

Estudo da cinética de remoção de Manganês utilizando carvão ativado impregnado com óxido de Manganês**Study of manganese removal kinetics using manganese oxide impregnated activated carbon**

DOI:10.34117/bjdv5n10-351

Recebimento dos originais: 10/09/2019

Aceitação para publicação: 29/10/2019

Ana Carolina Stafussa

Mestranda em Engenharia Química pela Universidade Estadual de Maringá
Instituição: Universidade Estadual de Maringá
Endereço: Avenida Colombo, 5790 Bloco D90. Jd. Universitário, Maringá - Paraná
E-mail: anacstafussa@gmail.com

Isabelle Basso Teixeira de Macedo

Mestranda em Engenharia Química pela Universidade Estadual de Maringá
Instituição: Universidade Estadual de Maringá
Endereço: Avenida Colombo, 5790 Bloco D90. Jd. Universitário, Maringá - Paraná
E-mail: isabassotm@gmail.com

Maria Angelica S. D. Barros

Doutora em Engenharia Química pela Universidade Estadual de Maringá
Instituição: Universidade Estadual de Maringá
Endereço: Avenida Colombo, 5790 Bloco D90. Jd. Universitário, Maringá - Paraná
E-mail: masdbarros@uem.br

Luiz Mario de Matos Jorge

Doutor em Engenharia Química pela Universidade de São Paulo
Instituição: Universidade Estadual de Maringá
Endereço: Avenida Colombo, 5790 Bloco D90. Jd. Universitário, Maringá - Paraná
Email: lmmjorge@uem.br

RESUMO

A fim de avaliar a cinética de remoção de manganês em um minirreator de leito fixo, recheado com carvão ativado impregnado com óxido de manganês, foram efetuados ensaios em diversas vazões de alimentação e concentrações iniciais de Mn^{2+} , medindo-se a concentração na saída ao longo do tempo. Percebeu-se uma rápida desativação inicial nos primeiros 30 minutos, seguida por um longo período de operação estável em regime estacionário, no qual a cinética da reação, tipo lei de potências ($-r_A = k C_A^\alpha$), foi avaliada. Constatou-se que a ordem da reação foi de 0,83 e a constante de velocidade de $1,27 \text{ E-}5 \text{ m}^{2,49} \text{ mol}^{0,17} \text{ kg}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Palavras-Chave: manganês, cinética, carvão ativado.

ABSTRACT

In order to evaluate the manganese removal kinetics in a fixed bed minireactor filled with manganese oxide-impregnated activated carbon, assays were performed at various feed rates and initial Mn²⁺ concentrations by measuring the outlet concentration over of time. A rapid initial deactivation was noted within the first 30 minutes, followed by a long period of steady-state steady state operation in which the power law-type reaction kinetics ($-r_A = k [C_A]^\alpha$) was evaluated. The reaction order was 0.83 and the velocity constant was $1.27 \text{ E-5 m}^2.49\text{mol} \cdot 0.17 \text{ kg}^{-1}\text{s}^{-1}$.

Keywords: manganese, kinetics, activated carbon.

1. INTRODUÇÃO

Cerca de 21% do volume total de água produzido pela Companhia de Saneamento do Paraná provém da captação de águas subterrâneas (SANEPAR, 2015). Genericamente essas águas apresentam uma boa qualidade química, contudo exibem alguns problemas como elevada dureza e presença de alguns metais como manganês (ANA, 2007). Mesmo em pequenas concentrações, a presença de manganês na água é responsável por causar depósitos nos sistemas de distribuição, além de alterar o sabor e cor da água potável (PIISPANEN e SALLANKO, 2010).

A adsorção e a troca iônica são processos amplamente utilizados para a remoção de metais em efluentes líquidos (GUPTA e ALI, 2000). Uma alternativa promissora apontada por Okoniewska *et al.* (2007) é o uso de carvão ativado impregnado com óxido de manganês como um catalisador da reação de oxidação catalítica entre o oxigênio dissolvido na água e os íons Mn²⁺ presentes na solução (Equação 1).



Neste contexto, o presente trabalho teve por objetivo avaliar a cinética de remoção de Mn²⁺ utilizando um microrreator de leito fixo, recheado com carvão ativado impregnado com óxido de manganês.

2. METODOLOGIA

O carvão ativado granular vegetal, (Alphacarbo Industrial Ltda.) com diâmetro médio de 2,20 mm foi lavado, para a remoção de impurezas, e secado em estufa a 100°C por 24 horas. A impregnação do carvão foi realizada a partir da metodologia abordada por Okaniewska *et al.* (2007), modificada por Denhez (2017), em que 7,14 g de carvão foram colocados em um

banho termostático por 24 horas a 40°C com uma solução de 64g/L de permanganato de potássio.

A fim de avaliar a cinética de remoção de manganês foram realizados testes em um minirreator acoplado a uma bomba peristáltica Gilson MINIPLUS® 3. O minirreator foi carregado com 0,4g de carvão impregnado em todos os ensaios, sendo que esses foram realizados na temperatura de 27°C e duraram 180 min. Alíquotas de 2 mL foram retiradas na saída do reator. A quantificação da concentração de saída do reator foi realizada a partir da análise por espectroscopia de absorção atômica.

Apesar do mecanismo de auto-oxidação catalítica ser complexo, propôs-se que esta reação pode ser representada por uma equação cinética tipo lei de potências ($-r_A = k C_A^\alpha$), a qual pode ser linearizada (Equação 2) visando a estimativa da ordem de reação (α) e da constante de velocidade (k)

$$\ln(-r_A) = \ln k + \alpha \ln C_A \quad (2)$$

Em que $-r_A$ é a velocidade da reação dada em $\text{mol kg}^{-1}\text{s}^{-1}$, k a constante de velocidade, α ordem da reação e C_A é a concentração de estabilização do Mn^{2+} em mol m^{-3} . A fim de determinar os valores experimentais de velocidade de reação, foi efetuado o balanço de massa em regime permanente representado pela equação (3).

$$-r_A = \frac{v_0(C_{A0} - C_A)}{W} \quad (3)$$

Sendo W a massa de carvão utilizado em kg e v_0 a vazão de alimentação em mL/min.

3. RESULTADOS

Pela análise da Figura 1a, observa-se que para uma mesma concentração inicial o tempo de estabilização diminuiu significativamente com o aumento da vazão. Quando utilizado 4 mL/min, a estabilização se deu em torno de 15 minutos, enquanto que para 2 mL/min acontece após 30 minutos.

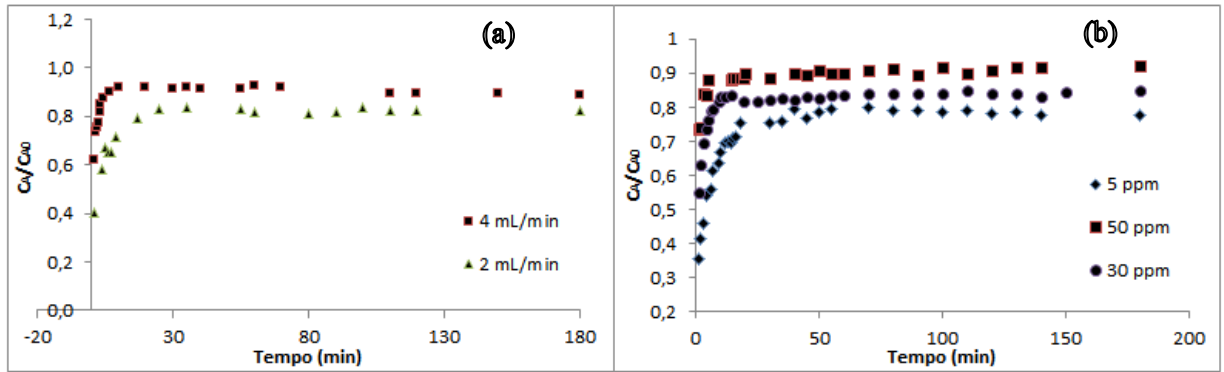


Figura 1- (a) efeito da vazão na remoção de manganês em leito fixo com $C_{A0}=10$ ppm, (b) efeito da concentração inicial na remoção de manganês com vazão de 2 mL/min.

Comparando o comportamento cinético para diferentes concentrações iniciais, como mostrado na Figura 1b, constata-se que todas as curvas apresentaram comportamento semelhante, porém com tempos de estabilização diferentes. Pode-se notar um aumento do tempo de estabilização do reator com a diminuição da concentração inicial. Moino *et al.* (2017) também estudaram esse comportamento e obtiveram os mesmos resultados para diferentes concentrações iniciais. Pode-se constatar a partir da análise dos resultados experimentais (Figura 1) dois períodos distintos, um de rápida desativação inicial do catalisador ($t < 30$ min), seguido de um tempo maior de operação em regime estacionário, em que a concentração na saída do reator permanece praticamente constante.

A análise das figuras 2a e 2b revela que o modelo cinético tipo lei de potências se ajusta adequadamente aos dados experimentais, podendo ser utilizado para avaliação de k e α a equação da reta confeccionada a partir da equação 2.

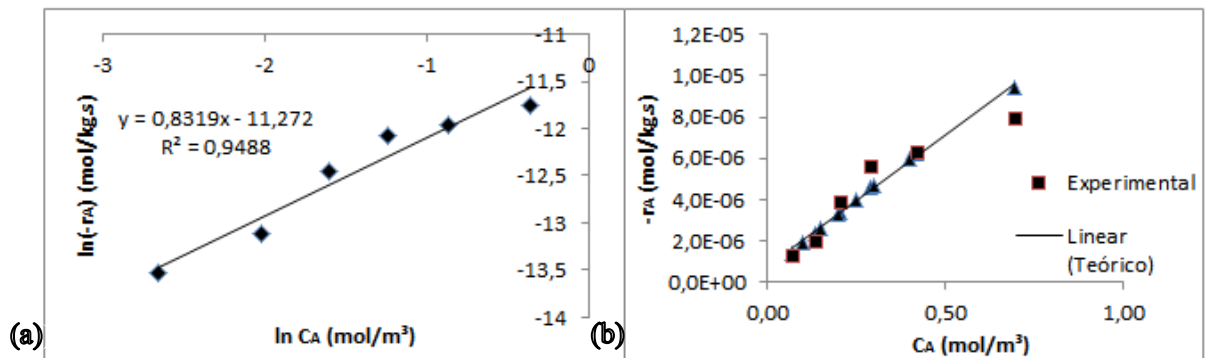


Figura 2- (a) Ajuste da lei de velocidade para a desativação do carvão, (b) Comparativo entre os valores teóricos e experimentais.

A partir da figura 2a foram encontrados os valores de 0,83 para a ordem da reação e 1,27

$E-5 \text{ m}^{2,49} \text{ mol}^{0,17} \text{ kg}^{-1}\text{s}^{-1}$ para a constante de velocidade da reação, resultando na lei de velocidade $-r_A = 0,83C_A^{1,27E-5}$. O valor de R^2 de 0,9488 indica um bom ajuste para os dados, o que pode ser observado pela figura 2b onde os valores experimentais e preditos pelo modelo ficaram próximos.

4. CONCLUSÃO

O processo de remoção apresentou duas faixas de comportamento, onde no início o catalisador apresenta uma rápida desativação nos primeiros 30 minutos, seguida por um tempo muito maior de operação estável. Para uma mesma concentração inicial o tempo de estabilização diminuiu significativamente com o aumento da vazão. O modelo cinético proposto, lei de potências, foi ajustado adequadamente aos dados experimentais, revelando uma ordem de velocidade de reação de 0,83 e uma constante da velocidade de reação de $1,27 E-5 \text{ m}^{2,49} \text{ mol}^{0,17} \text{ kg}^{-1}\text{s}^{-1}$.

REFERÊNCIAS

ANA (AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS), Panorama da qualidade das águas subterrâneas no Brasil. Brasília, 2007.

DENHEZ AV, Avaliação do desempenho e projeto de um reator de leito fixo para a remoção de mangânes de águas subterrâneas. 2017.122f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Estadual de Maringá, Maringá.

GUPTA VK, ALI I, Utilization of bagasse fly ash (a sugar industry waste) for the removal of copper and zinc from wastewater. *Separation and Purification Technology*, vol. 18, no. 2, pp.131–140, 2000.

MOINO BP, COSTA CSD, SILVA MGC, VIEIRA MGA, Removal of Nickel Ions on Residue of Alginate Extraction from Sargassum Filipendula Seaweed in Packed Bed. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 2017.

OKONIEWSKA E, LACH J, KACPRZAK M, NECZAJ E, The removal of manganese, iron and ammonium nitrogen on impregnated activated carbon. *Desalination*, v. 206, n. 1–3, p. 251–258, 2007.

PIISPANEN JK, SALLANKO JT, Mn(II) removal from groundwater with manganese oxide-coated filter media. *Journal of Environmental Science and Health, Part A: Toxic/Hazardous*

Brazilian Journal of Development

Substances and Environmental Engineering, 45:13, 1732-1740, 2010.

SANEPAR, Aquíferos fornecem 21% da água tratada consumida pelos clientes, disponível em < <http://site.sanepar.com.br/noticias/aquiferos-fornecem-21-da-agua-tratada-consumida-pelos-clientes> >, acesso em 03/2018.