

Remoção de cor de soluções de corantes reativos com cinza de casca de arroz

¹Ivonete O. Barcellos*, ¹Rafael F. Giovanella. ¹Luana M. Chiarello,
²Ana Maria Blosfeld

1. Departamento de Química, Universidade Regional de Blumenau.

2. Instituto de Pesquisas Tecnológicas de Blumenau, Universidade Regional de Blumenau
e-mail: iob@furb.br

Um dos maiores problemas ambientais gerados durante o processo de tingimento nas tinturarias industriais é o grande volume de despejos altamente poluidores, contendo elevada carga orgânica, dentre eles os corantes têxteis. Técnicas eficientes e de baixo custo, tais como, adsorventes naturais para remoção de cor, vêm sendo estudadas e publicadas na literatura. Este estudo tem como objetivo principal avaliar a cinética de remoção de cor de soluções de corantes têxteis (Procion H-EXL azul reativo e Procion H-EXL amarelo reativo), utilizando como adsorvente natural cinza de casca de arroz. Os parâmetros: variação das concentrações de corante, variação das concentrações de cinza de casca de arroz e variação da temperatura para determinação de parâmetros cinéticos (k e E_a) foram estudados. Os resultados do monitoramento cinético permitem concluir que a adsorção destes corantes reativos nas cinzas de casca de arroz segue uma cinética de pseudo-segunda ordem. Considerando o valor da E_a (-126,8 kJ/mol) obtido para o corante azul, sugere-se uma adsorção de natureza exotérmica e física.

Palavras-Chave: corantes reativos, cinza de casca de arroz, adsorção.

1. Introdução

O desenvolvimento industrial, assim como o surgimento de novas tecnologias nas últimas décadas, apesar de trazer grandes benefícios à humanidade, trouxe também a poluição ambiental, levando o homem a preocupar-se com os problemas causados ao meio ambiente.

O uso de adsorventes, com baixo custo e ecologicamente corretos, vem sendo pesquisado como alternativa na substituição de métodos de custo mais elevado na remoção em corantes de águas residuais. O uso de carvão mineral ativado como adsorvente é justificável, pois o carvão ainda tem a vantagem de ser usado posteriormente como fonte de energia após o processo de tratamento.^[1] A biomassa seca de plantas aquáticas como adsorvente natural para o controle da poluição da água também vem sendo usada para tratamento de efluentes. Na literatura também encontra-se estudos de adsorção empregando adsorventes alternativos naturais como, por exemplo, casca de laranja mostrando esta um grande potencial para a remoção de corantes em águas residuais.^[2,3]

Um dos maiores problemas associados à sociedade moderna é a contaminação das águas naturais e nesse contexto o setor têxtil tem se mostrado um grande contribuinte na contaminação das águas. Os processos têxteis são grandes consumidores de água, corantes sintéticos e produtos químicos, chamados auxiliares nos processos de beneficiamento e acabamento. Dessa forma, são geradores de grandes volumes de efluentes complexos, com elevada carga orgânica aliada ao elevado teor de sais inorgânicos e fortemente coloridos, devido à presença de corantes não fixados à fibra durante o processo de tingimento.^[5]

Os corantes apresentam grande diversidade estrutural que provém de diferentes grupos cromóforos e diferentes tecnologias de aplicação. São compostos aromáticos e heterocíclicos sendo que na maioria são de difícil degradabilidade. Alguns grupos azo podem gerar subprodutos, carcinogênicos e/ou mutagênicos e são normalmente recalcitrantes, ou apresentam uma cinética de degradação muito lenta para os processos biológicos convencionais, resultando em efluentes finais (após o tratamento) com

coloração residual inadequada para reutilização, bem como para o descarte.^[6]

A grande diversidade e complexidade desses efluentes, aliadas às imposições da legislação que exigem tratamentos eficientes, têm levado ao desenvolvimento de novas tecnologias que buscam o melhor e mais adequado tratamento para destruir ou imobilizar compostos orgânicos tóxicos, considerando custos, tempo e eficiência dos processos existentes na eliminação, descontaminação e reaproveitamento de águas industriais.^[7]

Na indústria do arroz têm-se como subproduto mais volumoso as cascas, as quais podem ser aproveitadas de diversas maneiras. A geração de energia através da queima da casca de arroz é uma alternativa praticável do ponto de vista tecnológico, ambiental e economicamente viável, uma vez que existe tecnologia para a conversão e a matéria-prima é abundante na região. Se a geração de energia for feita pela combustão direta onde o resíduo final é a cinza impura, e ela for utilizada para algum fim comercial, fechar-se-á o ciclo da industrialização do arroz, sendo possível o total aproveitamento da matéria-prima, já que as demais componentes já têm seu destino no mercado.^[8] A cinza, dependendo da temperatura de queima, contém um alto teor de sílica e pode ser obtida cerca de 95% no estado amorfo (cinza branca), tornando-se assim um resíduo valorizado, mas, somente terá valor econômico se for de alta qualidade. Ainda seria desperdício descartá-la, já que pode ser utilizada em vários ramos da indústria como química, eletrônica, cerâmica, na construção civil, na fabricação de células fotovoltaicas, etc.^[9]

Este trabalho tem por objetivo estudar o processo de adsorção em soluções de corantes têxteis da classe reativos (Procion azul H-EXL e Procion amarelo H-EXL) utilizando cinza de casca de arroz como adsorvente, e desta forma avaliar a cinética de adsorção desses corantes, para posteriormente determinar parâmetros cinéticos de adsorção como constantes de velocidade e energia de ativação (Ea).

2. Material e Métodos

A cinza de casca de arroz foi obtida a partir da incineração a 600°C da casca de arroz, fornecida por uma indústria de beneficiamento de arroz. Logo após incineração, estas cinzas receberam um pré-tratamento antes da utilização: foram lavadas com água destilada e secas em estufa à temperatura de 100°C até massa constante. As mesmas cinzas foram passadas em peneiras para

determinação da granulometria. Em seguida, foram novamente lavadas e secas até massa constante. Uma vez separadas, foram submetidas a testes com soluções de corante nas diferentes granulometrias de 75 µm, 119 µm, 296 µm e 590 µm para selecionar a mais adequada. Considerando os testes feitos e que a eficiência não ultrapassou 46% para granulometria inferior 15 e superior a 296, foram selecionadas para os estudos cinéticos a granulometria, entre 296 - 119 µm.

Com relação ao adsorvato, foram utilizadas soluções dos corantes reativos amarelo (Procion amarelo H-EXL - $\lambda_{\text{máx}}$ 416 nm) e azul (Procion marinho H-EXL - $\lambda_{\text{máx}}$ 606,5 nm).

Estudo da Adsorção

Primeiramente, prepararam-se as curvas analíticas para as soluções dos corantes em diferentes concentrações quantitativamente fixadas. Através da técnica espectrofotométrica, usando-se um espectrofotômetro UV-Visível Shimadzu UV-1601, foram determinadas as absorbâncias nos respectivos comprimento de onda de máxima absorção ($\lambda_{\text{máx}}$) de cada corante para transformação de seu valores em concentração e assim, determinar a eficiência do adsorvente na remoção da cor, além do tratamento dos dados do monitoramento cinético. As equações da reta obtidas para cada curva analítica foram, com $r^2 = 0,999$ para o corante azul e com $r^2 = 0,993$ para o corante amarelo, sendo $y = (\text{abs})$ e $x = \text{concentração}$.

Monitoramento Cinético

O estudo da adsorção foi realizado com soluções de monocromia dos corantes reativos amarelo (solução A) e azul (soluções B1, B2, B3) variando-se a concentração de adsorvente (30 e 80 g/L) e variando-se a concentração de corante (0,01 a 0,08 g/L) como mostra a Tabela 1. As soluções dos corantes foram mantidas sob agitação constante em um banho orbital tipo Dubnoff termostatizado nas temperaturas de 40°C e 50°C, conforme o experimento, sendo todos os experimentos realizados em triplicata.

Tabela 1. Condições de tratamento para as soluções de corantes reativos com cinza de casca de arroz.

Solução de corante	Temperatura (°C)	[corante] (g/L)	[cinza] (g/L)	Tempo (horas)
A	40	0,08	80	120
B1	40	0,03	30	96
B2	50	0,03	30	96
B3	50	0,01	30	96

Alíquotas de 5 mL foram retiradas em intervalos de tempos fixos até o equilíbrio de adsorção ser atingido e centrifugadas para acelerar a decantação. Os valores de absorvância para o cálculo da concentração da solução, após a adsorção, foram obtidos no espectrofotômetro no $\lambda_{\text{máx}}$ de cada corante. Cada alíquota retirada foi devolvida a solução do experimento, para não acarretar em variação de volume.

3. Resultados e Discussão

Determinação da Eficiência

Para determinação da eficiência do adsorvente na remoção da cor no processo de adsorção da solução dos corantes reativo amarelo e azul foram realizadas medidas de absorvância dos experimentos nas diferentes condições (concentração de adsorvente, concentração de corante e temperatura). Os valores de absorvância no tempo infinito (equilíbrio de adsorção) foram obtidos a partir dos valores de $\lambda_{\text{máx}}$. Considerando-se os valores de absorvância (Abs_i) no tempo inicial ($t_i = 0$) e absorvância (Abs_f) no tempo infinito (equilíbrio da adsorção), calculou-se a eficiência (porcentagem) da remoção do corante, segundo a Equação 1.

$$Eficiência (\%) = \frac{Abs_i(\lambda_{\text{máx}}) - Abs_f(\lambda_{\text{máx}})}{Abs_i(\lambda_{\text{máx}})} \cdot 100 \text{ (Equação 1)}$$

A Figura 1 apresenta os espectros de UV-Vis obtidos a 40°C para os corantes reativos amarelo e azul, no início do experimento e no tempo infinito (absorvância constante), empregando 80 g/L de adsorvente. Observou-se um decaimento praticamente total da intensidade de absorvância para os dois corantes estudados, o que significa que quase todo o corante foi removido da solução.

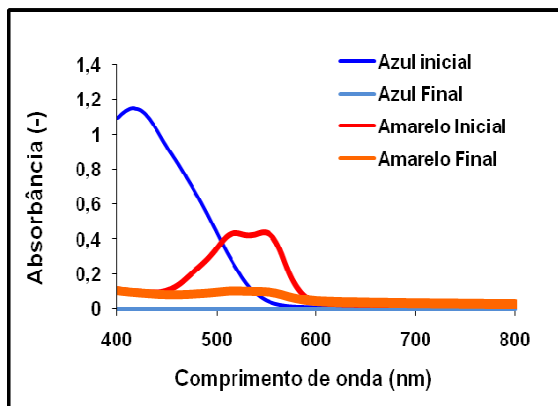


Figura 1. Espectros de UV-Vis para as soluções dos corantes reativos amarelo e azul antes e após o tratamento com o adsorvente

A Figura 2 mostra a comparação visual das soluções antes e pós-tratamento, dos corante azul e amarelo, para um tempo de 96h para o corante azul e de 120h para o corante amarelo, na temperatura de 40°C. Como pode-se observar na Figura 2, após o tratamento as soluções dos corantes, tornaram-se praticamente incolores.



Figura 2. Soluções dos corantes amarelo e azul antes (A) e depois (B) do tratamento com adsorvente a 40°C.

Na Figura 3 mostra-se a média das porcentagens de eficiência dos tratamentos para os corantes reativos amarelo e azul empregando-se três diferentes condições: quantidade de corante, quantidade de adsorvente e temperaturas de 40 e 50°C. Observou-se que a maior eficiência do adsorvente (96,2%) foi para o corante azul a 50°C.

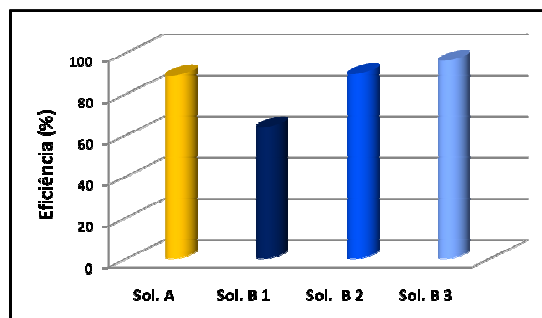


Figura 3. Eficiência (%) de remoção da cor das soluções de corante reativa A (amarelo), B1, B2 e B3 (azul) tratadas com cinza de casca de arroz.

Cicek e colaboradores [5], estudando a adsorção de corantes reativos (azul 19; vermelho 195 e amarelo 6145) em farelo de trigo obtiveram valores de remoção do corante para 246 h de contato, que variaram de 45 a 99% dependendo da concentração inicial de corante (50 a 150mg/L) e do adsorvente (0,5 a 3 g/L), bem como da granulometria deste adsorvente (50 a 100mesh). Considerando-se o tempo para o máximo de eficiência ser atingido, conclui-se que a cinza de casca de arroz foi mais eficiente como adsorvente. Também encontram-se na literatura^[11] valores de porcentagem (12 a 60%) para remoção de corante reativo (reative orange 16) de solução contendo 100 mg/L de corante, empregando-se casca de arroz natural ou modificada com etilenodiamina

(2,5 g/L), cujo tempo de contato entre adsorvente e adsorbato variou de 4 a 8 h. Embora em nossos estudos para atingir o equilíbrio de adsorção os tempos tenham sido maiores, os valores de remoção (%) de corante da solução para os corantes amarelo e azul foram superiores (64 a 96%), todavia deve-se levar em consideração que trata-se da mesma classe de corante, com mesmo grupo reativo, porém a estrutura molecular não é idêntica, pois o grupo cromóforo não é o mesmo.

Estudo Cinético

Para determinar a ordem da cinética de adsorção dos corantes estudados foram testadas equações de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem bem como a avaliação da difusão intrapartícula.

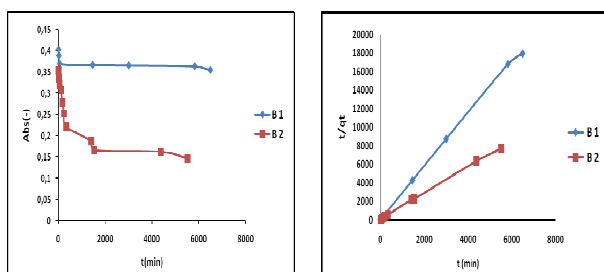


Figura 4 (a-b). Gráficos do monitoramento cinético para as soluções B₁ e B₂. (a) Absorbância (-) x tempo (min), e (b) t/qt (s.g.mg-1) x tempo (min) segundo equação pseudo-segunda ordem.

Foi monitorado o comportamento de adsorção de cada corante retirando-se alíquotas em intervalos de tempo pré-determinados, o que possibilitou a construção da curva cinética e, conseqüentemente, a determinação do tempo de equilíbrio de adsorção. O equilíbrio de adsorção é atingido quando o valor da concentração da solução permanecer constante com o passar do tempo. O mesmo procedimento foi realizado para os diferentes corantes e parâmetros.

Os resultados das ordens cinéticas podem ser observados nas curvas de concentração do corante na fase sólida em função do tempo. Os tratamentos dos dados referindo-se às equações de pseudo-primeira ordem e difusão intrapartícula, não apresentaram a devida linearidade em seus gráficos, o que permite deduzir não serem esses os mecanismos de adsorção destes corantes. Os valores próximos de q_{calc} e q_{exp} e de r^2 confirmam a aplicabilidade do modelo pseudo-segunda ordem para este sistema de adsorção (Tabela2).

Os experimentos das soluções B₁ e B₂ foram realizados em duas temperaturas (40 e 50°C), mantendo-se as mesmas quantidades iniciais de

adsorvente e de corante, conforme mostra as Figuras 4 (a-b). Observou-se que este mecanismo de adsorção segue a equação de pseudo-segunda ordem, $t/qt = 1/K_2q_e^2 + 1/q_e.t$, pela linearidade obtida segundo esta equação ($r^2 = 0,9787$ a 1).

Comparando os gráficos de eficiência da Figura 3 com a Figura 4 a-b (solução B₁ e B₂), observa-se que para a solução B₂ houve uma melhor eficiência, sendo assim a temperatura mais elevada favorece a remoção do corante em solução.

Observando-se a Figura 5 (a-b), constata-se que a adsorção do corante amarelo, assim como o azul, ocorre segundo pseudo-segunda ordem.

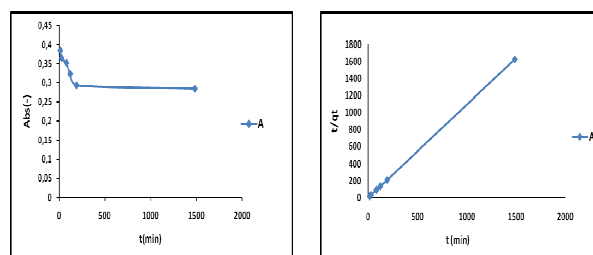


Figura 5 (a-b). Gráficos do monitoramento cinético para a solução A, com corante amarelo. (a) Absorbância(-) x tempo (min) e (b) t/qt (s.g.mg-1) x tempo (min) segundo equação pseudo-segunda ordem.

Posteriormente foram realizados experimentos com o corante azul variando-se a quantidade de corante e nesse caso a concentração inicial de corante foi de 0,01 g/L. A temperatura foi mantida em 50°C. A Figura 6 (a-b) mostra o comportamento similar a curva cinética para este corante em concentração maior (0,08 g/L) visto na Figura 4 (a-b).

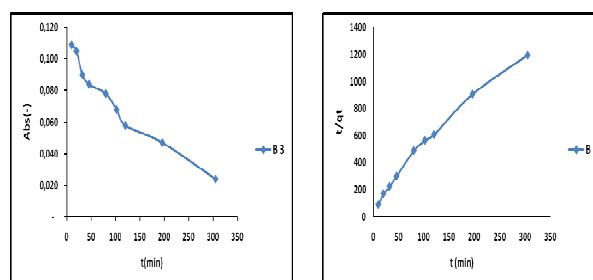


Figura 6 (a-b). Gráficos do monitoramento cinético para a solução de corante azul B₃. (a) Absorbância(-) x tempo (min) e (b) t/qt (s.g.mg-1) x tempo (min) segundo equação de pseudo-segunda ordem.

Parâmetros Cinéticos da Adsorção

Para se estimar a capacidade de adsorção de um dado adsorvente, é essencial ter informações do equilíbrio de adsorção. Vários estudos [12, 13, 14, 15 e 16] têm sido conduzidos para se determinar a quantidade de espécies adsorvidas sob determinadas condições (concentração e

temperatura) ou a seletividade do processo de adsorção quando dois ou mais compostos adsorvíveis estão presentes na solução.

A partir dos gráficos cinéticos t/q_t versus t foram determinados as constantes de velocidade de pseudo-segunda ordem, a quantidade máxima de corante no adsorvente experimental ($q_e \text{ exp.}$) e a quantidade calculada pelo ajuste linear ($q_e \text{ calc.}$), além do tempo de meia vida ($t_{1/2}$) para os corantes estudados, conforme Tabela 2.

Tabela 2. Parâmetros obtidos a partir dos gráficos do monitoramento cinético.

Solução de corante	T (°C)	$t^{1/2}$ (min)	r^2	$q_e \text{ calc}$ (mg/g)	$q_e \text{ exp}$ (mg/g)	$K_{(ps.)}$ g·g ⁻¹ ·min
A	40,0	315	1	0,988	0,912	0,886
B1	40,0	841	0,999	0,652	0,355	0,098
B2	50,0	105	0,999	0,903	0,710	0,022
B3	40,0	142	0,978	0,285	0,267	0,111

Considerando os valores de r^2 obtidos para cada corante pode-se observar o comportamento perfeitamente linear, possibilitando a comparação entre os corantes e a confirmação da ordem cinética proposta para este sistema.

Conforme observado na Tabela 2, para o corante azul em um tempo de 105 a 841 minutos, dependendo das condições experimentais, tem-se 50% do corante removido da solução, enquanto para o corante amarelo a mesma porcentagem de remoção ocorreu em 315 minutos. Comparando a solução A com a B1 em termos de eficiência, nas mesmas condições, pode-se dizer que o corante azul mostrou uma aparente afinidade maior pelo adsorvente, porém um mecanismo de difusão mais lento.

Na Equação 2, k_1 e k_2 representam as constantes de velocidade de pseudo-segunda ordem em duas temperaturas, A é o fator de frequência de Arrhenius, E_a é a energia de ativação do processo de adsorção, R é a constante dos gases ideais ($8,314 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$) e T (K) é a temperatura termodinâmica.

$$\ln k_1/k_2 = E_a/R [1/T_2 - 1/T_1] \quad (\text{Equação 2})$$

A energia de ativação (E_a) de uma reação é a energia mínima necessária para que uma reação tenha início. O valor dessa energia pode também ser um indicativo da natureza da adsorção, ou seja, se ela é física ou química contribuindo com os valores de entalpia de adsorção (ΔH) para confirmação da natureza da adsorção, bem como do tipo de processo se é exotérmico ou

endotérmico. De acordo com a teoria, uma E_a menor que 40 kJ/mol indicam uma adsorção física, enquanto que um valor de E_a acima de 40 kJ/mol indica uma adsorção química^[16]. Entretanto somente com estudos de isotermas de adsorção pode-se confirmar a natureza da adsorção.

Segundo a Equação 2, foi determinada a energia de ativação para o corante azul, considerando as duas temperaturas utilizadas nos experimentos (40 e 50°C), a partir das constantes de velocidade obteve-se para E_a um valor de -126,8 kJ/mol considerando o valor negativo, trata-se de um processo exotérmico. O valor de E_a pode ser indicativo de adsorção física, entretanto estudos variando-se concentrações dos corantes, ou seja, isotermas de adsorção são necessários para a determinação do ΔH de adsorção e comprovação da natureza desta adsorção, se química ou física.

4. Conclusão

Visou-se com este estudo avaliar o potencial das cinza de casca de arroz como adsorvente em tratamentos de soluções de corantes reativos empregados no tingimento de fibras de algodão. Os resultados assinalam positivamente, pois observou-se alta eficiência na remoção dos corantes reativos amarelo e azul, chegando até 96,2% para o corante azul.

Com relação ao estudo cinético, comprovou-se um mecanismo de pseudo-segunda ordem e a energia de ativação obtida para o processo desencadear foi de -126,8 kJ/mol, concluindo-se que se trata de um processo exotérmico.

5. Agradecimentos:

Dystar; PIPE/ Artigo 170-FURB.

6. Referências

- Namane AM, Benrachedi K, Belhaneche-Bensemra N, Hella A. Determination of the adsorption capacity of activated carbon made from coffee grounds by chemical activation with ZnCl_2 and H_3PO_4 . *J Hazard Mater.* 2005(119):189-194.
- Schneider IAH, Rubio J. Plantas Aquáticas: Adsorventes Naturais para a Melhoria da Qualidade das Águas, XIX Prêmio Jovem Cientista. Água: Fonte de Vida. 2003.
- Arami M, Limaee NY, Niya M, Nooshin ST. Removal of dyes from colored textile wastewater by orange peel adsorbent: Equilibrium and kinetic studies. *J Colloid Interface Sci.* 2005(288): 371-6.
- Dallago RM, Smaniotto A, Oliveira LCA. Resíduos sólidos de curtumes como adsorventes para a remoção de corantes em aquoso. *Quím Nova.* 2005(28):433-7.
- Cicek F, Özer D, Özer A, Özer A. Low cost removal of reactive dyes using wheat bran, *J Hazard Mater.*

- 2006(146):408-416.
6. Ong ST, Lee CK, Zainal Z. Removal of basic and reactive dyes using ethylenediamine modified rice hull. *Bioresour Technol.* 2007(98):2792-9.
 7. Dolphen, R. , Sakkayawong, N. , Thiravetyan, P. , Nakbanpote, W.; Adsorption of Reactive Red 141 from wastewater onto modified chitin, *J Hazard Mater.* 2006(145):250-5.
 8. Foletto EL, Hoffmann R, Hoffmann RS, Utinguassú Jr LP, Jahn SL. Aplicabilidade das cinzas da casca de arroz. *Quím Nova.* 2005(28):1055-1060.
 9. Houston DF. Rice: Chemistry and Technology. *Am Assoc Cereal Chem. St.Paul;* 1972. p.272-300.
 10. Chakraborty S, Basu JK, De S, Dasgupta S. Adsorption of Reactive Dyes from a Textile Effluent Using Sawdust as the Adsorbent. *Ind Eng Chem Res.* 2006(45):4732-4741.
 11. Kunz A, Peralta-Zamora P, Moraes SG, Durán N. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. *Quím Nova.* 2002(45):78-82.
 12. Vidotti EC, Rollemberg MCE. Espectrofotometria derivativa: uma estratégia simples para a determinação simultânea de corantes em alimentos. *Quím Nova.* 2006(29):230-3.
 13. Lima IS, Ribeiro ES, Airoidi C. O emprego de quitosana quimicamente modificada com anidrido succínico na adsorção de azul de metileno. *Quím Nova.* 2006(29):501-6.
 14. Gonçalves M, Guerreiro MC, Bianchi ML, Oliveira LCA, Pereira EI, Dallago RM. Produção de carvão a partir de resíduo de erva-mate para a remoção de contaminantes orgânicos de meio aquoso. *Ciênc Agrotec.* 2007(31):1386.
 15. Santos SCR, Vilar VJP, Boaventura RAR. Waste metal hydroxide sludge as adsorbent for a reactive dye. *J Hazard Mater.* 2008(153):999-1008.
 16. Özcan AS, Özcan A. Adsorption of acid dyes from aqueous solutions onto acid-activated bentonite. *J Colloid Interface Sci.* 2004(276):39-46.