da zeólita ZM2 para o azul de metileno

Os parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich foram determinados por regressão linear das equações linearizadas. Os dados não se ajustaram ao modelo de adsorção de Langmuir apresentando valores das constantes negativos. Este fato sugere que o sistema não segue as proposições nas quais o modelo Langmuir é baseado e que a heterogeneidade na superfície ou nos poros das zeólitas de cinzas de carvão influencia a adsorção. As constantes de Freundlich estão listadas na Tabela 6. Os dados das zeólitas sintéticas comerciais Baylith 4A e 5A (Bayer) foram obtidos nas mesmas condições experimentais para comparação.

O valor alto do coeficiente de correlação ( $R^2 > 0,90$ ) mostrou que os dados experimentais se ajustaram ao modelo da isoterma de Freundlich para a adsorção do

azul de metileno nas zeólitas ZM1 e ZM2. A adsorção ocorreu por um processo cooperativo em sítios com energias diferentes de ligação conforme assinalou o valor da constante  $n$  menor que 1 [44-45]. Os dados de adsorção para as zeólitas comerciais não se ajustaram ao modelo de adsorção de Langmuir e o comportamento foi razoavelmente explicado pela equação de Freundlich ( $R^2 \sim 0,8$ ).

**Tabela 6.** Parâmetros dos modelos de Freundlich para azul de metileno sobre zeólitas.

Adsorvente	Freundlich		
	$K_f^*$	$n$	$R^2$
ZM1	0,779	0,13	0,968
ZM2	0,738	0,24	0,950
4 A	1,28	1,0	0,765
5 A	1,36	1,0	0,763

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

As capacidades de adsorção máxima das zeólitas ZM1 e ZM2 apresentaram valores praticamente iguais. Este fato sugere que a eficiência de adsorção do azul de metileno está relacionada principalmente com a capacidade de troca iônica das zeólitas que também apresentam valores muito próximos (Tabela 3). O azul de metileno é um corante básico e em água produz íons catiônicos ( $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{S}^+$ ). A superfície das zeólitas é negativamente carregada em solução aquosa e a adsorção dos cátions azul de metileno é favorecida devido à atração eletrostática. O desempenho da adsorção do azul de metileno sobre a cinza de carvão, matéria-prima das zeólitas, também foi estudado para comparação e observou-se uma capacidade de adsorção máxima 8 vezes menor do que os valores obtidos com as zeólitas e uma saturação do material muito mais rápida.

## Conclusão

As zeólitas sintetizadas a partir de cinzas de carvão submetidas a dois tratamentos hidrotérmico diferentes mostraram-se eficientes como materiais adsorventes de baixo custo na remoção do corante azul de metileno em solução aquosa. Os dois materiais zeolíticos obtidos apresentaram o mesmo comportamento cinético no processo de adsorção do azul de metileno seguindo o modelo cinético de pseudo-segunda-ordem. As isotermas de equilíbrio das zeólitas se ajustaram ao modelo de Freundlich e apresentaram valores de capacidade de adsorção máxima similares. A adsorção do sistema zeólita/corante envolveu um mecanismo de troca iônica. Os resultados

mostraram que as zeólitas de cinzas de carvão podem ser uma alternativa ao uso das zeólitas comerciais.

## **Agradecimentos**

Os autores agradecem o Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPq e a Carbonífera do Cambuí Ltda.

---

## **ABSTRACT**

### **Utilization of zeolites synthesized from coal ash for methylene blue removal from water**

*The adsorption of methylene blue from aqueous solution was carried out using zeolites synthesized from coal ash as low-cost adsorbents. The coal ash sample was converted to zeolites by hydrothermal treatment using different synthesis parameters. The materials were characterized by physical-chemical analysis, XRD and SEM studies. The adsorption isotherms can be fitted by Freundlich model. The values of the adsorption capacity of adsorbents were similar for adsorbents. Kinetic studies indicate that the adsorption follows pseudo-second-order kinetic model.*

**Keywords:** zeolite, coal ash, adsorption, methylene blue

---

## **Referências Bibliográficas**

- [1] Alcântara, M. R.; Daltin, D. *Quim Nova* **1996**, 19, 320.
- [2] Guaritini, C. C. I.; Zanoni, M. V. B. *Quim Nova* **2000**, 23, 71.
- [3] Zanoni, M. V.; Carneiro, P. A. *Ciência Hoje* **2001**, 29, 61.
- [4] Houk, V. S. *Mut. Res.* **1992**, 277, 91.
- [5] Knapp, J. S.; Zhang, F. M.; Tapley, K. N. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **1997**, 69, 289.
- [6] Kapdan, I. K.; Kargi, F.; McMullann, G.; Marchant, R. *Environ. Technol.* **2000**, 21, 231.
- [7] Nam, S.; Renganathan, V.; Tratnyek, P. G. *Chemosphere* **2001**, 45, 59.
- [8] Bertazzoli, R.; Pelegrini, R. *Quim Nova* **2002**, 25, 477.
- [9] Kunz, A.; Peralta-Zamora, P.; Moraes, S. G.; Durán, N. *Quim Nova* **2002**, 25, 78.

- [10] Sanghi, R.; Bhattacharya, B. *Color. Technol.* **2002**, 118, 250.
- [11] Dallago, R. M.; Smaniotto, A.; Oliveira, L. C. *Quim Nova* **2005**, 28, 433.
- [12] Holler H.; Wirsching, U. *Fortschr. Miner.* **1985**, 63, 21.
- [13] Henmi, T. *Clay Sci.* **1987**, 6, 277.
- [14] Singer, A.; Berggaut, V. *Environ. Sci. Technol.* **1995**, 29, 1748.
- [15] Amrhein, C.; Haghnia, G. H.; Kim, T. S.; Mosher, P. A.; Gagajena, R. C.; Amanios, T.; Torre, L. *Environ. Sci. Technol.* **1996**, 30, 735.
- [16] Querol, X.; Plana, F.; Alastuey A.; López-Soler, A. *Fuel* **1997**, 76, 793.
- [17] Querol, X. Umaña, J. C.; Plana, F.; Alastuey, A.; López-soler, A.; Medinaceli, A.; Valero, A.; Domingo, M. J.; Garcia-Rojo, E. *Fuel* **2001**, 80, 857.
- [18] Murayama, N.; Yamamoto, H.; Shibata, J. *Int. J. Miner. Process* **2002**, 64, 1.
- [19] Fungaro, D. A.; Silva, M. G. *Quim. Nova* **2002**, 25, 1081.
- [20] Fungaro, D. A.; Flues, M. S. M; Celebroni, A. P. *Quim. Nova* **2004**, 27, 582.
- [21] Fungaro, D. A.; Izidoro, J. C. *Tchê Química* **2006**, 3, 21.
- [22] Fungaro, D. A.; Izidoro, J. C. *Quim. Nova* **2006**, 29, 735.
- [23] Izidoro, J. C. Fungaro, D. A.; *Rev. Bras. Pesq. Des.* **2007**, 9, 101.
- [24] Izidoro, J. C. *Estudos sobre a remoção de íons metálicos em água usando zeólitas sintetizadas a partir de cinzas de carvão*. [Dissertação]. São Paulo: Centro de Química e Meio ambiente, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, 2008.
- [25] Bruno, M. *Utilização de zeólitas sintetizadas a partir de cinzas de carvão na remoção de corante em água*. [Dissertação]. São Paulo: Centro de Química e Meio ambiente, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, 2008.
- [26] Fungaro, D. A.; Izidoro, J. C.; Almeida, R. S. *Eclética Quim.* **2005**, 30, 31.
- [27] Aygun, A.; Yeniso-y-Karakas, S.; Duman, I. *Microporous Mesoporous Mat.* **2003**, 66, 189.
- [28] Yeniso-y-Karakas; S.; Aygun, A.; Günes, M.; Tahtasakal, E. *Carbon* **2004**, 42, 477.
- [29] Ghosh, D.; Bhattacharyya, K. G. *Appl. Clay Sci.* **2002**, 20, 295.
- [30] Karaca, S.; Gürscs, A.; Bayrak, R. *Energy Conversion and Managemet* **2004**, 45, 1693.
- [31] Moreno, N.; Querol, X.; Ayora, C.; Alastuey, A.; Fernández-Pereira, C.; Janssen-Jurtokicová, M. *Environ. Sci. Technol.* **2001**, 35, 3526.
- [32] Moreno, N.; Querol, X.; Ayora, C.; Alastuey, A.; Fernández-Pereira, C.; Janssen-Jurtokicová, M. J. *Environ. Technol.* **2001**, 127, 994.
- [33] Scott, J., Guang, D., Naeramitmarnsuk, K., Thabuot, M. J. *Chem. Technol. Biotechnol.* **2002**, 77, 63.
- [34] Zeng, R.; Umana. J. C.; Querol, X.; Lopez-soler, A.; Plana, F.; Zhuang, X. J. *Chem. Technol. Biotechnol.* **2002**, 77, 267.
- [35] Jansen, J. C. In: *The preparation of oxide molecular sieve. A .Synthesis of zeolites*,

- van Bekkum, H.; Flanigen, E. M.; Jacobs, P. A.; Jansen, J. C., eds.; Amsterdam: Elsevier, 2001., cap. 5.
- [36] Ho, Y. S.; McKay, G. *Can. J. Chem. Eng.* **1998**, 76, 822.
- [37] Ho, Y. S.; Wase, D. A. J. Forster, C. F.; *Environ. Technol.* **1996**, 17, 71.
- [38] Weber, W. J.; Morris, J. C. *J. Sanit. Eng. Div. ASCE* **1963** 89, 31.
- [39] Ho, Y. S.; McKay, G. *Chem. Eng. J.* **1998**, 70, 115.
- [40] Li, L.; Wang, S.; Zhu, Z. H. *J. Colloid Interface Sci.* **2006**, 300, 52.
- [41] Giles, C. H.; MacEwan, T. H.; Nakhwa, S. N.; Smith, D. J. *Chem. Soc. London* **1960**, 3973.
- [42] Perrich, J. R.; *Activated Carbon Adsorption for Waste Water Treatment*, Boca Raton: CRC Press, 1981,
- [43] Faust; S. D.; Aly, O. M.; *Adsorption Process for Water Treatment*, London: Butterworths, 1987.
- [44] Atkins, P.; *Physical Chemistry*, Oxford:Oxford University Press, 1970,
- [45] Singh, B.; Alloway, B. J.; Bochereau, J. M. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* **2000**, 31, 2775.