ESTUDO CINÉTICO DA ADSORÇÃO DE CORANTES EM CINZA PESADA DE GASEIFICAÇÃO DO CARVÃO MINERAL

Priscila Baruffi Ribeiro [1]

Karine Machry [2]

Gabriela Silveira da Rosa [3]

Ana Rosa Muniz [4]

Resumo:

A disposição de resíduos industriais, sejam eles sólidos ou líquidos, é uma das maiores preocupações tanto para as indústrias, quanto para os órgãos ambientais. Efluentes contendo corantes merece especial atenção pois, são amplamente utilizados por industrias, são considerados perigosos e difíceis de tratar e as águas receptoras tornam-se impróprias para o abastecimento público ou mesmo uso doméstico. Da mesma forma, as cinzas de carvão mineral, são classificadas, segundo CONAMA, como Classe I, resíduo sólido perigoso. Com intuito de reduzir a emissão desses resíduos provenientes de fonte fóssil, a gaseificação surge como protagonista no uso do carvão mineral, com um processo limpo e versátil. As cinzas, produzidas neste processo, podem ser empregadas para diversos fins, dentre eles como agente adsorvente em tratamento de efluentes. Além disso, a operação unitária denominada adsorção é uma alternativa para remoção e recuperação deste efluente, porque possui baixo custo e grande eficiência, principalmente, pela ampla variedade de adsorventes disponíveis e pela possibilidade de estudo com estes adsorventes alternativos através de estudos cinéticos. Ademais, a cinética de adsorção controla a eficiência do processo adsortivo e indica os fatores que influenciam neste processo. Este trabalho teve como objetivo avaliar o potencial de adsorção de cinzas pesadas provenientes da gaseificação de carvão mineral de Candiota/RS. Através dos ensaios de adsorção verificou-se um percentual de remoção maior de 99%. Além disso, é possível agregar valor ao resíduo sólido, apresentando uma alternativa sustentável de diminuição de impactos ambientais. Sendo uma forma de aplicação e reaproveitamento de resíduo poluidor como adsorvente alternativo de efluente industrial. Este estudo poderá contribuir, no setor industrial, tanto para a indústria geradora do efluente quanto para a indústria produtora das cinzas.

Palavras-chave: Resíduos Industriais - Adsorção - Cinzas de Gaseificação

Modalidade de Participação: Pesquisador

ESTUDO CINÉTICO DA ADSORÇÃO DE CORANTES EM CINZA PESADA DE GASEIFICAÇÃO DO CARVÃO MINERAL

[1] Aluno de pós-graduação. pri.baruffi@gmail.com. Autor principal

[2] Aluno de graduação. karmachry@gmail.com. Co-autor

[3] Docente. gabysrosa@gmail.com. Co-orientador

[4] Docente. ana.muniz@unipampa.edu.br. Co-orientador

9º SIEPE
SALÃO INTERNACIONAL DE ENSINO, PESQUISA E EXTENSÃO
o conhecimento vai além das fronteiras
21 a 23 de novembro de 2017
Fronteira da Paz
Universidade Federal do Pampa
Campus Santana do Livramento

ESTUDO CINÉTICO DA ADSORÇÃO DE CORANTES EM CINZA PESADA DE GASEIFICAÇÃO DO CARVÃO MINERAL

1. INTRODUÇÃO

A disposição de resíduos industriais, sejam eles sólidos ou líquidos, é uma das maiores preocupações tanto para as indústrias, quanto para os órgãos ambientais. Corantes sintéticos são amplamente utilizados, considerados perigosos e difíceis de tratar. São um dos poluentes mais rigorosos devido ao fato de ser detectado pelo olho humano mesmo em baixas concentrações. (WAN NGAH et al, 2004). Os efluentes contendo diferentes corantes tornam as águas receptoras impróprias para usos industriais, agrícolas ou para o abastecimento público. A operação unitária de adsorção entra como uma alternativa para remoção e recuperação deste efluente, devido à vantagens como: baixo custo, facilidade de operação, eficiência e, principalmente, pela ampla variedade de adsorventes naturais e sintéticos. A remoção tem como fundamento a adsorção de solutos, que são ligados a superfície de uma partícula adsorvente, por atração física ou química (BÖER, 2013; Fonseca et al., 2016).

O estudo da cinética de adsorção é de fundamental importância, porque a cinética controla a eficiência do processo e indica os fatores que influenciam a taxa de reação. Ademais, esclarece sobre as interações que ocorrem na interface adsorbato-adsorvente (DOTTO, 2011).

Considerando o processo de gaseificação de carvão mineral promissor, frente a participação cada vez menor das termelétricas na matriz energética nacional, é relevante um estudo mais detalhado, do ponto de vista ambiental e econômico, a cerca dos coprodutos gerados nesse processo. As cinzas de carvão mineral apresentam propriedades adsortivas e podem ser uma boa alternativa para tratamento de efluentes industriais (DOMENICO, 2013; Fonseca et al., 2016).

Este estudo teve por objetivo a invetigação do potencial de adsorção das cinzas pesadas provenientes da gaseificação do carvão mineral de Candiota/RS, através do estudo da cinética de adsorção de corantes.

2. METODOLOGIA

Como matéria-prima foram utilizadas cinzas pesadas provenientes da gaseificação do carvão mineral de Candiota/RS, coletadas na planta piloto de gaseificação de carvão mineral, presente no Laboratório de Energia e Carboquímica, existente na Universidade Federal do Pampa no campus de Bagé/RS. Foram utilizados como corantes Azul de Metileno (AM- Reagen ULTRAPURE CHEMICALS DO BRASIL LTDA) e Violeta Cristal (VC- Synth LABSYNTH PRODUTOS PARA LABORATÓRIO LTDA). Para se obter a curva de calibração dos corantes utilizados foram realizadas diluições partindo-se de soluções mãe de 20 ppm. As leituras de absorbância foram realizadas em espectrofotômetro marca EQUILAM, modelo UV 755B, nos comprimentos de onda 665 nm e 584 nm, para AM e VC, respectivamente. Cinética de adsorção em batelada: Para o estudo cinético pesou-se em erlenmeyers 1,0 g de cinzas pesadas com posterior adição de 50 mL de solução do corante. As amostras foram mantidas sob agitação de 195 rpm com leituras no intervalo de 3 a 60 min. Após o tempo de adsorção, as alíquotas foram centrifugadas a 3000 rpm por 10 min e suas absorbâncias lidas em espectofotômetro.

Ajuste dos dados experimentais em modelos pré-estabelecidos: O ajuste no Modelo de Pseudo Primeira Ordem (PPO) ou de Lagergren (LAGEGREN, 1898), baseou-se na Equação 1.

$$q_t = q_e - q_e^{-K_1 t} \qquad (1)$$

Onde K1 (min-1) é a constante de velocidade de adsorção de PPO e qe (mg g-1) é a quantidade de corante adsorvido por grama de adsorvente no equilíbrio.

O modelo de Pseudo Segunda Ordem (PSO) ou de Ho (HO; MCKAY, 1999) é cálculado de acordo com a Equação 2, em que K_2 (g mg^{-1} min^{-1}) é a constante de velocidade de adsorção de PSO.

$$q_t = \frac{K_2 q_e^2 t}{1+K_2 q_e t} \qquad (2)$$

Weber e Morris (WEBER; MORRIS, 1963) descreveram o modelo de Difusão Intrapartícula (DI), onde K_{dif} (g mg^{-1} $min^{-1/2}$) é o coeficiente de difusão intrapartícula e C constante relacionada com a resistência à difusão.

$$q_t = K_{dif} t^{1/2} + C \qquad (3)$$

3. RESULTADOS e DISCUSSÃO

A Figura 1 apresenta as soluções mãe de AM (a) e VC (b) e alíquotas coletadas no intervalo de 5 a 60 min de contato entre as cinzas e as soluções de corante.

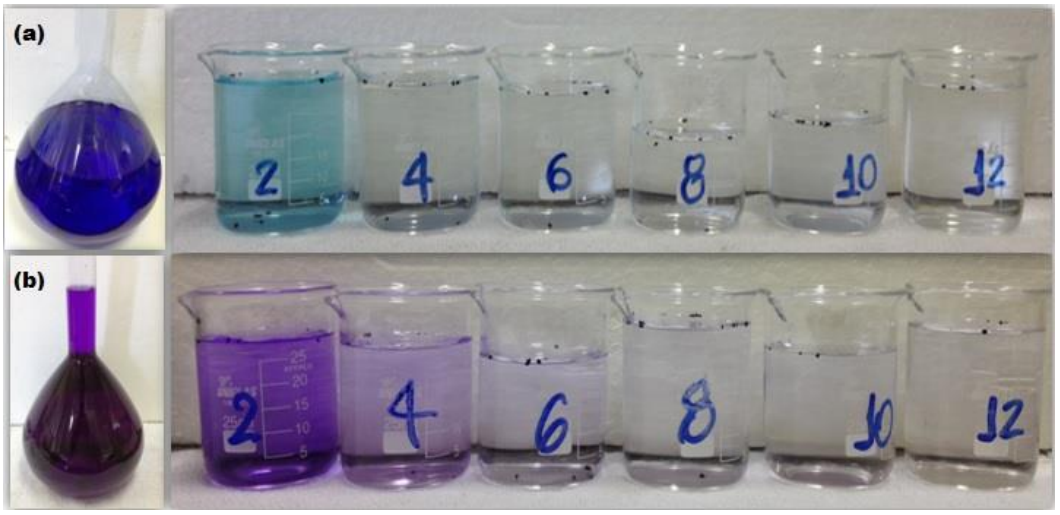


Figura 1 - Alíquotas coletadas no intervalo de tempo de solução remanescente de corante AM (a) e VC (b).

Constata-se, através análise visual, que as cinzas apresentaram percentual de remoção satisfatório para soluções coloridas em pouco tempo.

A Figura 2 apresenta os percentuais de remoção dos corantes AM e VC em relação ao tempo de contato com as cinzas pesadas de gaseificação.

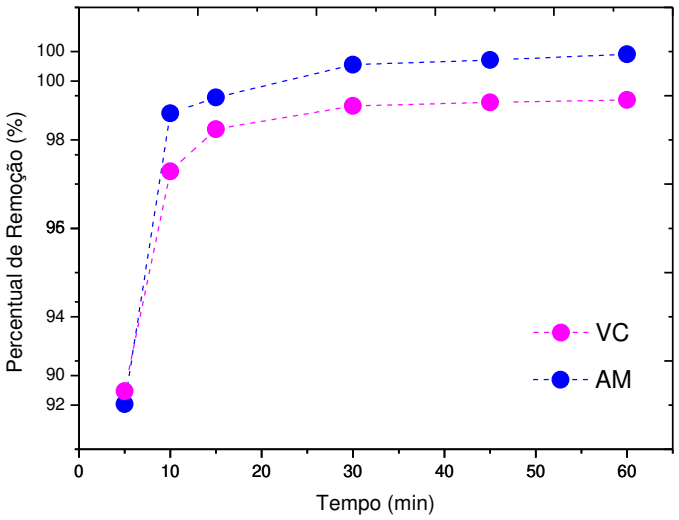


Figura 2 – Cinética de adsorção para corantes AM e VC em cinzas de gaseificação.

A quantidade de corante adsorvida aumenta com o decorrer do tempo, sendo que em 5 min de contato o percentual é de 92,02% de remoção. Com o acréscimo de tempo este valor aumenta para 99,94% para o AM, enquanto que para o VC inicia-se com 89,47% nos primeiros 5 min e em 60 min têm-se 99,36% de remoção do corante. Esses resultados comprovam que as cinzas pesadas da gaseificação do carvão mineral são resíduos industriais com potencial de aplicação para tratamento de efluente colorido.

As informações sobre a cinética de adsorção são importantes para selecionar a condições ideais de remoção dos corantes em processos de batelada. Para conhecimento do mecanismo de adsorção os modelos cinéticos têm sido constantemente utilizados para analisar os dados experimentais (BÖER, 2013). A Tabela 1 apresenta os resultados dos ajustes dos modelos cinéticos de PPO, PSO e DI aos dados obtidos.

Tabela 1 - Parâmetros obtidos através dos modelos cinéticos de adsorção.

Modelo	Parâmetros	AM	VC
PPO	K_1(min^{-1})	0,5152±0,0117	0,50084±0,01137
	q_e (mg g^{-1})	0,9953±0,0184	0,99506±0,02598
	R^2	0,9829	0,9834
PSO	K_2(min^{-1})	2,2063±0,4079	2,0447±0,3827
	q_e (mg g^{-1})	1,0130±0,0070	1,0141±0,0076
	R^2	0,8746	0,8734
DI	K_{dif} (g mg^{-1} min$^{-1/2}$)	0,0103±0,0,0050	0,01100±0,00531
	C (mg g^{-1})	0,9316±0,0259	0,9267±0,0279
	R^2	0,3886	0,3982

Os valores de capacidade de adsorção calculados são próximos ao valor experimental para os modelos de PPO, sendo estes de 0,9978 e 0,9896 mg g^{-1}, para AM e VC, respectivamente. Este modelo considera a velocidade de adsorção como proporcional ao número de sítios ativos disponíveis, baseiando-se na capacidade de

adsorção do sólido como consequência de um gradiente de concentração entre a superfície das cinzas e a solução contendo corante (DOTTO, 2011). O modelo PSO também está próximo com um valor de 1,0130 mg g^{-1}, porém o R^2 é baixo, sendo o PPO mais adequado ao mecanismo de adsorção para a cinza pesada. Este descreve que o processo de adsorção pode ser representado por um cinética em que o mecanismo de transferência de massa é a quimiossorção, envolvendo forças de valência através do compartilhamento de elétrons devido às forças covalentes existentes entre a solução líquida contendo o corante e as cinzas pesadas.

Constata-se, também, que o modelo de DI não se ajusta de maneira satisfatória os dados obtidos, com um R^2 de 0,3886 e 0,3982 para AM e VC, respectivamente. Este modelo possibilita ter uma base sobre a velocidade de remoção do mecanismo de adsorção sendo possível observar se ocorre difusão intraporo ou não (DOTTO, 2011). Provavelmente, o resultado obtido deve-se ao fato de que este ajuste assume que a difusão intrapartícula é o único mecanismo que governa a adsorção, tendo como característica um processo lento, fato não observado neste estudo.

Observa-se que mecanismo de adsorção dos dois corantes contém um processo de cinética rápida. Sendo que a maior parcela de corante é adsorvida nos primeiros 10 min, tanto para o AM quanto para o VC, sendo este tempo considerado o tempo ótimo de adsorção para os corantes AM e VC em cinzas pesadas de gaseificação.

Através da modelagem da taxa de cinética observa-se a variação da concentração em relação ao tempo das cinzas pesadas, envolvendo a transferência de massa de compostos presentes na solução contendo os corantes para o interior das partículas de cinza, os quais migram através dos poros para as regiões mais interiores da partícula, estando de acordo com um R^2 relativamente bom para o modelo de PPO (DOTTO, 2011).

Além disso, altos valores de coeficiente de correlação demonstram que o modelo de pseudo primeira ordem foi o escolhido para melhor representar a cinética de adsorção dos dois corantes pelas cinzas pesadas. Concluindo, também, que é o melhor ajuste aos dados experimentais, sendo o gradiente de concentração então o mecanismo controlador do processo.

4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Este estudo serviu de base para concluir que as cinzas pesadas da gaseificação do carvão possuem potencial para serem utilizadas como material adsorvente de corantes, observando capacidade de remoção acima de 99% para os dois corantes estudados. Além disso, foi possível agregar valor ao resíduo sólido, apresentando uma alternativa frente aos impactos ambientais com grande potencial de emprego na região de localização da mina de Candiota. Sendo uma forma sustentável de aplicação e reaproveitamento de resíduo poluidor como adsorvente alternativo.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à CAPES, SDECT, CRM e UNIPAMPA.

6. REFERÊNCIAS

AHMED, M. J.; DHEDAN, S. K. Equilibrium Isotherms and Kinetics Modeling of Methylene Blue Adsorption on Agricultural Wastes-Based Activated Carbons. Fluid Phase Equilibria, v. 317, p. 9–14, 2012. Disponível em: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378381211006017. Acesso em: 25 set. 2017.

BÖER, S.C de, Adsorção de Nitrogênio amoniacal de efluentes industriais, a partir da síntese da zeólitas Na-P1 de cinzas pesadas de carvão. Canoas: Centro Universitário La Salle, 2013. 73p.

DOMENICO, M. di. Gaseificação de carvão mineral brasileiro na presença de ortossilica de lítio visando a produção aumentada de hidrogênio. Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, 2013. 198 p.

DOTTO, G. L. et al. Remoção dos Corantes Azul Brilhante, Amarelo Crepúsculo e Amarelo Tartrazina de Soluções Aquosas utilizando Carvão Ativado, Terra Ativada, Terra Diatomácea, Quitina e Quitosana: Estudos de Equilíbrio e Termodinâmica. Química Nova, v. 34, n. 7, p. 1193-1199, 2011. Disponível em: http://quimicanova.sbq.org.br/detalhe_artigo.asp?id=4339. Acesso em: 25 set. 2017.

FISPQ. Cristal Violeta. Disponível em: <http://www.fca.unicamp.br/portal/images/Documentos/FISPQs/FISPQ-%20CORANTE %20VIOLETA%20GENCIANA.pdf>. Acesso em: 25 set. 2017.

FONSECA, H.C. et al. Uso da cinza da casca de arroz na adsorção de cromo hexavalente. Cad. Ciências Agrárias. v.8, n.1, p.16-21, 2016.

HO, Y.S.; MCKAY, G. Kinetic models for the sorption of dye from aqueous solution by wood. Process Safety Environmental Protection, 76, 183-191 (1998).

LIMA, A. et al. Efeito do Solvente sobre as Propriedades Espectroscópicas do Azul de Metileno. In: XI Encontro Latino Americano de Iniciação Científica e VII Encontro Latino Americano de Pós-Graduação, 2007, São José dos Campos. Anais… 2007. Disponível em: http://www.inicepg.univap.br/cd/INIC_2007/trabalhos/exatas/inic/INICG00047_01C.pdf. Acesso em: 25 set. 2017.

MIDDEA, A. et al. Synthesis and Characterization of Magnetic Palygorskite Nanoparticles and their Application on Methylene Blue Remotion from Water. Applied Surface Science, v. 346, p. 232–239, 2015.

WAN NGAH, W.S.; TEONG, L.C.; HANAFIAH, M.A.K.M. Adsorption of dyes and heavy metal ions by chitosan composites: A review. Carbohydrate Polymers, 83, 1446-1456 (2011).

WEBER, W.J.; MORRIS, J.C. Kinetics of adsorption of carbon from solutions. Journal of Sanitary Engineering: Division of American Society of Civil Engineering, 89, 31-63 (1963).