

ESTUDO DO POTENCIAL DE ADSORÇÃO DO CORANTE AZUL DE METILENO PELAS CINZAS LEVES E PESADAS DO PROCESSO DE GASEIFICAÇÃO DO CARVÃO DE CANDIOTA – RS

Elenara O. SILVA¹; Felipe P. OLIVEIRA²; Fernanda P. GUTERRES³; André R. F. ALMEIDA⁴; Ana R. C. MUNIZ⁵.

¹UNIPAMPA, elenara.oliveira93@gmail.com; ²UNIPAMPA, petroff.oliveira@gmail.com; ³UNIPAMPA, fernanda_guterres@hotmail.com; ⁴UNIPAMPA, andre.almeida@unipampa.edu.br; ⁵UNIPAMPA, ana.muniz@unipampa.edu.br.

RESUMO

O carvão é o recurso energético não renovável mais abundante e a mais importante reserva de energia do planeta. O carvão do Rio Grande do Sul não é ideal para a combustão direta, porém tem bom comportamento no processo de gaseificação. Neste processo são geradas cinzas leves e pesadas como resíduo. Em vista de sua grande disponibilidade, este trabalho visa o estudo do potencial de adsorção destes resíduos para o tratamento de efluentes. Para isto, realizaram-se dois planejamentos experimentais fatoriais 2^2 com triplicata no ponto central, sendo um para a cinza leve e outro para a cinza pesada. As variáveis estudadas foram o tempo de agitação (15, 30 e 45 min) e a massa de cinzas (0,5, 1,0 e 1,5 g), sendo a variável de interesse a capacidade de adsorção (q). Os melhores valores de q obtidos para ambas as cinzas foram no maior tempo de contato, com a menor quantidade de massa, sendo estes de $4,97 \text{ mg g}^{-1}$ para cinza leve e $4,08 \text{ mg g}^{-1}$ para a cinza pesada. A partir da análise estatística verificou-se que para o ensaio com a cinza leve apenas a massa foi um parâmetro significativo para a capacidade de adsorção, enquanto que para a cinza pesada o tempo e massa foram parâmetros significativos.

Palavras-chave: Adsorção, cinzas, carvão, gaseificação, corante

ABSTRACT

Coal is the most abundant non-renewable energy resource and the most important energy stockpile on the planet. Coal from Rio Grande do Sul is not ideal for direct combustion, although it performs well in gasification processes. This process generates fly and bottom ashes as residue. Accounting for its vast availability, this article studies the adsorption potential of said residues in effluent treatment. Two 2^2 factorial design of experiments, one for fly ash and one for bottom ash, were made with triplicate on the center point. The variables studied were the agitation time (15, 30, and 45 min) and the ash mass (0.5, 1.0, and 1.5 g), with particular interest in the adsorption capacity (q). The best values for q for either ash were obtained at the highest contact time, with the least amount of substance, with 4.97 mg g^{-1} for the fly ash and 4.08 mg g^{-1} for the bottom ash. Statistical analysis showed that for fly ash only the mass was a significant parameter for the adsorption capacity, whilst both time and mass were significant for bottom ash.

Key-Words: Adsorption, fly ash, bottom ash, coal, gasification, dye

1 INTRODUÇÃO

A poluição de corpos aquáticos por efluentes industriais é um dos maiores problemas ambientais enfrentados na atualidade. Resíduos de várias ramificações da indústria química contém alta carga de componentes tóxicos que nem sempre respondem com êxito aos tratamentos convencionais empregados (QUADROS, 2005). Quadros (2005) exemplifica a indústria têxtil como uma fonte de descarga de sais inorgânicos e alta carga orgânica

aos corpos d'água, e Coughlin (2003) afirma que cerca de 4% da produção de corantes orgânicos são lançados no meio ambiente.

O tratamento desses efluentes é realizado de diversas formas, sendo o processo de adsorção um dos mais utilizados (COGO, 2011). A adsorção é uma operação de transferência de massa, que consiste na transferência de um soluto de um fluido para uma superfície sólida (FOUST et al., 1982). É um dos processos mais utilizados para remoção de corantes

e odores de efluentes (RAFATULLAH, 2010). A eficiência da adsorção é influenciada por fatores como concentração, pH, porosidade e tamanho de partícula do adsorvente (COGO, 2011).

O carvão ativado de origem vegetal é um adsorvente amplamente conhecido e empregado nos processos de adsorção, porém tem um elevado custo. Em vista disso, muitos trabalhos buscam a utilização de materiais alternativos para substituir o carvão ativado, por exemplo, resíduos de processos industriais que são descartados e tem um baixo custo (BALDISSARELLI, 2006; COGO, 2011).

A cinza do carvão é um exemplo de resíduo, que é produzido em abundância em todas as partes do mundo e que pode ser utilizado como adsorvente. A gaseificação do carvão é um processo que gera como resíduo dois tipos de cinzas: a cinza leve e a cinza pesada (BASU, 2006). As cinzas leves são partículas finas, com granulometria entre 3 e 5 μm . As cinzas pesadas, são partículas com granulometria maior que 150 μm e têm uma composição heterogênea (ROHDE e MACHADO, 2016).

Tendo em vista que o carvão mineral extraído das jazias de Candiota – RS possui um teor de cinzas em torno de 51,4% em massa (GARCIA, 2002), o presente trabalho tem como objetivo estudar a capacidade de adsorção destas cinzas, analisando a influência dos parâmetros quantidade de massa e tempo de agitação no processo de adsorção.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

O Laboratório de Energia e Carboquímica, situado no campus Bagé da Universidade Federal do Pampa conduz estudos com o carvão mineral extraído das jazidas de Candiota – RS.

Para a avaliação do potencial de adsorção das cinzas leve e pesada foram realizados dois planejamentos experimentais fatoriais 2^2 fracionados com ponto central.

Realizou-se dois planejamentos separados, pois não houve a intenção de discernir entre qual tipo de cinza se comporta de forma mais eficiente na adsorção, mas sim avaliar seus comportamentos de forma individual. A Figura 1 apresenta as cinzas leve e pesada utilizadas neste estudo.

Figura 1 - Cinzas leve (A) e pesada (B) provenientes do processo de gaseificação do carvão de Candiota.



Realizaram-se ensaios de equilíbrio estático, onde as variáveis de interesse foram o tempo que o efluente ficou em contato com a cinza e a massa de cinza utilizada. A Tabela 1 informa os parâmetros de cada aresta e do ponto central.

Tabela 1 – Parâmetros de Planejamento

Parâmetro	Aresta inferior (-1)	Ponto central (0)	Aresta superior (+1)
Tempo de contato (min)	15	30	45
Massa de cinzas (g)	0,5	1,0	1,5

Estes parâmetros foram aplicados simultaneamente para as cinzas leves (A) e pesadas (B). Com o intuito de minimizar o número de experimentos foram realizadas triplicatas no ponto central, utilizado para calcular os efeitos de cada interação, bem como os erros relacionados ao experimento.

Cada amostra de carvão foi introduzida em um *erlenmeyer*, onde posteriormente, adicionou-se a solução de azul de metileno na concentração de 50 mg L^{-1} . Utilizou-se um volume de 50 mL de solução em cada *erlenmeyer*. As 14 amostras dos conjuntos A e B foram introduzidas à uma mesa agitadora a 150 rpm, sendo retiradas conforme o planejamento. Tais amostras, foram centrifugadas por 15 min a 3000 rpm. Após, foram realizadas medidas da absorbância

em espectrofotômetro UV-Vis a 660 nm para a obtenção da concentração de corante remanescente em cada amostra.

Os resultados de espectrofotometria foram então analisados com o auxílio de uma curva de calibração obtida à partir da solução mãe, onde a concentração final de cada amostra pode ser calculada.

3 METODOLOGIA DE CÁLCULO

A partir do ajuste linear da curva de calibração do espectrofotômetro, obteve-se a Equação 1, utilizada no cálculo da concentração do soluto,

$$C = \frac{abs}{0,1252} \quad (1)$$

onde C é a concentração do soluto em mg L^{-1} e abs é a absorbância obtida pelo equipamento, um parâmetro adimensional.

A capacidade de adsorção foi obtida por meio da Equação 2,

$$q = \frac{(C_0 - C) V_s}{m_{ad}} \quad (2)$$

onde q é a capacidade de adsorção em mg g^{-1} , C_0 é a concentração inicial de soluto, C é a concentração final do soluto, V_s é o volume da solução e m_{ad} é a massa de adsorvente utilizada.

Foram realizadas as análises estatísticas, através das quais obteve-se os efeitos dos parâmetros, o diagrama de Pareto e a análise de superfície de resposta.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 2 apresenta os resultados para a capacidade de adsorção das cinzas leve e pesada.

Tabela 2 – Capacidades de adsorção das cinzas leves e pesadas

Amostra	Codificação dos ensaios	t (min)	m_{ad} (g)	q (mg g^{-1})
Cinza leve	1A	15	0,5076	4,944
	2A	45	0,5038	4,973
	3A	15	1,5011	1,658
	4A	45	1,5075	1,660

Cinza pesada	5A	30	1,0064	2,486
	6A	30	1,0012	2,498
	7A	30	1,0004	2,505
	1B	15	0,5050	3,543
	2B	45	0,5080	4,087
	3B	15	1,5063	1,660
	4B	45	1,5076	1,661
	5B	30	1,0158	2,429
	6B	30	1,0120	2,438
	7B	30	1,0020	2,484

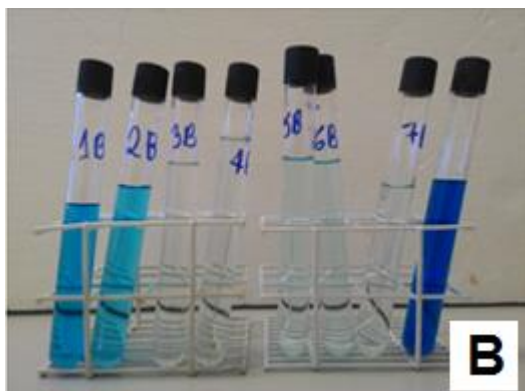
A partir da Tabela 2 é possível observar que a cinza leve apresentou melhor capacidade de adsorção do corante azul de metileno em todas as condições utilizadas. Isto pode ser explicado possivelmente pelo fato de que a cinza leve possui uma área específica maior, visto que suas partículas são menores, o que possibilita uma melhor adsorção, conforme reportado por Nascimento et al. (2014).

Ainda, os melhores resultados obtidos tanto para a cinza leve quanto para a pesada foram das condições de menor massa e maior tempo de agitação. Utilizando uma menor massa de cinza, possibilitou que esta tivesse contato com um maior número de moléculas de corante, de forma a explorar o seu total potencial e permitir a difusão intrapartícula. Com um tempo elevado de contato entre as amostras chegou-se próximo ao equilíbrio cinético do processo.

Na Figura 2 é apresentado um comparativo da solução de azul de metileno antes e após o processo de adsorção.

Figura 2 – Amostras de solução antes e após a adsorção. Codificação referente à apresentada na Tabela 2 (À dir.: solução mãe).

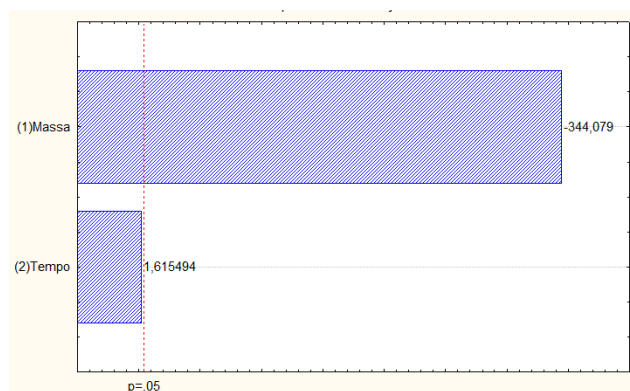




Fonte: Autor (2017).

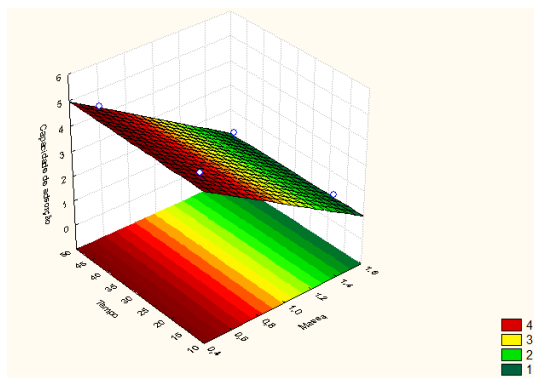
A partir da análise do planejamento experimental do ensaio da cinza leve, obteve-se o diagrama de Pareto, que pode ser visto na Figura 3, e a superfície de resposta, apresentada na Figura 4.

Figura 3 – Diagrama de Pareto (cinzas leves).



Fonte: Autor (2017).

Figura 4 – Superfície de resposta (cinza leve).



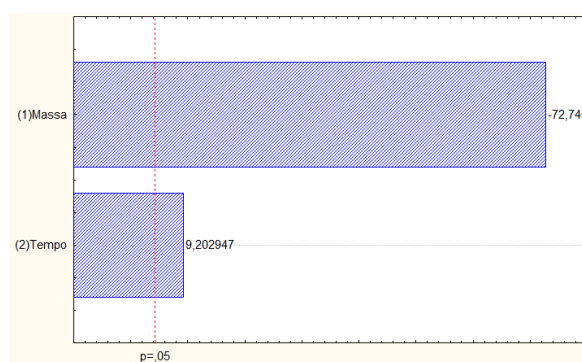
Fonte: Autor (2017).

Como pode ser visto na Figura 3, apenas a massa influencia na capacidade de adsorção para

uma análise com intervalo de confiança de 95%. Isto também pode ser observado através da superfície de resposta mostrada na Figura 4, que apresenta uma variação da capacidade de adsorção com diferentes valores de massa. Já, para valores distintos de tempo, a capacidade de adsorção não varia significativamente. Ainda, através de uma análise dos efeitos, obteve-se um valor negativo de 3,29 para o efeito da massa na capacidade de adsorção. Esta análise comprova estatisticamente os resultados já apresentados na Tabela 2, onde as menores quantidades de massa tiveram uma maior capacidade de adsorção, devido ao maior contato que essa massa de cinza teve com o adsorvato.

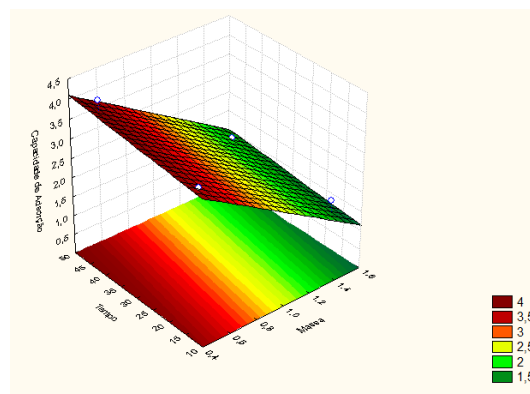
As Figuras 5 e 6 apresentam, respectivamente, o diagrama de Pareto e a superfície de resposta da análise do planejamento experimental do ensaio da cinza pesada.

Figura 5 – Diagrama de Pareto (cinza pesada).



Fonte: Autor (2017).

Figura 6 – Superfície de resposta (cinza pesada).



Fonte: Autor (2017).

A partir das Figuras 5 e 6, observa-se que para a massa obteve-se um comportamento similar ao já apresentado para a cinza leve. Porém, neste caso, o tempo também foi um parâmetro significativo, entretanto, menos significativo do que a massa, visto que o valor do efeito desta foi de 2,15 negativo e o efeito do tempo teve um valor positivo de 0,27.

A maior faixa granulométrica e maior heterogeneidade da cinza pesada tem como consequência uma área específica reduzida para o material. Com isso leva-se mais tempo para que o corante atinja o interior dos poros da cinza, fazendo deste um parâmetro significativo.

5 CONCLUSÃO

Os melhores valores para a capacidade de adsorção do corante azul de metileno pelas cinzas leve e pesada foram, respectivamente, 4,97 e 4,08 mg/g. Tais valores foram obtidos com o maior tempo de agitação e menor massa de adsorvente.

A partir da análise estatística, observou-se que os parâmetros tempo de agitação e quantidade de massa foram significativos para a capacidade de adsorção para o ensaio com a cinza pesada. Já para a adsorção com cinza leve, apenas a massa apresentou influência na capacidade de adsorção.

6 REFERÊNCIAS

BALDISSARELLI, V. Z. **Estudo da adsorção do corante reativo preto 5 sobre carvão ativado: caracterização do adsorvente e determinação de parâmetros cinéticos e termodinâmicos**. 2006. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Regional de Blumenau, SC. 2006.

BASU, P. **Combustion and Gasification in Fluidized Beds**. Cambridge: CRC Press, 2006.

COGO, M. C. **Tratamento E Reutilização De Efluentes Têxteis Gerados Nos Tingimentos De Tecidos De Algodão**. UFRGS, Porto Alegre, 2011.

COUGHLIN, M.F, et al. High performance degradation of azo dye Acid Orange 7 and sulfanilic acid in a laboratory scale reactor after seeding with cultured bacterial strains. **Water Research**, v. 37, n. 11, p. 2757-2763, 2003.

FOUST, A.S.; WENZEL, L. A.; CLUMP, C. W.; MAUS, L.; ANDERSEN L. B. **Princípios de Operações Unitárias**. Rio de Janeiro: Editora LTC, 1982.

GARCIA, Roberto. **Combustíveis e combustão industrial**. Interciência, 2002.

NASCIMENTO, R. F.; LIMA, A. C. A. DE L.; VIDAL, C. B.; MELO, D. DE Q.; RAULINO, G. S. C. **Adsorção: Aspectos Teóricos e Aplicações Ambientais**. Ceará: UFC, 2014.

QUADROS, S.S. **Tratamento E Reutilização De Efluentes Têxteis Gerados Nos Tingimentos De Tecidos De Algodão**. URB. Blumenau, 2005.

RAFATULLAH, M. et al. (2010), Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review. **J Hazard Mater**, v. 177, p. 70-80

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