

ESTUDO DAS ISOTERMAS DE ADSORÇÃO DE AZUL DE METILENO UTILIZANDO CINZAS LEVES TRATADAS

Emanuelle Araujo ¹

Fernanda Pedroso Guterres ²

Larissa Vieira Gomes ³

Elizandra Martins Cupertino ⁴

André Ricardo Felkl de Almeida ⁵

Cibele Mensch Canabarro ⁶

Resumo:

Carvão mineral é o combustível fóssil mais abundante do mundo. As maiores reservas de carvão mineral do Brasil estão localizadas nas jazidas da cidade de Candiota/RS. Um dos processos que proporciona um melhor aproveitamento energético deste tipo de carvão, quando comparado com a combustão direta que ocorre nas termelétricas, é a gaseificação. A gaseificação do carvão, além do syngas, tem como subprodutos o alcatrão de carvão e as cinzas de carvão. O objetivo deste trabalho foi estudar a adsorção de azul de metileno pelas cinzas leves provenientes do processo de gaseificação do carvão mineral de Candiota/RS tratadas hidrotermicamente. A composição química das cinzas leves foi determinada através de um espectrofotômetro de fluorescência de raios X (FRX). Para a obtenção da isoterma de adsorção utilizou-se 0,1 g de cinza tratada e 25 mL de solução de azul de metileno com concentrações variando de 25 a 150 mg L⁻¹. Os dados experimentais foram ajustados aos modelos de isotermas de Langmuir, Redlich-Peterson e Sips. As cinzas leves provenientes da gaseificação do carvão mineral de Candiota/RS apresentaram composição química de 41,06% de SiO₂ e 22,13% de Al₂O₃. No processo adsorptivo, todos os modelos estudados representam satisfatoriamente o processo, sendo o modelo de Langmuir o que melhor representou o experimento, o qual obteve uma capacidade máxima de adsorção de 42,95 mg g⁻¹.

Palavras-chave: Adsorção, Azul de Metileno, Cinzas leves, Carvão.

Modalidade de Participação: Iniciação Científica

ESTUDO DAS ISOTERMAS DE ADSORÇÃO DE AZUL DE METILENO UTILIZANDO CINZAS LEVES TRATADAS

¹ Aluno de graduação. emanuellearaujob@gmail.com. Autor principal

² Mestranda em Engenharia Química. fefaguterres@gmail.com. Co-autor

³ Acadêmica de Engenharia Química. larissavgomes97@gmail.com. Co-autor

⁴ Acadêmica de Engenharia Química. elizandra.maxtaylor@gmail.com. Co-autor

⁵ Docente. andre.almeida@unipampa.edu.br. Orientador

⁶ Mestre em Química. cibelemc@gmail.com. Co-orientador

ESTUDO DAS ISOTERMAS DE ADSORÇÃO DE AZUL DE METILENO UTILIZANDO CINZAS LEVES TRATADAS

1. INTRODUÇÃO

Carvão mineral é o combustível fóssil mais abundante do mundo, formado por uma mistura de componentes orgânicos sólidos (ANEEL, 2005). As maiores reservas de carvão mineral do Brasil estão localizadas nas jazidas da cidade de Candiota/RS, que possui carvões com altos teores de enxofre (0,32 – 9,8%), cinzas (52 – 59%) e umidade (15 – 17%). Tais características fazem com que estes carvões não tenham um desempenho satisfatório na combustão direta, processo que ocorre nas termelétricas. Um dos processos que proporciona um melhor aproveitamento energético deste tipo de carvão é a gaseificação (ANEEL, 2008).

No processo de gaseificação o carvão reage com vapor de água em uma atmosfera com oxigênio subestequiométrico, apresentando como produto principal um gás combustível, chamado de *syngas*, que pode ser utilizado como matéria-prima na indústria química e para a produção de energia elétrica. Além do *syngas*, a gaseificação tem como subprodutos o alcatrão de carvão e as cinzas de carvão, que podem ser leves ou pesadas (ZWART e VREUGDENHIL, 2009).

As cinzas leves são partículas extremamente finas com diâmetros menores que 0,15 mm que são arrastadas pelos gases durante o processo (ROHDE e MACHADO, 2016). São compostas basicamente de silício e alumínio, baixos teores de ferro entre outros elementos (SILVA *et al*, 1999). Pela composição e características das cinzas leves, sua utilização em processo adsorptivos é uma alternativa que combina esse subproduto da gaseificação com o tratamento de efluentes industriais. A adsorção destaca-se por ser uma alternativa simples para a eliminação de compostos coloridos no tratamento de efluentes da indústria têxtil (FLECK *et al*, 2013).

Um tratamento que pode ser aplicado às cinzas é o tratamento hidrotérmico, o qual consiste na dissolução ou recristalização de materiais, geralmente insolúveis em condições normais, sob condições de alta pressão (≥ 1 atm) e alta temperatura ($\geq 100^{\circ}\text{C}$) (BYRAPPA e YOSHIMURA, 2011).

O objetivo deste trabalho foi estudar a adsorção de azul de metileno pelas cinzas leves provenientes do processo de gaseificação do carvão mineral de Candiota/RS tratadas hidrotérmicamente.

2. METODOLOGIA

A composição química das cinzas leves foi determinada através de um espectrofotômetro de fluorescência de raios X (FRX).

Para o tratamento das cinzas, uma mistura de cinzas e NaOH na proporção de 1:2 em massa foi macerada e deixada por 30 min à uma temperatura de 450°C em forno mufla para que ocorresse a etapa de fusão alcalina das cinzas. A mistura foi então submetida à agitação com 100 mL de água destilada pelo período de 12 h à 150 rpm. O tratamento hidrotérmico seguiu-se em estufa na temperatura de 100°C durante 6 h e então a suspensão foi lavada, filtrada e seca em estufa durante 24 h à temperatura de 100°C .

Para a obtenção da isoterma de adsorção utilizou-se 0,1 g de cinza tratada e 25 mL de solução de azul de metileno com concentrações variando de 25 a 150 mg L^{-1} . As amostras foram submetidas a agitação durante 120 min e centrifugação durante 10 min. A concentração remanescente de azul de metileno foi obtida através de um espectrofotômetro UV-Vis no comprimento de onda característico do azul de metileno (660 nm). Ambos os ensaios foram realizados em duplicata.

Os dados experimentais foram ajustados a modelos matemáticos de isotermas (Langmuir - Equação 1, Redlich-Peterson - Equação 2 e Sips - Equação 3) que, por sua vez, foram submetidos a um estudo estatístico pelo R^2 (coeficiente de correlação), X^2 (qui-quadrado), $P\%$ (erro relativo) e análise de variância pela tabela de ANOVA, considerando um nível de confiança de 95%.

$$q_e = \frac{q_{max} \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (1)$$

$$q_e = \frac{K_{rp} \cdot C_e}{1 + \alpha_{rp} \cdot C_e^{\beta_{rp}}} \quad (2)$$

$$q_e = \frac{q_{max} \cdot k_s \cdot C_e^{1/n_s}}{1 + k_s \cdot C_e^{1/n_s}} \quad (3)$$

Na Equação 1 q_{max} é a capacidade máxima de adsorção em mg g^{-1} e K_L a constante de equilíbrio de adsorção em L mg^{-1} . Para a Equação 2 K_{rp} e α_{rp} são parâmetros do modelo de isoterma e β_{rp} é o fator de heterogeneidade que varia de 0 a 1. Já na Equação 3 k_s é a constante do modelo de isoterma de Sips e n_s é o expoente de Sips.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Na Tabela 1 pode-se observar a composição química das cinzas leves antes do tratamento hidrotérmico.

Tabela 1: Espectrofotometria de fluorescência de raios x das cinzas leves provenientes da gaseificação do carvão de Candiota/RS

Elemento	Concentração (%)
SiO ₂	41,06
Al ₂ O ₃	22,13
Fe ₂ O ₃	3,94
S	2,24
CaO	1,83
K ₂ O	1,31
Outros elementos	2,69

Fonte: Autores, 2018.

Analisando a Tabela 1 observa-se que 63,19% da amostra é composta de SiO e Al₂O₃, sendo 41,06 e 22,13% respectivamente, o que é esperado por Lin e Hsi (1995), que mostram que estes materiais são característicos de cinzas leves de carvão mineral. De acordo com PAPROCKI *et al* (2008) altos teores de alumina e sílica indicam um material com potencial para a obtenção de composto como zeólitas. A presença desses compostos também pode indicar a possibilidade de uso das cinzas como carga em materiais vítreos ou cerâmicos (KNIESS *et al*, 2004). Percebe-se também a presença de enxofre em baixa concentração, isso se deve ao fato de que o carvão que deu origem às cinzas tem altos teores de enxofre (até 9,8%). Há ainda a presença de outros óxidos em baixas concentrações como óxido de cálcio e potássio.

Na Tabela 2 são apresentados os valores dos parâmetros dos modelos e da análise estatísticas dos ajustes estudados.

Tabela 2: Análise estatística dos modelos de isotermas ajustados aos dados experimentais.

	Langmuir	Redlich-Peterson	Sips
<i>Parâmetros</i>	$q_{max} = 42,95 \pm 1,52$	$K_{rp} = 7,26 \pm 0,82$	$q_{max} = 41,98 \pm 3,68$
	$k_L = 0,18 \pm 0,01$	$\alpha_{rp} = 0,13 \pm 0,06$	$k_s = 0,18 \pm 0,01$
		$\beta_{rp} = 1,07 \pm 0,11$	$n_s = 0,97 \pm 0,11$
R^2	0,986	0,987	0,986
X^2	1,23	1,29	1,32
Pp (%)	6,14	6,12	6,23
MQ_R/MQ_r	1038,18	496,38	484,84
F (Rr)	4,6	4,6	4,6
MQ_{faj}/MQ_{ep}	1,87	2,15	2,22
F (faj, ep)	3,58	3,58	3,58

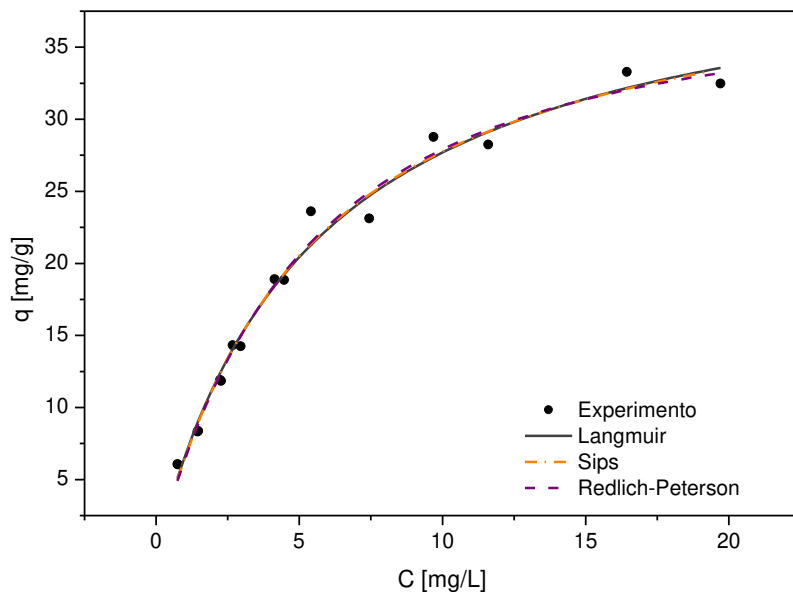
Fonte: Autores, 2018.

Na Tabela 2 observa-se que todos os modelos ajustados apresentam significativa correlação com os dados experimentais. O modelo de Langmuir apresentou um ajuste ligeiramente melhor, mostrando que para as condições estudadas este modelo é o mais indicado para prever a capacidade máxima de adsorção de azul de metileno utilizando cinzas leves tratadas. Em relação aos resultados estatísticos, verifica-se ainda que o modelo de Langmuir apresentou os menores valores do X^2 e $P\%$. A razão entre as médias quadráticas do coeficiente de correlação e do resíduo (1038,18) foi maior que o valor do teste F (4,6), apontando que o modelo apresentou ajuste satisfatório e que não há falta de ajuste. Ainda, a razão entre a média quadrática da falta de ajuste e do erro puro (1,87) apresentou um valor menor que o valor do teste F (3,58).

Na Figura 2 podem ser observadas as curvas dos modelos de isotermas ajustados aos dados experimentais obtidos.

Observa-se que a isoterma de adsorção é convexa. Segundo MCCABE *et al.* (1993), isto indica que o processo é favorável e que grandes quantidades adsorvidas podem ser obtidas com baixas concentrações de soluto no fluido. De acordo com Teixeira *et al.* (2001) essa isoterma tem comportamento do tipo I, a qual tem característica de sólidos microporosos e é condizente com a amostra utilizada.

Figura 1: Curva de capacidade de adsorção pela concentração do experimento e dos modelos ajustados aos dados experimentais.



Fonte: Autores, 2018.

4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

As cinzas leves provenientes da gaseificação do carvão mineral de Candiota/RS apresentaram composição química de 41,06% de SiO_2 e 22,13% de Al_2O_3 .

No processo adsorptivo, todos os modelos estudados representam satisfatoriamente o processo, sendo o modelo de Langmuir o que melhor representou o experimento, o qual obteve uma capacidade máxima de adsorção de $42,95 \text{ mg g}^{-1}$.

REFERÊNCIAS

ANEEL. **Atlas da Energia Elétrica no Brasil**. Brasília: Agência Nacional de Energia Elétrica, 2 ed, 2005.

ANEEL. **Atlas da Energia Elétrica no Brasil**. Brasília: Agência Nacional de Energia Elétrica, 3ª ed, 2008.

BYRAPPA, K.; YOSHIMURA, M. **Handbook of Hydrothermal Technology**. 1 ed. Oxford: William Andrew Publishing, 2001.

CRM, Companhia Riograndense de Mineração. **Mina de Candiota**. 2018. Disponível em: <<http://www.crm.rs.gov.br/conteudo/858/?Mina-de-Candiota#.V9Xau2grLIU>>. Acesso em 03 de setembro de 2018, 21h38min.

FERRET, L. S. **Zeólitas de cinzas de carvão: síntese e uso**. Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2004.

FLECK, L. *et al.* **Utilização da técnica de eletrofloculação para o tratamento de efluentes têxteis: uma revisão**. Revista EIXO, Brasília - DF, v.2 n.2, Julho – Dezembro, 2013.

KNIESS, C; MILANEZ, K; KUHNEN, N; RIELLA, H. **Desenvolvimento de Materiais Vitrocerâmicos com Adição de Cinzas Pesadas de Carvão Mineral**. Anais. ICTR 2004 – Congresso Brasileiro de Ciência e Tecnologia em Resíduos e Desenvolvimento Sustentável. Florianópolis – SC. 2004.

LIN, C.F.; HSI, H.C. Resource recovery of waste fly ash: synthesis of zeolite-like materials. **Environ.Sci. Technol.**, v. 29, p. 1109-1117, 1995.

PAPROCKI, A. **Síntese de zeólitas a partir de cinzas de carvão visando sua utilização na descontaminação de drenagem ácida de mina**. Porto Alegre: Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, 2009.

RIBEIRO, P. B. **Investigação de coprodutos provenientes da gaseificação, em leito fluidizado, do carvão mineral de Candiota/RS**. Bagé: Universidade Federal do Pampa, 2016.

ROHDE, G. M.; MACHADO, C. S. **Quantificação das cinzas de carvão fóssil produzidas no Brasil**. Porto Alegre: CIENTEC, 2016.

SILVA, N. I. W. *et al.* Caracterização de cinzas volantes para aproveitamento cerâmico. **Cerâmica**, v. 45, n. 296, p. 184–187, 1999.

TEIXEIRA, V. G.; *et al*; **Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzano**. Química Nova. Vol. 24. No. 6. Pg 808-818, 2001.

ZWART, R.W. R.; VREUGDENHIL, B.J. **Tar formation in pyrolysis and gasification**. Energy Research Centre of the Netherlands (ECN), Junho, 2009.