

# AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE ADSORTIVA DE GEOPOLÍMEROS E CINZAS VOLANTES PARA REMOÇÃO DE SAFRANINA DE ÁGUAS CONTAMINADAS

*Marina dos Reis Oliveira<sup>1</sup>, Jayana Freitas Resende<sup>2</sup>, Lisandro Simão<sup>3</sup>, Isabela Reck<sup>4</sup>, Rosângela Bergamasco<sup>5</sup>, Angélica Marquetotti Salcedo Vieira<sup>6</sup>*

<sup>1</sup>Mestranda do Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá - UEM, Maringá/PR. Bolsista CAPES-UEM. pg402991@uem.br

<sup>2</sup>Mestranda do Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá - UEM, Maringá/PR. Bolsista CAPES-UEM. pg402324@uem.br.

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

<sup>4</sup>Doutora, Docente do Curso de Engenharia de Alimentos, UEM, imrpaulino2@uem.br

<sup>5</sup>Co-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

<sup>6</sup>Orientadora, 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

Os corantes constituem-se o fundamento de diversas indústrias como têxtil e cosmética, entretanto estima-se que 50% da produção anual de corantes alcança o ambiente e que a maioria destes são tóxicos e promovem efeitos mutagênicos e carcinogênicos, sendo maléficos ao ambiente e a saúde humana. Diante da necessidade de purificar águas contaminadas, propõem-se o estudo de adsorção empregando cinzas volantes de biomassa e materiais geopoliméricos. O objetivo foi avaliar a capacidade adsortiva e a porcentagem de remoção para cada material. A adsorção mostrou-se promissora para os geopolímeros e para as cinzas volantes, obtendo-se valores de capacidade adsortiva equivalente a 18,9 e 19,5 mg/g, respectivamente. Conclui-se que investir no estudo da adsorção com cinzas volantes é promissor visto unir dois fatores relevantes, a retirada de contaminante e destino final das cinzas. O geopolímero, embora eficaz, necessitou de outros fatores que podem resultar em um adsorvente de custo mais elevado. Sugerem-se que mais análises sejam feitas a fim de aperfeiçoar este estudo.

**PALAVRAS-CHAVE:** Adsorção; Geopolímeros; Cinzas volantes; Safranina; Tratamento de água.

## 1 INTRODUÇÃO

A utilização de corantes está presente na sociedade desde 2000 a.C. Hoje em dia seu emprego é o fundamento de diversas indústrias como têxtil e cosmética, por exemplo. (RAWAT; MISHRA; SHARMA, 2016). É ponderado que 50% da produção anual de corante alcança o ambiente (KANT, 2012; CARMEN; DANIELA, 2012).

Extinguir o uso de corantes é inviável, contudo os efeitos adversos causados por efluentes de corante são preocupantes. A maioria destes são tóxicos e promovem efeitos mutagênicos e carcinogênicos, sendo maléficos ao ambiente e a saúde humana (RAWAT; MISHRA; SHARMA, 2016; EGZIABHER; EDWARDS, 2013). Diante da necessidade de purificar a água tem-se inúmeros procedimentos adotados, dentre eles, separação por membrana, troca iônica, filtração por sedimentação e osmose reversa. Entretanto, todos os métodos citados possuem alto custo e reduzida efetividade industrial. Em contrapartida, há a adsorção, eficiente e viável economicamente (GE; LIU, 2022).

Dentre os principais fatores que influenciam na adsorção estão a relação adsorvente/adsorvato, o tamanho das partículas adsorventes, temperatura, pH, tempo de contato e área de superfície específica do adsorvente. Para que um adsorvente seja tido por promissor é preciso que haja alta assertividade em diferentes concentrações de corantes, aptidão para remoção do contaminante e versatilidade para efluentes com distintas características (OLIVEIRA et al., 2021).

Tem despertado a atenção o uso de geopolímeros como materiais adsorventes. A nomenclatura geopolímero foi proposta em 1976 por Davidovits para caracterizar a

estrutura mista (amorfa a semi-cristalina) semelhante a zeólita. O termo geo, representa conformidade com materiais geológicos e polímero a química dos sílico-aluminatos. Estes também são conhecidos por polissialatos, em que sialato significa poli-sílico-aluminatos (VASSALO, 2013; ELICHE-QUESADA et al., 2020) .

Os geopolímeros são provenientes de materiais que possuem silício e alumínio na forma amorfa a semi-cristalina. A distinta característica dos geopolímeros é do ponto de vista ecológico, uma vez que podem ser fabricados com resíduos industriais, contanto que sejam ricos em aluminossilicatos reativos. Ademais, sua síntese pode ser feita em temperatura ambiente e dentre as aplicações estão a produção de materiais cimentícios, além de membranas, esferas e monólitos porosos (WANG et al., 2021).

Cinzas volantes são um dos produtos gerados por meio da combustão de biomassa. Anualmente são produzidas toneladas de cinzas volantes, das quais 40% são descartadas em tanques. Estas, são sólidos ricos em alumina e sílica e com o progresso da pesquisa, tem-se mostrado promissora em inúmeras aplicações industriais, dentre elas produção de cimento, de aterro de rodovias e para retirar contaminantes de águas residuais (GADORE; AHMARUZZAMAN, 2021).

A safranina ou cloreto de 3,7-dimetil-10-fenilfenazina-10-io-2,8-diamina, é um corante catiônico básico extensivamente empregado nas indústrias têxteis. Contudo, pode causar danos ao sistema respiratório e irritação a pele. Foi um dos primeiros corantes produzidos e é empregado em lã, couro, papel e algodão, além de ser um eficaz inibidor de corrosão para cobre, alumínio e aço macio (KHAN, 2020).

Neste trabalho cinzas volantes e materiais geopoliméricos são avaliados para remoção de safranina. O objetivo deste artigo é confrontar a efetividade de cada adsorvente em questão, examinando a porcentagem de remoção e a capacidade adsortiva.

## **2 MATERIAIS E MÉTODOS**

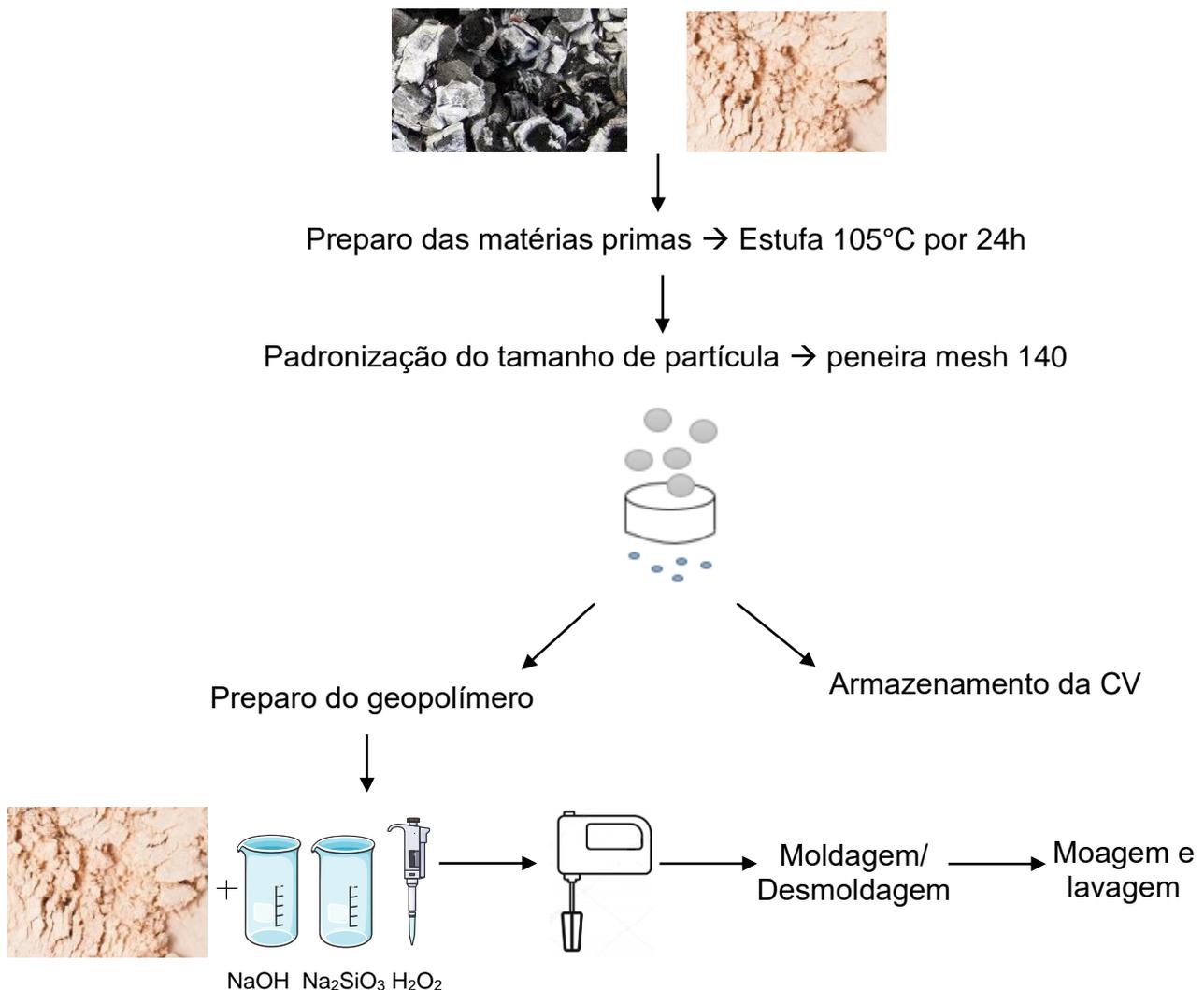
O trabalho foi realizado no laboratório Gestão, Controle e Preservação Ambiental – LGCPA, localizado no Departamento de Engenharia Química – DEQ da Universidade Estadual de Maringá (UEM).

### **2.1 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL**

O metacaulim (MK) foi concedido pela Metacaulim do Brasil Indústria e Comércio Ltda localizada em Jundiaí – SP e as cinzas volantes (CV) foram disponibilizadas pela Cocamar Cooperativa Agroindustrial situada em Maringá. As cinzas são provenientes da queima de eucalipto e minoritariamente de bagaço de cana.

A sequência experimental está exposta na Figura 1.

Coleta das matérias primas (CV e MK) → Cocamar e Metacaulim do Brasil



**Figura 1:** Procedimento experimental.

## 2.2 PREPARO DO GEOPOLÍMERO

A metodologia para síntese do geopolímero foi respaldada nos seguintes autores: Simão (2020), De Rossi et al. (2019), Jaya et al. (2021), Atabey et al. (2020) e Pantongsuk et al. (2021).

Inicialmente, preparou-se solução de hidróxido de sódio 10M e silicato de sódio em proporção mássica de 50:50. Conforme visto na Figura 1 misturou-se em um agitador mecânico 42 g de metacaulim e 42 g de ativadores (solução de NaOH 10M e Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>). Essa agitação foi de 500 rpm e durou 7 minutos. Na sequência, adicionou-se 0,43 g de peróxido de hidrogênio e agitou-se por mais 3 minutos sob mesma velocidade. Por fim, transferiu-se a pasta originada em formas de silicone.

A desmoldagem ocorreu 24 horas depois, então envolveu-se as amostras com papel filme para preservar a umidade das mesmas.

Decorridos 7 dias da síntese do geopolímero, realizou-se a verificação que de fato ocorreu a reação de geopolimerização. O teste compreende em deixar o geopolímero imerso em água fervente por 30 minutos e averiguar se o mesmo dissolve ou não. Caso mantenha a integridade da amostra, representa que efetivamente formou-se geopolímero.

Avaliou-se também o residual de sódio presente nos adsorventes geopoliméricos, para tal analisou-se a presença de eflorescência por meio da capilaridade. Com este intuito, colocou-se a amostra por 7 dias em contato com o ar e com a água.

Após efetuados as análises e atestado 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 prosseguiu-se com os ensaios de adsorção.

### 2.3 ESTUDOS DE ADSORÇÃO

Os ensaios de adsorção foram realizados em batelada, em duplicata e embasados na metodologia apresentada por Tavares al. (2020).

O corante safranina foi fornecido pela INLAB confiança (Diadema/SP) e como adsorventes foram propostos as cinzas volantes e os geopolímeros.

A solução de safranina cuja concentração inicial foi de 20 mg/L foi preparada dissolvendo o corante em água deionizada. Pesou-se 0,025 g de cada adsorvente em frascos de polietileno e deixou-os em contato com 25 mL da solução de safranina por 24h a 150 rpm. Em seguida, filtraram-se as amostras empregando membrana de 0,45 µm. Aferiu-se a concentração inicial e final com o Espectrômetro UV-vis (HACH DR 5000) em comprimento de 520nm e então avaliou-se a capacidade adsortiva para cada sólido e a porcentagem de remoção, tal como exibidas nas Equações (1) e (2).

$$q_e = \frac{(C_o - C_f)V}{m} \quad (1)$$

$$R_e = \frac{(C_o - C_f) * 100}{C_o} \quad (2)$$

Nas quais  $C_o$  representa a concentração inicial (mg/L),  $V$  o volume do corante (L),  $q_e$  a capacidade adsortiva (mg/g),  $R_e$  a porcentagem de remoção,  $C_f$  equivale a concentração final (mg/L) e  $m$  a massa do adsorvente (g).

### 2.4 POTENCIAL ZETA DOS ADSORVENTES

O potencial zeta representa o potencial eletrocinético em dispersões coloidais. Ele estabelece a carga da superfície do adsorvente (BRUM et al., 2022). Neste trabalho analisou-se somente o potencial zeta no pH natural dos adsorventes. O equipamento utilizado para tal análise foi o Delsa™ Nano Submicron Particle Size and Zeta Potential, da Beckman Coulter.

## 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 3.1 ESTUDOS DE ADSORÇÃO

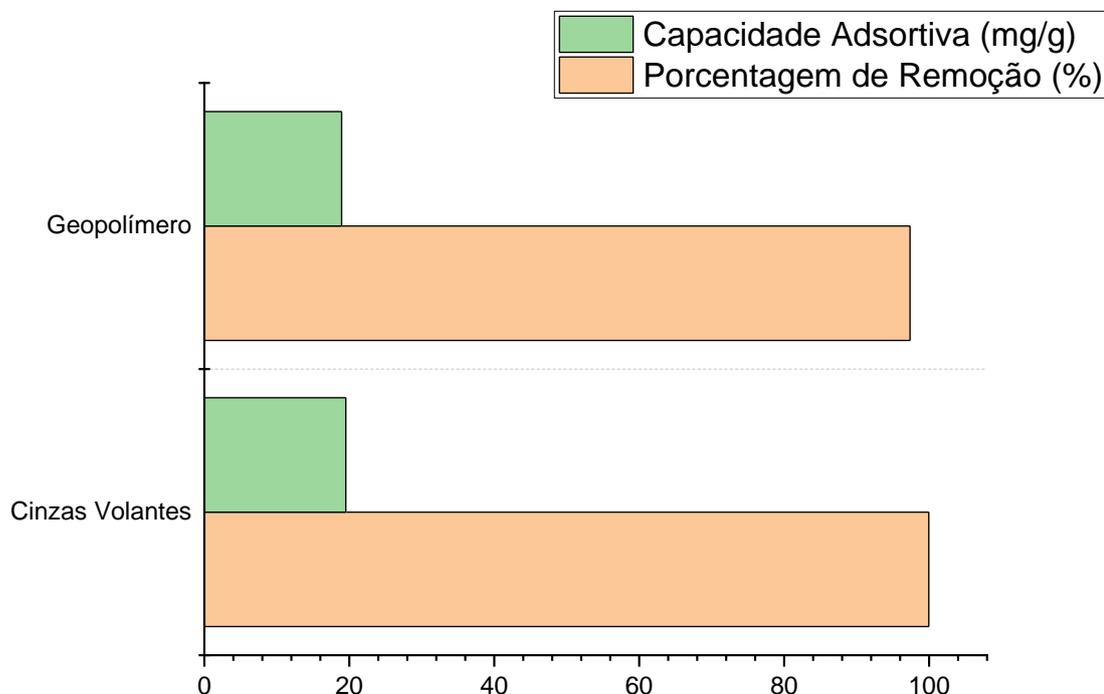
Avaliou-se a porcentagem de remoção e a capacidade adsortiva conforme visualiza-se na Figura 2. Vê-se que as cinzas volantes apresentam-se melhores adsorventes para remoção de safranina. A porcentagem de remoção do geopolímero correspondeu a 97%, enquanto que as cinzas removeram 99%. Ademais, a capacidade adsortiva variou de 18,9 mg/g (geopolímero) para 19,5 mg/g (CV).

Analisando o ponto de vista ambiental, é possível confirmar que o emprego de cinzas volantes é promissor, visto que há estudos que comprovam sua utilização para remoção de corantes como vermelho ácido (ALTERARY; MAREI, 2021), laranja de metila (GAO et al.,

2015), laranja ácido, vermelho ácido (ZHENG et al., 2010), azul ácido, azul básico (FERRERO, 2015), azul de metileno (MOR; CHHAVI; SUSHIL, 2018) e este estudo acrescenta a extração de safranina de águas residuais.

Vale a pena frisar que investir no estudo da adsorção utilizando as cinzas como adsorvente é propício visto unir dois fatores relevantes, a retirada de contaminante e destino final das cinzas. Com o resíduo sendo utilizado para remoção de poluentes, libera-se espaço em tanques que invalidam a terra no qual estão situados.

Avaliando a capacidade adsortiva do geopolímero e das cinzas nota-se que a variação foi diminuta, conquanto considerando que a síntese do geopolímero necessitou de agitação, tempo de espera para que a reação de geopolimerização se processasse, adição de ativadores e agentes porogênicos ( $H_2O_2$ ), influi que se torna um adsorvente com valor mais elevado. Entretanto, estudos futuros para obter esferas e monólitos geopoliméricos a partir das cinzas volantes pode ser interessante para melhorar a reutilização destes adsorventes posteriormente. Neste sentido, monólitos e esferas geopoliméricas poderiam ser eficientes para aplicações *in situ*, tais como na recuperação de recursos hídricos (rios e lagoas), podendo ser facilmente removidos após seu uso.



**Figura 2:** Avaliação da porcentagem de remoção e da capacidade adsorptiva das cinzas volantes e geopolímeros.

Alterary e Marei (2021) afirmam que o tratamento de água com cinzas volantes é considerado ecológico, eficaz e econômico. Complementando, Mostafa et al. (2019) confirma que as cinzas podem ser usadas para produção de adsorventes competitivos frente aos já comercializados com custo reduzido e ademais, investir em pesquisa soluciona o impasse ambiental de descarte das cinzas e de poluentes aquosos.

Hower et al. (2017) afirma que o carbono não queimado nas cinzas volantes é quem permite a adsorção de compostos orgânicos como corantes, herbicidas, fenóis e metais tóxicos. A necessidade de água limpa e de uma sociedade sustentável evidencia o tratamento baseado em cinzas volantes. Na Figura 3 é possível ver a concentração residual de safranina após o tratamento. A maior concentração final foi de 0,52 mg/L para os materiais geopoliméricos.

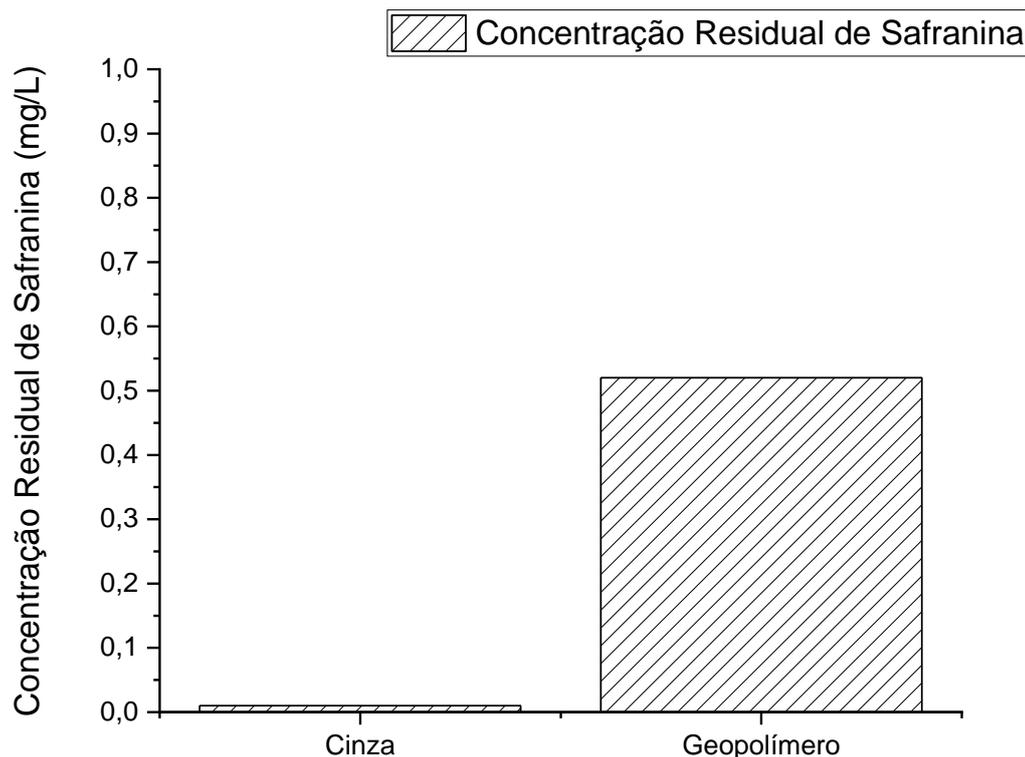


Figura 3: Concentração residual de safranina após os ensaios de adsorção.

## 3.2 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS ADSORVENTES

### 3.2.1 Potencial Zeta

A análise das cargas superficiais dos adsorventes identificou valores negativos em pH natural. Tendo em vista que para o presente estudo o pH da solução não foi alterado, pode-se justificar a adsorção por meio de atração eletrostática, posto que o material possui cargas negativas em pH natural e a safranina se trata de um corante catiônico.

Alvarenga e Correa (2021) empregaram cinza volante do bagaço de cana seca e peneirada e também cinza ativada por CO<sub>2</sub> para remoção de poluentes da água. Os autores afirmam que como o potencial zeta apresentou valores negativos, sugere-se boa estabilidade quando utilizado como adsorvente para contaminantes catiônicos, como o azul de metileno e a safranina. Tais pesquisadores, confirmam o exposto acima.

Recomenda-se que mais análises sejam feitas para aprimorar a adsorção de safranina. Propõem-se que seja avaliado massa, pH, tempo de contato e temperatura.

## 4 CONCLUSÃO

Diante do presente estudo, concluiu-se que a porcentagem de remoção e a capacidade adsorptiva para ambos os adsorventes foram bem próximas. Confirmou-se a utilização de cinzas volantes para retirada de contaminantes e pode-se abordar a questão ambiental de destinação final deste resíduo.

Afirma-se que em virtude do custo benefício, a utilização das cinzas volantes como adsorventes para remoção de poluentes emergentes em águas contaminadas é promissora. Por fim, sugere-se que mais análises sejam realizadas para otimizar a adsorção da safranina.

O estudo de materiais geopoliméricos a partir das cinzas volantes para produção de esferas e monólitos porosos podem ser uma oportunidade interessante para aplicações in situ, tais como na remediação de áreas degradadas.

## 5 AGRADECIMENTOS

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

## REFERÊNCIAS

ALTERARY, S. S.; MAREI, N. H. Journal of King Saud University – Science Fly ash properties , characterization , and applications : A review. **Journal of King Saud University - Science**, v. 33, n. 6, p. 101536, 2021.

ALVARENGA, A. D.; CORREA, D. S. Composite nano fi bers membranes produced by solution blow spinning modi fi ed with CO 2 -activated sugarcane bagasse fl y ash for ef fi cient removal of water pollutants. **Journal of Cleaner Production**, v. 285, p. 125376, 2021.

ATABEY, Í. Í. 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.

BRUM, L. F. W. et al. Structured silica materials as innovative delivery systems for the bacteriocin nisin. v. 366, n. July 2021, 2022.

CARMEN, Z.; DANIELA, S. Characteristics , Polluting Effects and Separation / Elimination Procedures from Industrial Effluents – A Critical Overview. **Textile Organic Dye**, p. 55–86, 2012.

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, n. July, 2020.

FERRERO, F. Dye removal from aqueous solution using coal fly ash for continuous flow adsorption. **Clean Technologies and Environmental Policy**, p. 1907–1915, 2015.

GADORE, V.; AHMARUZZAMAN, M. 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. October 2020, p. 101910, 2021.

GAO, M. et al. Applied Surface Science Combined modification of fly ash with Ca ( OH ) 2

/ Na<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub> and its adsorption of Methyl orange. v. 359, p. 323–330, 2015.

GE, Q.; LIU, H. Tunable amine-functionalized silsesquioxane-based hybrid networks for efficient removal of heavy metal ions and selective adsorption of anionic dyes. **Chemical Engineering Journal**, v. 428, n. May 2021, p. 131370, 2022.

HOWER, J. C. et al. International Journal of Coal Geology Coal-derived unburned carbons in fly ash: A review. **International Journal of Coal Geology**, v. 179, n. May, p. 11–27, 2017.

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.

KANT, R. Textile dyeing industry an environmental hazard. **Natural Science**, v. 04, n. 01, p. 22–26, 2012.

KHAN, F. Statistical applications for photocatalytic dye degradation and sorption models study assess by Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoadsorbent. **Materials Today Chemistry**, v. 17, p. 100330, 2020.

MOR, S.; CHHAVI, M. K.; SUSHIL, K. K. Assessment of hydrothermally modified fly ash for the treatment of methylene blue dye in the textile industry wastewater. **Environment, Development and Sustainability**, v. 20, n. 2, p. 625–639, 2018.

MOSTAFA, S. et al. Porous adsorbents derived from coal fly ash as cost-effective and environmentally-friendly sources of aluminosilicate for sequestration of aqueous and gaseous pollutants: A review. **Journal of Cleaner Production**, v. 208, p. 1131–1147, 2019.

OLIVEIRA, M. DOS R. et al. **Remoção de corantes azoicos da indústria têxtil 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 Detoxification of azo dyes in the context of environmental processes. **Chemosphere**, v. 155, p. 591–605, 2016.

SIMÃO, L. **Valorização de resíduos como fonte alternativa mineral para o sistema composicional geopolimérico SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-álcalis**, 2020.

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.

VASSALO, É. A. D. S. **OBTENÇÃO DE GEOPOLÍMERO A PARTIR DE METACAULIM ATIVADO**. [s.l.] UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS PROGRAMA, 2013.

WANG, C. et al. High value-added applications of coal fly ash in the form of porous materials: A review. **Ceramics International**, v. 47, n. 16, p. 22302–22315, 2021.

ZHENG, D. et al. Adsorption Behavior of Acid Dyestuffs on the Surface of Fly Ash  
Adsorption Behavior of Acid Dyestuffs on the Surface of Fly Ash. v. 2691, 2010.