

MODELAGEM CINÉTICA DA REMOÇÃO DE Cd²⁺ POR ZEÓLITAS DE CINZAS DE CARVÃO

Denise Alves Fungaro* (CQMA/IPEN, PQ)
Juliana de Carvalho Izidoro (CQMA/IPEN, IC)
dfungaro@ipen.br

RESUMO

Experimentos de adsorção foram realizados para remover Cd²⁺ de solução aquosa usando zeólitas sintetizadas a partir de cinzas de carvão como adsorventes. Estudos cinéticos mostraram que a adsorção do Cd²⁺ sobre todos os adsorventes foi um processo gradual. O equilíbrio foi alcançado após cerca de 4h de tempo de contato. A adsorção do Cd²⁺ pelos adsorventes seguiu o modelo cinético de pseudo-segunda-ordem. O mecanismo do processo encontrado mostrou ser complexo, consistindo de adsorção superficial e difusão de poro.

ABSTRACT

Adsorption experiments were carried out to remove Cd²⁺ from its aqueous solutions using zeolites synthesized from coal ashes as adsorbents. Kinetics studies showed that the adsorption on all the adsorbents was a gradual process. Equilibrium reached in about 4 h contact time. Adsorption of Cd²⁺ by the adsorbents followed pseudo-second-order model kinetic. The process mechanism was found to be complex, consisting of both surface adsorption and pore diffusion.

INTRODUÇÃO

Anualmente mais de 3,5 milhões de toneladas de carvão são usadas no Brasil em usinas termelétricas, o que faz com que a quantidade de cinzas geradas cheguem a 1,7 milhões de toneladas. Como é previsto um aumento de mais de 100% no consumo de carvão até 2010, a geração de cinzas deverá atingir 4 milhões de toneladas por ano.

O pequeno consumo das cinzas de carvão na indústria cimenteira e como fertilizante é inevitável devido á combinação de custo alto de transporte com produto de relativamente baixo valor no mercado. O principal esforço no sentido de mitigar os impactos ambientais decorrentes da disposição destes resíduos no meio ambiente é a ampliação da reciclagem, em particular, com a transformação das cinzas de carvão em um produto de alto valor agregado.

As cinzas de carvão mineral são constituídas basicamente de sílica e alumina sendo possível convertê-las em material zeolítico após tratamento hidrotérmico com hidróxido de sódio. Os métodos de conversão direta combinam a liberação de Si e Al

e a cristalização de zeólitas em um simples estágio resultando, geralmente, em um produto final que contém 20 – 99% de zeólita dependendo das condições do processo. Os metais tóxicos que a cinza contém são removidos na solução básica que é encaminhada para tratamento posterior.

As zeólitas são aluminosilicatos hidratados de metais alcalinos e alcalinos terrosos (principalmente Na, K, Mg, e Ca), estruturados em redes cristalinas tridimensionais, compostas de tetraedros do tipo TO_4 (T = Si, Al, Ga, Ge, Fe, B, P, Ti, etc) unidos nos vértices através de átomos de oxigênio [Breck, 1984; Gianneto, 1990; Smart e Morre, 1992]. A estrutura da zeólita apresenta canais e cavidades interconectadas de dimensões moleculares, nas quais se encontram íons de compensação, moléculas de água ou outros adsorbatos e sais. Este tipo de estrutura microporosa confere à zeólita uma superfície interna muito grande, quando comparada à sua superfície externa apresentando as propriedades de adsorção, capacidade de troca iônica e catálise.

Algumas das vantagens do uso da zeólita obtida a partir das cinzas de carvão como adsorvente são: (1) é sintetizada a partir de resíduo abundante e poluente; (2) o reagente usado na síntese é de baixo custo e pode ser reaproveitado; (3) a zeólita pode ser regenerada; (4) a estrutura confere seletividade de moléculas por tamanho (5) apresenta estabilidade térmica e resistência à radiação.

A literatura apresenta inúmeros trabalhos sobre a conversão de cinzas em zeólita por tratamento hidrotérmico alcalino e a sua utilização na remoção de íons metálicos em água [Henmi, 1987; Singer e Berggaut, 1995; Lin e Hsi, 1995; Amrhein *et al.*, 1996; Querol *et al.*, 1997, 2001, 2002; Poole *et al.*, 2000; Rayalu *et al.*, 2000; Kolay *et al.*, 2001; Murayama *et al.*, 2002]. O material zeolítico preparado com as cinzas de carvão coletadas em usina termelétrica situada no nordeste do Paraná mostrou-se eficiente na remoção de íons metálicos em água e efluentes de galvanoplastia e na remediação de solo contaminado [Fungaro *et al.*, 2002, 2004a, 2004b, 2004c, 2005]. Os estudos sobre a cinética de adsorção são importantes na determinação do tempo necessário para alcançar o equilíbrio, no exame das velocidades de adsorção que podem ser usadas para desenvolver modelos e no entendimento dos processos que influenciam a remoção dos solutos. A natureza da etapa determinante da velocidade e os mecanismos envolvidos no processo de adsorção poderão ser estabelecidos pelos modelos cinéticos. Estas informações são úteis para o projeto de plantas de tratamento de efluentes.

No presente estudo, as cinéticas de adsorção dos íons Cd^{2+} em solução aquosa sobre zeólitas de cinzas de carvão foram analisadas pelo ajuste dos dados experimentais aos vários modelos cinéticos visando determinar o mecanismo que controla o processo de adsorção.

MATERIAL E MÉTODOS

Material

Todos os reagentes foram de grau analítico (Merck) e as soluções estoques foram preparadas a partir da diluição com água ultrapura do sistema Millipore Milli-Q. Os experimentos foram realizados à temperatura de 25 ± 1 °C. Agitador mecânico com temperatura controlada e centrífuga foram utilizados.

Preparação da zeólita

As cinzas de carvão da Usina Termelétrica de Figueira, localizada no Paraná, foram utilizadas no estudo. As zeólitas foram preparadas a partir de cinzas leves retidas no filtro manga (ZM), cinzas leves retidas no filtro ciclone (ZC) e cinzas pesadas do fundo de caldeira (ZFC). O procedimento para o tratamento hidrotérmico foi o seguinte: a amostra contendo 30 g de cinzas de carvão foi colocada com 240 mL de NaOH $3,5 \text{ mol L}^{-1}$ e aquecida em estufa, à 100°C , por 24 horas. A suspensão foi filtrada e o sólido foi repetidamente lavado com água deionizada e seco em estufa a 40°C . A análise por difração de raios-X (RINT-2000 RIGAKU) e por difração de raios-X (Bruker-AXS D8). A capacidade de troca catiônica (CTC) das zeólitas foi obtida usando solução de acetato de sódio e de amônio [Scott *et al.*, 2002].

Processo descontínuo de adsorção

Os processos descontínuos foram realizados por agitação de 1 g de zeólita com 100 mL da solução de Cd^{2+} com concentração conhecida. O sobrenadante foi separado por centrifugação e a concentração do metal nesta solução foi determinada por titulação complexiométrica com EDTA. Todos os experimentos foram realizados em duplicata.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Características físico-químicas

As composições químicas das cinzas de carvão usadas na síntese das zeólitas foram obtidas por fluorescência de raios-X. As cinzas apresentaram conteúdos de sílica e alumina ($\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 = 22 - 36\%$) e das principais impurezas (Fe, Ca e S de 0,5 a 9%) muito baixos. Os outros óxidos encontraram-se em quantidades menores que 3%. A faixa da relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ variou entre 1,1 a 1,6.

A análise por difração de raios-X revelou que após o tratamento hidrotérmico das cinzas de carvão formou-se a zeólita NaP1 com traços de hidroxisodalita, enquanto quartzo e mulita da cinza também estavam presentes. Os valores de CTC encontrados foram $1,77 \text{ meq g}^{-1}$ para ZM, $1,38 \text{ meq g}^{-1}$ para ZC e $1,16 \text{ meq g}^{-1}$ para ZFC. O valor da CTC da zeólita sintética comercial pura NaP1 ($5,00 \text{ meq g}^{-1}$) pode ser usado para fornecer uma estimativa semi-quantitativa do conteúdo de zeólita obtido na síntese hidrotérmica [Querol *et al.*, 2002]. As taxas de conversão encontradas foram 35,4, 27,6 e 23,1%, para ZM, ZC e ZFC, respectivamente.

Efeito do tempo de contato

A cinética de adsorção do Cd^{2+} 562 mg L^{-1} pelos materiais zeolíticos foi estudada por processos descontínuos, onde a concentração do íon metálico foi determinada após intervalos de tempo (FIG. 1). A remoção foi rápida nos estágios iniciais de contato e gradualmente decresceu até atingir o equilíbrio. A adsorção ocorreu rapidamente, excedendo 70 % após 1 hora de contato para a ZM e ZC. A ZFC removeu apenas 52 % após 4 horas de agitação. A eficiência de retenção aumentou na seguinte ordem: ZFC < ZC < ZM. Uma capacidade de adsorção entre 72 – 95 % foi alcançada no equilíbrio.

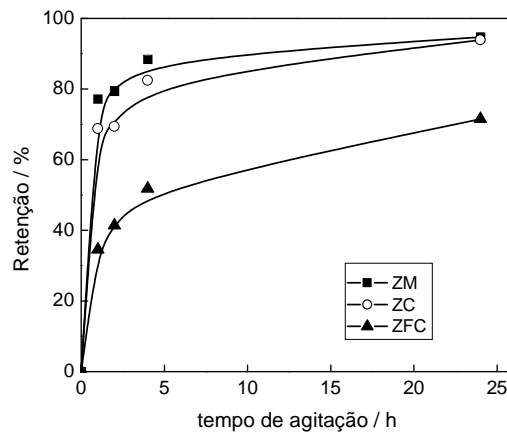


Figura 1. Porcentagem de retenção do Cd^{2+} em função do tempo de agitação para as zeólitas preparadas com cinza do filtro manga (ZM), do filtro ciclone (ZC) e do fundo de caldeira (ZFC).

Modelagem cinética

O comportamento transiente do processo de adsorção do íon metálico pelas zeólitas foi analisado usando os modelos cinéticos de pseudo-primeira-ordem e pseudo segunda-ordem de Lagergren.

A velocidade de adsorção pode ser determinada pela expressão de velocidade de pseudo-primeira-ordem dada por Lagergren [Ho e Mckay, 1998]:

$$\log_{10} (q_e - q) = \log_{10} q_e - K_1 t / 2,303 \quad (1)$$

onde q_e e q são as quantidades de íon metálico adsorvidas (mg g^{-1}) no equilíbrio e no tempo t (h), respectivamente; K_1 é a constante de velocidade de adsorção (h^{-1}). A constante K_1 pode ser calculada a partir da inclinação da reta do gráfico $\log_{10} (q_e - q)$ versus t .

Os dados cinéticos foram também analisados usando as cinéticas de pseudo- segunda-ordem [Ho *et al*, 1996], as quais são representadas por:

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (2)$$

onde K_2 é a constante de velocidade de pseudo-segunda-ordem (g/mg h), q_e e q são as quantidades de íon metálico adsorvidas (mg g^{-1}) no equilíbrio e no tempo t (h). A partir das retas do gráfico de t/q versus t , os valores das constantes K_2 (g/mg h) e q_e (mg g^{-1}) podem ser calculados.

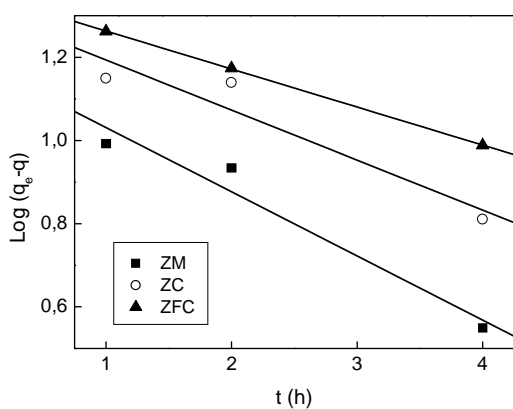
O mecanismo do processo de adsorção definitivo pode não ser obtido pelos modelos cinéticos descritos acima e, portanto, o modelo da difusão intrapartícula foi testado. De acordo com Weber e Morris, 1963, o coeficiente de difusão intrapartícula (K_i) pode ser definido como:

$$K_i = q / t^{0.5} \quad (3)$$

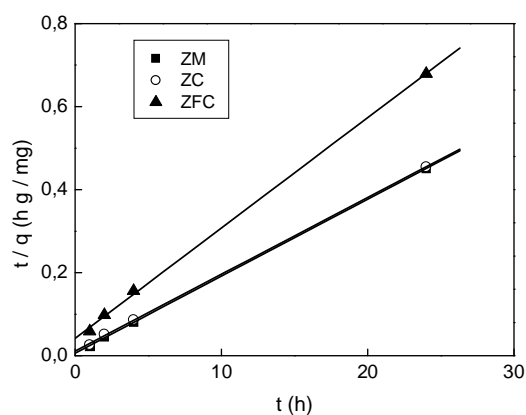
onde q é a quantidade de íon metálico adsorvida (mg g^{-1}) e t (h) é o tempo de agitação.

O valor de K_i ($\text{mg/g h}^{0.5}$) pode ser obtido da inclinação da curva do gráfico q (mg g^{-1}) versus $t^{0.5}$ ($\text{h}^{0.5}$).

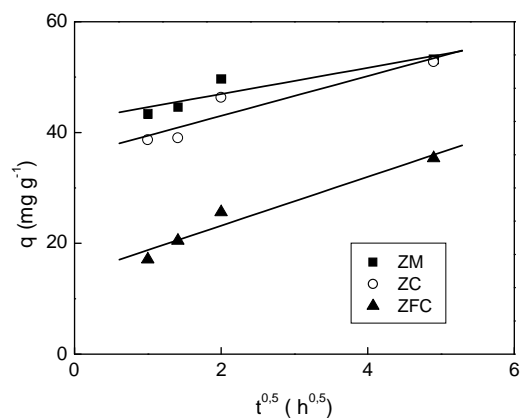
A FIG. 2 mostra os ajustes dos resultados do processo de adsorção aos vários modelos cinéticos e os parâmetros de todos os modelos encontram-se na TAB. 1.



(a)



(b)



(c)

Figura 2. Comparação dos modelos cinéticos da adsorção do Cd^{2+} sobre zeólitas: (a) cinética de pseudo-primeira-ordem; (b) cinética de pseudo-segunda-ordem; (c) difusão intrapartícula.

Tabela 1. Parâmetros dos modelos cinéticos da adsorção de Cd^{2+} em zeólitas de cinzas de carvão.

Adsorvente	Pseudo 1 ^a –ordem		Pseudo 2 ^a –ordem		Difusão	
	$K_1(10^{-1} \text{ h}^{-1})$	R_1^2	$K_2(10^{-1} \text{ g/mg h})$	R_2^2	$K_i(\text{mg/g h}^{0,5})$	R_i^2
ZM	3,55	0,9776	0,556	0,9999	2,37	0,9156
ZC	2,77	0,9535	0,304	0,9999	3,59	0,9413
ZFC	0,211	0,9999	0,170	0,9998	4,41	0,9755

A avaliação quantitativa dos modelos requer que os coeficientes de correlação sejam comparados (R^2). Comparando-se os dados da TAB. 1, observou-se que os valores dos coeficientes de correlação calculados para os modelos cinéticos de pseudo-primeira-ordem e pseudo-segunda-ordem de Lagergren eram maiores que 0,9 mostrando a aplicabilidade de ambos os modelos cinéticos.

A linearidade do gráfico da FIG. 2c mostra a presença da difusão intrapartícula e como as linhas não passam pela origem, esta etapa não é a determinante da velocidade indicando um mecanismo complexo consistindo de adsorção superficial e transferência intrapartícula [Carbery *et al.*, 1977]. Os valores de R_2^2 foram maiores

que aqueles de R_1^2 e R_i^2 confirmando que o processo de adsorção se ajusta melhor ao mecanismo de pseudo-segunda-ordem para todos os adsorventes e a quimisorção é a etapa controladora do mecanismo [Ho, 2003]. A velocidade de remoção do Cd^{2+} foi mais rápida com ZM seguida por ZC e ZFC.

Conclusão

Os estudos de cinética de adsorção mostraram que zeólitas preparadas com diferentes tipos de cinzas de carvão foram efetivas como adsorvente para Cd^{2+} em solução aquosa. O equilíbrio de adsorção foi praticamente alcançado em 4h com eficiência de remoção entre 72 a 95 %. Os resultados demonstraram que o processo de adsorção seguiu o modelo cinético de pseudo-segunda-ordem com valor de velocidade mais alto para a adsorção sobre a zeólita preparada com cinza do filtro manga.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq pelo apoio financeiro e a Carbonífera do Cambuí Ltda. pelas amostras de cinzas de carvão.

Referências Bibliográficas

1. AMRHEIN, C., HAGHNIA, G.H., KIM, T.S., MOSHER, P.A., GAGAJENA, R.C., AMANIOS, T., TORRE, L., Synthesis and properties of zeolites from coal fly ash. *Environ. Sci. Technol.*, v 30, p. 735-742, 1996.
2. BRECK, D.W.; *Zeolite Molecular Sieve*, John Wiley & Sons: New York, 1984.
3. CARBERY, J.B.; TWARDOSKI, O.J.; EBERHART, D.K. Clay adsorption treatment of non-ionic surfactants in wastewater. *J. Water Poll. Contr. Fed.*, v. 49, p. 452 – 459, 1977.
4. FUNGARO, D.A.; SILVA, M.G. Utilização de zeólita preparada a partir de cinza residuária de carvão como adsorvedor de metais em água. *Quim. Nova*, v. 25, p. 1081-1085, 2002.

5. FUNGARO, D.A.; FLUES, M.S-M.; CELEBRONI, A.P. Estabilização de solo contaminado com zinco usando zeólitas sintetizadas a partir de cinzas de carvão. **Quim. Nova**, v. 27 p. 582-585, 2004a.
6. FUNGARO, D.A.; IZIDORO, J.C. Tratamento de efluentes industriais usando material zeolítico preparado com cinzas de carvão. In: **Água – Fonte da Vida/ Prêmio Jovem Cientista e Prêmio Jovem Cientista do Futuro**. Porto Alegre, RS: Gráfica e Editora Comunicação Impressa, p 129–143, 2004b.
7. FUNGARO, D.A. Aplicação de material zeolítico preparado com cinzas de carvão no tratamento de águas contaminadas. *Revista Meio Filtrante*, Abril/Maio/Junho de 2004c. Disponível em: <www.meiofiltrante.com.br>. Acessada em: 27/maio/2006.
8. FUNGARO, D.A.; IZIDORO, J.C.; ALMEIDA, R.S. Remoção de compostos tóxicos de solução aquosa por adsorção com zeólita sintetizada a partir de cinzas de carvão. **Ecl. Quím.**, v. 30, p. 31-35, 2005.
9. GIANNETO, G. Zeolitas, características, propiedades y aplicaciones industriales, EdiT Ediciones Innovación Tecnológica: Caracas, 1990.
10. HENMI, T. Increase in cation exchange capacity of coal fly ash by alkali treatment. **Clay Sci.**, v. 6, p. 277-282, 1987.
11. HO, Y.S. Removal of copper ions from solution by tree fern. **Water Res.**, v. 37, p. 2323-2330, 2003.
12. HO, Y.S.; MCKAY, G. The kinetics of sorption of basic dyes form aqueous solution by sphagnum moss peat. **Can J. Chem. Eng.** v. 76, p. 822 –827, 1998.
13. HO, Y.S; WASE, D.A. J.; FORSTER, C.F. Kinetic studies of competitive heavy metal adsorption by sphagnum moss peat. **Environ. Technol.**, v. 17, p.71-77, 1996.
14. KOLAY, P.K.; SINGH, D.N.; MURTI, M.V.R. Synthesis of zeolites from a lagoon ash. **Fuel**, v. 80, p. 739-745, 2001.
15. 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.
16. MURAYAMA, N., YAMAMOTO, H., SHIBATA, J. Mechanism of zeolite synthesis from coal fly ash by alkali hydrothermal reaction. **Int. J. Miner. Process**, v. 64, p.1-17, 2002.
17. POOLE, C., PRIJATAMA, H., RICE, N.M. Synthesis of zeolite adsorbents by hydrothermal treatment of pfa wastes: a comparative study. **Min. Eng.**, v. 13, p. 831-842, 2000.

18. QUEROL, X.; ALASTUEY, A.; LOPEZ-SOLER, A.; PLANA, F.; ANDRES, J.M.; JUAN, R.; FERRER, P.; RUIZ, C. R. A fast method for recycling fly ash: Microwave-assisted zeolite synthesis. *Environ. Sci. Technol.*, v. 31, p. 2527-2532, 1997.
19. QUEROL, X.; PLANA, F.; ALASTUEY, A.; LOPEZ-SOLER, A.; MEDINACELI, A.; VALERO, A.; DOMINGO, M.J.; GARCIA-ROJO, E. Synthesis of zeolites from fly ash at pilot plant scale. Examples of potencial application. *Fuel*, v. 80, p. 857-865, 2001.
20. QUEROL, X.; MORENO, N.; UMAÑA, J.C.; ALASTUEY, A.; HERNÁNDEZ, E.; LÓPEZ-SOLER, A.; PLANA, F. Synthesis of zeolites from coal ash: an overview. *Int. J. Coal Geol.*, v. 50, p. 413-423, 2002.
21. RAYALU, S.; MESHARAM, S.U.; HASAN, M.Z. Highly crystalline zeolites from fly ash. *J. Haz. Mat.*, v. B77, p. 123-131, 2000.
22. SCOTT, J.; GUANG, D.; NAERAMITMARN SUK, K.; THABUOT, M.; Zeolite synthesis from coal fly ash for the removal of lead ions from aqueous solution. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, v. 77, p. 63-69, 2002.
23. SINGER, A.; BERKGAUT, V. Cation exchange properties of hydrothermally treated coal fly ash. *Environ. Sci. Technol.*, v. 29, p.1748-1753, 1995.
24. SMART, L.; MOORE, E. *Solid State Chemistry. An introduction*, Chapman & Hall: London, 1992.
25. WEBER, W. J.; MORRIS, J.C. Kinetics of adsorption carbon from solutions. *J. Sanit. Eng. Div. Am. Soc. Civ. Eng.*, v. 89, p.31-60, 1963.