



ICTR 2004 – CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA EM RESÍDUOS E
DESENVOLVIMENTO SUSTENTÁVEL

Costão do Santinho – Florianópolis – Santa Catarina

**AVALIAÇÃO DO USO DE ZEÓLITA PREPARADA COM CINZAS DE CARVÃO COMO
ADSORVEDOR DE COMPOSTOS TÓXICOS EM ÁGUA**

**Denise Alves Fungaro
Juliana de Carvalho Izidoro
Renata da Silva Almeida**

PRÓXIMA

Realização:



ICTR – Instituto de Ciência e Tecnologia em Resíduos e Desenvolvimento Sustentável
NISAM - USP – Núcleo de Informações em Saúde Ambiental da USP



AVALIAÇÃO DO USO DE ZEÓLITA PREPARADA COM CINZAS DE CARVÃO COMO ADSORVEDOR DE COMPOSTOS TÓXICOS EM ÁGUA

Denise Alves Fungaro, Juliana de Carvalho Izidoro², Renata da Silva Almeida³

A capacidade das zeólitas sintetizadas a partir da cinza de carvão brasileiro na remoção dos íons de Cd, Zn e do azul de metileno de soluções aquosas foi investigada. O material zeolítico preparado com a cinza de carvão do filtro manga apresentou a eficiência de remoção mais alta para os poluentes. A seletividade aos íons metálicos deste produto foi determinada como: $\text{Cd}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$. Os dados de equilíbrio dos metais obtidos se ajustaram às isotermas de adsorção de Langmuir e de Freundlich. Eficiências de remoção acima de 90 % foram alcançadas revelando o potencial das zeólitas sintéticas no tratamento de efluente contaminado.

Palavras-chave: material zeolítico, adsorção, cinza leve de carvão.

¹ Pesquisadora, doutora em química analítica, dfungaro@ipen.br, ² estagiária de iniciação científica, ³ estagiária de iniciação científica. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Centro de Química e Meio Ambiente, Av. Prof Lineu Prestes, 2242 - CEP 05508-000 - São Paulo-SP.

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.

O carvão brasileiro apresenta uma proporção maior de matéria mineral do que os carvões europeus e norte-americanos e um alto teor de cinzas (45 - 60% m/m) e estas características irão influenciar as propriedades das cinzas e das suas respectivas zeólitas e, conseqüentemente, a capacidade de troca iônica do adsorvedor.

Os diferentes tipos de cinzas de carvão amostradas na termelétrica irão gerar zeólitas diferentes durante o tratamento hidrotérmico. A natureza da zeólita influi no processo de adsorção dos compostos. Cada tipo de zeólita irá apresentar composição química, capacidade de troca iônica, tamanho de poros e partículas característicos.

O objetivo do trabalho foi determinar a eficiência das zeólitas preparadas com cinzas leves de carvão em remover metais e compostos corantes de soluções aquosas.

Material e Métodos

Material

Todos os reagentes usados eram de grau analítico (Merck). Agitador mecânico com temperatura controlada, centrífuga e espectrofotômetro Cary 1E – Varian 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 dos seguintes tipos de cinzas leves: retidas no filtro manga (ZM) e retidas no filtro ciclone (ZC).

O procedimento de Henmi [10] foi seguido para o tratamento hidrotérmico: 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 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) revelou que o principal produto obtido foi a zeólita P1 com traços de quartzo, mulita e hidroxissodalita.

Estudos sobre a remoção dos compostos tóxicos

A remoção dos compostos pelas zeólitas foi realizada por processos descontínuos. Uma alíquota de solução do composto (100 mL) foi misturada com 1 g de zeólita. A suspensão foi agitada por determinado tempo (1 a 24 h). O sobrenadante foi separado por centrifugação e a concentração final nesta solução foi determinada. Os íons metálicos Zn²⁺ e Cd²⁺ foram determinados por titulação complexiométrica com EDTA. A concentração dos metais estava na faixa de 261 – 895 mg L⁻¹. A concentração do corante azul de metileno foi determinada por espectrofotometria em $\lambda = 650$ nm após ajuste de pH ao valor 5, na faixa de trabalho de 1,6 a 32 mg L⁻¹.

Resultados

1. Remoção de íons metálicos em água

1.1. Estudos cinéticos

As cinéticas de adsorção do Zn (II) e Cd (II) por dois tipos diferentes de material zeolítico foram estudadas por processos descontínuos, onde as concentrações dos metais foram determinadas após intervalos de tempo. A Figura 1 mostra o efeito do tempo de agitação na adsorção do Zn (II) e Cd (II) usando-se ZM e ZC. A remoção foi rápida nos estágios iniciais de contato e gradualmente aumentou até atingir o equilíbrio. O tempo de equilíbrio foi de 4 h na concentração

inicial dos poluentes de 327 e 562 mg L⁻¹ de Zn e Cd, respectivamente e uma capacidade de adsorção dos íons metálicos entre 70 - 90% foi atingida.

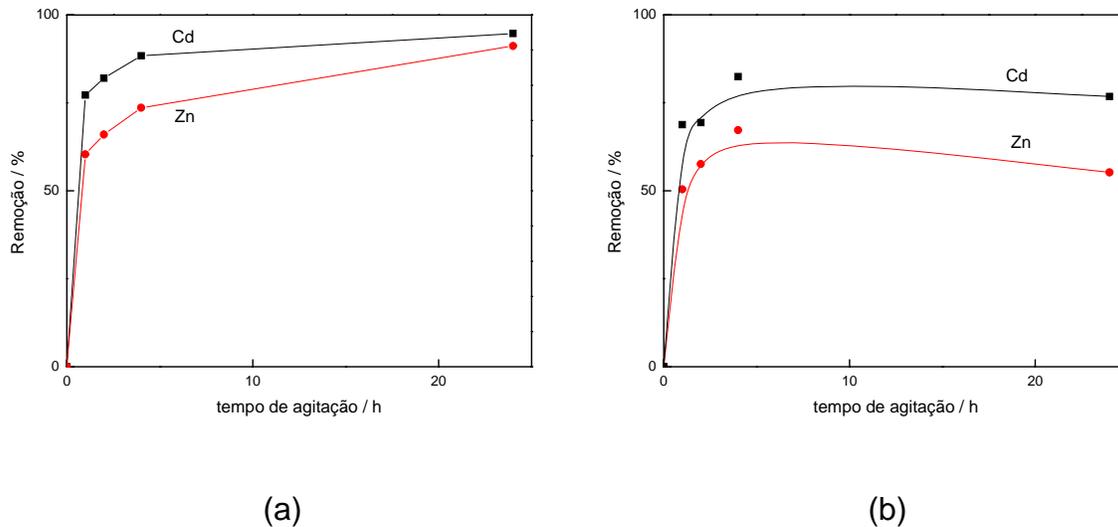


Figura 1. Porcentagem de retenção do Zn²⁺ e Cd²⁺ em função do tempo de agitação para as zeólitas (a) ZM e (b) ZC.

1.2. Isotermas de adsorção

As isotermas de adsorção foram determinadas para o sistema metal-zeólita usando-se as equações de Langmuir e Freundlich [11].

As Figuras 2 e 3 mostram as isotermas de adsorção do Zn e Cd para a zeólita da cinza leve do filtro manga e para a zeólita da cinza leve do ciclone, respectivamente.

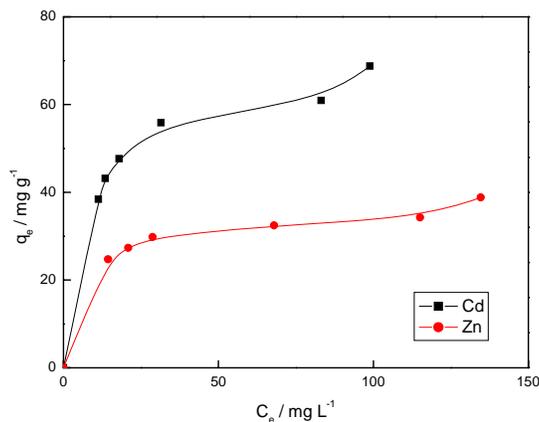


Figura 2. Isotermas de adsorção da zeólita ZM para o Zn²⁺ e o Cd²⁺.

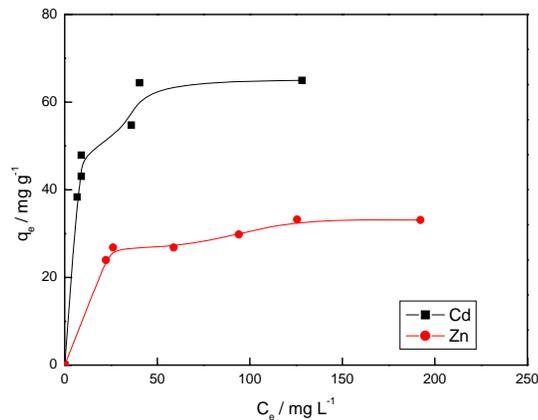


Figura 3. Isotermas de adsorção da zeólita ZC para o Zn^{2+} e o Cd^{2+} .

As equações de Langmuir e Freundlich podem ser linearizadas e as constantes podem ser determinadas por regressão linear. Os parâmetros das isothermas encontrados para o zinco e cádmio estão listados nas Tabela 1.

Tabela 1. Parâmetros dos modelos de isoterma de Freundlich e Langmuir para Zn e Cd com as zeólitas ZM e ZC.

Adsorvedor	Freundlich			Langmuir		
	Metal	$K_f (\text{mg g}^{-1})$	n	$Q_o (\text{mg g}^{-1})$	$b (\text{L mg}^{-1})$	R_L
ZM	Zn	17,41	6,89	36,09	0,15	0,012
	Cd	24,74	4,40	76,28	0,092	0,014
ZC	Zn	14,88	6,64	35,12	0,082	0,023
	Cd	30,61	6,39	67,43	0,207	0,006

Os experimentos de adsorção indicaram a seguinte seqüência de seletividade das zeólitas: $\text{Cd} > \text{Zn}$. Os valores das constantes n ($2 < n < 10$) e R_L ($0 < R_L < 1$) mostraram que o processo de adsorção é favorável para a faixa de concentração estudada.

2. Remoção de substância orgânica em água

2.1. Estudos cinéticos

A Figura 4 mostra o efeito do tempo de agitação na adsorção do azul de metileno $6,4 \text{ mg L}^{-1}$ pelas zeólitas ZM e ZC. O tempo de equilíbrio foi de 10 min e 90 min para ZM e ZC, respectivamente e a eficiência de adsorção estava entre 56 a 90 %.

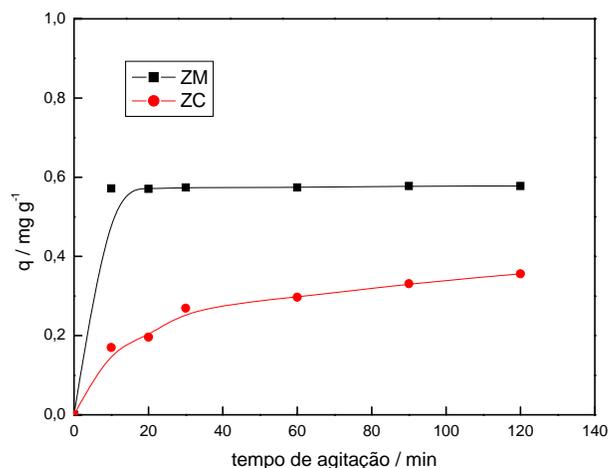


Figura 4. Capacidade de adsorção do azul de metileno 6,4 mg L⁻¹ em função do tempo de agitação para zeólita ZM e ZC.

2.2. Isotermas de Adsorção

As isotermas de adsorção foram determinadas para o sistema composto orgânico-zeólita usando-se as equações de Langmuir e Freundlich. A Figura 5 mostra as isotermas de adsorção do azul de metileno para ZM e ZC.

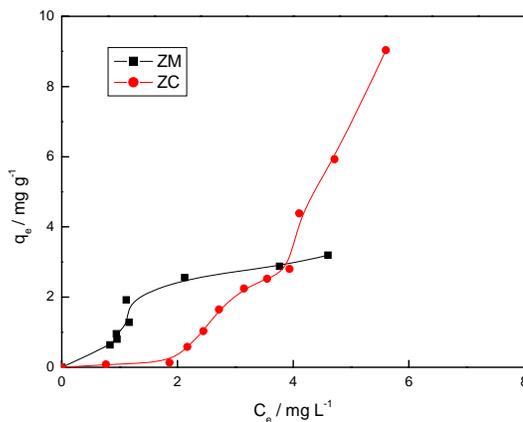


Figura 5. Isotermas de adsorção das zeólitas ZM e ZC para o azul de metileno.

Os parâmetros das isotermas de adsorção de Langmuir e Freundlich para azul de metileno com a ZM encontram-se Tabela 2.

Tabela 2. Parâmetros dos modelos de isoterma de Freundlich e Langmuir para azul de metileno com a zeólita ZM.

Adsorvedor	Isotermas	
ZM	Freundlich	Langmuir
	$K_f = 1,89 \text{ mg g}^{-1}$	$Q_o = 3,93 \text{ mg g}^{-1}$
	$n = 2,93$	$B = 0,85 \text{ L mg}^{-1}$
		$R_L = 0,036$

Os coeficientes de correlação das retas (0,99) mostraram que os dados experimentais se ajustaram a ambos os modelos das isotermas. O processo de adsorção foi favorável conforme indicado pelas constantes n ($2 < n < 10$) e R_L ($0 < R_L < 1$).

A isoterma de equilíbrio para o azul de metileno com ZC apresentou uma curva na forma sigmoideal indicando que o equilíbrio foi favorável até o valor de concentração de equilíbrio (C_e) de $\sim 4 \text{ mg L}^{-1}$ e, depois tornou-se desfavorável mostrando uma curva côncava ascendente. Os dados não se ajustaram às isotermas de adsorção de Langmuir e Freundlich.

Discussão

A conversão alcalina das diferentes cinzas leves de carvão resultou em material zeolítico com alta relação Al (III)/Si (IV). As zeólitas preparadas a partir das cinzas de carvão brasileiro alcançaram capacidades de adsorção de Cd e Zn (35 a 76 mg g^{-1}) maiores do que aquelas previamente relatadas [4].

O comportamento de adsorção do azul de metileno foi fortemente dependente das características das zeólitas sintéticas. A capacidade de adsorção da ZC foi bem menor do que aquela encontrada com a ZM. As características de adsorção da ZC poderão se otimizadas com mudanças nas condições do tratamento hidrotérmico. A ZM exibiu o dobro da capacidade de adsorção máxima obtida com cinza de carvão como adsorvedor [12].

Conclusão

A zeólita sintetizada a partir da cinza leve do filtro manga apresentou a melhor capacidade de adsorção com eficiência de remoção de compostos tóxicos em água $\geq 90 \%$. 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 projeto. A adoção desta prática por usinas termelétricas se justifica por acarretar uma redução de futuros ônus ambientais (legislação), sociais (comunidade) e comerciais (colaboradores, investidores, clientes, etc).

Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio financeiro do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPq.

Referências Bibliográficas

1. LIN, C-F.; HSI, H-C. Resource recovery of waste fly ash: synthesis of zeolite-like materials. *Environ. Sci. Technol.*, vol. 29, p. 1109-1117, abr. 1995.
2. SINGER, A.; BERKGAUT, V. Cation Exchange properties of hydrothermally treated coal fly ash. *Environ. Sci. Technol.*, vol. 29, p. 1748-1753, jul. 1995.
3. 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.*, vol. 30, p. 735-742, mar. 1996.
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*, vol. 80, p. 857-865, sep. 2001.
5. SCOTT, J.; GUANG, D.; NAERAMITMARN SUK, K.; THABUOT, M.; AMAL, R. Zeolite synthesis from coal fly ash for the removal of lead ions from aqueous solution. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, vol. 77, p. 63-69, aug. 2001.
6. JUAN, R.; HERNADEZ, S.; QUEROL, X.; ANDRÉS, J.M.; MORENO, N. Zeolitic material synthesised from fly ash: use as cationic exchanger. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, vol. 77, p. 299-304, dez. 2001.
7. FUNGARO, D.A.; SILVA, M.G. Utilização de zeólita preparada a partir de cinza residuária de carvão como adsorvedor de metais em água. *Quím. Nova*, vol. 25, p. 1081-1085, nov./dez.2002.
8. FUNGARO, D.A.; CARVALHO, J.C. Aplicação de zeólita preparada com cinzas de carvão como material adsorvedor. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISAS AMBIENTAIS E SAÚDE, III, 2003, Santos. Anais CBPAS 2003, Santos, 2003. 1 CD-ROM.
9. CARVALHO, J.C.; FUNGARO, D. A. Tratamento de água contaminada com Cd^{2+} usando zeólitas sintéticas. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISAS AMBIENTAIS E SAÚDE, III, 2003, Santos. Anais CBPAS 2003, Santos, 2003. 1 CD-ROM.
10. HENMI, T. Synthesis of hydroxy-sodalite (zeolite) from waste coal ash. *Soil Sci Plant Nutr.*, vol. 33, p. 517-521, sept.1987.
11. FAUST S.D.; ALY, O.M. Adsorption Process for Water Treatment. London: Butterworths, 1987.
12. JANOS, P.; BUCHTOVA, H.; RYZNAROVA, M. Sorption of dyes from aqueous solutions onto fly ash. *Water Res.*, vol. 37, p. 4938-4944, aug. 2003.

Abstract

The capacity of synthesized zeolites from Brazilian coal ash for the removal of Cd, Zn ions and methylene blue from aqueous solutions has been investigated. The zeolitic material prepared with coal ash from baghouse filter showed the highest



efficiency for pollutants removal. The metal ion selectivity of this product was determined as: $\text{Cd}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$. Equilibrium data of metals obtained have been found to fit both the Langmuir and Freundlich adsorption isotherms. Removal efficiencies exceeding 90% were achieved, revealing the synthetic zeolites potential in treating effluent contaminated.

Keywords: zeolitic material; adsorption; coal fly ash.