



11º SIMPÓSIO
INTERNACIONAL
DE QUALIDADE
AMBIENTAL

02 A 04 DE
OUTUBRO
PORTO ALEGRE-RS
TEATRO DA PUCRS



TEMA
meio ambiente,
política & economia

REMOÇÃO DE RODAMINA-B E AZUL DE METILENO DE SOLUÇÃO AQUOSA COM CINZAS DE CARVÃO, ZEÓLITA MERLINOÍTA E ZEÓLITA CLINOPTILOLITA

Patricia Hubner – hubner.patricia1@gmail.com
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Helena Schneider – helenasch@gmail.com
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Luci Kelin de Menezes Quines – kelinquines@yahoo.com.br
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Isabel Cristina Tessaro – isabel@enq.ufrgs.br
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Nilson Romeu Marcilio – nilson@enq.ufrgs.br
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Resumo: Realizou-se um estudo de adsorção de rodamina-B (RB) e azul de metileno (AM) em cinzas, provenientes da combustão de carvão mineral, no material zeolítico sintetizado a partir dessa cinza e na zeólita clinoptilolita (ZC). O material zeolítico foi sintetizado conforme o método de tratamento hidrotérmico alcalino e caracterizado por difração de raios-X (DRX). Os materiais adsorventes foram caracterizados pela área específica, distribuição de tamanho de poros e microscopia eletrônica de varredura. A adsorção foi realizada com soluções aquosas de 20 e 50 mg L⁻¹ de cada corante, relação solução/adsorvente de 100 mL g⁻¹ e tempos de contato de 5, 10, 15, 20 e 25 minutos. Após a adsorção, o líquido foi analisado por espectroscopia UV-Vis para determinar a concentração de corante. Pelo DRX do material zeolítico sintetizado identificou-se zeólita merlinoíta e material amorfo (ZK). A cinza apresentou menor área específica (12 m² g⁻¹) do que ZK e ZC (30 m² g⁻¹). A distribuição de tamanho de poros dos sólidos mostrou que ZC apresenta uma faixa maior de tamanho de poros (20 a 150 Å), enquanto cinza apresenta poros de 20 a 45 Å e ZK de 20 a 65 Å. ZC apresentou maior remoção de RB (99 %) em ambas as concentrações avaliadas e os três adsorventes apresentaram elevada capacidade de remoção de AM (> 75 %). A utilização da cinza e do material zeolítico sintetizado a partir dela demonstram potencial como adsorventes alternativos para remoção destes corantes de soluções aquosas, além da redução do descarte de cinzas no meio ambiente.

Palavras-chave: Rodamina-B, Azul de Metileno, Cinzas de carvão mineral, Zeólita Merlinoíta, Zeólita Clinoptilolita

Realização



Correalização



Informações:

qualidadeambiental.org.br
abes-rs@abes-rs.org.br
(51) 3212.1375



11º SIMPÓSIO
INTERNACIONAL
DE QUALIDADE
AMBIENTAL

02 A 04 DE
OUTUBRO
PORTO ALEGRE-RS
TEATRO DA PUCRS



TEMA
meio ambiente,
política & economia

REMOVAL OF RHODAMINE-B AND METHYLENE BLUE FROM AQUEOUS SOLUTION WITH COAL ASHES, MERLINOITE ZEOLITE AND CLINOPTILOLITE

Abstract: An adsorption study of the rhodamine-B (RB) and methylene blue (AM) dyes was carried out on fly ash from the combustion of mineral coal, zeolitic material synthesized from this ash and commercial zeolite clinoptilolite (ZC). The zeolitic material was synthesized according to the alkaline hydrothermal treatment method and characterized by X-ray diffraction (XRD). The adsorbent materials were characterized by specific area, pore size distribution and scanning electron microscopy. The adsorption was performed with aqueous solutions of 20 and 50 mg L⁻¹ of each dye, solution/adsorbent ratio of 100 mL g⁻¹ and contact times of 5, 10, 15, 20 and 25 minutes. After adsorption, the liquid was analyzed by UV-Vis spectroscopy to determine the dye concentration. From the XRD of the zeolitic material synthesized, merlinoite zeolite and amorphous material (ZK) were identified. The ash had a smaller specific area (12 m² g⁻¹) than ZK and ZC (30 m² g⁻¹). The pore size distribution of the solids showed that ZC exhibits a larger range of pore size (20 to 150 Å), while the ash has pores of 20 to 45 Å and ZK, of 20 to 65 Å. ZC presented higher RB removal (99%) at both concentrations and the three adsorbents presented high capacity for removal of AM (> 75%). The use of ash and zeolitic material synthesized from it demonstrate potential as alternative adsorbents for removal of these dyes from aqueous solutions, in addition to reducing the disposal of ash in the environment.

Keywords: Rhodamine-B, Methylene Blue, Coal ash, Merlinoite zeolite, Clinoptilolite zeolite

1. INTRODUÇÃO

Corantes são largamente utilizados por diversos segmentos da indústria, o que acarreta no lançamento de grandes quantidades de efluentes contendo essas substâncias, que muitas vezes são resistentes ao poder de autodepuração dos corpos hídricos. Mais de 10.000 corantes têxteis diferentes são produzidos anualmente, atingindo uma produção anual de 7 x 10⁵ toneladas em todo o mundo e estima-se que, nos processos de tingimento, por exemplo, uma faixa de 10 a 25 % destes corantes seja perdida em efluentes gerados durante o processo. Além disso, o setor têxtil requer grande demanda de água em seus processos, produzindo volumes consideráveis de efluentes que podem trazer riscos ao meio ambiente (AL-GHOUTI *et al.*, 2003; BABAN *et al.*, 2010).

Dentre os inúmeros corantes existentes, a rodamina-B (RB), que possui toxicidade comprovada para organismos vivos, pode ser usada como corante na indústria têxtil e de plásticos (HASSANPOUR *et al.*, 2017), em tintas de impressora (CAÑIZARES *et al.*, 2007) e como reagente analítico e marcador (GUPTA *et al.*, 2004). O azul de metileno (AM) pode ser utilizado na indústria como corante de papel, borracha, plásticos, couro, tintas e para tingimento de algodão e lã (VISA *et al.*, 2010), mas também é utilizado em diversos procedimentos clínicos, como, por exemplo, para aumentar o tônus vascular e a função do miocárdio em pacientes com choque séptico ou anafilático, e é considerado seguro, possuindo efeitos hemolíticos dependendo da dose aplicada (AMARAH, 2015).

As substâncias corantes presentes em efluentes contribuem para a poluição dos ecossistemas, o que pode se tornar um problema de saúde pública que afeta seriamente o meio ambiente. A presença de pequenas quantidades de corante (1 mg L⁻¹) já é suficiente para produção de cor na água e a coloração dos corpos aquosos pode afetar a captação de luz para os organismos aquáticos e a solubilidade de gases. Além disso, os compostos colorantes normalmente possuem características de baixa biodegradabilidade e seus produtos secundários, como as aminas aromáticas, possuem potencial carcinogênico (BANAT *et al.*, 1996; RAUF *et al.*, 2011; TAHIR *et al.*, 2008). Em

Realização

ABES-RS



Correalização



Informações:

qualidadeambiental.org.br
abes-rs@abes-rs.org.br
(51) 3212.1375



11º SIMPÓSIO
INTERNACIONAL
DE QUALIDADE
AMBIENTAL

02 A 04 DE
OUTUBRO
PORTO ALEGRE-RS
TEATRO DA PUCRS



TEMA
meio ambiente,
política & economia

geral, os efluentes de indústrias têxteis possuem concentração de corante na faixa de 10 a 800 mg L⁻¹ (O'NEILL *et al.*, 1999), por isso, a remoção dos corantes dos efluentes, antes da sua disposição final, é importante e o desenvolvimento de tecnologias eficientes e de baixo custo de tratamento se torna necessário (ZAZO *et al.*, 2006).

Vários métodos para a remoção de corantes de meio aquoso são conhecidos: adsorção, filtração por membranas, processos oxidativos avançados, tratamentos biológicos, dentre outros (GUPTA & SUHAS, 2009; VIJAYARAGHAVAN *et al.*, 2013). O processo de adsorção destaca-se por necessitar uma menor área de trabalho e custo inicial, além de apresentar menor sensibilidade e maior flexibilidade e simplicidade de operação. Neste âmbito, carvão, cinza de carvão, casca de arroz, argilas e zeólitas são alguns dos materiais já testados como adsorventes para corantes (GUPTA & SUHAS, 2009; MCKAY *et al.*, 1999; RAFATULLAH *et al.*, 2010).

Zeólitas são minerais, naturais ou sintéticos, constituídos de alumínio, silício, íons de compensação (que são, normalmente, metais alcalinos ou alcalino-terrosos) e água. Esses materiais possuem estrutura microporosa, que lhes confere elevada capacidade de adsorção de íons. Além disso, as zeólitas são capazes de trocar alguns de seus cátions característicos por cátions presentes no meio onde se encontram sem alterar sua estrutura, essa característica confere aos materiais zeolíticos uma importante propriedade, que é a elevada capacidade de troca iônica (AUERBACH *et al.*, 2003). Por isso a vasta possibilidade de aplicação das zeólitas em diferentes processos que envolvam adsorção.

Clinoptilolita é a zeólita natural mais abundante que se encontra disponível no meio ambiente e pode ser encontrada em depósitos sedimentares em diversas regiões do mundo (AKGÜL *et al.*, 2006; ÇORUH *et al.*, 2010). A clinoptilolita apresenta estrutura semelhante à de um aluminossilicato clássico e, portanto, exibe grande porosidade, o que favorece os processos de adsorção. Considerando-se que as propriedades das zeólitas podem ser melhoradas em relação às existentes nas zeólitas naturais (FERRET, 2004), vários estudos vêm sendo desenvolvidos a fim de sintetizar zeólitas a partir de diversas matrizes, como caulim, argilas e cinzas geradas durante a combustão do carvão ou casca de arroz, por exemplo (ZEN, 2016). Comercialmente, é conhecido o método hidrotérmico para síntese de zeólitas, o qual se baseia no tratamento térmico de uma suspensão formada por cinzas e solução alcalina por um determinado tempo de reação (FERRET, 2004; QUEROL *et al.*, 2001).

Sabe-se, por exemplo, que a quantidade de cinzas gerada corresponde a aproximadamente 50 % da quantidade de carvão que entra como combustível nas usinas termelétricas. Sendo assim, é gerado um grande volume de cinzas e existem poucas possibilidades de reutilização desse resíduo que, muitas vezes, não recebe a destinação correta no descarte. Isso faz com que esse resíduo seja um poluidor em potencial, visto que ele pode apresentar elevada toxicidade. Portanto, é interessante que resíduos como as cinzas possam ser utilizados para a síntese de um material de maior valor agregado, como as zeólitas, sendo que este material pode ser empregado em diversos processos, trazendo importância econômica a este (FERRET, 2004).

Este trabalho, portanto, teve como objetivo avaliar a remoção dos corantes rodamina-B (RB) e azul de metileno (AM) pelo processo de adsorção utilizando três adsorventes: a cinza gerada durante a combustão de carvão mineral, o material zeolítico sintetizado a partir dessa cinza, e a zeólita comercial clinoptilolita (ZC). Associando, desta forma, o aproveitamento de resíduos com a possibilidade do tratamento de efluentes na mitigação de graves problemas ambientais

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Materiais

Utilizou-se a cinza leve de carvão proveniente da Mina do Leão (Companhia Rio-grandense de Mineração - CRM, RS) para sintetizar o material zeolítico. A zeólita comercial clinoptilolita Zeocel 0325, com granulometria de 325 mesh, foi cedida pela empresa Celta Brasil.

Realização



Correalização



Informações:

qualidadeambiental.org.br
abes-rs@abes-rs.org.br
(51) 3212.1375



11º SIMPÓSIO
INTERNACIONAL
DE QUALIDADE
AMBIENTAL

02 A 04 DE
OUTUBRO
PORTO ALEGRE-RS
TEATRO DA PUCRS



TEMA
meio ambiente,
política & economia

Para a realização da síntese do material zeolítico foi utilizado como base o hidróxido de potássio (KOH) da marca HR de classe industrial. Filtros de papel qualitativo (Qualy[®]), com tamanho de poros de 14 μm e diâmetro de 12,5 cm, foram utilizados para promover a separação das partes líquida e sólida das suspensões obtidas durante a síntese e durante os experimentos de adsorção.

Os corantes selecionados para os experimentos foram a rodamina-B (Dinâmica) e o azul de metileno (Synth).

2.2. Métodos

Síntese do material zeolítico a partir das cinzas de carvão mineral

A síntese do material zeolítico foi realizada por meio de tratamento hidrotérmico alcalino clássico das cinzas provenientes da combustão de carvão mineral (FERRET, 2004; QUEROL et al., 2001). Para a realização desta síntese, utilizou-se uma solução de KOH na concentração de 5 mol L⁻¹ e uma relação solução/cinzas de 2 mL g⁻¹ (80 mL de solução alcalina para 40 g de cinzas). A mistura foi acondicionada em reatores cilíndricos de aço inoxidável com cápsula interna de teflon, com volume total de 150 mL, os quais foram dispostos em estufa (DeLeo A6AFD) a 150 °C durante 72 horas, para ocorrência da reação de síntese.

Após o tempo de reação, os reatores foram resfriados em banho de água e gelo e a suspensão foi submetida à filtração à vácuo em aparato composto por kitassato, funil de Büchner, filtro de papel qualitativo e bomba de vácuo (Primatec 132). O material zeolítico retido no filtro foi lavado com 200 mL de água e submetido à secagem em estufa a 100 °C por 24 horas, para posterior caracterização e utilização nos experimentos de adsorção.

Composição mineralógica

A composição mineralógica do material zeolítico sintetizado foi obtida por difração de raios-X (DRX) em um difratômetro de raios-X X'Pert MDP (Philips), com radiação Cu K α . As fases cristalinas presentes nas amostras foram obtidas utilizando ângulo de 2 θ , variando 0,05° por segundo, entre 5° e 75°.

Área específica e distribuição de tamanho de poros

As isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio foram obtidas na temperatura de ebulição do nitrogênio, utilizando um equipamento Quantachrome NOVA. A área específica e distribuição de tamanho de poros foram obtidos a partir dos métodos Braunauer, Emmet e Teller (BET) e Barret, Joyner e Halenda (BJH), respectivamente.

Morfologia

A avaliação da morfologia da cinza de carvão e das zeólitas, natural e sintetizada, foi realizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV). As amostras foram dispostas em suportes de alumínio (Stubs) e fixadas em fita adesiva de carbono.

A análise das cinzas e do material zeolítico foi realizada em um microscópio eletrônico de varredura Auriga e a morfologia da zeólita clinoptilolita foi analisada em microscópio EVO 50, ambos da marca ZEISS, com ampliação de 5000 vezes.

Adsorção dos corantes

Primeiramente, prepararam-se soluções-mãe de 500 mg L⁻¹ com os corantes RB e AM. A partir destas, foram preparadas as soluções de 20 e 50 mg L⁻¹ de cada corante que foram utilizadas nos experimentos.

Para os ensaios de adsorção, que foram realizados em duplicata, 1 g de cada material adsorvente foi adicionado a 100 mL de solução de corante em erlemeyers de 250 mL, resultando em uma relação solução/adsorvente de 100 mL g⁻¹. Essas misturas foram, então, agitadas por 5, 10, 15, 20

Realização

ABES-RS



Correalização



Informações:

qualidadeambiental.org.br
abes-rs@abes-rs.org.br
(51) 3212.1375



11º SIMPÓSIO
INTERNACIONAL
DE QUALIDADE
AMBIENTAL

02 A 04 DE
OUTUBRO
PORTO ALEGRE-RS
TEATRO DA PUCRS



TEMA
meio ambiente,
política & economia

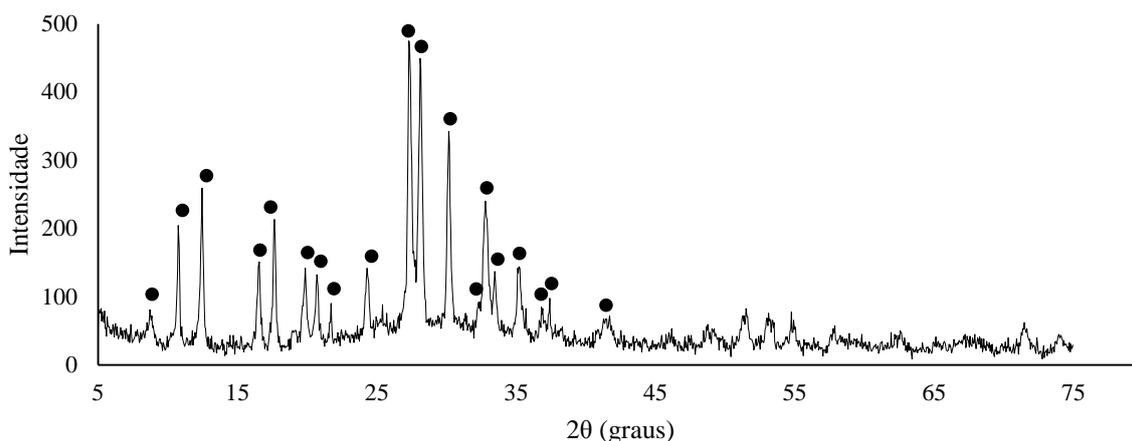
e 25 min a 175 rpm em shaker horizontal CT-712 RN (Cientec) a 25 °C. Em seguida, as suspensões foram filtradas à vácuo com papel filtro para separar o adsorvente da solução. A absorbância final das soluções de corante foi, então, determinada através de leitura em espectrofotômetro UV-Vis T80 (PG Instruments) nos comprimentos de onda 553 nm e 665 nm para a RB e o AM, respectivamente. As concentrações das soluções foram determinadas através de uma curva de calibração cujos pontos variaram entre 10 e 50 mg L⁻¹ para cada um dos corantes.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Composição mineralógica

Através da análise da composição mineralógica do material zeolítico sintetizado, foi possível verificar que a síntese realizada a partir da cinza de carvão mineral produziu a zeólita merlinoíta (ZK), conforme pode ser identificado no difratograma da Figura 1. Neste difratograma observa-se que o padrão de difração da zeólita ZK sintetizada possui picos correspondentes aos existentes no padrão da zeólita merlinoíta, sendo observada, também, a presença de material amorfo na ZK e isto provavelmente se deve à cinza que dissolveu em solução e não foi transformada em zeólita.

Figura 1 – Difratograma de raios-X do material zeolítico sintetizado (ZK) e do padrão da zeólita merlinoíta (TREACY & HIGGINS, 2001).



3.2. Área específica e distribuição de tamanho de poros

Pela técnica de BET, foi identificada uma área superficial de 12 m² g⁻¹ para a cinza e 30 m² g⁻¹ para a ZK e para a ZC. Estes resultados estão de acordo com os dados encontrados na literatura, os quais reportam valores entre 2,5 e 19 m² g⁻¹ (SARBAK *et al.*, 2004; ZEN, 2016) para a cinza de carvão, 19 a 33 m² g⁻¹ para a merlinoíta (FLORES, 2016) e 11 a 27 m² g⁻¹ para a clinoptilolita (ATES, 2014; ATES & AKGÜL, 2016; ATES & HARDACRE, 2012; SWENSON *et al.*, 2012). Pelos valores obtidos, espera-se que ambas as zeólitas apresentem melhores resultados do que a cinza nos ensaios de adsorção devido à maior área superficial.

A distribuição de tamanho de poros dos materiais adsorventes (Figura 2), demonstra que a cinza apresenta maior número de poros na faixa de 20 a 45 Å, a ZK na faixa de 20 a 65 Å e a ZC apresenta uma larga faixa de tamanho de poros entre 20 e 150 Å. A distribuição de tamanho de poros destes materiais adsorventes é característica de sólidos mesoporosos, que apresentam poros entre 20 e 500 Å.

Realização

ABES-RS



Correalização

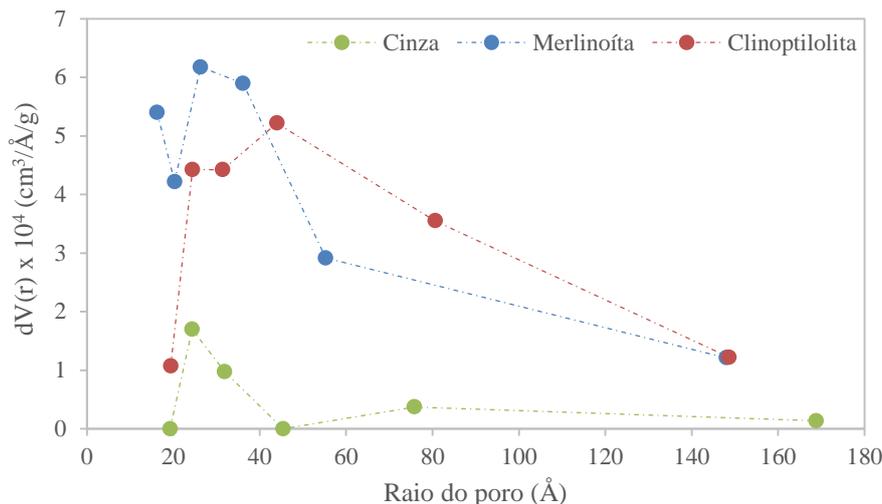


Informações:

qualidadeambiental.org.br
abes-rs@abes-rs.org.br
(51) 3212.1375

Sabe-se que a maior dimensão da molécula do corante rodamina-B possui 17,9 Å (CANNING *et al.*, 2014), enquanto que a maior dimensão da molécula de azul de metileno possui 14,3 Å (DONG *et al.*, 2011). Com base nos resultados da distribuição de tamanho de poros de cada adsorvente e no tamanho das moléculas dos corantes, espera-se que a remoção de AM seja maior do que a remoção de RB, pois o menor tamanho de sua molécula possivelmente aumenta a sua mobilidade no interior dos poros dos adsorventes.

Figura 2 – Distribuição de tamanho de poros dos materiais adsorventes.



3.3. Morfologia

Na Figura 3 estão apresentadas as imagens obtidas pelo MEV das amostras de cinza, ZK e ZC, antes da realização dos experimentos de adsorção dos corantes nos materiais. A partir das imagens obtidas é possível verificar a estrutura característica de cada sólido bem como avaliar o estado cristalino e a disposição das partículas nas amostras de zeólitas. A micrografia da cinza de carvão (Figura 3 (a)) demonstra partículas irregulares de tamanhos e formatos variados. Isso se deve aos diferentes estados físicos da sílica presente em amostras de cinzas e, também, à temperatura de combustão em que essas foram geradas, parâmetros responsáveis pela forma e tamanhos irregulares das partículas (SARBAK *et al.*, 2004).

A partir das imagens de MEV da amostra ZK (Figura 3 (b)), pode-se observar que a partir do processo de síntese houve a concepção de agrupamentos de estruturas com a seção transversal retangular e comprimento em torno de 10 µm, o que também foi encontrado e reportado por Belhekar *et al.* (1995) e Skofteland *et al.* (2001). A merlinoíta apresenta-se na forma de um feixe radial de barras de seção transversal quadrada, às vezes fechados em esferas. Esta estrutura é caracterizada por planos de cristalização bem definidos já reportados na literatura (FERRET, 2004; HOLLER & WIRSGING, 1985; QUEROL *et al.*, 1997).

Por fim, pela análise da Figura 3 (c), pode-se verificar que a ZC apresenta uma superfície irregular e rugosa, o que provavelmente proporciona uma elevada quantidade de fendas e cavidades na estrutura. Essa característica possivelmente favorece o uso desta zeólita como adsorvente em virtude da facilidade de acesso dos cátions aos sítios (OLIVEIRA, 2011; ZANIN, 2013).

Figura 3 – Microscopia eletrônica de varredura dos materiais adsorventes: (a) cinza, (b) zeólita sintetizada merlinoíta e (c) zeólita comercial clinoptilolita.

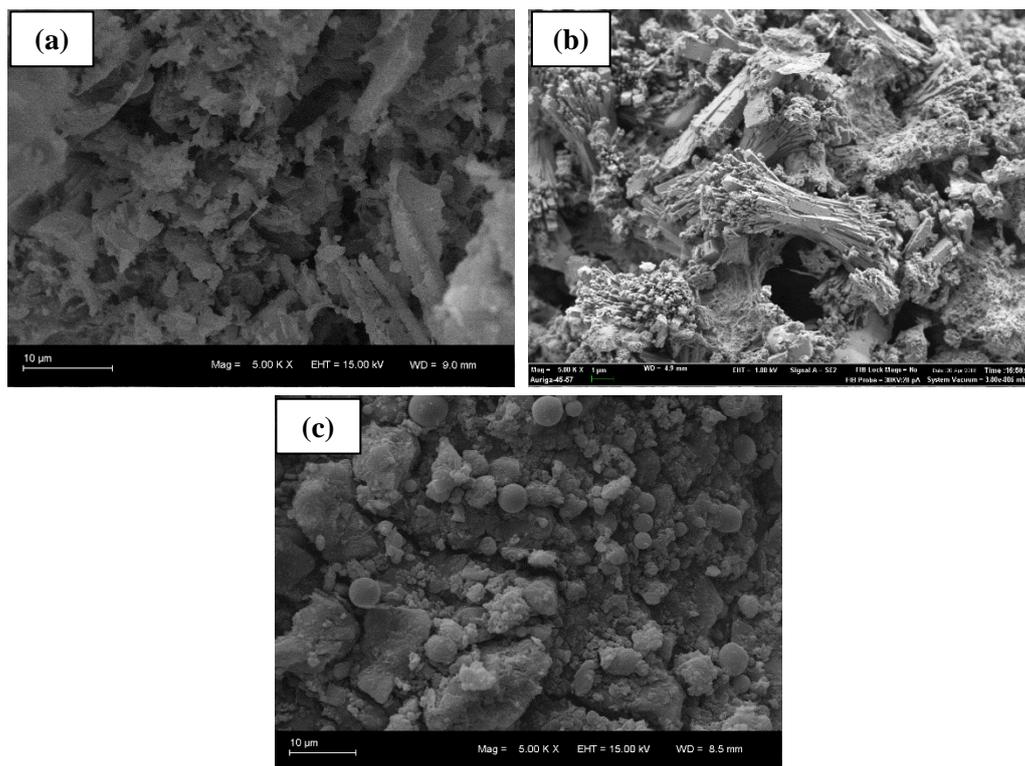


11º SIMPÓSIO
INTERNACIONAL
DE QUALIDADE
AMBIENTAL

02 A 04 DE
OUTUBRO
PORTO ALEGRE-RS
TEATRO DA PUCRS



TEMA
meio ambiente,
política & economia



3.4. Adsorção dos corantes

As curvas de remoção em função do tempo para os três adsorventes utilizados e ambos os corantes nas concentrações de 50 e 20 mg L⁻¹ estão apresentadas na Figura 4. Pode-se verificar que a adsorção é acentuada nos primeiros 5 minutos de experimento, mantendo-se praticamente constante nos tempos subsequentes. A rápida remoção dos corantes nos primeiros 5 minutos pode ser atribuída à abundância de sítios de troca de cátions na superfície do material adsorvente no início do experimento (BARAN & ACEMIOĞLU, 2016; ZEN, 2016). O perfil da adsorção de RB e AM em função do tempo é uma curva única e contínua, da qual se pode inferir que o equilíbrio de adsorção destes corantes provavelmente foi atingido. Isto sugere que pode ter ocorrido uma saturação decorrente da cobertura monocamada formada pelo corante na superfície dos adsorventes (WANG *et al.*, 2006).

Dessa forma, em relação ao tempo de adsorção empregado, pôde-se observar que para o AM, corante com a menor molécula dentre os avaliados, a remoção após 5 minutos não aumenta de forma expressiva para qualquer uma das concentrações estudadas, indicando que podem ser aplicados tempos bastante pequenos para a adsorção. Para corantes com moléculas maiores, como a RB, podem ser aplicados tempos curtos (até 10 minutos) para a remoção quando utilizado a clinoptilolita; a cinza e a zeólita merlinoíta, porém, possivelmente necessitariam de maiores tempos de contato ou maiores quantidades de adsorvente para promover maior remoção.

Para os dois corantes avaliados, a remoção atingida para cada material adsorvente é variável. Em 10 minutos de contato, para RB, independentemente da concentração da solução do corante, a ZC apresentou remoção muito maior (~98 % para 20 mg L⁻¹ e ~94 % para 50 mg L⁻¹) do que a cinza e a ZK, que apresentaram percentuais de remoção semelhantes entre si (~40 % para 20 mg L⁻¹ e ~16 % para 50 mg L⁻¹). Em apenas 5 minutos de contato, para o azul de metileno identificaram-se percentuais de remoção elevados e próximos para os três materiais adsorventes na menor concentração do corante (~93 % para a cinza e ~99 % para ZK e ZC), enquanto que na maior concentração, ambas

Realização



Correalização

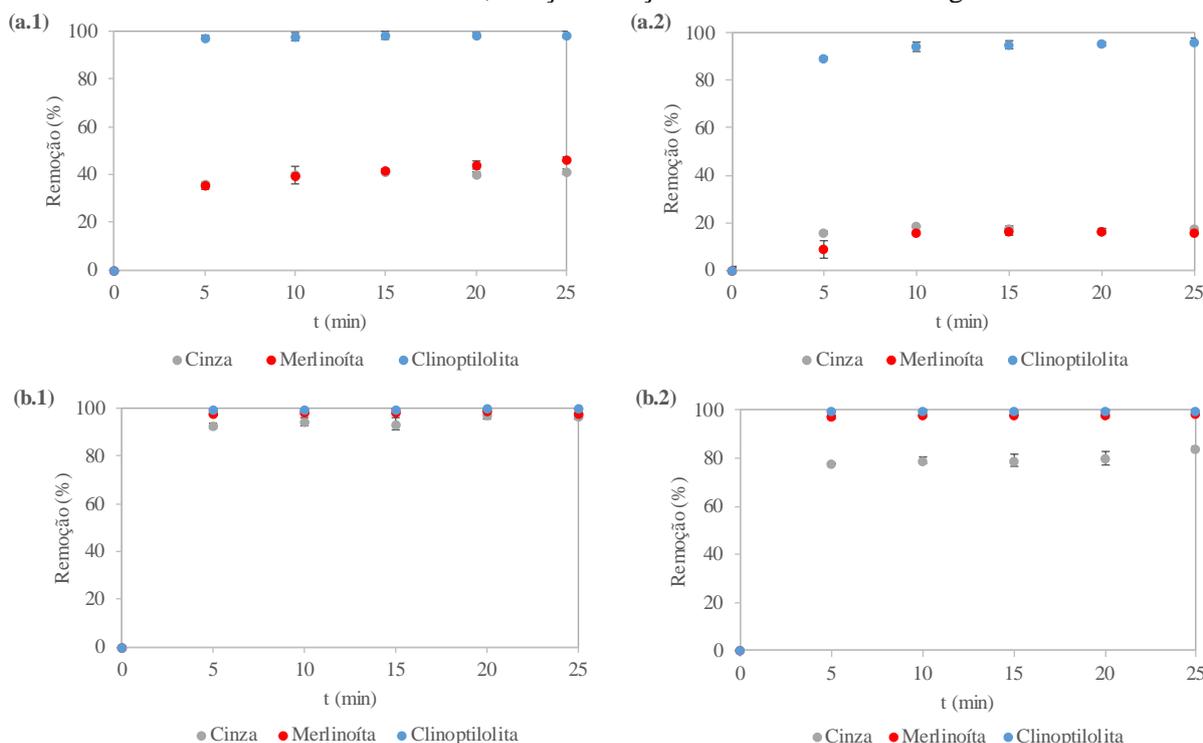


Informações:

qualidadeambiental.org.br
abes-rs@abes-rs.org.br
(51) 3212.1375

as zeólitas apresentam percentuais de remoção elevados e semelhantes (~97% e ~99 % para ZK e ZC, respectivamente) e a cinza apresentou menor remoção (~77 %).

Figura 4 – Curvas de remoção dos corantes em função do tempo utilizando cinza, zeólita sintética merlinoíta e zeólita comercial clinoptilolita como adsorventes. (a.1) Rodamina-B 20 mg L⁻¹, (a.2) rodamina-B 50 mg L⁻¹, (b.1) azul de metileno 20 mg L⁻¹, (b.2) azul de metileno 50 mg L⁻¹. Condições do ensaio: T = 25 °C, relação solução/adsorvente = 100 mL g⁻¹.



As zeólitas merlinoíta e clinoptilolita podem ser utilizadas para remoção de corantes catiônicos, como é o caso da RB e do AM. Isto ocorre, pois, estes materiais apresentam um desequilíbrio de cargas em sua estrutura devido à substituição de íons Si⁴⁺ por íons Al³⁺, o que deixa a zeólita negativamente carregada e confere a ela capacidade de troca catiônica. Ou seja, o desequilíbrio de cargas fará com que a zeólita atraia o cátion mais próximo, de forma a manter a neutralidade da estrutura, então a zeólita pode atrair os cátions dos corantes presentes na solução (AUERBACH *et al.*, 2003). A cinza mostrou-se um material adsorvente bastante promissor, principalmente por apresentar características adequadas para a remoção de corantes de efluentes sem demandar um tratamento anterior ao seu uso. Entretanto, este material possivelmente apresentou maior dificuldade na remoção dos corantes, principalmente a rodamina-B, em virtude da sua faixa mais estreita de distribuição de tamanho de poros, que dificulta o acesso dos adsorvatos aos sítios de adsorção.

Além disso, a maior remoção do corante AM pelos três adsorventes avaliados pode estar relacionada ao menor tamanho da sua molécula, em comparação à molécula de RB (JAFARI-ZARE & HABIBI-YANGJEH, 2010; WANG *et al.*, 2006). Como a molécula de RB é maior do que a molécula de AM, e a faixa de poros da cinza e da ZK é mais estreita do que a faixa de poros da ZC, a adsorção do corante RB nestes adsorventes pode estar sendo dificultada. Em contrapartida, devido ao menor tamanho da molécula de AM, sua mobilidade pelos poros internos dos materiais adsorventes é beneficiada, favorecendo o processo de adsorção. Entretanto, observa-se que as zeólitas ZK e ZC apresentam algumas similaridades em sua estrutura, o que as levaria a apresentar comportamentos



11º SIMPÓSIO
INTERNACIONAL
DE QUALIDADE
AMBIENTAL

02 A 04 DE
OUTUBRO
PORTO ALEGRE-RS
TEATRO DA PUCRS



TEMA
meio ambiente,
política & economia

semelhantes na adsorção de ambos os corantes, assim pode-se inferir que, além dos diferentes tamanhos das moléculas dos corantes, a menor adsorção de RB possa estar atrelada à menor afinidade desta zeólita com este corante (WANG *et al.*, 2006).

4. CONCLUSÕES

Neste trabalho, estudou-se a possibilidade de adsorver os corantes rodamina-B e azul de metileno de solução aquosa com diferentes materiais sólidos, que, neste caso, foram as cinzas volantes provenientes da combustão do carvão mineral, o material zeolítico sintetizado a partir desta cinza e a zeólita comercial clinoptilolita, tendo por objetivo a possível utilização destes materiais como adsorventes em tratamento de efluentes.

Pelos resultados de DRX obtidos, constatou-se que o material zeolítico sintetizado a partir da cinza de carvão mineral era constituído na sua maior parte por uma única zeólita, a merlinoíta, o que aumenta a possibilidade de utilização do material sintetizado, devido à maior pureza apresentada pelo mesmo. Os resultados dos experimentos de adsorção mostraram-se promissores, pois os três materiais adsorventes avaliados apresentaram resultados que comprovam seu potencial para remover corantes de solução aquosa. A zeólita clinoptilolita demonstrou elevada capacidade de remoção, atingindo percentuais em torno de 99 % para ambos os corantes. A cinza e a zeólita merlinoíta apresentaram maior capacidade de remoção do corante azul de metileno, atingindo percentuais de remoção maiores do que 90 % para a menor concentração de AM e, para a maior concentração do AM, a cinza atingiu percentuais maiores do que 75 % e a ZK, remoção maior do que 95 %. Isto se deve ao menor tamanho da molécula de azul de metileno em relação à molécula de rodamina-B e indica que estes adsorventes podem ser aplicados para remover corantes com moléculas menores ou de mesmo tamanho do AM de soluções aquosas. Observou-se também que é possível dar preferência para menores tempos de contato para o processo de adsorção, pois não houve diferença expressiva no percentual de remoção entre o menor e o maior tempo de contato avaliados neste estudo (5 e 25 minutos).

Os três materiais utilizados neste trabalho demonstram potencial para serem aplicados como adsorventes de corantes de soluções aquosas. A zeólita clinoptilolita é um material abundante na natureza e que apresenta características adequadas para este tipo de aplicação. Por outro lado, a utilização da cinza de carvão mineral como material adsorvente de corantes é promissora, pois ela se mostrou um bom adsorvente, principalmente para o AM, sem necessitar de tratamentos prévios. Ainda, a síntese da zeólita merlinoíta a partir da cinza demonstra a possibilidade de se utilizar um resíduo para a produção da zeólita, que, devido às suas características, pode ser um material de grande interesse econômico e valor agregado, e pode ser utilizado para tratar efluentes de forma bastante eficaz, contribuindo amplamente com a preservação do meio ambiente.

Agradecimentos

Os autores agradecem à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo suporte financeiro para realização deste trabalho.

REFERÊNCIAS

- AKGÜL, M. et al. Removal of silver (I) from aqueous solutions with clinoptilolite. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 94, n. 1–3, p. 99–104, 2006.
- AL-GHOUTI, M. A. et al. The removal of dyes from textile wastewater: A study of the physical characteristics and adsorption mechanisms of diatomaceous earth. **Journal of Environmental Management**, v. 69, n. 3, p. 229–238, 2003.

Realização

ABES-RS



Correalização



Informações:

qualidadeambiental.org.br
abes-rs@abes-rs.org.br
(51) 3212.1375



11º SIMPÓSIO
INTERNACIONAL
DE QUALIDADE
AMBIENTAL

02 A 04 DE
OUTUBRO
PORTO ALEGRE-RS
TEATRO DA PUCRS



TEMA
meio ambiente,
política & economia

- AMARAH, J. O. M. **Removal of Methylene Blue from Industrial Wastewater in Palestine Using Polysiloxane Surface Modified with Bipyrzolic Tripodal Receptor**. Nablus: An-Najah National University, 2015.
- ATES, A. Role of modification of natural zeolite in removal of manganese from aqueous solutions. **Powder Technology**, v. 264, p. 86–95, 2014.
- ATES, A.; AKGÜL, G. Modification of natural zeolite with NaOH for removal of manganese in drinking water. **Powder Technology**, v. 287, p. 285–291, 2016.
- ATES, A.; HARDACRE, C. The effect of various treatment conditions on natural zeolites: Ion exchange, acidic, thermal and steam treatments. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 372, n. 1, p. 130–140, 2012.
- AUERBACH, S. M.; CARRADO, K. A.; DUTTA, P. K. (EDS.). **Handbook of zeolite science and technology**. Nova York: Marcel Dekker, Inc., 2003.
- BABAN, A.; YEDILER, A.; CILIZ, N. K. Integrated water management and CP implementation for wool and textile blend processes. **Clean - Soil, Air, Water**, v. 38, n. 1, p. 84–90, 2010.
- BANAT, I. M. et al. Microbial decolorization of textile-dye-containing effluents: A review. **Bioresource Technology**, v. 58, n. 3, p. 217–227, 1996.
- BARAN, E.; ACEMIOĞLU, B. Competitive removal of malachite green and rhodamine b using clinoptilolite in a two-dye system. **Clays and Clay Minerals**, v. 64, n. 3, p. 299–313, 2016.
- BELHEKAR, A. A.; CHANDWADKAR, A. J.; HEGDE, S. G. Physicochemical characterization of a synthetic merlinoite (Linde W-like) zeolite containing Na, K, and Sr cations. **Zeolites**, v. 15, n. 6, p. 535–539, 1995.
- CAÑIZARES, P. et al. Electrochemical treatment of the pollutants generated in an ink-manufacturing process. **Journal of Hazardous Materials**, v. 146, n. 3, p. 552–557, 2007.
- CANNING, J. et al. Percolation Diffusion into Self-Assembled Mesoporous Silica Microfibres. **Nanomaterials**, v. 4, n. 1, p. 157–174, 2014.
- ÇORUH, S.; ŞENEL, G.; ERGUN, O. N. A comparison of the properties of natural clinoptilolites and their ion-exchange capacities for silver removal. **Journal of Hazardous Materials**, v. 180, n. 1–3, p. 486–492, 2010.
- DONG, Y. et al. Removal of methylene blue from coloured effluents by adsorption onto SBA-15. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 86, n. 4, p. 616–619, 2011.
- FERRET, L. S. **Zeólitas de cinzas de carvão: síntese e uso**. Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2004.
- FLORES, C. G. **Síntese de zeólitas potássicas a partir de cinza de carvão e aplicação no cultivo de trigo**. Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2016.
- GUPTA, V. K. et al. Removal of Rhodamine B, Fast Green, and Methylene Blue from Wastewater Using Red Mud, an Aluminum Industry Waste. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 43, n. 7, p. 1740–1747, 2004.
- GUPTA, V. K.; SUHAS. Application of low-cost adsorbents for dye removal - A review. **Journal of Environmental Management**, v. 90, n. 8, p. 2313–2342, 2009.
- HASSANPOUR, M.; SAFARDOUST-HOJAGHAN, H.; SALAVATI-NIASARI, M. Degradation of methylene blue and Rhodamine B as water pollutants via green synthesized Co₃O₄/ZnO nanocomposite. **Journal of Molecular Liquids**, v. 229, p. 293–299, 2017.
- HOLLER, H.; WIRSGING, G. U. Zeolite formation from fly ash. **Fortschr. Miner.**, v. 63, n. 1, p. 21–43, 1985.
- JAFARI-ZARE, F.; HABIBI-YANGJEH, A. Competitive Adsorption of Methylene Blue and Rhodamine B on Natural Zeolite : Thermodynamic and Kinetic Studies. **Chin. J. Chem**, v. 28, p. 349–356, 2010.
- MCKAY, G.; PORTER, J. F.; PRASAD, G. R. The removal of dye colours from aqueous solutions by adsorption on low- cost materials. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 114, n. 3–4, p. 423–438, 1999.
- O'NEILL, C. et al. Colour in textile effluents - Sources, measurement, discharge consents and

Realização

ABES-RS



Correalização



Informações:

qualidadeambiental.org.br
abes-rs@abes-rs.org.br
(51) 3212.1375



11º SIMPÓSIO
INTERNACIONAL
DE QUALIDADE
AMBIENTAL

02 A 04 DE
OUTUBRO
PORTO ALEGRE-RS
TEATRO DA PUCRS



TEMA
meio ambiente,
política & economia

simulation: A review. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 74, n. 11, p. 1009–1018, 1999.

OLIVEIRA, S. A. **Estudo de adsorção de metais pesados em zeólitas para fins de uso em barreira reativa**. Rio de Janeiro: Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2011.

QUEROL, X. et al. A Fast Method for Recycling Fly Ash : Microwave-Assisted Zeolite Synthesis. v. 31, n. 9, p. 2527–2533, 1997.

QUEROL, X. et al. Synthesis of zeolites from fly ash at pilot plant scale. Examples of potential applications. **Fuel**, v. 80, n. 6, p. 857–865, 2001.

RAFATULLAH, M. et al. Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 177, n. 1–3, p. 70–80, 2010.

RAUF, M. A.; MEETANI, M. A.; HISAINDEE, S. An overview on the photocatalytic degradation of azo dyes in the presence of TiO₂ doped with selective transition metals. **Desalination**, v. 276, n. 1–3, p. 13–27, 2011.

SARBAK, Z.; STAŃCZYK, A.; KRAMER-WACHOWIAK, M. Characterisation of surface properties of various fly ashes. **Powder Technology**, v. 145, n. 2, p. 82–87, 2004.

SKOFTELAND, B. M.; ELLESTAD, O. H.; LILLERUD, K. P. Potassium merlinoite: Crystallization, structural and thermal properties. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 43, n. 1, p. 61–71, 2001.

SWENSON, P. et al. Pervaporative desalination of water using natural zeolite membranes. **Desalination**, v. 285, p. 68–72, 2012.

TAHIR, H.; SULTAN, M.; JAHANZEB, Q. Removal of basic dye methylene blue by using bioabsorbents *Ulva lactuca* and *Sargassum*. **African Journal of Biotechnology**, v. 7, n. 15, p. 2649–2655, 2008.

TREACY, M. M. J.; HIGGINS, J. B. (EDS.). **Collection of simulated XRD powder patterns for zeolites**. 4. ed. Elsevier, 2001.

VIJAYARAGHAVAN, J.; SARDHAR BASHA, S. J.; JEGAN, J. A review on efficacious methods to decolorize reactive azo dye. **Journal of Urban and Environmental Engineering**, v. 7, n. 1, p. 30–47, 2013.

VISA, M.; BOGATU, C.; DUTA, A. Simultaneous adsorption of dyes and heavy metals from multicomponent solutions using fly ash. **Applied Surface Science**, v. 256, n. 17, p. 5486–5491, 2010.

WANG, S.; LI, H.; XU, L. Application of zeolite MCM-22 for basic dye removal from wastewater. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 295, n. 1, p. 71–78, 2006.

ZANIN, E. **Adsorção de metais residuais do efluente da indústria gráfica em clinoptilolita**. Chapecó: Universidade Comunitária da Região de Chapecó, 2013.

ZAZO, J. A. et al. Catalytic wet peroxide oxidation of phenol with a Fe/active carbon catalyst. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 65, n. 3–4, p. 261–268, 2006.

ZEN, B. P. **Síntese de zeólitas a partir de cinzas de carvão e aplicação como adsorventes**. Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2016.

Realização

ABES-RS



Correalização



Informações:

qualidadeambiental.org.br
abes-rs@abes-rs.org.br
(51) 3212.1375