

ESTUDOS DE EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO DE ÍONS Cd^{2+} EM ZEÓLITAS DE CINZAS DE CARVÃO

Denise Alves Fungaro¹, Juliana De Carvalho Izidoro²

Abstract — The capacity of synthesized zeolites from Brazilian coal ash (cyclone filter fly ash) by hydrothermal alkaline activation for the removal of Cd^{2+} from aqueous solutions has been investigated. The synthesized zeolites were characterized using x-ray fluorescence. Metal removal efficiencies exceeding 70% were achieved. Equilibrium data obtained have been found to fit both the Langmuir and Freundlich adsorption isotherms. The maximum cation exchange capacities were between 50 and 67 $mg\ g^{-1}$.

Index Terms — zeolite, fly ash, adsorption.

INTRODUÇÃO

O carvão queimado em usinas termelétricas gera energia, mas também produz vários resíduos durante o processo. O primeiro resíduo gerado provém da cinza da base da caldeira considerada uma cinza pesada pelo tamanho dos seus grãos. As cinzas de grãos menores são arrastadas através do queimador juntamente com os gases, uma parte delas é retida no sistema de filtro ciclone e as partículas ainda menores pelo sistema de filtro manga, estas duas cinzas são consideradas cinzas leves.

As cinzas de carvão mineral são constituídas basicamente de sílica e alumina sendo possível convertê-las em material zeolítico após tratamento hidrotérmico em meio alcalino. As substâncias tóxicas que a cinza contém são removidos na solução básica que é encaminhada para tratamento ou re-aproveitamento posterior. O material zeolítico contém zeólita e cinza que não reagiu e o conteúdo de zeólita obtido varia entre 20 - 75% dependendo das condições da reação de ativação. A zeólita é caracterizada por alta capacidade de troca catiônica e boa adsorção possibilitando inúmeras aplicações potenciais [1-6].

O mecanismo de reação envolve as seguintes etapas [7]:

(a) dissolução da cinza entre 20 – 120 °C: a velocidade é bastante dependente da concentração de OH^- .

(b) condensação ou gelatinização: reação entre os íons aluminato e silicato com a formação de gel aluminossilicato.

(c) cristalização: o gel aluminossilicato se transforma em um cristal de zeólita. A velocidade de reação é dependente da quantidade de Na^+ na solução alcalina.

O íon cádmio foi escolhido para o estudo de adsorção por apresentar inúmeras fontes de descarga no meio ambiente, tais como:

- indústria de galvanoplastia
- Em placas de circuitos impressos, semicondutores e detectores de infravermelhos
- estabilizador de plástico PVC
- pilhas e baterias de celulares
- produção de pigmentos
- lubrificantes
- acessórios fotográficos
- praguicidas
- soldas e ligas

Os compostos de cádmio são classificados como tóxicos e com risco de efeitos irreversíveis à saúde humana. O cádmio e os compostos de cádmio acumulam-se no corpo humano, especialmente nos rins, podendo vir a deteriorá-los, com o tempo. O cádmio é absorvido por meio da respiração, mas também pode ser ingerido nos alimentos. Em caso de exposição prolongada, o cloreto de cádmio pode causar câncer e apresenta um risco de efeitos cumulativos no ambiente devido à sua toxicidade aguda e crônica.

A adsorção do íon metálico pela zeólita ocorre nos sítios das partículas da superfície exterior e interior da zeólita. Entretanto, somente uma fração dos sítios internos é acessível aos íons metálicos devido à resistência de difusão do poro. Assim, decrescendo o tamanho da partícula, aumenta a área superficial externa e conseqüentemente, aumenta o número de sítios disponíveis para a adsorção do cátion [8].

As zeólitas sintetizadas a partir das cinzas de carvão retidas no filtro manga mostraram-se adequadas para serem usadas como adsorvente de baixo custo em indústria de galvanoplastia [9] e na remoção de íons Cd^{2+} em água [10]. O objetivo do presente trabalho foi avaliar as eficiências das zeólitas sintetizadas a partir das cinzas retidas no filtro ciclone em remover cádmio de soluções aquosas. As cinzas retidas no filtro ciclone apresentam partículas maiores do que aquelas retidas no filtro manga.

PARTE EXPERIMENTAL

Material

Todos os reagentes usados eram de grau analítico (Merck). Agitador mecânico com temperatura controlada e centrífuga foram utilizados.

¹ Denise Alves Fungaro, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, CQMA, Av. Prof. Lineu Prestes, 2242, São Paulo, SP, Brazil, , dfungaro@ipen.br

² Juliana de Carvalho Izidoro, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, CQMA, Av. Prof. Lineu Prestes, 2242, São Paulo, SP, Brazil.

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 ciclone (ZC). Os números 1 a 6 referem-se ao material coletado em 6 amostragens durante um ano no intervalo de 2 meses.

O tratamento hidrotérmico realizado foi [11]: a amostra contendo 30 g de cinzas de carvão foi colocada com 240 mL de NaOH 3,5 mol L⁻¹ e aquecida em estufa, à 100° C, por 24 h. A suspensão foi filtrada e o sólido foi repetidamente lavado com água deionizada e seco em estufa a 40° C.

As zeólitas foram analisadas por fluorescência de raios-X (XRFS RIX 3000 - 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. A análise por difração de raios-X (RINT-2000 RIGAKU) revelou que o produto obtido foi a zeólita NaP1 com traços de quartzo, mulita e hidroxissodalita.

Estudos Sobre A Remoção Dos Metais

A remoção dos metais pela zeólita foi realizada por processos descontínuos. Uma alíquota de solução do metal (100 mL) foi misturada com 1 g de zeólita. A suspensão foi agitada por 2 h e 24 h nas isotermas de adsorção. O sobrenadante foi separado por centrifugação e a concentração do metal nesta solução foi determinada por titulação complexiométrica. A concentração do metal estava na faixa de 229 – 895 mg L⁻¹.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS DAS ZEÓLITAS

As composições químicas (em % em massa) dos produtos zeolíticos obtidos com as diferentes cinzas de carvão estão apresentadas na Tabela 1. e outros compostos em quantidades menores que 5%.

As zeólitas apresentaram conteúdos de alumina e sílica muito similares (SiO₂ + Al₂O₃ 65 - 70%), conteúdo relativamente alto de óxido férrico (10 – 16%) e óxido de sódio (6 – 12%). Encontraram-se os óxidos de cálcio, potássio, titânio, enxofre, magnésio e outros compostos em quantidade menores que 5%.

As zeólitas ZC3 e ZC4 apresentaram o conteúdo de SiO₂ mais alto (~ 50%) na sua composição, considerado um valor intermediário, enquanto os outros lotes de zeólitas mostraram um conteúdo de SiO₂ baixo (< 47%). A razão SiO₂/Al₂O₃ das amostras variou entre 1,6 a 2,6.

Os valores de capacidade de troca catiônica obtidos estavam por volta de 1,38 meq g⁻¹ para todos os adsorventes. Estes valores foram comparados com aquele da zeólita sintética comercial pura NaP1 (5,00 meq g⁻¹), para fornecer uma estimativa semi-quantitativa do conteúdo de zeólita obtido

na síntese hidrotérmica [12], resultando em taxas de conversão de 28%.

TABELA I
COMPOSIÇÃO QUÍMICA DAS ZEÓLITAS ZC DE DIFERENTES LOTES

Óxidos / %	Zeólitas					
	ZC1	ZC2	ZC3	ZC4	ZC5	ZC6
SiO ₂	46,03	44,50	49,54	48,38	43,31	39,46
Al ₂ O ₃	24,18	21,28	19,35	20,55	22,18	25,01
Fe ₂ O ₃	12,58	10,36	11,59	12,61	15,37	16,60
Na ₂ O	8,75	11,33	6,10	6,76	11,27	11,78
CaO	3,25	4,77	5,32	4,41	2,61	2,68
K ₂ O	0,91	3,90	4,58	3,59	0,64	0,48
TiO ₂	1,26	0,93	1,45	1,16	1,03	1,17
SO ₃	1,04	1,55	0,67	1,07	1,87	1,05
MgO	1,22	0,90	0,95	0,86	1,09	1,04
ZnO	0,18	0,13	0,13	0,15	0,17	0,12
ZrO ₂	0,16	0,11	0,11	0,16	0,13	0,16

Características Da Adsorção Do Cd²⁺

As eficiências de retenção do Cd²⁺ obtidas com as zeólitas dos lotes 1 ao 6 foram comparadas. A Fig. 1 mostra a porcentagem de remoção para os vários adsorventes.

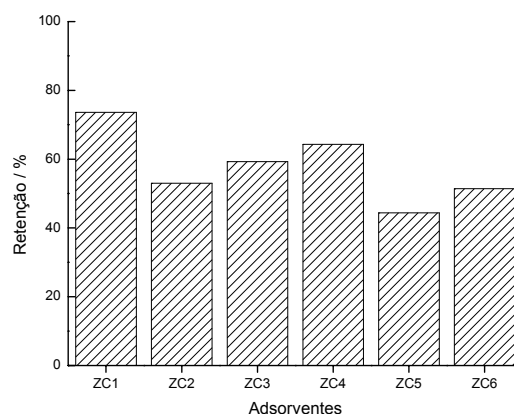


FIGURA. 1
COMPARAÇÃO DAS EFICIÊNCIAS DE REMOÇÃO DO Cd²⁺ COM DIFERENTES ADSORVENTES ([METAL] = 5 MMOL L⁻¹)

As eficiências de remoção do Cd²⁺ após 2 h de agitação dependeram do lote de amostragem na seguinte ordem decrescente:

ZC1 > ZC4 > ZC3 > ZC2 > ZC6 > ZC5.

A zeólita da cinza do filtro ciclone do lote 1 (ZC1) mostrou a maior eficiência para a remoção. Este comportamento está relacionado com maior conteúdo de zeólita NaP1 formado na cinza modificada.

Isotermas De Adsorção

A Fig. 2. mostra as isotermas de adsorção do Cd^{2+} obtidas para as zeólitas dos diferentes lotes de cinzas ciclone.

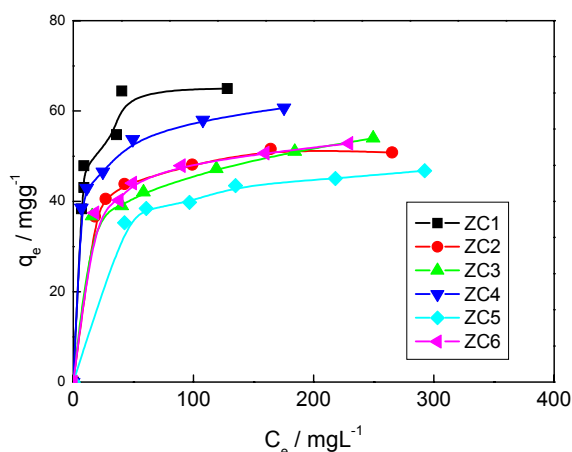


FIGURA. 2

ISOTERMA DE ADSORÇÃO DO ZN PARA ZEÓLITAS DE DIFERENTES LOTES.

TABELA II

PARÂMETROS DOS MODELOS DE ISOTERMA DE FREUNDLICH E LANGMUIR PARA O Cd^{2+} E OS ADSORVENTES DE DIFERENTES LOTES.

Adsorvente	Freundlich		Langmuir		
	$K_f^{(*)}$	n	Q_0 ($mg\ g^{-1}$)	b ($L\ mg^{-1}$)	R_L
ZC1	30,61	6,39	67,43	0,207	0,006
ZC2	26,80	7,88	52,71	0,126	0,010
ZC3	20,17	5,63	56,34	0,060	0,021
ZC4	30,14	7,17	62,38	0,155	0,008
ZC5	20,30	6,78	49,50	0,052	0,025
ZC6	25,20	7,30	55,16	0,082	0,016

(*) $(mg\ g^{-1})(L\ mg^{-1})^{1/n}$

As isotermas do Cd^{2+} podem ser classificadas conforme o Tipo L2 [12]. Os coeficientes de correlação das retas ($r^2 \geq 0,90$) mostraram que os dados experimentais se ajustaram a ambos os modelos das isotermas de Langmuir e Freundlich. Os valores das constantes n ($2 < n < 10$) e R_L ($0 < R_L < 1$) indicaram que o processo de adsorção foi favorável para a faixa de concentração estudada com todos os adsorventes [13-15]. A capacidade de adsorção máxima esteve na faixa

de 50 a 67 $mg\ g^{-1}$. Os adsorventes que apresentam capacidade de adsorção $\geq 20\ mg\ g^{-1}$ são considerados aceitáveis [15]. A capacidade de adsorção máxima esteve na faixa de 60 a 76 $mg\ g^{-1}$ para as zeólitas sintetizadas a partir da cinzas de carvão retidas no filtro manga, evidenciando o adsorção mais favorável em material de partículas menores.

CONCLUSÃO

As zeólitas sintetizadas a partir das cinzas de carvão retidas no filtro ciclone podem ser aplicadas como material adsorvente de baixo custo no tratamento de água contaminada com altos níveis de cádmio.

A cinza leve do lote 1 apresentou a melhor eficiência de adsorção com uma capacidade de adsorção máxima de 67,4 $mg\ Cd^{2+}\ g^{-1}$. A eficiência de remoção foi de 74 % a partir de 2 h de agitação.

As isotermas de adsorção do Cd^{2+} com os diferentes adsorventes se ajustaram aos modelos de Langmuir e Freundlich.

Os resultados mostraram que a implantação da produção de zeólita sintetizada a partir de cinzas de carvão em usinas termelétricas é uma alternativa importante sob os pontos de vista de estratégia econômica e ambiental para a concretização da concepção de desenvolvimento sustentável.

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.

REFERENCES

- [1] Lin, C-F. and Hsi, H-C., "Resource recovery of waste fly ash: synthesis of zeolite-like materials", *Environ. Sci. Technol.* 1995. vol. 29, p. 1109-1117.
- [2] Singer, A. and Bergaut, V., "Cation Exchange properties of hydrothermally treated coal fly ash", *Environ. Sci. Technol.* 1995. vol. 29, p.1748-1753.
- [3] Amrhein, C.; Haghnia, G. H. ; Kim, T. S.; Mosher, P. A.; Gagajena, R. C.; et al., "Synthesis and properties of zeolites from coal fly ash", *Environ. Sci. Technol.* 1996. vol. 30, p. 735-742.
- [4] Querol, X.; Umana, J. C.; Plana, F.; Alaustuey, A.; Lopes-Soler, A.; Medinaceli, A.; Valero, A.; Domingo, M.J.; Garcia-Rojo, E., "Synthesis of zeolites from fly ash at pilot plant scale. Examples of potential applications", *Fuel* 2001. vol. 80, p. 857-865.
- [5] Scott, J.; Guang, D.; Naeramitarnasuk, K.; Thabuot, M.; Amal, R., "Zeolite synthesis from coal fly ash for the removal of lead ions from aqueous solution", *J. Chem. Technol. Biotechnol.* . 2001. vol. 77, p. 63-69.
- [6] Juan, R.; Hernandez, S.; Querol, X.; Andrés, J. M.; Moreno, N., "Zeolitic material synthesised from fly ash: use as cationic exchanger", *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 2001. vol. 77, p. 299-304.

- [7] Murayama, N.; Yamamoto, H.; Shibata, J., "Mechanism of zeolite synthesis from coal fly ash by alcali hydrothermal reaction". *Int. J. Miner. Process*, 2002, 64, 1.
- [8] Ali, A.A.; El-Bishtawi, R.; "Removal of lead and nickel ions by using zeolite tuff". *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 69, 1997, 27.
- [9] Fungaro, D.A.; Silva, M.G., "Utilização de zeólita preparada a partir de cinza residuária de carvão como adsorvedor de metais em água". *Química Nova*. 2002. vol. 25, p 1081-1085.
- [10] Izidoro, J.C.; Fungaro, D.A., "Tratamento de água contaminada com Cd²⁺ usando zeólitas sintéticas". In: *III Congresso Brasileiro de Pesquisas Ambientais e Saúde Anais CBPAS 2003 Santos*, 2003. (in CD-ROM).
- [11] Henmi, T., "Synthesis of hydroxy-sodalite (zeolite) from waste coal ash", *Soil Sci Plant Nutr.*. 1987. vol. 33, p 517-521.
- [12] 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.* 50 (2002) 413-423.
- [13] Giles, C.F.; Smith, D., "A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm"., *J. Colloid Interface Sci.* 47 (1974) 755.
- [14] Helby, W.A., "Adsorption isotherm studies". *Chem. Eng.*, 1952. v. 59, p. 153-158.
- [15] Hall, K.R.; Eagleton, L.C.; Acrivos, A.; Vermeulen, T., "Pore and solid diffusion kinetics in fixed bed adsorption under constant pattern conditions"., *Ind. Eng. Chem Fundam.* 1966, v. 5, p. 212-219.
- [16] Karcher, S.; Kornmuller, A.; Jekel M., "Screening of commercial sorbents for the removal of reactive dyes"., *Dyes and Pigments*, 2001, 51, 111.