

AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE ADSORTIVA DE GEOPOLÍMERO, METACAULIM E CINZAS VOLANTES PARA REMOÇÃO DE VERMELHO NEUTRO DE ÁGUAS CONTAMINADAS

Jayana Freitas Resende¹, Marina dos Reis Oliveira², Lisandro Simão³, Isabela Reck⁴, Rosângela Bergamasco⁵, Angélica Marquetotti Salcedo Vieira⁶

¹Mestranda do Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá - UEM, Maringá/PR. Bolsista CAPES-UEM. pg402324@uem.br

²Mestranda do Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá - UEM, Maringá/PR. Bolsista CAPES-UEM. pg402991@uem.br

³Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais - PGMAT, Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC, Florianópolis/SC. lisandrosimao@gmail.

⁴Doutora, Docente do Curso de Engenharia de Alimentos, UEM, imrpaulino2@uem.br

⁵Co-Orientadora, Doutora, Docente do Curso de Engenharia Química, Departamento de Engenharia Química - DEQ, Universidade Estadual de Maringá - UEM, Maringá/PR. Pesquisadora da Universidade Estadual de Maringá - UEM. rbergamasco@uem.br
⁶Orientadora, Doutora, Docente do Curso de Engenharia de Alimentos, Departamento de Engenharia de Alimentos - DAL, Universidade Estadual de Maringá - UEM, Maringá/PR. Pesquisadora da Universidade Estadual de Maringá - UEM. amsvieira@uem.br

RESUMO

Corantes sintéticos são utilizados em diferentes áreas, como alimentícia, farmacêutica, têxtil, papel e celulose, cosmética, entre outras. Porém corantes não são biodegradáveis e contaminam as águas por meio do descarte inadequado. Nesse contexto a adsorção vem ganhado destaque visto que é uma opção de tratamento com altos índices de remoção e de baixo custo. O objetivo do presente trabalho foi analisar diferentes adsorventes como cinzas volantes de biomassa, geopolímero e metacaulim e comparar suas capacidades adsortivas e percentual de remoção para o corante vermelho neutro. Com os ensaios de adsorção foi possível verificar que as capacidades adsortivas das cinzas volantes e do metacaulim foram de 19,5 mg/g e 18,92 mg/g respectivamente, sendo essas mais elevada em comparação com ao geopolímero que obteve 13,18 mg/g. Além disso, o percentual de remoção das cinzas volantes, geopolímero e metacaulim foram de 99,94 %, 67,96% e 99,89% respectivamente. Foi possível analisar que as cinzas volantes são uma excelente opção de adsorvente, uma vez que esta é um resíduo prontamente eficaz para utilização na adsorção. Sugere-se estudos futuros a fim de aprimorar a adsorção de vermelho neutro.

PALAVRAS-CHAVE: Adsorção; Geopolímero; Cinzas volantes; Vermelho neutro; Tratamento de água.

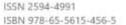
1 INTRODUÇÃO

Corantes sintéticos são utilizados em diferentes áreas, como alimentícia, farmacêutica, têxtil, papel e celulose, cosmética, entre outras. Devida a grande demanda das indústrias citadas, estima-se que aproximadamente 900.000 toneladas métricas de corante são produzidos anualmente (RAWAT; MISHRA; SHARMA, 2016). Contudo, a maior parte dos corantes não são biodegradáveis e podem gerar diversos problemas ambientais caso descartados inadequadamente (RECK et al., 2018, LIU et al., 2021 e RECK et al., 2019).

Dentre os prejuízos causados pelo despejo de efluentes incorreto está a contaminação das águas. Uma vez que a presença dos corantes reduz a entrada da luz na água, tal fato acarreta em inúmeros efeitos adversos no ecossistema aquático, além disso, os corantes podem ser tóxicos. Outro fator relevante é o fato de que a grande maioria dos corantes sintéticos possuem estruturas complexas e aromáticas que suscita em possíveis efeitos mutagênicos e carcinogênicos, representando risco a saúde (EGZIABHER; EDWARDS, 2013). Ponderando essa realidade, considera-se a remoção de corantes de águas residuárias de suma importância.

Diversas técnicas podem ser empregadas para retirada de corantes do ambiente, tais como, adsorção, coagulação, precipitação, floculação, filtração por membrana, entre outras (ROA et al., 2021). A adsorção se destaca por vários fatores, dentre eles, ser um método de baixo custo, com alta eficiência na remoção de contaminantes e possibilidade







de recuperar o adsorvente. Além desses, outro fator que torna atraente esse processo é a utilização de biossorventes, como casca de coco, casca de arroz e cinzas volantes (OLIVEIRA et al., 2021; GADORE, 2021).

Nos últimos anos, tem-se destacado o emprego de geopolímero como adsorvente. Geopolímeros são polímeros inorgânicos oriundo da ativação alcalina de materiais ricos em alumina e sílica, tais como metacaulim e cinzas volantes. O nome geo remete a terra, visto que apresenta estrutura similar as zeólitas (VASSALO, 2013). Eliche-Quesada *et al.* (2020) afirma que os geopolímeros são considerados materiais do futuro em virtude do alto desempenho em relação ao consumo de matérias-primas e baixo impacto ambiental.

As cinzas volantes são subproduto da queima de biomassa, elas são retidas em precipitadores eletrostáticos ou filtros de tecido. Assim como qualquer resíduo, há um impasse quanto ao descarte das cinzas, entretanto esse sólido se mostrou promissor para remoção de contaminantes. Visto que se trata de um resíduos de nenhum custo, apresenta elevada capacidade de adsorção e resolve a problemática de espaço para o descarte, é uma excelente opção a utilização as cinzas como adsorventes para remoção de poluentes emergentes em águas contaminadas (GADORE, 2021).

O vermelho neutro é um corante catiônico e gera compostos indesejáveis como monóxido de carbono, dióxido de carbono, óxidos de nitrogênio e cloretos de hidrogênio quando lançados em efluentes. Este corante é abundantemente empregado em pesquisas biológicas com a finalidade de colorir células vivas (FREITAS *et al.*, 2021).

Tendo em vista o potencial de adsorção do geopolímero, das cinzas volantes e do metacaulim, foi considerado utilizar os três sólidos como adsorventes para remoção de corante vermelho neutro. O intuito do presente trabalho é comparar a eficiência de cada adsorvente em questão, ponderando a capacidade adsortiva e a porcentagem de remoção.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

O trabalho foi efetivado no Departamento de Engenharia Química – DEQ da Universidade Estadual de Maringá (UEM) no laboratório Gestão, Controle e Preservação Ambiental – LGCPA.

2.1 PREPARO DAS MATÉRIAS PRIMAS

O metacaulim foi fornecido pela Metacaulim do Brasil Indústria e Comércio Ltda localizada em Jundiaí – SP e a cinza volante foi disponibilizada pela Cocamar Cooperativa Agroindustrial situada em Maringá. Segundo a empresa, a cinza corresponde a queima de eucalipto e minoritariamente de bagaço de cana.

Ambas as matérias primas foram aquecidas a 105°C por 24 horas em estufa com circulação de ar. Na sequência, o metacaulim foi peneirada em mesh 140 e armazenado em recipiente fechado. A cinza passou pela etapa de moagem e posterior padronização por meio de peneira mesh 140.

2.2 SÍNTESE DO GEOPOLÍMERO

A metodologia para elaboração do geopolímero foi fundamentada em diversos autores, dentre eles, Simão (2020), Pantongsuk *et al.* (2021), De Rossi *et al.* (2019), Jaya *et al.* (2021) e Atabey *et al.* (2020) .

A princípio preparou-se solução de NaOH 10M. Misturou-se o hidróxido de sódio com silicato de sódio fornecido pela Quimidrol – Joinville. A proporção foi de 50:50 em massa.

Em um agitador mecânico adicionou-se 42 g de ativadores (NaOH e Na₂SiO₃) e 42 g de metacaulim, agitou-se por 7 minutos em 500 rpm. Então acrescentou-se 0,43g de



peróxido de hidrogênio e agitou-se por mais 3 minutos sob mesma rotação. Despejou-se a mistura em formas de silicone e aguardou-se 24h para na sequência desenformar. As amostras foram revestidas com papel filme para reduzir o contato com o ar e consequentemente não alterar a umidade das mesmas.

Após 7 dias do preparo, realizou-se o teste para conferir a formação de geopolímero. Este consiste em deixar o geopolímero imerso em água fervente por 30 minutos e analisar se dissolve ou não. Caso mantenha a integridade da amostra, significa que o processo de geopolimerização de fato ocorreu.

Também se avaliou a quantidade de sódio residual presente no geopolímero, colocando a amostra por 7 dias em contato com a água e com o ar. Tal procedimento analisa a presença de eflorescência por meio da capilaridade.

Uma vez concluídos esses testes e comprovado a formação de geopolímero e o não excesso de sódio, triturou-se o geopolímero, padronizou-se passando por peneira de mesh 140, lavou-o abundantemente até atingir pH neutro e iniciou-se os ensaios de adsorção.

2.3 ESTUDOS DE ADSORÇÃO

O corante vermelho neutro foi fornecido pela INLAB confiança (Diadema/SP). Como adsorvente foram propostos a cinza volante, o metacaulim e o geopolímero.

Os ensaios foram realizados em batelada e em duplicata. Os parâmetros usados no processo de adsorção estão na Tabela 1.

Tabela 1: Parâmetros adsorção.

Parâmetros adsorção	
Massa (g)	0,025
Volume (mL)	25
Velocidade de agitação (RPM)	150
Tempo de equilíbrio (h)	24

A solução de vermelho neutro foi preparada dissolvendo o corante em água deionizada para se obter concentração inicial de 20 mg/L. Filtrou-se as amostras usando membrana de 0,22 μm. As concentrações foram lidas em Espectrômetro UV-vis (HACH DR 5000) em comprimento 530nm.

Analisou-se a porcentagem de remoção e a capacidade adsortiva para cada adsorvente e a, conforme exibida nas Equações (1) e (2).

$$R_e = \frac{(C_o - C_f) * 100}{C_o} \tag{1}$$

$$q_e = \frac{(C_o - C_f)V}{m} \tag{2}$$

Sendo:

 R_e a porcentagem de remoção;

 C_o a concentração inicial;

 C_f a concentração final;

 V o volume utilizado da solução contaminada de corante para realizar o ensaio de adsorção;

m a massa utilizada para cada adsorvente e q_e a capacidade adsortiva.

Onde R_e é dado em porcentagem e q_e em mg/g.



3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 exibe a relação entre os diferentes adsorventes, a capacidade adsortiva e as porcentagens de remoção. É possível constatar que as cinzas volantes e metacaulim exibiram resultados semelhantes. O geopolímero por sua vez, obteve capacidade inferior aos outros adsorventes. Ensaios de caracterização dos materiais adsorventes em trabalhos futuros poderão investigar melhor estes resultados. O tamanho de partícula e área de superfície especifica de cada adsorvente pode explicar os diferentes resultados.

Tendo em vista que as cinzas volantes são ambientalmente melhores, uma vez que são resíduos e corrobora para o destino final dessas, é possível concluir que seu emprego como adsorvente é promissor.

Quanto ao geopolímero, seu preparo requer a adição de outros elementos como hidróxido de sódio, silicato de sódio e peróxido de hidrogênio, além de requerer agitação e tempo para ocorrer a geopolimerização. No entanto, por se tratar de um material cimentante, pode-se obter diferentes estruturas porosas (esferas, membranas e monólitos) para aplicação *in situ*, como em remediação de áreas degradadas. Estas estruturas podem ser mais facilmente removidas de corpos hídricos quando comparado a adsorventes em pó.

Silva, Krenski, Bittencourt (2016) analisaram a adsorção de corantes têxteis azul, vermelho e amarelo com metacaulim e esta mostrou-se mais eficaz para corantes de coloração amarela, adsorvendo até 19,6mg de corante amarelo para cada 100g de metacaulim, confirmando eficiência de adsorção.

O metacaulim obteve bom desempenho também, contudo seu preparo requer temperaturas de até 800°C, visto que é o resultado da calcinação da caulinita. Sendo assim, da mesma forma que o geopolímero, quando confrontado com a realidade de cinzas volantes, é viável ponderar que se invista no tratamento da água empregando as cinzas.

Mogan *et al.* (2002) ao comparar as cinzas volantes com outros adsorventes de baixo custo afirma que a capacidade de sorção das cinzas volantes é comparável à de outros adsorventes disponíveis comercialmente usados para a remoção de corantes catiônicos de águas residuais. Dessa forma, confirma os valores encontrados nessa pesquisa.

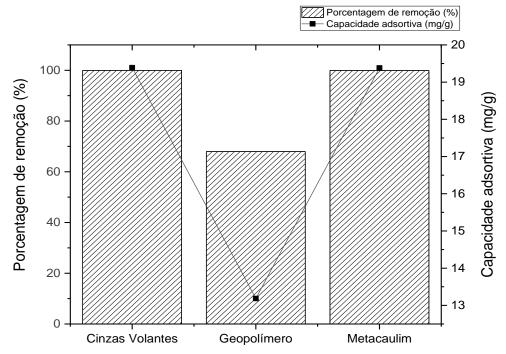


Figura 1: Avaliação da porcentagem de remoção e da capacidade adsortiva dos das cinzas volantes, do geopolímero e do metacaulim.



Mall, Srivastava e Agarwal (2006) estudaram o processo de adsorção utilizando cinza volante do bagaço gerada da usina de açúcar para remoção de Orange-G e Metil Violeta. Quando a concentração inicial dos corantes foi de 20 mg/L, o percentual de remoção correspondeu a 90 e 55%, respectivamente. Pondera-se então, com este estudo, a remoção também de vermelho neutro com remoção equivalente a 99%.

Na figura 2, pode-se ver a concentração residual do corante vermelho neutro após a adsorção, com as cinzas volantes, geopolímero e metacaulim em mg/L

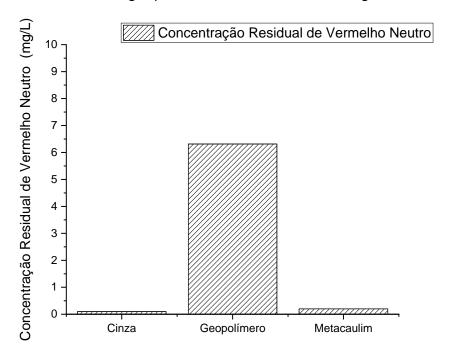


Figura 2: Avaliação da concentração residual do corante vermelho neutro após a adsorção com os três adsorventes.

Outro fator que demostra o motivo das cinzas volantes terem demostrado um valor de remoção e capacidade adsortiva maior é o fato de que o potencial zeta desse material ser negativo, conferindo assim uma carga eletrostática negativa o que favorece a remoção do corante vermelho neutro visto que este é catiônico.

Tomasz, Anna e Ryszard (2019) estudaram a respeito da adsorção de chumbo em cinza volantes, eles também justificaram a adsorção por meio da atração eletrostática, uma vez que as cinzas volantes possuem carga superficial negativa e que os íons chumbo são carregados positivamente.

O geopolímero, de igual modo, apresenta um potencial zeta negativo, porém no pH natural da solução de corante as cinzas tem um potencial hidrogeniônico maior. O potencial hidrogeniônico consiste em analisar qual o adsorvente tem maior interações em níveis ácidos e básicos, explicando assim a diferença entre os valores de remoção e capacidade adsortiva.

Vimonses et al. (2009) investigou o uso potencial do caulim como adsorventes para a remoção do vermelho do congo de águas residuárias e obtiveram remoções próximas a 85%, com capacidade adsortiva de 5,62 e 6,92 mg. Comparando este estudo com o presente trabalho utilizando metacaulim pode-se comprovar a necessidade da calcinação do caulim para deixar este material mais reativo e com capacidade adsortiva maior. Porém diante da utilização de cinzas volantes, comparado ao caulim e ao metacaulim, as cinzas





se tornam um promissor biossorvente, visto que são resíduos sem a necessidade de tratamento e com capacidade adsortiva e percentual de remoção próximo a 100%.

Sugere-se que mais testes, como ensaio de massa, pH, tempo de contato e temperatura precisam ser realizados a fim de otimizar o processo de adsorção e também que sejam feitas outras caracterizações a fim de analisar com mais detalhes os adsorventes.

4 CONCLUSÃO

Mediante o resultado da capacidade adsortiva e da porcentagem de remoção, podese perceber que as cinzas volantes e o metacaulim tiveram resultados similares. O geopolímero apresentou resultado inferior, mas também obteve uma boa capacidade de remoção.

Recomendou-se a escolha das cinzas volantes frente a realidade de custo, local para descarte e eficiência no processo adsortivo. Estudos futuros precisam ser efetuados a fim de que se aprimore a adsorção de vermelho neutro.

Por fim sugere-se uma caracterização detalhada dos adsorventes, principalmente em relação ao tamanho de partícula e área de superfície especifica, para compreender as suas propriedades adsortivas em relação a remoção do corante estudado.

AGRADECIMENTOS

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES).

REFERÊNCIAS

ATABEY, İ. İ. *et al.* The influence of activator type and quantity on the transport properties of class F fly ash geopolymer. **Construction and Building Materials**, v. 264, p. 120268, 20 dez. 2020.

DE ROSSI, A. *et al.* In-situ synthesis of zeolites by geopolymerization of biomass fly ash and metakaolin. **Materials Letters**, v. 236, p. 644–648, 1 fev. 2019.

EGZIABHER, T. B. G.; EDWARDS, S. Estudos sobre a adsorção do corante reativo preto 5 de solução aquosa usando zeólita de cinzas de carvão. **Africa's potential for the ecological intensification of agriculture**, v. 53, n. 9, p. 1689-1699, 2013.

ELICHE-QUESADA, D. *et al.* Dust filter of secondary aluminium industry as raw material of geopolymer foams. v. 32, ju., 2020.

FREITAS, F. P. DE *et al.* Heliyon Adsorption of neutral red dye by chitosan and activated carbon composite fi lms. v. 7, n. jun., 2021.

GADORE, V. Journal of Water Process Engineering Tailored fly ash materials: A recent progress of their properties and applications for remediation of organic and inorganic contaminants from water. **Journal of Water Process Engineering**, v. 41, n. mar., p. 101910, 2021.

JAYA, N. A. et al. Effect of anisotropic pores on the material properties of metakaolin geopolymer composites incorporated with corrugated fiberboard and rubber. **Journal of**





Materials Research and Technology, v. 14, p. 822-834, 2021.

LIU, L. *et al.* Treatment of industrial dye wastewater and pharmaceutical residue wastewater by advanced oxidation processes and its combination with nanocatalysts: A review. **Journal of Water Process Engineering**, v. 42, n. 22, p. 102122, 2021.

MALL, I. D.; SRIVASTAVA, V. C.; AGARWAL, N. K. Removal of Orange-G and Methyl Violet dyes by adsorption onto bagasse fly ash - Kinetic study and equilibrium isotherm analyses. **Dyes and Pigments**, v. 69, n. 3, p. 210-223, 2006.

MOHAN, D. et al. Removal of dyes from wastewater using flyash, a low-cost adsorbent. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 41, n. 15, p. 3688-3695, 2002.

OLIVEIRA, M. DOS R. et al. Remoção de corantes azoicos da indústria textil utilizando adsorção com diferentes meios, 2021.

PANTONGSUK, T. *et al.* Effect of hydrogen peroxide and bagasse ash additions on thermal conductivity and thermal resistance of geopolymer foams. **Materials Today Communications**, v. 26, n. October 2020, p. 102149, 2021.

RAWAT, D.; MISHRA, V.; SHARMA, R. S. Chemosphere Detoxi fi cation of azo dyes in the context of environmental processes. **Chemosphere**, v. 155, p. 591-605, 2016.

RECK, I. M. *et al.* Removal of tartrazine from aqueous solutions using adsorbents based on activated carbon and Moringa oleifera seeds. **Journal of Cleaner Production**, v. 171, p. 85–97, 2018.

RECK, I. M. *et al.* Protein fractionation of Moringa oleifera Lam. seeds and functionalization with magnetic particles for the treatment of reactive black 5 solution. **Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 97, n. 8, p. 2309-2317, 2019.

ROA, K. *et al.* Lignocellulose-based materials and their application in the removal of dyes from water: A review. v. 29, jul., 2021.

SILVA, JHONATAN DA; MACHADO, DIEGO BITTENCOURT; KRENSKI, MARICÉLIA; , ; "AVALIAÇÃO DA ADSORÇÃO DE CORANTES TÊXTEIS EM METACAULIM", p. 490-496 . *In:* Anais do XIII Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica. São Paulo: Blucher, 2019.ISSN 2359-1757

SIMÃO, L. Valorização de resíduos como fonte alternativa mineral para o sistema composicional geopolimérico SiO2-Al2O3-álcalis. [S. I: s.n.].

TAVARES, F. DE O. *et al.* Analysis of the influence of natural adsorbent functionalization (Moringa oleifera) for Pb (II) removal from contaminated water. n. March 2019, p. 1-10, 2020.

TOMASZ, K.; ANNA, K.; RYSZARD, C. Effective adsorption of lead ions using fly ash obtained in the novel circulating fluidized bed combustion technology. Microchemical Journal, v. 145, n. December 2018, p. 1011-1025, 2019.

VASSALO, É. A. D. S. Obtenção de geopolímero a partir de metacaulim ativado. [S. l.]







UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS PROGRAMA, 2013

VIMONSES, V. *et al.* Adsorption of congo red by three Australian kaolins. **Applied Clay Science**, v. 43, n. 3-4, p. 465-472, 2009.

