

UTILIZAÇÃO DE RESÍDUOS DE USINAS TERMELÉTRICAS A CARVÃO NA SÍNTESE DE ZEÓLITAS E SUA APLICAÇÃO NA REMOÇÃO DE Zn^{2+} e Cd^{2+} EM ÁGUA

Juliana de Carvalho Izidoro, Denise Alves Fungaro
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN/CNEN
Av. Prof. Lineu Prestes, 2242 - Cidade Universitária – CEP 05508-000 - São Paulo – Brasil
julianaizidoro@yahoo.com.br; dfungaro@ipen.br

RESUMO

No Brasil, usinas termelétricas a carvão geram grandes quantidades de cinzas de carvão que são produzidas em grande escala. A disposição inadequada destes resíduos tóxicos causa diversos problemas ambientais. É possível converter cinzas de carvão em produtos zeolíticos por tratamento hidrotérmico alcalino. No presente estudo, a capacidade de zeólitas sintetizadas a partir de cinzas de carvão Brasileiras (cinza volante do filtro manga e cinza leve do filtro ciclone) na remoção de Zn^{2+} e Cd^{2+} de soluções aquosas foi investigada. Os dados de equilíbrio obtidos se ajustaram à isoterma de adsorção de Langmuir. As capacidades de troca catiônica máximas estavam entre 25,9 e 39,5 $mg\ g^{-1}$ para o Zn^{2+} e entre 49,5 e 72,3 $mg\ g^{-1}$ para o Cd^{2+} .

Descritores: cinzas de carvão, material zeolítico, metais tóxicos

INTRODUÇÃO

A geração de energia promove o desenvolvimento humano em todos os campos, seja ele econômico, industrial, tecnológico ou social. Preocupações mundiais giram em torno do seu abastecimento futuro.

Sendo assim, o homem procura diversas formas de produzir energia, utilizando para isso a observação da natureza e o desenvolvimento tecnológico.

Com o progresso da humanidade e seus novos desafios, passou-se a discutir os diversos tipos de produção de energia aliados à preservação ambiental como ferramenta para o desenvolvimento sustentável.

Atualmente, buscam-se cada vez mais novos processos utilizando fontes de energia renováveis, porém as fontes de energia não-renováveis ocupam grande parcela no amplo mercado de produção. Segundo a ANEEL, a produção de energia por meio da hidroeletricidade se sobressai às

ABSTRACT

In Brazil, thermoelectric power plants by coal generate high quantity of coal ashes that are produced in large scale. Inadequate disposition of such toxic wastes cause various environmental problem. It's possible to convert coal ashes into zeolitic products by alkaline hydrothermal treatment. In the present study, the capacity of synthesized zeolites from Brazilian coal ash (baghouse filter fly ash and cyclone filter fly ash) for the removal of Zn^{2+} and Cd^{2+} from aqueous solutions has been investigated. Equilibrium data obtained have been found to fit with the Langmuir adsorption isotherm. The maximum cation exchange capacities were between 25.9 and 39.5 $mg\ g^{-1}$ for Zn^{2+} and between 49.5 and 72.3 $mg\ g^{-1}$ for Cd^{2+} .

Keywords: coal ash, zeolitic material, toxic metals

demais com 70,96 % em relação ao total produzido, seguido pelo gás com 10,44 %, petróleo 4,04 %, biomassa 3,62%, nuclear 1,86%, carvão mineral 1,31%, eólica 0,22%, sendo importados 7,55% do Paraguai, Argentina, Venezuela e Uruguai.

Embora o uso do carvão mineral represente uma pequena parcela na geração de energia elétrica, sua utilização é de extrema importância por se tratar do recurso energético não-renovável mais abundante do globo terrestre, cujas reservas brasileiras são suficientes para mais 500 anos [2].

Segundo Bermann, o carvão mineral possui reservas previsíveis e pode complementar outros tipos de fontes de energia imprevisíveis, como por exemplo, a hidroeletricidade cuja geração é dependente do ciclo hidrológico [3].

No Brasil, as principais reservas de carvão mineral estão situadas nos estados do

Rio Grande do Sul, Santa Catarina e Paraná, somando aproximadamente 10 bilhões de toneladas [2]. Sendo assim, as sete centrais termelétricas a carvão mineral em operação no Brasil, se localizam estrategicamente na região Sul do País, totalizando 1.415.000 kW de potência instalada [1].

A abundância das reservas e o desenvolvimento de tecnologias de “limpeza” e combustão eficiente, conjugados à necessidade de expansão dos sistemas elétricos e restrições ao uso de outras fontes, indicam que o carvão mineral continuará sendo por muitas décadas, uma das principais fontes de geração de energia elétrica no Brasil [1]. Além disso, seis novas usinas termelétricas que usam como fonte o carvão mineral estão em andamento no Brasil.

Os atuais processos de utilização do carvão mineral com fins energéticos necessitam de melhorias, desde a sua extração até a sua utilização. A melhoria da eficiência de sua conversão (o carvão mineral brasileiro possui altos índices de cinzas e enxofre, o que dificulta seu aproveitamento) e a redução de impactos ambientais, são essenciais.

Os principais problemas ambientais ligados à utilização de carvão mineral na geração de energia elétrica são: a alteração da vegetação e da geomorfologia das atividades de mineração, a formação de águas ácidas no manuseio do carvão devido à presença de pirita, a grande quantidade de rejeitos no processo de beneficiamento, emissões gasosas após a combustão e a geração de resíduos sólidos potencialmente tóxicos, as cinzas de carvão, geradas após a queima do carvão nas usinas termelétricas.

As cinzas de carvão são um dos resíduos de maior geração no Brasil em termos de volume. Somente pequena porcentagem é reaproveitada na indústria da construção civil, o restante é disposto de maneira inadequada, acarretando sérios danos à saúde humana e ao meio ambiente devido à lixiviação de íons metálicos tóxicos presentes em sua composição química.

O principal esforço no sentido de mitigar os impactos ambientais decorrentes da disposição destes resíduos no meio ambiente deve ser dirigido no sentido de ampliar suas potencialidades de utilização.

A similaridade de composição das cinzas de carvão com alguns materiais vulcânicos, precursores das zeólitas naturais, foi a principal razão para o experimento da síntese de zeólitas a partir desse sub-produto da combustão do carvão [4]. Atualmente diversas aplicações de zeólitas sintetizadas a partir de cinzas de carvão são estudadas [5].

A adsorção de íons metálicos utilizando-se zeólitas preparadas a partir de cinzas de carvão como adsorvente de baixo custo é uma alternativa efetiva para a remoção de íons metálicos em amostras ambientais.

MATERIAIS E MÉTODOS

A Usina Termelétrica de Figueira, localizada no Município de Figueira, estado do Paraná foi escolhida para coleta de amostras de cinzas de carvão para realização de estudos de síntese e adsorção de zeólitas no presente trabalho.

As cinzas de carvão amostradas foram a cinza leve do filtro ciclone (CC), e cinza volante do filtro manga (CM) (as quais diferem entre si pelo método de coleta e granulometria), que originaram as respectivas zeólita da cinza leve do filtro ciclone (ZC) e zeólita da cinza volante do filtro manga (ZM).

As cinzas foram coletadas em intervalos de dois meses no período de um ano, perfazendo um total de seis lotes de cinzas de cada tipo.

Todos os reagentes são de grau analítico. As soluções padrão dos íons metálicos Cd^{2+} e Zn^{2+} , foram preparadas a partir dos sais PA. Os experimentos foram realizados à temperatura de $25 \pm 1^\circ C$.

As zeólitas de cinzas de carvão foram sintetizadas seguindo a metodologia do tratamento hidrotérmico: 30 g de cinzas de carvão foram colocadas com 240 mL de NaOH $3,5 \text{ mol L}^{-1}$ e aquecida em estufa, à $100^\circ C$, por 24 h em sistema aberto. Filtração, lavagem com água deionizada e secagem do material a $40^\circ C$ foram as etapas posteriores [6].

Os testes de adsorção foram realizados por processos descontínuos. Uma alíquota de 100 mL da solução de íons metálicos com concentração conhecida foi colocada com 1 g de zeólita sob agitação por determinado tempo. O sobrenadante foi separado por centrifugação e a concentração do metal nesta solução foi determinada por titulação complexiométrica com EDTA.

A agitador mecânico com temperatura controlada, centrífuga e material básico para titulação foram utilizados.

O processo de adsorção foi avaliado quantitativamente por meio das isotermas de adsorção. As isotermas de adsorção mostram a relação de equilíbrio entre a concentração na fase fluida e a concentração nas partículas adsorventes em uma determinada temperatura.

O procedimento experimental é bastante simples: basta colocar em contato a solução contendo o componente a ser adsorvido em

diferentes concentrações com o adsorvente até atingir o equilíbrio. Após a centrifugação, pode-se obter a concentração de equilíbrio em solução (C_e em mg L^{-1}) e a quantidade de material adsorvido (q_e em mg g^{-1}). Os gráficos C_e versus q_e assim obtidos são as isotermas e podem apresentar-se de várias formas, fornecendo informações importantes sobre o mecanismo de adsorção.

As isotermas derivadas teórica ou empiricamente podem, freqüentemente, ser representadas por equações matemáticas simples que relacionam diretamente a quantidade do material adsorvido em função da concentração do material na solução. Os modelos de Langmuir e Freundlich são os mais freqüentemente usados para descrever as isotermas para aplicações em tratamento de águas e efluentes [7].

A expressão linear de Langmuir é:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q_0 b} + \frac{C_e}{Q_0} \quad (1)$$

onde C_e é a concentração do metal no equilíbrio (mg L^{-1}), q_e é a quantidade adsorvida no equilíbrio (mg g^{-1}), Q_0 (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 vs C_e confirma a validade do modelo de Langmuir para o processo. A equação de reta obtida apresentará coeficiente angular correspondente a $1/Q_0$ e coeficiente linear correspondente a $1/Q_0 b$. A característica essencial da isoterma pode ser expressa pela constante adimensional chamada parâmetro de equilíbrio, a qual é definida como [8].

$$R_L = \frac{1}{1 + b C_0} \quad (2)$$

onde C_0 é a concentração inicial do metal mais alta (mg L^{-1}) e b é a constante de Langmuir. O valor de R_L entre 0 e 1 indica adsorção favorável.

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 [$(\text{mg g}^{-1}) (\text{L mg}^{-1})^{1/n}$] 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 $\log C_e$. O valor de n entre 2 e 10 indica processo de adsorção favorável [9].

As isotermas de sistemas líquido/sólido podem ser classificadas de acordo com suas formas que são determinadas pelo mecanismo de adsorção e, portanto, esta classificação pode ser usada para diagnóstico da natureza da adsorção. Nesta classificação qualitativa, as isotermas foram divididas em quatro classes principais que, por conveniência, usam o termo S, L (Langmuir), H (alta afinidade) e C (partição constante). Cada uma das classes foi subdividida de acordo com a presença de patamares, pontos de inflexão de máximo ou mínimo (subgrupos 1, 2, 3, 4 ou max) [10].

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As isotermas de Zn^{2+} e Cd^{2+} mostraram um comportamento concordante com o Tipo L2, no qual a afinidade de adsorção aumenta com o aumento da concentração do adsorvato até a saturação [10]. As equações de Langmuir e Freundlich podem ser linearizadas e as constantes podem ser determinadas por regressão linear.

Os parâmetros das isotermas encontrados para o zinco e as zeólitas ZM e ZC de diferentes lotes estão listados nas tabelas 1 e 2, respectivamente. Assim como os parâmetros encontrados para o cádmio, listados nas tabelas 3 e 4, respectivamente.

Os coeficientes de correlação das retas (R^2) e a classificação qualitativa das isotermas citada anteriormente (Tipo L2, classe Langmuir, subgrupo 2) mostraram que os dados experimentais se ajustaram melhor ao modelo de Langmuir. 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.

A capacidade de adsorção máxima Q_0 , esteve na faixa de 25,9 a 39,5 mg g^{-1} para o Zn^{2+} e 49,5 a 72,3 mg g^{-1} para o Cd^{2+} , indicando a seguinte seqüência de seletividade: $\text{Cd} > \text{Zn}$.

A seletividade da zeólita está relacionada com o decréscimo do raio dos íons metálicos hidratados e da energia de hidratação. Quanto maior for o raio do íon metálico hidratado e mais elevada for a

energia de hidratação, mais difícil é a reação de troca catiônica nos sítios disponíveis [11].

As zeólitas sintetizadas a partir das cinzas volantes do filtro manga apresentaram

maiores valores médios de capacidade de adsorção máxima (Q_0) em relação às zeólitas sintetizadas a partir das cinzas volantes do filtro ciclone.

Tabela 1 - Parâmetros dos modelos de isoterma de Freundlich e Langmuir para o Zn^{2+} e as zeólitas ZM de diferentes lotes

Adsorvente	Freundlich			Langmuir			
	K_f^*	n	R^2	Q_0 (mg g ⁻¹)	b (L mg ⁻¹)	R_L	R^2
ZM1	16,2	5,9	0,9643	39,5	0,10	0,020	0,9946
ZM2	16,9	6,4	0,9835	38,0	0,11	0,017	0,9994
ZM3	11,6	5,2	0,9949	35,4	0,04	0,042	0,9984
ZM4	13,0	5,3	0,9873	37,2	0,06	0,030	0,9995
ZM5	17,3	8,4	0,8788	32,8	0,13	0,015	0,9960
ZM6	14,5	6,5	0,9344	34,1	0,07	0,025	0,9966
Valor Máx.	17,3			39,5			
Valor Mín.	11,6			32,8			
Média	14,9			36,2			
Desv.Padrão	2,3			2,5			

(*)(mg g⁻¹) (L mg⁻¹)^{1/n}

Tabela 2 - Parâmetros dos modelos de isoterma de Freundlich e Langmuir para o Zn^{2+} e as zeólitas ZC de diferentes lotes

Adsorvente	Freundlich			Langmuir			
	K_f^*	n	R^2	Q_0 (mg g ⁻¹)	b (L mg ⁻¹)	R_L	R^2
ZC1	16,1	7,2	0,9330	35,1	0,08	0,023	0,9976
ZC2	10,5	6,8	0,8889	25,9	0,04	0,044	0,9988
ZC3	13,4	6,1	0,9742	34,7	0,05	0,033	0,9969
ZC4	14,6	6,3	0,9856	35,3	0,07	0,025	0,9987
ZC5	13,2	8,8	0,9844	26,3	0,06	0,030	0,9996
ZC6	13,2	7,6	0,9706	28,7	0,06	0,029	0,9996
Valor Máx.	16,1			35,3			
Valor Mín.	10,5			25,9			
Média	13,5			31,0			
Desv.Padrão	1,8			4,5			

(*)(mg g⁻¹) (L mg⁻¹)^{1/n}

Tabela 3 - Parâmetros dos modelos de isoterma de Freundlich e Langmuir para o Cd^{2+} e as zeólitas ZM de diferentes lotes

Adsorvente	Freundlich			Langmuir			
	K_f^*	n	R^2	Q_0 (mg g ⁻¹)	b (L mg ⁻¹)	R_L	R^2
ZM1	23,8	4,4	0,9567	72,3	0,10	0,012	0,9962
ZM2	31,9	7,8	0,9944	62,6	0,17	0,007	0,9984
ZM3	24,3	6,7	0,9377	57,3	0,07	0,018	0,9958
ZM4	33,9	8,9	0,9693	60,5	0,24	0,005	0,9997
ZM5	31,9	7,7	0,9870	61,6	0,19	0,006	0,9996
ZM6	22,3	4,7	0,8895	67,2	0,08	0,016	0,9973
Valor Máx.	33,9			72,3			
Valor Mín.	22,3			57,3			
Média	28,0			63,6			
Desv.Padrão	5,1			5,3			

(*)(mg g⁻¹) (L mg⁻¹)^{1/n}

Tabela 4 - Parâmetros dos modelos de isoterma de Freundlich e Langmuir para o Cd²⁺ e as zeólitas ZC de diferentes lotes

Adsorvente	Freundlich			Langmuir			
	K _f ⁺	n	R ²	Q ₀ (mg g ⁻¹)	b (L mg ⁻¹)	R _L	R ²
ZC1	30,0	5,8	0,9157	67,4	0,21	0,006	0,9990
ZC2	26,4	7,9	0,9703	52,7	0,13	0,010	0,9997
ZC3	24,0	7,1	0,9755	56,4	0,06	0,021	0,9981
ZC4	30,1	7,2	0,9924	62,4	0,16	0,008	0,9996
ZC5	21,1	7,0	0,9855	49,5	0,05	0,025	0,9996
ZC6	24,9	7,1	0,9886	55,2	0,08	0,016	0,9996
Valor Máx.	30,1			67,4			
Valor Mín.	21,1			49,5			
Média	26,1			57,3			
Desv. Padrão	3,5			6,6			

(*)(mg g⁻¹) (L mg⁻¹)^{1/n}

CONCLUSÕES

As cinzas de carvão da Usina Termelétrica de Figueira mostraram-se adequadas para a obtenção de zeólitas por tratamento hidrotérmico.

Os parâmetros das isotermas de adsorção obtidos usando-se as equações de Langmuir e Freundlich mostraram que o cádmio é preferencialmente adsorvido em relação ao zinco, com todos os adsorventes. Os valores das constantes n e R_L indicaram que o processo de adsorção foi favorável para a faixa de concentração estudada.

A utilização de cinzas leves e volantes de carvão na síntese de material zeolítico contribui para a redução dos danos ambientais e dos prejuízos à saúde humana causados pela atividade de usinas termelétricas a carvão com a transformação de um rejeito poluidor em matéria-prima geradora de um produto aplicável no tratamento de efluentes.

REFERÊNCIAS

[1] Agência Nacional de Energia Elétrica – ANEEL – Disponível em: <<http://www.aneel.gov.br>>. Acesso em 26 set. 2007.

[2] BP Statistical Review of World Energy – Disponível em: <www.bp.com/worldenergy>. Acesso em 26 set. 2007.

[3] CAMPANER, V. P. O carvão no município de Figueira/PR: da mineração à utilização.

2005. Monografia apresentada ao Curso de Graduação em Geografia – Universidade Estadual de Londrina, Paraná.

[4] HÖLLER, H. & WIRCHING, G.U. Zeolite formation from fly ash. *Fortschr. Mineral.*, 1985. v.63, n.1, p. 21-43.

[5] QUEROL, X., MORENO, N., UMANÁ, J. C., ALASTUEY, A., HERNANDEZ, E., LÓPEZ-SOLER, A., PLANA, F., *Int. Journal Coal Geol.*, v.50, 413 p., 2002.

[6] HENMI, T. Synthesis of hydroxi-sodalite (“zeolite”) from waste coal ash. *Soil Science Plant Nutrition*, 1987., v.33, n.3, p. 517-521.

[7] FAUST, S.D.; ALY, O.M. *Adsorption Process for Water Treatment.*, London, Butterworths, 1987, p. 134

[8] HALL, K.R.; EAGLETON, L.C.; ACRIVOS, A.; VERMEULEN, T. Pore and solid-diffusion kinetics in fixed-bed adsorption under constant-pattern. *Ind. Eng. Chem Fundam.*, 1966, v. 5, p. 212-219.

[9] HELBY, W.A. Adsorption isotherm studies. *Chem. Eng.*, 1952, v. 59, p. 153-158.

[10] GILES, C. H., SMITH, D. J. *Colloid Interface Sci*, 1974, v. 47, p. 755.

[11] DYER, A. Zeolite surfaces and reactivity. In: VAUGHAN, D. J.; PATRICK, R. D. A. (Ed.). *Mineral Surfaces*. London.: Chapman and Hall, 1995, p. 333.