

ADSORÇÃO DE AZUL DE METILENO POR ZEÓLITA SINTETIZADA A PARTIR DAS CINZAS LEVES DO PROCESSO DE GASEIFICAÇÃO DO CARVÃO MINERAL DE CANDIOTA/RS

ADSORPTION OF BLUE METHYLENE BY ZEOLITE SYNTHESIZED FROM FLY ASH OF MINERAL COAL GASIFICATION PROCESS OF CANDIOTA/RS

Fernanda Pedroso Guterres¹
Emanuelle Burato de Araújo²
Larissa Vieira Gomes³
Vicente Debortoli dos Santos⁴
Cibele Mensch Canabarro⁵
André Ricardo Felkl de Almeida⁶

Resumo: A poluição de corpos hídricos por efluentes industriais é um dos maiores problemas ambientais enfrentados atualmente e a indústria têxtil está entre as principais fontes de poluição. O método mais utilizado para tratamento desses efluentes é a adsorção. Um material com alto potencial para este processo são as zeólitas, que possuem uma estrutura cristalina e microporosa, sendo as mais comuns os aluminossilicatos. Zeólitas podem ser sintetizadas a partir de cinzas de carvão, as quais tem em sua composição Si e Al. O objetivo do presente trabalho foi sintetizar uma zeólita a partir das cinzas leves do processo de gaseificação do carvão mineral de Candiota/RS e avaliar a capacidade de adsorção do corante azul de metileno. Para isso, foram realizados ensaios de cinética e isotermas de adsorção, utilizando soluções de azul de metileno. A partir dos dados obtidos foram ajustados modelos de cinética e modelos de isotermas aos dados experimentais. Para cinética, o modelo de pseudo-segunda ordem apresentou o ajuste mais satisfatório, com fator de correlação de 0,994. Já para as isotermas, o modelo de Sips apresentou o melhor ajuste aos dados experimentais, com coeficiente de correlação de 0,987.

Palavras-chave: Adsorção; Cinzas leves; Zeólitas.

-
- 1 Engenheira Química, Universidade Federal do Pampa.
 - 2 Graduanda em Engenharia Química, Universidade Federal do Pampa.
 - 3 Graduanda em Engenharia Química, Universidade Federal do Pampa.
 - 4 Engenheiro Químico, Universidade Federal do Pampa.
 - 5 Mestre em Química, Universidade Federal do Pampa.
 - 6 Doutor em Engenharia Química, Universidade Federal do Pampa.

Abstract: *Abstract: The hydric pollution by industrial effluents is one of the most faced environmental problems and the textile industry is a source of this kind of pollution. The adsorption is the widely used method to the treatment of this effluents. A material with a high potential for this process is the zeolites, with have a crystalline and microporous structure, most common in aluminosilicates. Zeolites can be synthesized by the ashes of coal, which have Si and Al in its composition. The aims of this article are to synthesized a zeolite from the fly ashes of the gasification process from the mineral coal from Candiota/RS and evaluate the capacity of blue methylene adsorption, using solution of blue methylene. From the results were adjusted kinects and isothermal models from the experimental data. The pseudo second-order was the kinect model with better adjustment, with correlation factor 0.994. For the isotherm model the Sips model shown the better result with correlation factor of 0.987.*

Keywords: *Adsorption; Fly ash; Zeolites.*

1. INTRODUÇÃO

Os processos da indústria têxtil estão entre as principais fontes de poluição do meio ambiente. O consumo diário de água de uma fábrica têxtil de médio porte com uma produção de cerca de 8000 kg de tecido por dia é aproximadamente de 1,6 milhões de litros (KANT, 2012). O grau de fixação do corante ao tecido é de 50 a 90%, sendo que o restante vai para o efluente. Em decorrência disso, o efluente pode ter concentrações dos corantes que variam entre 5 a 1500 mg L⁻¹ e elevados valores de pH entre 11 e 13 (EPOLITO *et al.*, 2005; GOTTLIEB *et al.*, 2003). Devido a isso, é necessário o uso de técnicas mais efetivas para remoção destes corantes.

O método mais utilizado para o tratamento de efluentes contendo corantes é a adsorção, que é um processo físico-químico no qual partículas de substâncias líquidas ou gasosas (adsorvato) são transferidas para a superfície de um material sólido (adsorvente). O material a adsorvente mais utilizado é o carvão ativado, que possui um custo relativamente elevado, fato que leva a busca por materiais com baixo custo e alta eficiência (KUNZ *et al.*, 2002). Zeólitas, aluminas, quitosanas e esponjas naturais têm um grande potencial para este propósito (TARLEY *et al.*, 2003).

Zeólitas são minerais, naturais ou sintéticos, que possuem estruturas cristalinas bem definidas, microporosas e hidratadas. Sua estrutura é composta por tetraedros do tipo TO_4 , onde $T = Si, Al, Ge, Fe, B, P, Co,$

sendo os aluminossilicatos as zeólitas mais comuns. Tais tetraedros são ligados de modo a formar uma estrutura que contém canais e cavidades uniformes, resultando em uma porosidade de dimensões regulares. Tal característica proporciona uma transferência de massa seletiva quanto ao tamanho e à forma, fato que permite a utilização das zeólitas como peneiras moleculares (AGUIAR et al., 2002; GIANNETO et al., 2000; LUZ, 1995; PAYRA e DUTTA, 2003; SHINZATO, 2007; SIMÕES et al., 2011).

A síntese de zeólitas pode ser realizada a partir de um tratamento hidrotérmico de fontes de Si e Al. A síntese convencional envolve a utilização de soluções de Si e Al que possuem um custo relativamente elevado. Uma alternativa com alto potencial de utilização e com o custo mais baixo, quando comparado com as soluções do tratamento convencional, são cinzas de carvão mineral, que são resíduos sólidos resultantes da queima do carvão e são constituídas, principalmente, por Si e Al, que por meio de tratamento hidrotérmico, podem dar origem a zeólitas (BYRAPPA e YOSHIMURA, 2011; HENMI, 1987; QUEROL *et al.*, 2002).

Um dos processos no qual se obtém cinzas em grandes volumes é a gaseificação do carvão mineral. Tal processo ocorre quando o carvão reage com oxigênio subestequiométrico e vapor de água, tendo como produto principal o *syngas* e outros dois coprodutos: o alcatrão de carvão e as cinzas. A gaseificação do carvão é o processo mais indicado para carvões com altos teores de cinzas, como são os carvões minerais encontrados no Brasil (SMOOT e SMITH, 1985; ROHDE e MACHADO, 2016).

Pelo exposto, o trabalho teve como objetivo sintetizar uma zeólita utilizando as cinzas leves do processo de gaseificação do carvão de Candiota/RS e avaliar a capacidade de adsorção do corante azul de metileno.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

As cinzas leves do carvão mineral de Candiota/RS utilizadas foram coletadas diretamente do sistema de coleta da unidade piloto de gaseificação do Laboratório de Energia e Carboquímica do campus Bagé da Universidade Federal do Pampa (UNIPAMPA), as quais podem ser

observadas na Figura 1.

Figura 1: Cinzas leves do processo de gaseificação do carvão mineral da Candiota/RS



Fonte: Autores, 2018

Para a síntese da zeólita, uma mistura de cinzas e NaOH, na proporção de 1:1,2 foi macerada e deixada por 1 h à uma temperatura de 550°C em forno mufla para que ocorresse a etapa de fusão alcalina das cinzas. Ao esfriar até a temperatura ambiente, a mistura foi novamente macerada e submetida à agitação com 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, então a suspensão foi lavada, filtrada e seca em estufa durante 24 h à temperatura de 100°C.

Os ensaios de cinética de adsorção foram realizados com 8 amostras de 0,1 g de zeólita em contato com 25 mL de solução de azul de metileno na concentração de 150 mg L⁻¹. As amostras foram agitadas em mesa agitadora a 150 rpm em tempos que variam na faixa de 2 a 120 min. No final da adsorção, as amostras foram submetidas à centrifugação por 15 min a 3000 rpm e então a concentração de corante remanescente na solução foi obtida através de um espectrofotômetro UV-Vis no comprimento de onda do azul de metileno (660 nm). Os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula, descritos por (1), (2) e (3), respectivamente, foram ajustados aos dados experimentais.

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (1)$$

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad (2)$$

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

Em (1), (2) e (3), q_t expressa a quantidade de corante adsorvido em determinado instante de tempo t , q_e é a capacidade de adsorção, k_1 é a constante de velocidade do modelo de pseudo-primeira ordem, k_2 é a constante de velocidade do modelo de pseudo-segunda ordem, k_{dif} é a constante de velocidade do modelo de difusão intrapartícula e C é um parâmetro relacionado à resistência à difusão.

Para a obtenção das isotermas de adsorção, foram realizados ensaios utilizando 8 amostras de 0,1 g de zeólita em contato com 25 mL de soluções de azul de metileno com concentrações variando na faixa de 25 a 150 mg L⁻¹. As amostras foram agitadas em mesa agitadora durante 2 h a 150 rpm. Após a etapa de adsorção, as amostras foram centrifugadas a 3000 rpm por 15 min e a concentração remanescente de corante na solução foi obtida através de um espectrofotômetro UV-Vis no comprimento de onda do azul de metileno (660 nm). Foram ajustados aos dados experimentais os modelos de isotermas de Langmuir, Freundlich e Sips, representados, respectivamente, por (4), (5) e (6).

$$q_e = \frac{q_{max} k_L C_e}{1 + k_L C_e} \quad (4)$$

$$q_e = k_F C_e^{1/n} \quad (5)$$

$$q_e = \frac{q_{max} k_s C_e^{1/n_s}}{1 + k_s C_e^{1/n_s}} \quad (6)$$

Em (4), (5) e (6) q_{max} é a capacidade máxima de adsorção em mg g⁻¹, k_L , k_F e k_s são constantes de ajuste dos modelos de Langmuir, Freundlich e Sips, respectivamente, C_e é a concentração no equilíbrio em mg L⁻¹ e n e n_s são fatores de heterogeneidade dos modelos de Langmuir e Sips, respectivamente.

Com os dados dos ajustes obtidos, analisou-se os parâmetros estatísticos do coeficiente de correlação (R^2), do erro médio relativo (P_p) e

do qui-quadrado (X^2), sendo os dois últimos obtidos através de (7) e (8), respectivamente.

$$P_p = \frac{100}{nn} \sum \frac{(q_{exp} - q_{pred})}{q_{exp}} \quad (7)$$

$$X^2 = \sum \frac{(q_{exp} - q_{pred})^2}{nn - NN} \quad (8)$$

Em (7) e (8) q_{exp} é a capacidade de adsorção experimental, q_{pred} é a capacidade de adsorção predito no modelo, nn é o número de observações experimentais e NN é o número de parâmetros de ajuste. Também foi realizada a análise de variância dos modelos ajustados através da tabela ANOVA, considerando um intervalo de confiança de 95%.

3. RESULTADOS DISCUSSÕES

A zeólita sintetizada pode ser observada na Figura 2, a qual apresentou uma coloração cinza escuro, diferente das cinzas que têm coloração preta.

Figura 2: Zeólita sintetizada



Fonte: Autores, 2018

Foi obtido um total de 6,4113 g de zeólita a partir de 10 g de cinzas e 12 g de NaOH. Desse modo o rendimento em massa do processo foi de 29,1%.

Na Tabela 1 pode-se observar os parâmetros de ajuste dos modelos cinéticos ajustados aos dados experimentais.

Tabela 1: Ajuste dos modelos cinéticos aos dados experimentais.

	Pseudo Primeira Ordem	Pseudo Segunda Ordem	Difusão Intrapartícula
<i>Parâmetros</i>	$q_e = 35,10 \pm 0,509$ $k_1 = 0,42 \pm 0,036$	$q_e = 36,51 \pm 0,231$ $k_2 = 0,02 \pm 0,001$	$k_{dif} = 2,20 \pm 0,465$ $C = 16,64 \pm 3,190$
R^2	0,976	0,994	0,573
X^2	3,352	0,832	61,433
P_p (%)	4,542	1,944	12,345
MQ_R/MQ_r	670,68	2751,15	21,47
$F(R,r)$	4,490	4,490	4,490
MQ_{faj}/MQ_{ep}	5,071	0,292	115,191
$F(faj, ep)$	3,290	3,290	3,290

Fonte: Autores, 2018.

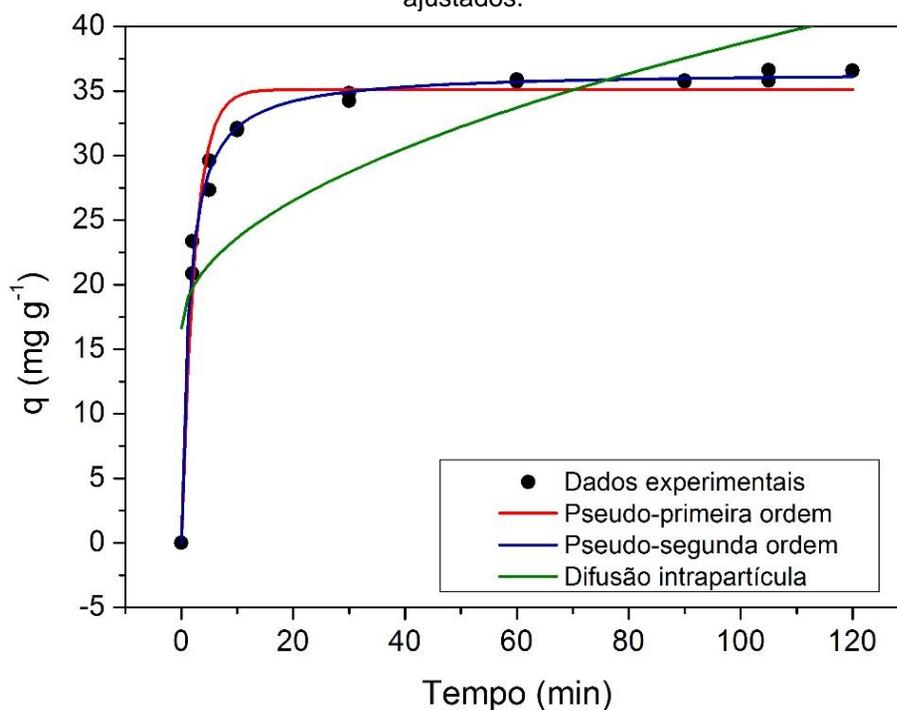
Analisando a Tabela 1 é possível observar que tanto o modelo de pseudo primeira ordem quanto o de pseudo segunda ordem apresentaram elevados coeficientes de correlação (R^2) e baixos valores de erro relativo ($P_p\%$) e qui-quadrado (X^2). O modelo de pseudo segunda ordem, o qual, de acordo com Geada (2006), pressupõem que a velocidade da reação depende da quantidade de soluto adsorvido na superfície e no equilíbrio, descreveu mais satisfatoriamente o experimento, apresentando o valor mais próximo da capacidade de adsorção obtida experimentalmente (36,03 mg g⁻¹). Também, a razão entre a média quadrática devido a regressão e a média quadrática devido aos resíduos (MQ_R/MQ_r) apresentou valores consideravelmente maiores do que o valor do teste $F(R,r)$ com 95% de confiança, o que indica que a regressão é estatisticamente significativa e que o modelo apresenta um ajuste satisfatório.

Em relação ao modelo de difusão intrapartícula, o coeficiente de correlação apresentou valor baixo e valores de X^2 e P_p altos quando comparados com os outros modelos. O valor de P_p deve ser menor do que 10% para não haver falta de ajuste, o que não aconteceu neste caso. Isto pode ser explicado pelo fato de que o modelo de difusão intrapartícula

considera a difusão como mecanismo predominante de transferência de massa. A difusão é um processo lento, o que não foi observado neste experimento.

As curvas de capacidade de adsorção em função do tempo dos modelos cinéticos ajustados aos dados experimentais podem ser observadas na Figura 3, através da qual pode-se perceber que a adsorção ocorreu de forma rápida, entrando em equilíbrio em aproximadamente 15 min e demonstrando que a convecção é o mecanismo de transferência de massa dominante neste processo.

Figura 3: Curva da capacidade de adsorção em função do tempo dos modelos cinéticos ajustados.



Fonte: Autores, 2018

Na Tabela 2 são apresentados os valores dos parâmetros de ajuste dos modelos de isotermas aos dados experimentais. Analisando esses parâmetros pode-se concluir que o modelo que melhor se ajustou aos dados experimentais obtidos é o de Sips. Tal modelo apresentou os menores valores de Pp e X^2 . Outro parâmetro que indica que o modelo teve um ajuste satisfatório é a razão entre a média quadrática devido a regressão e a média quadrática devido aos resíduos (MQ_R/MQ_I), que

apresentou valor consideravelmente maior do que o teste $F(R,r)$, com um nível de confiança de 95%.

Tabela 2: Ajustes dos modelos de isotermas aos dados experimentais.

	Freundlich	Langmuir	Sips
<i>Parâmetros</i>	$k_F = 23,16085$ $n = 3,4392$	$q_{max} = 34,847$ $k_L = 4,684$	$q_{max} = 56,526$ $n_s = 2,069$ $k_s = 0,795$
R^2	0,977	0,947	0,987
χ^2	3,114	5,785	1,880
Pp (%)	10,778	12,703	9,285
MQ_R/MQ_r	607,226	251,080	507,899
$F(Rr)$	4,6	4,6	3,81
MQ_{faj}/MQ_{ep}	2,354	1,355	1,708
$F(faj, ep)$	3,58	3,58	3,69

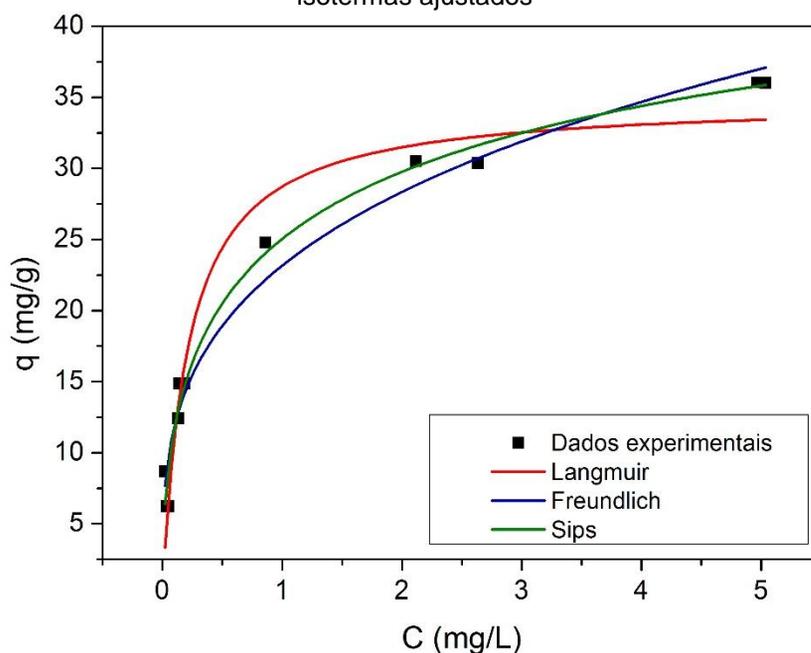
Fonte: Autores, 2018

A isoterma de Sips foi originalmente deduzida para descrever sistemas de adsorção heterogêneos resolvendo o problema da limitação de aumento de concentração do modelo de Freundlich (FOO e HAMEED, 2010). Segundo os mesmos autores, é uma combinação das isotermas de Freundlich e de Langmuir, na qual, em baixas concentrações o modelo se reduz à isoterma de Freundlich e em altas concentrações o modelo prevê uma adsorção em monocamada, característica da isoterma de Langmuir. O parâmetro n_s pode ser considerado como uma medida da intensidade de adsorção. O termo $1/n_s$ representa a heterogeneidade do adsorvente, sendo que o valor de $1/n_s$ próximo de unidade indica que os sítios de adsorção são relativamente homogêneos (PAPAGEORGIU et al., 2006).

Apesar de o modelo de isoterma de Sips ter apresentado o ajuste mais satisfatório aos dados experimentais, o modelo de isoterma de Langmuir obteve o valor de q_{max} mais próximo da capacidade de adsorção calculada, que foi de 36,03 mg g⁻¹. Carvalho (2010), obteve uma capacidade de adsorção de 1,23 mg g⁻¹ de corante sintético em zeólita sintetizada a partir de cinzas leves da combustão do carvão mineral.

Na Figura 4 pode-se observar as curvas de capacidade de adsorção em função da concentração dos modelos de isothermas ajustados aos dados experimentais. Observa-se que as isothermas obtidas apresentaram comportamento convexo. Segundo McCabe *et al.* (1993), processos favoráveis apresentam isothermas convexas, pois, nesses casos, é possível a adsorção de grandes quantidades mesmo com baixas concentrações de soluto no fluido.

Figura 4: Curva da capacidade de adsorção em função da concentração dos modelos de isothermas ajustados



Fonte: Autores, 2018

4. CONCLUSÃO

A zeólita sintetizada a partir das cinzas leves do processo de gaseificação do carvão mineral de Candiota/RS apresentaram eficiência satisfatória no processo de adsorção do corante azul de metileno.

O modelo cinético de pseudo-segunda ordem foi o que melhor descreveu o processo, indicando que o mecanismo dominante de transferência de massa nesse processo é a convecção.

Para as isothermas de adsorção, o modelo que melhor se ajustou foi o da isoterma de Sips, o qual apresentou os parâmetros estatísticos mais satisfatórios. Apesar disso, o valor de q_{max} do modelo de isoterma de

Langmuir foi o que mais se aproximou do valor de capacidade de adsorção calculado.

Agradecimentos

À CAPES pela bolsa de mestrado. À professora Ana Rosa, coordenadora do Laboratório de Energia e Carboquímica da UNIPAMPA, pela matéria-prima. Aos técnicos e laboratórios de Engenharia Química da UNIPAMPA.

REFERÊNCIAS

AGUIAR, M. R. M. P.; NOVAES, A. C.; GUARINO, A. W. S. Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos. **Química Nova**, v. 25, n. 6b, p. 1145–1154, 2002.

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

CARVALHO, T. E. M. **Adsorção de corantes aniônicos de solução aquosa em cinza leve de carvão e zeólita de cinza leve de carvão**. São Paulo: Universidade de São Paulo, 2010.

EPOLITO, W. J. et al. Characterization of the textile anthraquinone dye Reactive Blue 4. **Dyes and Pigments**, v. 67, n. 1, p. 35-46, 2005.

FOO, Keng Yuen; HAMEED, Bassim H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. **Chemical engineering journal**, v. 156, n. 1, p. 2-10, 2010.

GIANNETTO, G.; MONTES, A.; RODRÍGUEZ G. **Zeólitas: características, propiedades y aplicaciones industriales**. 2 ed. Caracas: EdIT Editorial Innovación Tecnológica, 2000.

GOTTLIEB, Anna et al. The toxicity of textile reactive azo dyes after hydrolysis and decolourisation. **Journal of Biotechnology**, v. 101, n. 1, p. 49-56, 2003.

HENMI, Teruo. Synthesis of hydroxy-sodalite (“zeolite”) from waste coal ash. **Soil Science and Plant Nutrition**, v. 33, n. 3, p. 517-521, 1987.

KANT, Rita. Textile dyeing industry an environmental hazard. **Natural science**, v. 4, n. 1, p. 22-26, 2012.

KUNZ, Airton et al. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Química nova**, 2002.

LUZ, A. B. DA. **Zeólitas: propriedades e usos industriais**. Rio de Janeiro: CETEM, 1995.

MCCABE, Warren Lee; SMITH, Julian Cleveland; HARRIOTT, Peter. **Unit operations of chemical engineering**. New York: McGraw-hill, 1993.

PAPAGEORGIOU, Sergios K. et al. Heavy metal sorption by calcium alginate beads from *Laminaria digitata*. **Journal of Hazardous Materials**, v. 137, n. 3, p. 1765-1772, 2006.

PAYRA, P.; DUTTA, P. Zeolites: A Primer. In: AUERBACH, S. M.; CARRADO, K. A.; DUTTA, P. K. (Eds.). **Handbook of Zeolite Science and Technology**. New York: Marcel Dekker, 2003.

QUEROL, X.; MORENO, N.; UMAÑA, J.C; ALASTUEY, A.; HERNÁNDEZ, E.; LÓPEZ-SOLER, A.; PLANA, F. Synthesis of zeolites from coal fly ash: an overview. **International Journal of Coal Geology**, v. 50, n. 1–4, p. 413–423, 2002.

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

SHINZATO, M. C. Remoção de metais pesados em solução por zeólitas naturais: Revisão crítica. **Revista do Instituto Geológico**, v. 27–28, n. 1/2, p. 65–78, 2007.

SIMÕES, A. N.; NEIVA, L. S.; ARAÚJO, A. P.; OLIVEIRA, J. B. L.; RODRIGUES, M. G. F.; GAMA, L. Estudo da influência dos parâmetros de síntese na obtenção de zeólitas. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 6, n. 1, p. 35–38, 2011.

SMOOT, L. D.; SMITH, P. **Coal Combustion and Gasification**, 1985.

TARLEY, César Ricardo Teixeira; ARRUDA, Marco Aurélio Zezz. Adsorventes naturais: potencialidades e aplicações da esponja natural (Luffacylindrica) na remoção de chumbo em efluentes de laboratório. **Analytica**, v. 4, p. 25-31, 2003.