

Artigo

Reaproveitamento de Resíduo de Moinha de Carvão Vegetal para Adsorção de Íons Metálicos em Meio Aquoso

Sasaki, A. C.; de Lima, L. S.;* Quináia, S. P.

Rev. Virtual Quim., 2014, 6 (6), 1549-1563. Data de publicação na Web: 5 de novembro de 2014

<http://www.uff.br/rvq>

Reuse of Waste Charcoal Mill to Adsorption of Metallic Ions on Wastewater

Abstract: The search for solutions to waste minimization by the industry has increased every year, either by optimizing their processes and reducing manufacturing costs or meeting the requirements of environmental agencies in the sustainable systems framework. The solid waste generated by the milling of vegetable charcoal, commonly discarded in landfills, has been characterized and showed thermal stability, porosity and surface area capable of adsorbing metal ions in an aqueous medium efficiently. The residue had a BET surface area of 330 m²/g, which corresponds to approximately 60% of the area of a commercial activated carbon used in water and wastewater treatment. The adsorption efficiency was investigated in different concentrations of Cu²⁺, Cr⁶⁺ and Al³⁺, temperatures and exposure times. The temperatures and times evaluated had no significant effect on the removal of ions. The initial concentration of ions in mixed solution was important and the ions Al³⁺ and Cr⁶⁺ were efficiently removed even at high concentrations. The use of residue allowed the removal of 70 % of Cu²⁺, 98 % of Cr⁶⁺ and 99 % of Al³⁺ ions in a natural water doped sample.

Keywords: Charcoal; reuse; waste; adsorption; metallic ions.

Resumo

A busca por soluções para a minimização dos resíduos nas indústrias tem sido maior a cada ano, seja para a otimização de seus processos e redução de custos industriais ou pelas exigências dos órgãos ambientais pelo enquadramento em sistemas sustentáveis. O resíduo sólido gerado pela moinha de carvões vegetais, comumente descartados em aterros industriais, foi caracterizado e apresentou estabilidade térmica, porosidade e uma área superficial capaz de adsorver íons metálicos em meio aquoso com eficiência. O resíduo apresentou uma área superficial BET de 330 m²/g, que corresponde a aproximadamente 60 % da área de um carvão ativado comercial usado em tratamento de água e efluentes. A eficiência de adsorção foi investigada em níveis diferentes de concentração dos íons Cu²⁺, Cr⁶⁺ e Al³⁺, de temperatura e do tempo de contato. A temperatura e o tempo não influenciaram significativamente na remoção dos íons. A concentração inicial dos íons em solução mista foi importante e os íons Al³⁺ e Cr⁶⁺ foram eficientemente removidos mesmo em altas concentrações. Em amostra de água natural dopada com os íons metálicos o resíduo removeu 70 % dos íons Cu²⁺, 98 % dos íons Cr⁶⁺ e 99% dos íons Al³⁺.

Palavras-chave: Carvão; reaproveitamento; resíduo; adsorção; íons metálicos.

* Universidade Estadual do Centro-Oeste, Departamento de Química, Rua Simeão Camargo Varela de Sá, 03, Vila Carli, CEP 85040-080, Guarapuava-PR, Brasil.

✉ liliane@alphacarbo.com.br

DOI: [10.5935/1984-6835.20140101](https://doi.org/10.5935/1984-6835.20140101)

Reaproveitamento de Resíduo de Moinha de Carvão Vegetal para Adsorção de Íons Metálicos em Meio Aquoso

Andressa C. Sasaki, Liliane S. de Lima,* Sueli P. Quináia

Universidade Estadual do Centro-Oeste, Departamento de Química, Rua Simeão Camargo Varela de Sá, 03, Vila Carli, CEP 85040-080, Guarapuava-PR, Brasil.

* liliane@alphacarbo.com.br

Recebido em 26 de março de 2014. Aceito para publicação em 13 de agosto de 2014

1. Introdução

2. Metodologia

2.1. Obtenção do Resíduo

2.2. Caracterização

2.3. Adsorção simultânea de Cr^{6+} , Cu^{2+} e Al^{3+}

2.4. Aplicação do resíduo em amostra real dopada com solução mista de Cu^{2+} , Cr^{6+} e Al^{3+}

3. Resultados e Discussão

3.1. Caracterização do Resíduo

3.2. Adsorção simultânea de íons metálicos

3.3. Aplicação em amostra real dopada com íons metálicos

4. Conclusões

1. Introdução

Legislações ambientais mais rígidas, além de consumidores mais seletivos, têm conduzido as indústrias a buscarem soluções adequadas de destinação dos resíduos sólidos gerados em seus processos produtivos. A gestão ambiental, conseqüentemente, tem sido incorporada ao custo do produto e sua importância têm orientado as empresas a buscarem alternativas de melhoria através da otimização dos recursos utilizados, seja no uso eficiente de matérias-primas, seja na

reutilização, reciclagem ou redução dos custos que envolvem manuseio, transportes e descarte de resíduos sólidos.¹

A destinação de resíduos sólidos deve obedecer aos critérios da US Environmental Protection Agency (USEPA), orientando à não geração, minimização da geração, reutilização, reciclagem e tratamento dos resíduos sólidos.² No Brasil, estes critérios são descritos pela Política Nacional de Resíduos Sólidos, presentes na lei federal 12.305 de 02/08/2010.³ A indústria de carvão ativado no Brasil utiliza matérias-primas vegetais de diferentes origens que ao serem processadas, na etapa de moagem, geram

um resíduo arenoso e denso. O reaproveitamento do resíduo no próprio produto não é recomendado por alterar as características físicas do carvão ativado e diminuir a eficiência de remoção de contaminantes. A produção deste resíduo corresponde à aproximadamente 3 % do volume de moagem produzido e uma análise prévia deste resíduo conforme a NBR 10.004:2004 classificou o produto na Classe B – Resíduos Inertes.⁴ Atualmente, este resíduo é destinado para aterros industriais, que cobram entre R\$ 100 – 150,00/Tonelada de resíduo Classe B, porém este custo pode ser dobrado devido ao custo de transporte que normalmente é oneroso aos fabricantes, já que a maioria está localizado no centro-oeste do Paraná, a distâncias de 250 à 700 km dos aterros industriais licenciados para este resíduo. Isso faz com que alguns produtores ainda busquem alternativas de descarte, como a mistura em solos agricultáveis, porém não licenciadas pelo órgão ambiental e geralmente sem um estudo prévio.

Normalmente os estudos direcionados ao reaproveitamento de resíduos de moinha de carvão estão relacionados ao uso do resíduo como fonte de energia para outros processos. Melo *et al* avaliaram o uso de moinha de carvão como fonte de calor para o aquecimento de ar em uma fornalha. O objetivo foi a secagem de produtos agrícolas e resultados satisfatórios foram encontrados no uso deste resíduo como combustível.⁵ Um outro estudo sobre o reaproveitamento de moinha de carvão está relacionado à produção de briquetes para o uso como redutores em alto-forno. A briquetagem de carvão vegetal já é tradicional em outros países, porém no Brasil a prática é ainda insipiente, mesmo sabendo que é um ótimo processo para ampliar a oferta de carvão vegetal.⁶ O uso de subprodutos de carvão vegetal como substrato na produção de mudas também tem sido estudado devido à estrutura altamente porosa que proporciona maior retenção de água, facilitando assim a proliferação de microorganismos benéficos.⁷ Resíduos provenientes da queima de carvão mineral, como as cinzas volantes, também

tem sido alvo de estudos para reaproveitamento em diversas indústrias, seja como substrato ou como adsorvente em diversos processos. As cinzas volantes são materiais muito leves (“que voam”) e que na ausência de dispositivos de filtração são carregadas pelos gases para a atmosfera. Possuem uma estrutura amorfa e alto conteúdo de silicatos, alumina e ferro como componentes primários, podendo ser aplicada também na remediação de solos.^{8,9} Para aplicação no tratamento de efluentes aquosos, a adsorção é um dos métodos mais baratos e de fácil operação e diversos materiais residuais têm sido estudados, incluindo resíduos de frutas, casca de coco, pneus, materiais ricos em tanino, serragem e resíduos da madeira, cinzas volantes, resíduos da indústria de açúcar, argilas, zeólitas, entre outros.¹⁰

Buscando sustentabilidade através do reaproveitamento de resíduos sólidos, o presente trabalho apresenta a caracterização completa do resíduo de moinha produzido pela indústria de carvão ativado e o reaproveitamento no tratamento de águas e efluentes industriais aquosos na adsorção de íons metálicos. Como a empresa geradora do resíduo está situada em uma região industrial em que empresas do ramo metalúrgico estão instaladas, os íons Cu^{2+} , Al^{3+} e Cr^{6+} foram escolhidos para a investigação da aplicabilidade do resíduo. Um estudo de fatores que afetam o processo de adsorção foi feito através de um planejamento fatorial 2^3 . Foram estudados vários fatores que influenciam o processo tais como temperatura, tempo de contato e a concentração inicial dos íons metálicos na solução.

2. Metodologia

2.1. Obtenção do resíduo

O resíduo foi cedido por um produtor de carvão ativado que utiliza como matéria-prima principal carvão vegetal de pinus (*Pinus*

taeda) e casca de coco de babaçu (*Orbignya phalerata*). O resíduo foi recolhido na etapa de moagem dos carvões vegetal. O material que gera maior quantidade do resíduo é o carvão de casca de coco de babaçu, devido à alta densidade desta matéria-prima. A Figura 1 ilustra o ponto em que o resíduo é gerado na etapa de moagem. O material pesado que não consegue passar pelo classificador através do sistema de exaustão do equipamento retorna ao centro de moagem

e é expelido pela expurga. São produzidos 150 kg do resíduo a cada 16 horas de produção, que corresponde à aproximadamente 3 % do volume de produção diária.

Foi realizada uma coleta aleatória do resíduo, homogeneizada e armazenada em frascos plásticos em quantidade suficiente para a caracterização completa e posterior aplicação.



Figura 1. Ponto de coleta do resíduo no sistema de moagem na indústria de carvão ativado

2.2. Caracterização do resíduo

A análise termogravimétrica (TG) foi realizada em um equipamento TG/DTA SEIKO modelo 6300, numa razão de aquecimento de 10 °C/min variando a temperatura de 30°C até 900 °C. Uma quantidade aproximada de 10 mg do produto pulverizado foi medida e um cadinho de platina foi utilizado. As análises foram realizadas em um fluxo de N₂.

Os grupos funcionais presentes na superfície do resíduo, foram investigados quantitativamente pela aplicação do método desenvolvido por Boehm.¹¹ A massa de resíduo utilizada nas determinações foi de 1,0 g.¹² A quantidade de grupos ácidos e básicos na amostra foi obtida a partir da titulação por retorno com hidróxido de sódio

0,1 mol L⁻¹. Para a determinação de grupos básicos foi usado 50 mL de ácido clorídrico 0,1 mol L⁻¹. Bases de diferentes forças como hidróxido de sódio 0,1 mol L⁻¹, carbonato de sódio 0,1 mol L⁻¹ e bicarbonato de sódio 0,1 mol L⁻¹ foram adicionadas ao resíduo para determinação de grupos ácidos, que incluem ácidos carboxílicos, lactonas e fenóis. Os resíduos contendo a solução ácida e básicas permaneceram sob agitação por 24 horas, em seguida foram filtrados e titulados com NaOH 0,1 mol L⁻¹, usando uma solução indicadora de fenolftaleína. Na determinação dos grupos ácidos, foi adicionado um excesso de HCl 0,1 mol L⁻¹ para titulação por retorno com o NaOH 0,1 mol L⁻¹. Os resultados foram expressos em mEq/g de resíduo.

Espectros de absorção na região do infravermelho (IR) foram registrados

utilizando-se um espectrofotômetro marca Thermo, modelo Nicolet IR 200 FT-IR na região compreendida entre 4000 e 400 cm^{-1} , pela análise de pastilhas do resíduo em KBr, prensadas sob vácuo.

A morfologia da superfície do resíduo foi investigada usando um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), modelo TM3000, marca Hitachi, acoplado a um sistema de energia dispersiva (EDS - Electron Dispersive System), modelo SwiftED3000. As medidas foram realizadas à temperatura ambiente e no suporte de amostra foi utilizado uma fita de carbono dupla face.

Análises padrão utilizadas para a avaliação de carvões ativados comerciais também foram realizadas seguindo as metodologias documentadas pela ASTM (American Society Test Methods) e ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas). Entre elas, o teor de cinzas,¹³ determinação do número de iodo,¹⁴ determinação do pH,¹⁵ determinação de solúveis em água,¹⁶ densidade aparente,¹⁷ teor de umidade¹⁸ e granulometria.¹⁹

A área superficial disponível do resíduo foi avaliada em um equipamento Quantachrome Novawin, pela adsorção de N_2 à 77 K,

conforme isoterma Brunauer-Emmett-Teller (BET), e o volume total de poros foi estimado pelo volume de N_2 adsorvido em baixas pressões relativas.²⁰

2.3. Adsorção simultânea de Cr^{6+} , Cu^{2+} e Al^{3+}

A massa de resíduo foi otimizada pela capacidade de adsorção simultânea dos íons Cr^{6+} , Cu^{2+} e Al^{3+} em concentrações de 30 mg.L^{-1} , preparadas a partir de soluções padrão BIOTEC 1.000 mg.L^{-1} e água deionizada (TKA Genpure UV, model nº 08.2205). Foram avaliadas dosagens de 22 à 40 g de resíduo por litro da solução mista. As soluções foram mantidas sob agitação a 150 rpm durante 30 minutos em uma mesa agitadora TECNAL modelo TE-420. O conteúdo residual dos íons metálicos foi determinado por espectrometria de absorção atômica com atomização em chama (FAAS) em equipamento da Varian modelo SpectraAA-220, equipado com lâmpada de cátodo oco para Al, Cu e Cr. Os parâmetros usados na análise instrumental estão descritos na Tabela 1.

Tabela 1. Parâmetros experimentais de determinação dos íons metálicos por FAAS

Íons metálicos	λ (nm)	I lâmpada (mA)	Fenda (nm)	Combustível	Chama
Al^{+3}	309,3	10,0	0,5	$\text{C}_2\text{H}_2/\text{N}_2\text{O}$	Redutora
Cu^{+2}	324,7	4,0	0,5	$\text{Ar}/\text{C}_2\text{H}_2$	Oxidante
Cr^{+6}	357,9	7,0	0,2	$\text{Ar}/\text{C}_2\text{H}_2$	Redutora

O efeito do pH na adsorção simultânea dos íons foi avaliado através de análise univariada pelo ajuste do pH (3 à 9) das soluções iniciais com HCl e/ou NaOH 0,1 mol.L^{-1} . A dosagem de 32 g.L^{-1} de resíduo foi utilizada. A suspensão foi agitada a 150 rpm em uma mesa agitadora em temperatura de 25 °C durante 30 minutos. Em seguida a suspensão foi filtrada em membrana 0,45 μm e a concentração final dos íons metálicos no sobrenadante foi determinada por FAAS.

A influência da concentração inicial dos íons metálicos, do tempo e da temperatura foram avaliadas através de análise multivariada usando um planejamento fatorial 2^3 com ponto central. O planejamento fatorial é usado para reduzir um número de experimentos, quando há muitos fatores incluídos no estudo.²¹

As análises foram realizadas em duplicata e o ponto central em triplicata, totalizando 19 experimentos. Os níveis estudados são

apresentados na Tabela 2. O conteúdo residual de íons metálicos foi determinado por FAAS. Análise de variância (ANOVA) foi aplicada na avaliação dos dados. A análise incluiu o teste F associado com a

probabilidade p (F) e determinação do coeficiente r^2 . O valor t de Student também foi utilizado para estimar os coeficientes e probabilidade associada p (t).

Tabela 2. Fatores e níveis estudados no planejamento fatorial 2^3

Fatores	-	Ponto Central	+
Concentração de Cu^{2+} , Cr^{6+} e Al^{3+} (mg.L^{-1})	2 para Cu^{2+} e Cr^{6+} / 20 Al^{3+}	11 para Cu^{2+} e Cr^{6+} / 110 para Al^{3+}	20 para Cu^{2+} e Cr^{6+} / 200 para Al^{3+}
Tempo (minuto)	1	8	15
Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	20	30	40

2.4. Aplicação do resíduo em amostra real dopada com solução mista de Cu^{2+} , Cr^{6+} e Al^{3+}

Amostras de água foram coletadas em uma represa de peixes nas proximidades de um antigo curtume, em Guarapuava/PR. A caracterização completa dessas amostras foi realizada em laboratório terceirizado acreditado pela norma ABNT 17025, e com padrões rastreáveis. A realização das análises foi efetuada de acordo com métodos da última versão do Standard Methods, EPA e ABNT. O pH da amostra foi medido com um pHmetro TECNAL modelo TEC-05 com eletrodo de Ag/AgCl. A amostra foi dopada com 30 mg/L de íons Cu^{2+} , Al^{3+} e Cr^{6+} , cujas soluções foram preparadas a partir de soluções padrões 1.000 mg L^{-1} da BIOTEC. As amostras dopadas foram tratadas com o resíduo de moinha na concentração otimizada de 32 g L^{-1} em equipamento de Jar-Test. A suspensão foi mantida sob agitação por 30 minutos e o conteúdo de íons metálicos residuais quantificado por FAAS. Todas as medidas foram realizadas em triplicatas.

3. Resultados e Discussão

3.1. Caracterização do resíduo

As imagens de MEV do resíduo são apresentadas na Figura 2. É possível verificar a presença de poros no resíduo e também de pontos esbranquiçados que parecem brotar de dentro destes poros (Figura 2(b)). A análise de EDS indicou a presença de silício nestes pontos, característica de materiais arenosos, conforme observado na Figura 2(c).

A presença de poros na superfície do resíduo é um indicativo de que o material possui área superficial disponível podendo ser capaz de adsorver contaminantes em soluções, assim como os carvões ativados.

A natureza química da superfície do resíduo foi quantificada pela utilização do método de Boehm.¹¹ O resíduo apresentou grande presença de grupos básicos na superfície, mas também grupos ácidos foram detectados. A Tabela 3 apresenta os resultados encontrados, comparando-os com o conteúdo destes grupos apresentados pelo carvão ativado comercial. Pode-se observar que o resíduo apresentou um conteúdo de grupos básicos menor que o carvão ativado, porém um conteúdo maior de grupos carboxílicos foi observado quando

comparado ao carvão ativado. Resultados semelhantes para o carvão ativado são encontrados na literatura.²² A presença de grupos funcionais oxigenados na superfície influenciam as propriedades elétricas e

catalíticas do adsorvente e a capacidade de troca iônica também é determinada pela presença destes grupos funcionais. Por isso possuem um papel fundamental no comportamento destes produtos.^{23,24}

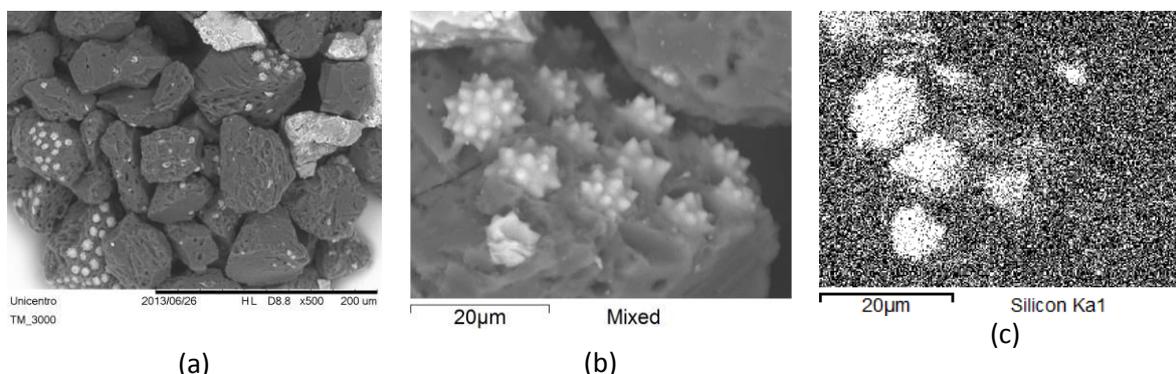


Figura 2. (a) Resíduo de Moinha; (b) Imagem ampliada resíduo de moinha; (c) EDS do resíduo de moinha indicando presença do Silício

Tabela 3. Grupos funcionais da superfície do resíduo utilizando o método de Boehm.¹¹

Amostra	Grupos Básicos (mEq/g)	Grupos ácidos (mEq/g)		
		Ác. Carboxílicos	Lactônicos	Fenólicos
Resíduo de moinha	0,7743 ± 0,0730	0,361 ± 0,0365	0,155 ± 0,0730	0,206 ± 0,0730
Carvão Comercial de Pinus	1,4196 ± 0,0365	0,052 ± 0,1825	0,826 ± 0,1825	0,594 ± 0,0365

O espectro do IR do resíduo de moinha confirmou a presença dos grupos oxigenados (Figura 3). O espectro de IR apresenta uma banda de ligação O-H em aproximadamente 3400 cm^{-1} e uma banda em 1100 cm^{-1} referente à ligação C-O, indicando a presença de grupos fenólicos. Bandas de C-O-H são identificadas em aproximadamente 1500 cm^{-1} e indicam que são provenientes de ácido carboxílico e uma banda em aproximadamente 600 cm^{-1} está relacionada a ligações C=C do anel. Além disso, uma banda de Silício foi detectada entre 950 – 1.000 cm^{-1} .

As características físico-químicas do resíduo de moinha foram comparadas ao

carvão ativado comercial (Tabela 4). O resíduo não apresenta as mesmas características especificadas pelo carvão ativado comercial, conforme já previsto. É um produto com uma granulometria e densidade maiores, além de possuir um conteúdo elevado de cinzas. Porém, a capacidade de adsorção, apesar de menor à do carvão ativado, é promissora, como se pode observar pela medida do número de iodo obtido. A medida de pH menor do resíduo é explicada pelo conteúdo de grupos básicos determinados pela técnica de Boehm que foi inferior a do carvão comercial.

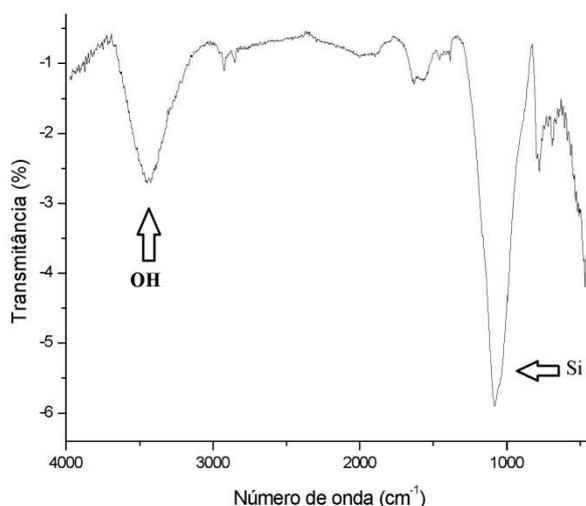


Figura 3. Espectro de infravermelho do resíduo de moinha

Tabela 4. Comparação entre as características físico-químicas do resíduo e o carvão ativado

Parâmetro	Resíduo de moinha	Carvão Ativado
Cinzas (%)	41,34 ± 3,48	18,26 ± 2,98
Iodo (mg/g)	251,49 ± 5,66	561,10 ± 7,89
pH	8,14 ± 0,01	10,10 ± 0,02
Solúveis em água (%)	0,58 ± 0,03	0,96 ± 0,03
Densidade (g/cm ³)	0,866 ± 0,02	0,374 ± 0,03
Umidade (%)	22,65 ± 1,46	14,22 ± 1,07
Granulometria (% pas) #325	12,05 ± 1,65	90,4 ± 3,68
Área Superficial BET, m ² /g	330,3	518,2
Volume total de poros, cm ³ /g	0,151	0,244
Volume de microporos, cm ³ /g	0,122	0,172
Raio médio dos poros, Å	1,838	1,838

Os valores de área superficial determinada pela isoterma de BET, volume total de poros, volume de microporos e raio médio de poros também são apresentados na Tabela 4. Observa-se que o resíduo possui uma área superficial interessante, que corresponde à 63 % da área do carvão ativado comercial. O volume total de poros e o raio médio dos poros foram determinados pelo método Hovarth-Kawazoe (HK),

enquanto que o volume de microporos pelo método t.²⁵ O resíduo apresentou relativamente uma quantidade maior de microporos (cerca de 80 %) em relação ao volume total de poros quando comparado ao carvão ativado (cerca de 70% correspondem a microporos). Por outro lado, a isoterma de BET para o resíduo apresentou uma histerese de desorção mais acentuada quando

comparada ao carvão ativado, indicando a presença de mesoporos no resíduo.

A análise termogravimétrica do resíduo de moinha apresentou eventos a 80 °C e a 500 °C relacionados à perda de umidade e perda

de massa, respectivamente. Comparado à análise de TG do carvão ativado comercial, o comportamento de perda de massa apresentou-se similar (Figura 4).

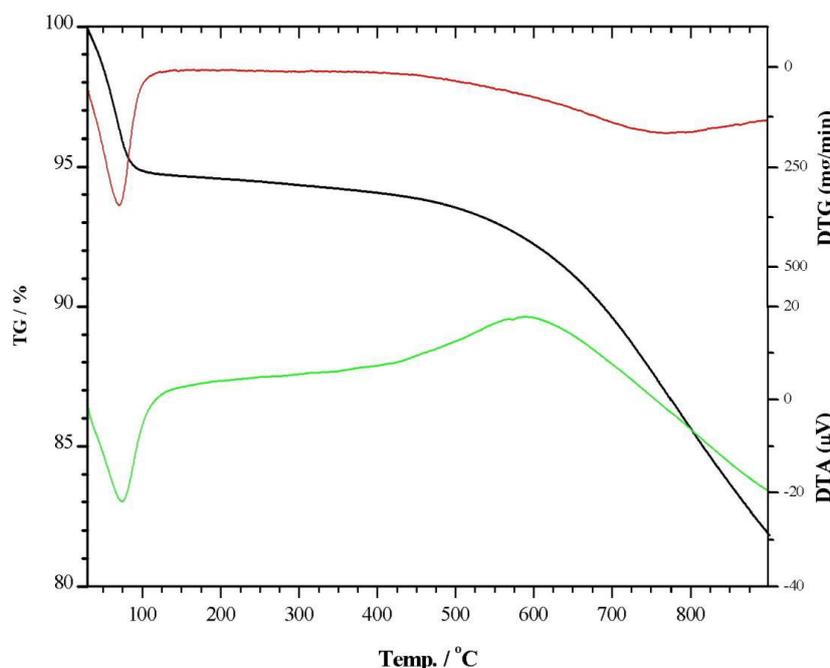


Figura 4 – Análise termogravimétrica do resíduo de moinha. (—) TG Thermogravimetry Analysis; (—) DTG Derivative Thermogravimetry; (—) DTA Differential Thermal Analysis

3.2. Adsorção simultânea dos íons metálicos

A massa de resíduo de moinha em função da porcentagem adsorvida dos íons metálicos Cu^{2+} , Cr^{6+} e Al^{3+} , foi avaliada e os resultados são apresentados na Figura 5. Observou-se que apesar do íon Cr^{6+} ser adsorvido facilmente em dosagens menores de resíduo, para os íons Cu^{2+} e Al^{3+} , uma massa maior foi requerida. A partir de uma massa de 1,6 g de resíduo, que equivale a uma dosagem de 32 g L^{-1} , a eficiência de remoção foi estável para todos os íons, e considerando que se busca uma adsorção simultânea, a dosagem de 32 g L^{-1} foi utilizada nos experimentos em batelada.

O comportamento de adsorção simultânea dos íons metálicos foi observado em uma faixa de pH de 3 à 9. Verificou-se que em valores de pH superiores a 5, a solução mista dos íons apresentou a presença de precipitados, devido aos baixos Kps dos sais dos íons metálicos avaliados. Em função deste resultado o estudo de pH foi reduzido a faixa de pH 3 a 4, onde as melhores eficiências de remoção simultânea foram obtidas (Figura 6). O pH 4 foi o escolhido para a adsorção simultânea, pois apresentou melhor eficiência para remoção do Cu^{2+} e do Cr^{6+} (91,69% (pH 4) 81,68% (pH 3) e 99,35% (pH4) 98,73% (pH 3)), respectivamente. O Al^{3+} não apresentou variação significativa de remoção nos valores de pH avaliados. Resultados similares foram encontrados em literatura específica.²⁶⁻³⁰

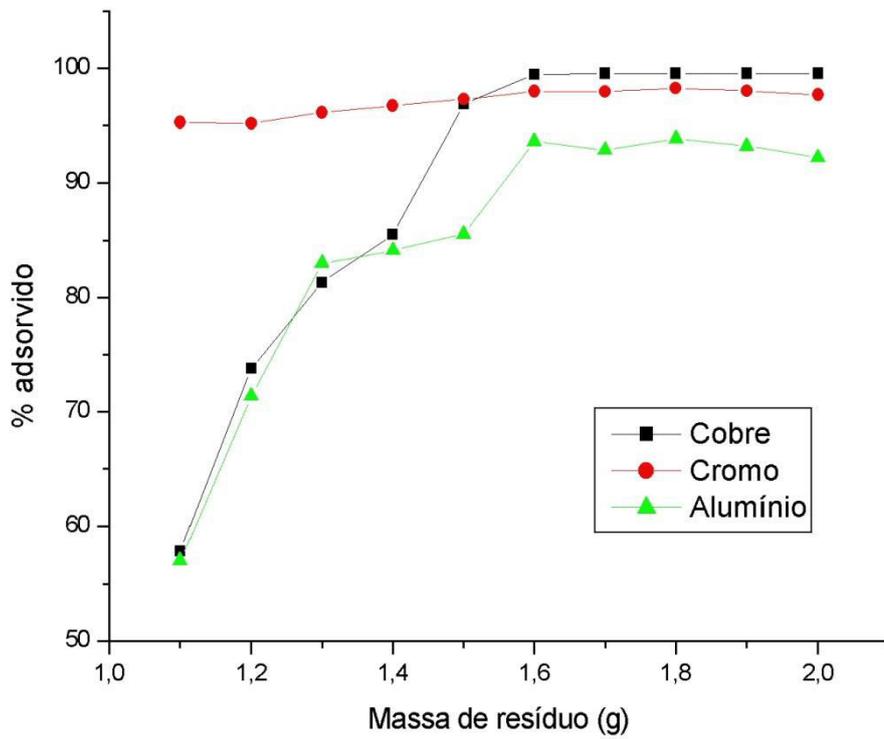


Figura 5. Estudo da dosagem de resíduo x percentual adsorvido dos íons metálicos em concentrações de 30 mg L⁻¹

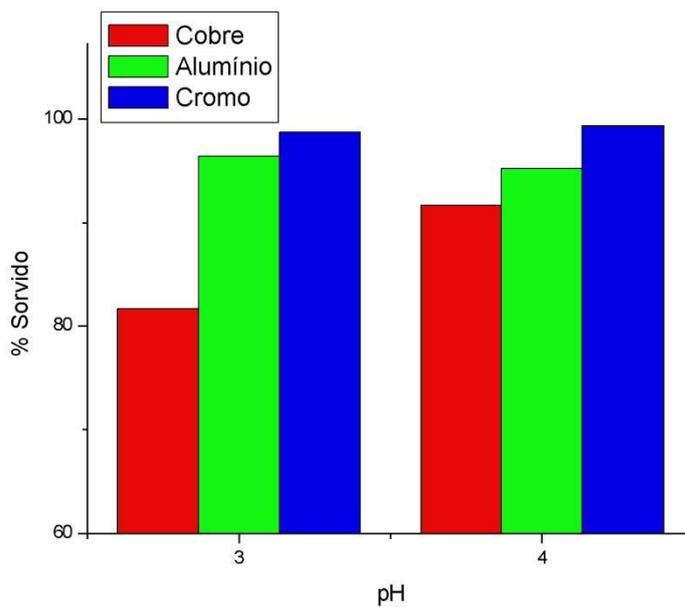


Figura 6. Eficiência de adsorção na solução mista dos íons metálicos em pH 3 e pH 4, em concentrações de 30 mg.L⁻¹

Diversos autores têm utilizado ferramentas estatísticas para a investigação da influência de importantes parâmetros operacionais.³¹⁻³³ Utilizando este método, a influência do tempo, da temperatura e da concentração inicial dos íons metálicos foi

avaliada pela aplicação de um planejamento experimental fatorial de dois níveis 2^3 com triplicata do ponto central. A Tabela 5 apresenta as combinações do planejamento e a média dos resultados da remoção dos íons metálicos expressos em percentual.

Tabela 5. Planejamento fatorial 2^3 com respostas médias experimentais expressas em percentual adsorvido

Ensaio	Variáveis *			% Adsorvida		
	A	B	C	Cu ²⁺	Cr ⁶⁺	Al ³⁺
1	+	-	-	8,02 ± 5,42	89,98 ± 0,76	27,66 ± 0,47
2	-	-	-	94,11 ± 0,0	94,44 ± 0,0	99,66 ± 0,0
3	-	+	-	94,11 ± 0,0	94,44 ± 0,0	99,78 ± 0,08
4	+	-	+	24,20 ± 1,70	98,34 ± 0,02	42,27 ± 0,91
5	-	-	+	94,11 ± 0,0	94,44 ± 0,0	98,49 ± 0,08
6	-	+	+	94,11 ± 0,0	94,44 ± 0,0	98,31 ± 0,0
7	+	+	-	22,91 ± 0,80	88,74 ± 1,07	29,25 ± 1,37
8	+	+	+	25,28 ± 1,03	96,91 ± 1,36	46,93 ± 0,51
0	0	0	0	27,73 ± 2,30	99,73 ± 0,09	66,03 0,90

* A = concentração inicial dos íons na solução mista; B = temperatura; C = tempo

Os modelos gerados na adsorção de cada íon foram lineares e o fator que teve o maior efeito na adsorção foi a concentração inicial dos íons, como pode ser observado nos Diagramas de Pareto gerados pelos efeitos padronizados na Figura 7. O tempo e a temperatura não apresentaram efeito acentuado. Resultados semelhantes para

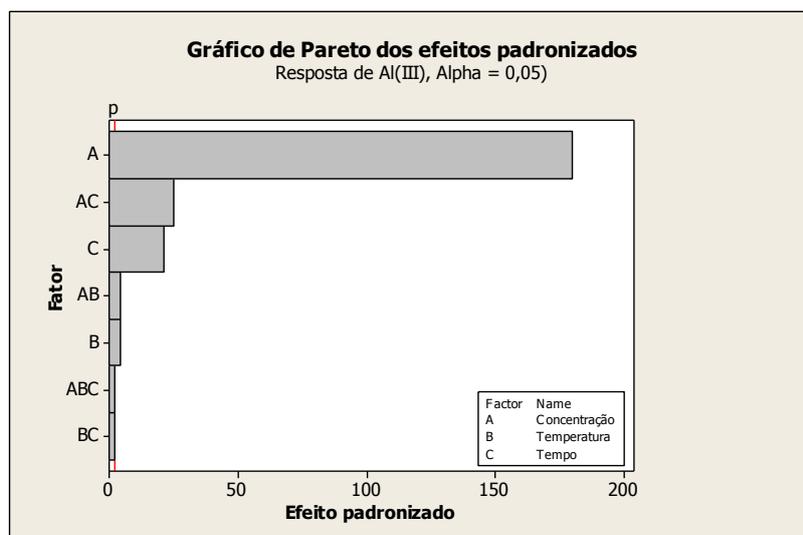
adsorção de íons metálicos em carvões ativadas são encontrados na literatura.²⁹ A Tabela 6 apresenta os modelos gerados na adsorção de cada íon metálico pelo resíduo e a correlação linear obtida pela Análise de Variância, indicando que os dados estão bem ajustados ao modelo.

Tabela 6. Respostas experimentais e previstas pelo modelo de análise de variância ANOVA gerado no planejamento experimental

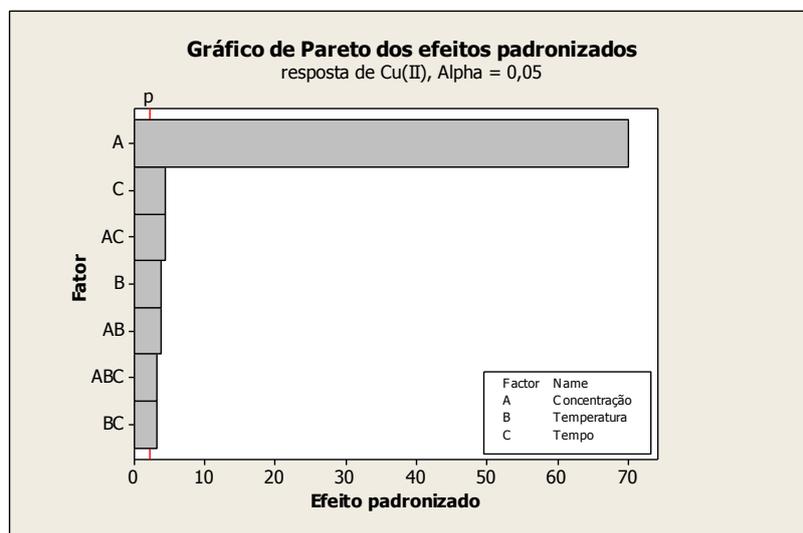
Íon metálico	Modelo matemático	R ²	R ² Adj.	R ² Pred.	Desvio Padrão
Cu ²⁺	+57.11-37.00A+2.00B+2.32C+2.00AB +2.32AC -1.73BC-1.73ABC	0,9980	0,9966	0,9929	2,11
Cr ⁶⁺	+ 93.97 - 0.48A + 2.07C + 2.07AC	0,9514	0,9410	0,9136	0,72
Al ³⁺	+ 67.79 - 31.27A + 3.71C + 4.37AC	0,9982	0,9978	0,9968	1,44

*A = Concentração inicial dos íons na solução mista; B = Temperatura e C = Tempo

(a)



(b)



(c)

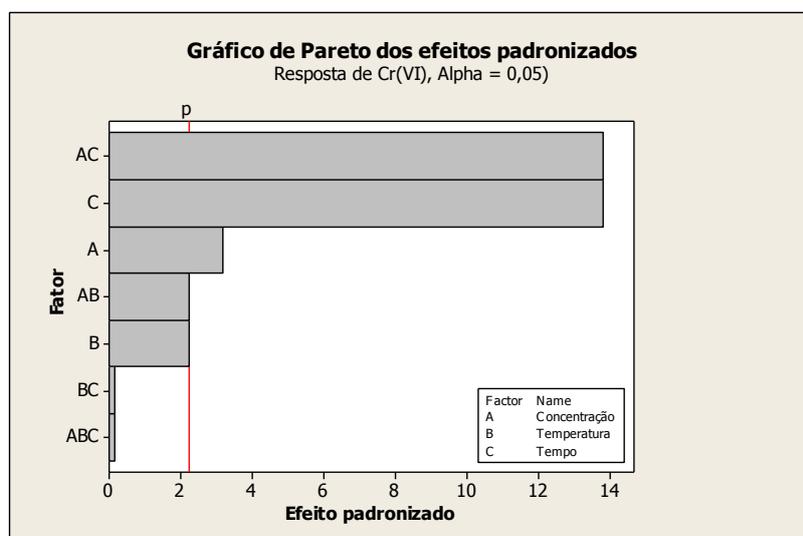


Figura 7. Diagrama de Pareto dos efeitos padronizados para: (a) íon Al^{3+} ; (b) íon Cu^{2+} e (c) íon Cr^{6+}

Observou-se ainda que os íons Cu^{2+} e Al^{3+} foram melhor adsorvidos em concentrações mais baixas na solução, enquanto para o Cr^{6+} foi eficientemente removido nas duas concentrações avaliadas, no sistema simultâneo. Isto pode indicar um efeito de competição mais pronunciada entre os íons quando se encontram em concentrações elevadas na solução.

3.3. Aplicação em amostra real dopada com íons metálicos

O resíduo de moinha foi aplicado na remoção de 30 mg L^{-1} de íons Cu^{2+} , Cr^{6+} e Al^{3+} adicionados em amostra de água natural, coletada nas proximidades de um curtume, a fim de avaliar a capacidade de adsorção destes íons metálicos no resíduo em competição com outros contaminantes naturais presentes na água. As amostras dopadas foram medidas antes e após o tratamento com o resíduo de moinha (Tabela 7).

Tabela 7. Eficiência da sorção simultânea do resíduo de moinha em amostra de água natural dopada

Parâmetro	Amostra dopada	Amostra tratada	Resolução CONAMA ³³
Teor de Cu^{2+} , mg.L^{-1}	35,6	10,8	0,05
Teor de Cr^{6+} , mg.L^{-1}	31,0	0,68	0,05
Teor de Al^{3+} , mg.L^{-1}	33,3	0,05	3,0

O resíduo removeu 70 % de íons Cu^{2+} , 98 % de íons Cr^{6+} e 99 % dos íons Al^{3+} . O íon Cu^{2+} foi o que apresentou menor capacidade de remoção, confirmando os dados obtidos no planejamento experimental, onde a remoção do íon Cu^{2+} foi mais resistente em altas concentrações. Outros contaminantes presentes na amostra coletada não influenciaram de maneira significativa na remoção simultânea dos íons metálicos. Para o Al^{3+} , o resíduo de moinha foi eficiente no atendimento ao limite máximo permitido pelo CONAMA para efluentes.³⁴ Os resultados foram bem promissores e sugerem que outros íons metálicos e compostos orgânicos podem ser avaliados.

4. Conclusões

Através dos resultados obtidos verificaram-se as potencialidades do resíduo de moinha de carvão devido à presença de porosidade, de uma grande área superficial

disponível e também da presença de grupos funcionais na superfície do material, permitindo a aplicação em sistemas de adsorção, proporcionando assim a reutilização do resíduo em sistemas de tratamento de águas ou efluentes contribuindo para a sustentabilidade na indústria geradora do resíduo.

A variação da temperatura e tempo de contato do resíduo com a solução mista de Al, Cu e Cr não influenciaram significativamente na adsorção dos íons, enquanto que a concentração inicial destes íons apresentou influência positiva.

O íon Cu^{2+} foi melhor adsorvido em concentrações inferiores, enquanto os íons mais volumosos em meio aquoso, como Cr^{6+} e o Al^{3+} foram melhor removidos quando em altas concentrações. A aplicação do resíduo em amostra real foi eficiente e não sofreu interferência de outros componentes naturais presentes na amostra, como demais íons metálicos e compostos orgânicos naturais, que poderiam aumentar a competição pelos sítios de adsorção.

Portanto, o resíduo de moinha pode ser utilizado como uma alternativa mais barata em processos que demandem o tratamento de efluentes com eficiência.

Agradecimentos

À Alphacarbo Industrial Ltda. por ceder amostra de resíduo e carvão ativado para condução deste estudo. À Capes e à Fundação Araucária pelo auxílio financeiro ao Programa de Pós Graduação Química da UNICENTRO.

Referências Bibliográficas

- ¹ Sítio da Federação das Indústrias do Estado de São Paulo (Fiesp). Disponível em: <<http://www.fiesp.com.br/indices-pesquisas-e-publicacoes/indicadores-de-desempenho-ambiental-da-industria-2004/>>. Acesso em: 21 março 2014.
- ² US Environmental Protection Agency (Usepa) Decision-makers guide to solid waste management. Nº 530-R-95-023. 2 ed. Office of Solid Waste and Emergency Response, 1992. [Link]
- ³ Sítio do Palácio do Planalto Presidência da República. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2_007-2010/2010/lei/l12305.htm>. Acesso em: 21 março 2014.
- ⁴ ABNT NBR 10.004:2004. Resíduos Sólidos – Classificação. [Link]
- ⁵ Melo, F. A. O.; Silva, J. N.; Silva, J. S.; Donzeles, S. M. L.; Paula, A. L. T. Avaliação de uma fornalha para aquecimento direto de ar utilizando moinha de carvão. *Engenharia na Agricultura* **2005**, *13*, 124.
- ⁶ Lucena, D. A.; Medeiros, R. D.; Fonseca, U. T.; Assis, P. S. Aglomeração de moinha de carvão vegetal e sua possível aplicação em alto-forno e geração de energia. *Tecnologia em Metalúrgica e Materiais* **2008**, *4*, 1. [CrossRef]
- ⁷ Zanetti, M.; Cazetta, J. O.; Mattos Júnior, D.; Carvalho, S. A. Uso de subprodutos de carvão vegetal na formação do porta-enxerto limoeiro ‘cravo’ em ambiente protegido. *Revista Brasileira Fruticultura* **2003**, *25*, 508. [CrossRef]
- ⁸ Ukwattage, N. L.; Ranjith, P. G.; Bouazza, M. The use of coal combustion fly ash as a soil amendment in agricultural lands (with comments on its potential to improve food security and sequester carbon). *Fuel* **2013**, *109*, 400. [CrossRef]
- ⁹ Iyer, R. S.; Scott, J. A. Power station fly ash – a review of value-added utilization outside of the construction industry. *Resource Conserve Recycling* **2001**, *31*, 217. [CrossRef]
- ¹⁰ Ali, I.; Asim, M.; Khan, T. A. Low cost adsorbents for the removal of organic pollutants from wastewater. *Journal of Environmental Management* **2012**, *113*, 170. [CrossRef] [PubMed]
- ¹¹ Boehm, H. P. Chemical Identification of Surface Groups. *Advances in Catalysis* **1966**, *16*, 179. [CrossRef]
- ¹² Guimarães, I. S.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal da Paraíba, 2006. [Link]
- ¹³ ASTM D 2866-94 (Reapproved 1999). Standard Test Method for Total Ash Content of Activated Carbon. [Link]
- ¹⁴ ASTM D 4607-94 (Reapproved 1999). Standard Test Method for Determination of Iodine Number of Activated Carbon. [Link]
- ¹⁵ ASTM D 3838-80 (Reapproved, 1999). Standard Test Method for pH of Activated Carbon. [Link]
- ¹⁶ ASTM D 5029-98 (Reapproved, 1999). Standard Test Method for Water Solubles in Activated Carbon. [Link]
- ¹⁷ ASTM D 2854-96 (Reapproved, 2000). Standard Test Method for Apparent Density of Activated Carbon. [Link]
- ¹⁸ ABNT NBR 12077. Determinação de umidade. [Link]
- ¹⁹ ABNT NBR 12075. Determinação granulométrica em Carvão Ativado. [Link]
- ²⁰ Brunauer, S.; Emmet, P. H.; Teller, E. Surface area measurements of activated carbon, silica gels and other adsorbents. *Journal of American Chemical Society* **1938**, *60*, 309. [CrossRef]

- ²¹ Montgomery, D. C. Design and Analysis of Experiments, 3a. ed., John Wiley & Sons: New Jersey, 1991.
- ²² Bueno, C. I. C.; Carvalho, W. A. Remoção de Chumbo (II) em sistemas descontínuos por darvões ativados com ácido fosfórico e vapor. *Química Nova* **2007**, *30*, 1911. [CrossRef]
- ²³ Chiang, H. L.; Huang, C. P.; Chiang, P. C. The surface characteristics of activated carbon as affected by ozone and alkaline treatment. *Chemosphere* **2002**, *47*, 257. [CrossRef]
- ²⁴ Di Natale, F.; Erto, A.; Lancia, A.; Musmarra, D. A descriptive model for metallic ions adsorption from aqueous solutions onto activated carbons. *Journal of Hazardous Materials* **2009**, *169*, 360. [CrossRef] [PubMed]
- ²⁵ Hovarth, G.; Kawazoe, K. J. Method for the calculation of effective pore size distribution in molecular sieve carbon. *Chemical Engineering Japan* **1983**, *16*, 470. [CrossRef]
- ²⁶ Ozçimen, D.; Ersoy-Meriçboyu, A. Removal of copper from aqueous solutions by adsorption onto chestnut shell and grapeseed activated carbons. *Journal of Hazardous Materials* **2009**, *168*, 1118. [CrossRef] [PubMed]
- ²⁷ Imamoglu, M.; Tekir, O. Removal of copper (II) and lead (II) ions from aqueous solutions by adsorption on activated carbon from a new precursor hazelnut husks. *Desalination* **2008**, *228*, 108. [CrossRef]
- ²⁸ Kazemipour, M.; Ansari, M.; Tajrobehkar, S.; Majdzadeh, M.; Kermani, H. R. Removal of lead, cadmium, zinc and copper from industrial wastewater by carbon developed from walnut, hazelnut, almond, pistachio shell, and apricot stone. *Journal Harzardous Material* **2008**, *150*, 322. [CrossRef] [PubMed]
- ²⁹ Lima, L. S.; Araujo, M. D. M.; Quináia, S. P.; Migliorini, D. W.; Garcia, J. R. Adsorption modeling of Cr, Cd and Cu on activated carbon of different origins by using fractional factorial design. *Chemical Engineering Journal* **2011**, *166*, 881. [CrossRef]
- ³⁰ Lima, L. S.; Quinaia, S. P.; Melquiades, F. L.; de Biasi; G. E. V.; Garcia, J. R. Characterization of activated carbons from different sources and simultaneous adsorption of Cu, Cr and Zn from metallurgic effluent. *Separation and Purification Technology* **2014**, *122*, 421. [CrossRef]
- ³¹ Gottipati, R.; Mishra, S. Process optimization of adsorption of Cr(VI) on activated carbons prepared from plant precursors by a two-level full factorial design. *Chemical Engineering Journal* **2010**, *160*, 99. [CrossRef]
- ³² Gómez, V.; Callao, M. P. Modeling the adsorption of dyes onto activated carbon by using experimental designs. *Talanta* **2008**, *77*, 84. [CrossRef] [PubMed]
- ³³ Brasil, J. L.; Vaghetti, J. C. P.; Royer, B.; dos Santos Jr., A. A.; Simon, N. M.; Pavan, F. A.; Dias, S. L. P.; Lima, E. C. Planejamento estatístico de experimentos como uma ferramenta para otimização das condições de biossorção de Cu(II) em batelada utilizando-se casca de nozes pecã como biossorvente. *Química Nova* **2007**, *30*, 548. [CrossRef]
- ³⁴ Sítio do Ministério do Meio Ambiente. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>>. Acesso em: 25 março 2014.