

REMOÇÃO DE CD (II) E CORANTE DE SOLUÇÃO AQUOSA POR ZEÓLITA SINTETIZADA A PARTIR DE CINZAS DE CARVÃO

Denise Alves Fungaro¹, Lucas Caetano Grosche², José Eduardo Alves Graciano³, Mariza Bruno⁴

Abstract — Adsorption characteristics of zeolite synthesized from fly ash with the magnetic properties of iron oxides were combined in a composite to produce magnetic materials adsorbents. The zeolite:iron oxide magnetic composite was prepared with weight ratio of 2:1. The experimental data of equilibrium isotherms for metal ion Cd^{2+} and methylene blue dye onto the composite were modeled using isotherms by Freundlich and Langmuir. The presence of iron oxide did not affect the adsorption capacity of the magnetic composites.

Index Terms — zeolite, fly ash, adsorption.

INTRODUÇÃO

Um dos resíduos sólidos mais significativos em termos de volume no Brasil são as cinzas de carvão geradas em usinas termelétricas. A necessidade de retirar as cinzas das usinas a baixo custo faz com que se adotem práticas de disposição em áreas impróprias e sem medidas de proteção adequadas. A lixiviação de áreas de disposição de cinzas acarreta a possibilidade de que metais tóxicos e íons sulfato possam ter acesso ao solo e ao lençol freático contaminando fontes de abastecimento de água atuais e potenciais.

As principais aplicações das cinzas são na fabricação e incorporação ao cimento e uso como material fertilizante, mas isto ainda ocorre em pequena escala (~ 30%). Uma das maneiras de reduzir os impactos ambientais decorrentes da disposição destes resíduos no meio ambiente consiste na ampliação das potencialidades de sua utilização.

Uma alternativa de aproveitamento destes resíduos é a transformação das cinzas de carvão em um adsorvedor de baixo custo capaz de remover substâncias tóxicas de águas contaminadas.

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 metais tóxicos que a cinza contém são removidos na solução básica que é encaminhada para

tratamento posterior. 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 – 75% de zeólita dependendo das condições do processo.

A literatura apresenta inúmeros trabalhos sobre a conversão de cinzas em zeólita por tratamento hidrotérmico alcalino e a sua utilização na remoção de metais em água [1-6], mas há pouquíssimos estudos sobre esta alternativa empregando-se cinzas de carvão geradas no Brasil [7-9] e em relação à remoção de compostos orgânicos.

A modificação da zeólita preparada com cinzas de carvão em um composto de óxido de ferro tornando-se um material adsorvente magnético tem grande potencial de aplicação ambiental. O material adsorvente saturado de contaminantes após a adsorção poderá ser separado do meio líquido por um simples processo de campo magnético.

O objetivo do trabalho foi determinar a eficiência do composto zeólita - óxido de ferro em remover íon metálico e composto corante de soluções aquosas.

PARTE EXPERIMENTAL

Material

Todos os reagentes usados eram de grau analítico (Merck). Agitador mecânico com temperatura controlada, centrífuga e espectrofotômetro Cary 1E – Varian foram utilizados.

Preparação Do Compósito de Zeólita

As cinzas de carvão da Usina Termelétrica de Figueira, localizada no Paraná, foram utilizadas no estudo. A zeólita foi preparada a partir de cinzas leves retidas no filtro manga.

O tratamento hidrotérmico realizado foi [10]: 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.

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

² Lucas Caetano Grosche, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, CQMA, Av. Prof. Lineu Prestes, 2242, São Paulo, SP, Brazil.lcgrosche@gmail.com

³ José Eduardo Alves Graciano, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, CQMA, Av. Prof. Lineu Prestes, 2242, São Paulo, SP, Brazil.joseeduardo18@hotmail.com

⁴ Mariza Bruno, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, CQMA, Av. Prof. Lineu Prestes, 2242, São Paulo, SP, Brazil.brunomariza@yahoo.com.br

O compósito foi preparado pela mistura da zeólita de cinzas de carvão com óxidos de ferro pelo método da co-precipitação. A quantidade de zeólita foi ajustada para obter-se a razão em massa de zeólita:óxido de ferro de 2:1. O material obtido foi seco em estufa.

Estudos Sobre A Remoção Dos Compostos Tóxicos

A remoção dos compostos pela zeólita foi realizada por processos descontínuos. Uma alíquota de solução do composto poluente (100 mL) com concentração conhecida foi misturada com 1 g de zeólita. A suspensão foi agitada por 10 min com corante e 24 h com cádmio, que correspondem aos respectivos tempos de equilíbrio. O sobrenadante foi separado por centrifugação e a concentração final nesta solução foi determinada. O íon metálico Cd^{2+} foi determinado por titulação complexiométrica com EDTA. A concentração inicial do metal estava na faixa de 261 – 895 $mg L^{-1}$. A concentração do corante azul de metileno foi determinada por espectrofotometria UV-Visível em $\lambda = 650$ nm após ajuste de pH ao valor 5, na faixa de trabalho de 3,2 a 96 $mg L^{-1}$.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As isotermas de adsorção foram determinadas para o sistema adsorbato - zeólita usando-se as equações de Langmuir e Freundlich.

A expressão linear de Langmuir é:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q_o b} + \frac{C_e}{Q_o} \quad (1)$$

onde C_e é a concentração do adsorbato no equilíbrio ($mg L^{-1}$), q_e é a quantidade adsorvida no equilíbrio ($mg g^{-1}$), Q_o ($mg g^{-1}$) e b ($L mg^{-1}$) são constantes relacionadas com a capacidade de adsorção máxima e a energia de adsorção, respectivamente. O gráfico linear de C_e/q_e versus C_e apresentará coeficiente angular correspondente a $1/Q_o$ e coeficiente linear correspondente a $1/Q_o b$.

A característica essencial da isoterma pode ser expressa pela constante adimensional chamada parâmetro de equilíbrio, a qual é definida como [11]:

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_o} \quad (2)$$

onde C_o é a concentração inicial do adsorbato mais alta (em $mg L^{-1}$) e b é a constante de Langmuir.

A Tabela I apresenta a relação entre o valor de R_L e o comportamento do processo de adsorção.

TABELA I

RELAÇÃO ENTRE R_L E O PROCESSO DE ADSORÇÃO	
R_L	Processo de adsorção
> 1	Não favorável
$= 1$	Linear
$0 < R_L < 1$	Favorável
$= 0$	Irreversível

A forma linear da equação de Freundlich é dada pela equação:

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad (3)$$

onde K_f e n são constantes relacionadas com a capacidade de adsorção e a intensidade de adsorção, respectivamente. Os valores de K_f e n podem ser obtidos pela intersecção e inclinação do gráfico linear de $\log q_e$ versus $\log C_e$.

Estudos de Equilíbrio de Adsorção de Cd^{2+} em água

A Fig. 1 mostra a isoterma de adsorção do Cd^{2+} sobre compósito zeólita:óxido de ferro e a isoterma do Cd^{2+} sobre a zeólita não modificada por óxido de ferro para comparação.

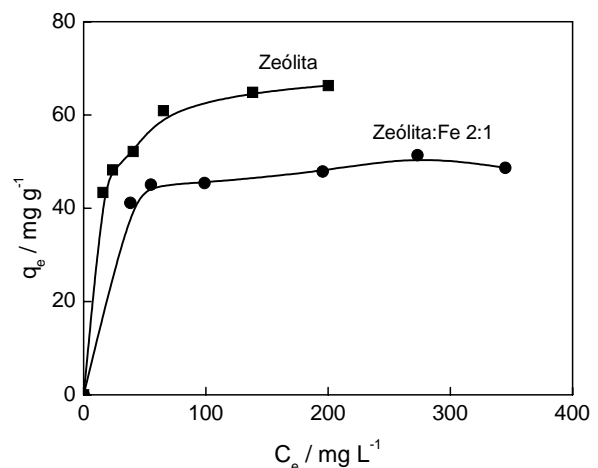


FIGURA 1
ISOTERMA DE ADSORÇÃO DO Cd^{2+} SOBRE ZEÓLITA :OXIDO DE FERRO E ZEÓLITA

Os parâmetros das isotermas Langmuir e Freundlich foram determinados por regressão linear e estão listados nas Tabela II.

TABELA II
PARÂMETROS DOS MODELOS DE ISOTERMA DE FREUNDLICH E LANGMUIR PARA Cd^{2+}

Adsorvente	Freundlich			Langmuir			
	$K_f^{(*)}$	n	R^2	Q_0 (mg g ⁻¹)	b (L mg ⁻¹)	R_L	R^2
Zeólita:Fe	31,7	12,7	0,917	50,8	0,114	0,147	0,999
Zeólita	28,0	5,89	0,976	68,4	0,132	0,009	0,999

(*)(mg g⁻¹)(L mg⁻¹)^{1/n}

As isotermas do Cd^{2+} apresentadas na Fig. 1 podem ser classificadas conforme o Tipo L2 [12]. Os valores dos coeficientes de correlação das retas (R^2) mostraram que os dados de adsorção se ajustaram mais adequadamente ao modelo de Langmuir. Os valores das constantes $n > 1$ e R_L ($0 < R_L < 1$) indicaram que o processo de adsorção foi favorável para a faixa de concentração estudada [11-13].

A diminuição na capacidade de adsorção do Cd^{2+} sobre o compósito está provavelmente relacionado ao decréscimo da área superficial do material adsorvente causado pela presença de óxido de ferro.

Estudos de Equilíbrio de Adsorção de Azul de Metileno em água

O azul de metileno (AM) é um corante catiônico básico, com número de classificação CI 52015. A fórmula química é $C_{16}H_{18}N_3S$ e massa molar 319,8513 g/mol. É o corante mais usado em testes de adsorção porque serve como um composto modelo para o estudo da remoção de contaminantes orgânicos e corantes de solução aquosa.

A Fig. 2 mostra a isoterma de adsorção do azul de metileno sobre compósito zeólita:óxido de ferro.

A isoterma de equilíbrio apresentou uma curva com comportamento corresponde á isoterma Tipo L3 indicando a formação rápida de uma segunda camada de adsorção [12]. Os dados não se ajustaram ao modelo de adsorção de Langmuir. As constantes de Freundlich foram determinadas por regressão linear e os dados estão listadas na Tabela III

TABELA III
PARÂMETROS DO MODELO DE ISOTERMA DE FREUNDLICH PARA AM

Adsorvente	K_f^*	Freundlich	
		n	R^2
ZM3 Fe 2:1	1,77	0,39	0,792

(*)(mg g⁻¹)(L mg⁻¹)^{1/n}

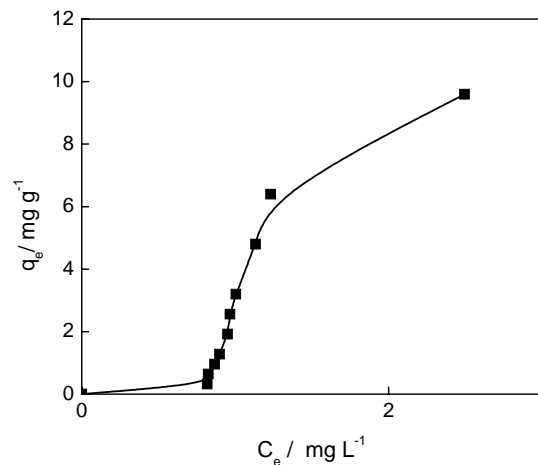


FIGURA. 2
ISOTERMA DE ADSORÇÃO DO AM SOBRE ZEÓLITA :OXIDO DE FERRO

A adsorção ocorreu por um processo cooperativo em sítios com energias diferentes de ligação conforme assinalou o valor da constante n menor que 1. O comportamento foi razoavelmente explicado pela equação de Freundlich ($R^2 \sim 0,8$).

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.

CONCLUSÃO

O compósito zeólita : óxido de ferro apresentou alta capacidade de remoção (> 90%) para o íon Cd^{2+} e o corante azul de metileno em solução aquosa. A redução dos danos ambientais e dos prejuízos à saúde humana com a transformação de um rejeito poluidor em matéria-prima geradora de um produto aplicável no tratamento de efluentes é um fator relevante do presente trabalho.

REFERÊNCIAS

- [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 Berggaut, 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 potencial applications", *Fuel* 2001. vol. 80, p. 857-865.
- [5] Scott, J.; Guang, D.; Naeramitmarnsuk, 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] Fungaro, D.A.; Silva, M.G., "Utilização de zeólita preparada a partir de cinza residual de carvão como adsorvedor de metais em água". *Química Nova*. 2002. vol. 25, p 1081-1085.
- [8] 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).
- [9] 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*. 2004. vol. 27, p 582-585.
- [10] Henmi, T., "Synthesis of hydroxy-sodalite (zeolite) from waste coal ash", *Soil Sci Plant Nutr.* 1987. vol. 33, p 517-521.
- [11] 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.
- [12] Giles, C.F.; Smith, D., "A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm", *J. Colloid Interface Sci.* 47 (1974) 755.
- [13] Helby, W.A., "Adsorption isotherm studies". *Chem. Eng.*, 1952. v. 59, p. 153-158.