

# Tratamento de Água Contaminada com $\text{Cd}^{2+}$ usando Zeólitas Sintéticas

Juliana de Carvalho Izidoro e Denise Alves Fungaro

**Resumo** — Material zeolítico foi sintetizado a partir de três tipos diferentes de cinzas de carvão (do filtro manga, ciclone e fundo da caldeira) por tratamento hidrotérmico alcalino. As zeólitas sintéticas foram testadas na habilidade de remover íons cádmio de soluções aquosas e comparadas com zeólitas comerciais. Os parâmetros de equilíbrio encontrados se ajustaram às isotermas de adsorção de Langmuir e Freundlich. A capacidade de adsorção mais alta foi obtida com a zeólita sintetizada com a cinza do filtro manga alcançando 76,3 mg/g e retenção > 80%. A eficiência de remoção mais alta foi favorecida em solução com pH inicial de 4,5.

**Palavras-chave** — zeólita sintética, adsorção, cinzas de carvão.

## I. INTRODUÇÃO

As cinzas de carvão são resíduos sólidos potencialmente poluidores, tanto devido ao pH da sua drenagem, quanto à solubilização dos elementos presentes na sua composição química, que reflete a composição do carvão, suprimindo-se os elementos voláteis.

A disposição de resíduos sólidos tem sido sempre a última atividade potencialmente poluidora a ser regulamentada e até hoje não existe legislação para termelétricas a carvão. Alguns estados do Brasil têm regulamentos para resíduos sólidos industriais em geral e a legislação federal está sendo elaborada.

As propriedades físico-químicas das cinzas de usinas termelétricas a carvão são função de vários fatores, entre os quais:

- composição do carvão
- grau de beneficiamento e moagem do carvão
- tipo, projeto e operação da caldeira
- sistema de extração e manuseio das cinzas.

Devido a estes fatores, as cinzas de usinas vão mostrar variação em sua composição e propriedades físico-químicas, não só de usina para usina, mas de caldeira para caldeira na mesma usina e até numa mesma caldeira em tempos diferentes.

P. Autor, jczidor@net.ipen.br, S. Autor, dfungaro@net.ipen.br Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, CQMA, Av. Prof. Lineu Prestes, 2242, São Paulo, SP, Tel. +55-11-3816-9333, Fax +55-11-3816-9325.

Trabalho recebido em 19 de fevereiro de 2002. Este trabalho foi financiado pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, através de bolsa PIBIC.

A alta porcentagem de aluminossilicatos presente na cinza de carvão (60 – 80%) faz com que seja uma fonte disponível e barata de Si e Al para a síntese de zeólita por tratamento hidrotérmico em meio alcalino.

A adsorção de metais utilizando-se zeólitas como adsorvedor de baixo custo é uma alternativa efetiva para a remoção de metais em amostras ambientais [1]-[3].

O cádmio é um metal de elevado potencial tóxico encontrado nas águas naturais em concentrações bastante baixas. Existe principalmente como o íon livre  $\text{Cd}^{2+}$  e em complexos carbonato. As suas principais aplicações industriais são na eletrodeposição, pigmentação de tintas e plásticos, material catódico para baterias Ni-Cd. Aparece como subproduto da extração e fundição de Zn e Pb. Os despejos de galvanoplastia são os maiores contribuintes em relação ao aumento das concentrações desse elemento nas coleções de água. A exposição prolongada a baixos níveis provoca doenças renais crônicas e efeitos sobre o sistema esquelético e cardiovascular.

Neste estudo, as zeólitas sintéticas foram testadas na habilidade de remover íons cádmio de soluções aquosas utilizando-se processos descontínuos e comparadas com zeólitas comerciais.

## II. PARTE EXPERIMENTAL

### a) Material

Todos os reagentes usados eram de grau analítico (Merck). Agitador mecânico com temperatura controlada e centrífuga foram utilizados. As zeólitas comerciais Baylith 4 A e 5 A (Bayer) foram usadas.

### b) 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 dos seguintes tipos de cinzas: do filtro manga (ZM), do ciclone (ZC) e do fundo da caldeira (ZFC), obtidas na mesma amostragem.

O procedimento de Henmi [4] foi seguido para o tratamento hidrotérmico. A análise por difração de raios-X (RINT-2000 RIGAKU) revelou que o principal produto obtido foi a zeólita P1 com traços de quartzo, mulita e hidroxissodalita.

9883

c) 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 1, 2 e 4 horas. O sobrenadante foi separado por centrifugação e a concentração do metal nesta solução foi determinada por titulação complexiométrica. As isotermas de adsorção foram obtidas após 24 h de agitação e concentração do metal na faixa de 127 – 895 mg L<sup>-1</sup>.

III. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Estudos cinéticos

Os diferentes tipos de cinzas de carvão geradas na termelétrica podem produzir zeólitas sintéticas diferentes. As zeólitas de cada tipo irão apresentar composição química, capacidade de troca iônica e tamanho de poros e partículas característicos, influenciando no processo de adsorção do metal.

Estudos cinéticos de adsorção foram conduzidos com uma dosagem de 1 g dos adsorvedores e concentração inicial de Cd<sup>2+</sup> de 5 mmol L<sup>-1</sup> (Fig. 1).

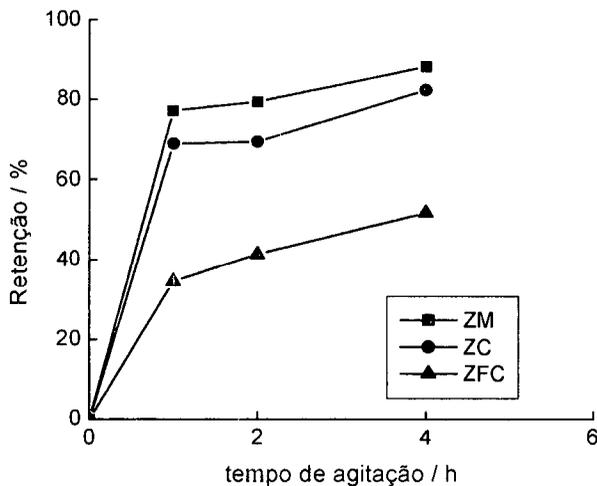


Fig. 1. Eficiência de retenção do Cd<sup>2+</sup> em função do tempo de agitação para diferentes tipos de zeólitas.

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.

Isotermas de Adsorção

A Fig. 2 mostra as isotermas de adsorção do Cd<sup>2+</sup> obtidas com as zeólitas ZM, ZC e ZFC. Os parâmetros das isotermas de adsorção de Freundlich e Langmuir [5] foram determinados por regressão linear (Tabela I).

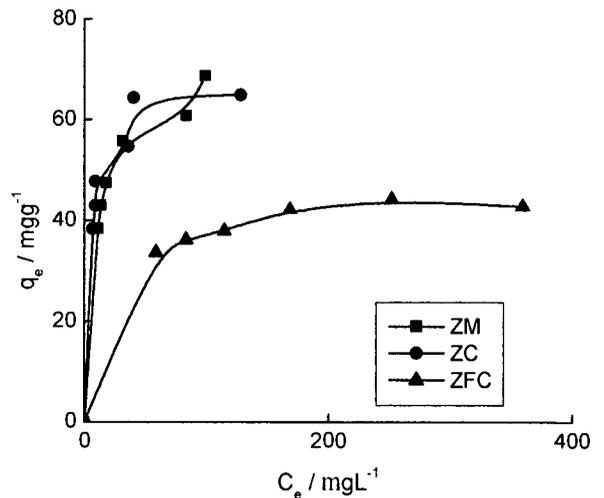


Fig. 2. Isotermas de adsorção do Cd<sup>2+</sup> com diferentes zeólitas.

TABELA I

PARÂMETROS DAS ISOTERMAS DE FREUNDLICH E LANGMUIR PARA O Cd<sup>2+</sup> E OS VÁRIOS TIPOS DE ZEÓLITAS (\*).

Zeólitas	Freundlich		Langmuir		
	K <sub>r</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	n	Q <sub>0</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	b (L mg <sup>-1</sup> )	R <sub>L</sub>
ZM	24,74	4,40	76,28	0,092	0,014
ZC	30,61	6,36	67,43	0,21	0,006
ZFC	15,45	5,20	46,25	0,048	0,026

(\*) tempo de agitação = 24 h

A capacidade de adsorção máxima, pela equação de Langmuir, decresceu na seguinte seqüência: ZM > ZC > ZFC.

Os coeficientes de correlação das retas mostraram que os dados experimentais se ajustaram a ambos os modelos das isotermas, embora a adsorção foi descrita melhor pela equação de Langmuir.

Os valores das constantes n (2 < n < 10) e R<sub>L</sub> (0 < R<sub>L</sub> < 1) indicaram que o processo de adsorção foi favorável dentro da faixa de concentração do metal estudada [6].

## Comparação entre zeólitas sintéticas e comerciais

As eficiências de retenção do Cd obtidas com as zeólitas sintéticas (ZM, ZC e ZFC) e com as zeólitas comerciais (4 A e 5 A) foram comparadas na Fig. 3.

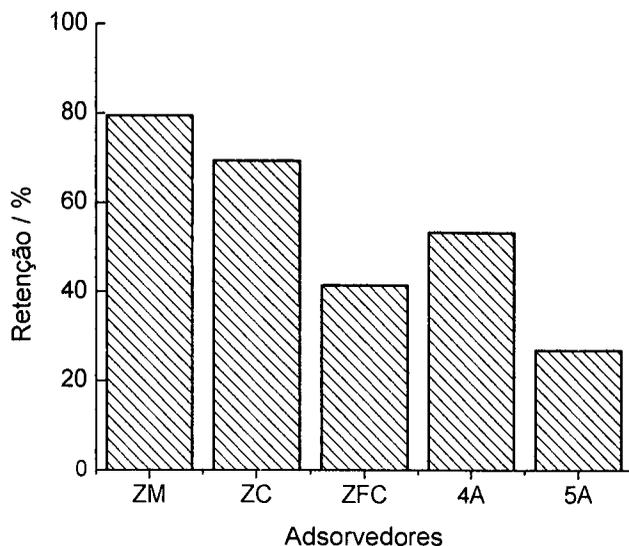


Fig. 3. Eficiência de retenção do Cd<sup>2+</sup> para diferentes tipos de zeólitas (m adsorvedor = 1 g; [metal] = 5 mmol L<sup>-1</sup>; t. agitação = 2h).

A eficiência de retenção do Cd<sup>2+</sup> decresceu com o tipo de zeólita na seguinte ordem: ZM > ZC > 4 A > ZFC > 5 A.

No geral, as zeólitas sintetizadas com cinza de carvão apresentaram melhor eficiência de retenção do que as zeólitas comerciais. Mesmo para o caso da ZFC, onde ocorreu uma superioridade da zeólita 4A, o uso das zeólitas sintéticas se justifica sob o ponto de vista econômico, já que o preço das zeólitas comerciais é cotado pelo dólar.

### Efeito do pH inicial

O pH tem um impacto significativo na remoção dos metais por zeólita já que pode influenciar o caráter dos íons trocáveis e o caráter da própria zeólita.

A adição de zeólita aumenta o pH da solução devido principalmente à hidrólise. No processo de troca iônica deve-se manter o pH da solução em um nível suficientemente baixo para evitar o limite de solubilidade dos metais e suficientemente alto para minimizar a competição de prótons por sítios nas partículas da zeólita e a degradação da estrutura com correspondente perda de espécies de alumínio.

A zeólita ZM foi escolhida para o estudo da influência do pH inicial na eficiência de retenção do Cd<sup>2+</sup> (Fig. 4)

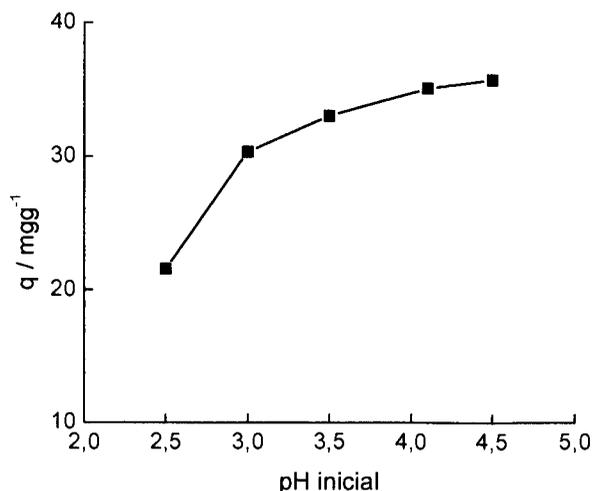


Fig. 4. Efeito do pH inicial na remoção do Cd<sup>2+</sup>.

A remoção aumentou com o crescimento do pH em solução atingindo um valor máximo em pH 4,5, indicando a competição de prótons por sítios na partícula da zeólita.

## IV. CONCLUSÃO

As zeólitas produzidas a partir das cinzas de carvão da Usina Termelétrica de Figueira podem ser aplicadas no tratamento de água contaminada com altos níveis de cádmio. A eficiência de remoção do Cd<sup>2+</sup> usando ZM excedeu 80 % a partir de 4h de agitação.

## REFERÊNCIAS

- [1] X. Querol, J. C. Umana, F. Plana, A. Alaustuey, A. Lopes-Soler, A. Medinaceli, A. Valero, M. J. Domingo, E. Garcia-Rojo. "Synthesis of zeolites from fly ash at pilot plant scale. Examples of potential applications". *Fuel*, vol. 80, pp. 857-865, Sep 2001.
- [2] J. Scott, D. Guang, K. Naeramitamsuk, M. Thabuot, R. Amal. "Zeolite synthesis from coal fly ash for the removal of lead ions from aqueous solution". *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, vol. 77, pp. 63-69, Aug 2001.
- [3] R. Juan, S. Hernandez, X. Querol, J. M. Andrés, N. Moreno. "Zeolitic material synthesised from fly ash: use as cationic exchanger". *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, vol. 77, pp. 299-304, Dez 2001.
- [4] T. Henmi. "Synthesis of hydroxy-sodalite (zeolite) from waste coal ash". *Soil Sci Plant Nutr.*, vol. 33, pp 517-521, Sep 1987.
- [5] S. D. Faust and O. M. Aly. *Adsorption Process for Water Treatment*. Butterworths: London, 1987, pp. 16-18.
- [6] R. E. Treybal. *Mass transfer Operations*. McGraw Hill: New York, 1980.