

Tratamento e Disposição Final de Resíduos

RESUMO

Experimentos de adsorção foram realizados para remover Cd^{2+} de solução aquosa usando zeólitas sintetizadas a partir de cinzas de carvão como adsorventes. Estudos cinéticos mostraram que a adsorção do Cd^{2+} sobre todos os adsorventes foi um processo gradual. O equilíbrio foi alcançado após cerca de 4h de tempo de contato. A adsorção do Cd^{2+} pelos adsorventes seguiu o modelo cinético de pseudo-segunda-ordem. O mecanismo do processo encontrado mostrou ser complexo, consistindo de adsorção superficial e difusão de poro.

ABSTRACT

Adsorption experiments were carried out to remove Cd^{2+} from its aqueous solutions using zeolites synthesized from coal ashes as adsorbents. Kinetics studies showed that the adsorption on all the adsorbents was a gradual process. Equilibrium reached in about 4 h contact time. Adsorption of Cd^{2+} by the adsorbents followed pseudo-second-order model kinetic. The process mechanism was found to be complex, consisting of both surface adsorption and pore diffusion.

MODELAGEM CINÉTICA DA REMOÇÃO DE Cd^{2+} POR ZEÓLITAS DE CINZAS DE CARVÃO

Denise Alves Fungaro

CQMA/IPEN, PQ
dfungaro@ipen.br

Juliana de Carvalho Izidoro

CQMA/IPEN, IC

INTRODUÇÃO

Anualmente mais de 3,5 milhões de toneladas de carvão são usadas no Brasil em usinas termelétricas, o que faz com que a quantidade de cinzas geradas cheguem a 1,7 milhões de toneladas. Como é previsto um aumento de mais de 100% no consumo de carvão até 2010, a geração de cinzas deverá atingir 4 milhões de toneladas por ano.

O pequeno consumo das cinzas de carvão na indústria cimenteira e como fertilizante é inevitável devido à combinação de custo alto de transporte com produto de relativamente baixo valor no mercado. O principal esforço no sentido de mitigar os impactos ambientais decorrentes da disposição destes resíduos no meio ambiente é a ampliação da reciclagem, em particular, com a transformação das cinzas de carvão em um produto de alto valor agregado.

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 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 – 99% de zeólita dependendo das condições do processo. Os metais tóxicos que a cinza contém são removidos na solução básica que é encaminhada para tratamento posterior.

As zeólitas são aluminossilicatos hidratados de metais alcalinos e alcalinos terrosos (principalmente Na, K, Mg, e Ca), estruturados em redes cristalinas tridimensionais, compostas de tetraedros do tipo TO_4 (T = Si, Al, Ga, Ge, Fe, B, P, Ti, etc) unidos nos vértices através de átomos de oxigênio [Breck, 1984;

Gianneto, 1990; Smart e Morre, 1992]. A estrutura da zeólita apresenta canais e cavidades interconectadas de dimensões moleculares, nas quais se encontram íons de compensação, moléculas de água ou outros adsorbatos e sais. Este tipo de estrutura microporosa confere à zeólita uma superfície interna muito grande, quando comparada à sua superfície externa apresentando as propriedades de adsorção, capacidade de troca iônica e catálise.

Algumas das vantagens do uso da zeólita obtida a partir das cinzas de carvão como adsorvente são: (1) é sintetizada a partir de resíduo abundante e poluente; (2) o reagente usado na síntese é de baixo custo e pode ser reaproveitado; (3) a zeólita pode ser regenerada; (4) a estrutura confere seletividade de moléculas por tamanho (5) apresenta estabilidade térmica e resistência à radiação.

A literatura apresenta inúmeros trabalhos sobre a conversão de cinzas em zeólita por tratamento hidrotérmico alcalino e a sua utilização na remoção de íons metálicos em água [Henmi, 1987; Singer e Berggaut, 1995; Lin e Hsi, 1995; Amrhein *et al.*, 1996; Querol *et al.*, 1997, 2001, 2002; Poole *et al.*, 2000; Rayalu *et al.*, 2000; Kolay *et al.*, 2001; Murayama *et al.*, 2002]. O material zeolítico preparado com as cinzas de carvão coletadas em usina termelétrica situada no nordeste do Paraná mostrou-se eficiente na remoção de íons metálicos em água e efluentes de galvanoplastia e na remediação de solo contaminado [Fungaro *et al.*, 2002, 2004a, 2004b, 2004c, 2005].

Os estudos sobre a cinética de adsorção são importantes na determinação do tempo necessário para alcançar o equilíbrio, no exame das velocidades de adsorção que podem ser usadas para desenvolver modelos e no entendimento dos processos que

influenciam a remoção dos solutos. A natureza da etapa determinante da velocidade e os mecanismos envolvidos no processo de adsorção poderão ser estabelecidos pelos modelos cinéticos. Estas informações são úteis para o projeto de plantas de tratamento de efluentes.

No presente estudo, as cinéticas de adsorção dos íons Cd^{2+} em solução aquosa sobre zeólitas de cinzas de carvão foram analisadas pelo ajuste dos dados experimentais aos vários modelos cinéticos visando determinar o mecanismo que controla o processo de adsorção.

MATERIAL E MÉTODOS

MATERIAL

Todos os reagentes foram de grau analítico (Merck) e as soluções estoques foram preparadas a partir da diluição com água ultrapura do sistema Millipore Milli-Q. Os experimentos foram realizados à temperatura de 25 ± 1 °C. Agitador mecânico com temperatura controlada e centrífuga 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 de cinzas leves retidas no filtro manga (ZM), cinzas leves retidas no filtro ciclone (ZC) e cinzas pesadas do fundo de caldeira (ZFC). O procedimento para o tratamento hidrotérmico foi o seguinte: a amostra contendo 30 g de cinzas de carvão foi colocada com 240 mL de NaOH $3,5 \text{ mol L}^{-1}$ 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) 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 [Scott *et al.*, 2002].

PROCESSO DESCONTÍNUO DE ADSORÇÃO

Os processos descontínuos foram realizados por agitação de 1 g de zeólita com 100 mL da solução de Cd²⁺ com concentração conhecida. O sobrenadante foi separado por centrifugação e a concentração do metal nesta solução foi determinada por titulação complexiométrica com EDTA. Todos os experimentos foram realizados em duplicata.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS

As composições químicas das cinzas de carvão usadas na síntese das zeólitas foram obtidas por fluorescência de raios-X. As cinzas apresentaram conteúdos de sílica e alumina (SiO₂ + Al₂O₃ = 22 - 36%) e das principais impurezas (Fe, Ca e S de 0,5 a 9%) muito baixos. Os outros óxidos encontraram-se em quantidades menores que 3%. A faixa da relação SiO₂/Al₂O₃ variou entre 1,1 a 1,6.

A análise por difração de raios-X revelou que após o tratamento hidrotérmico das cinzas de carvão formou-se a zeólita NaP1 com traços de hidroxissodalita, enquanto quartzo e mulita da cinza também estavam presentes. Os valores de CTC encontrados foram 1,77 meq g⁻¹ para ZM, 1,38 meq g⁻¹ para ZC e 1,16 meq g⁻¹ para ZFC. O valor da CTC da zeólita sintética comercial pura NaP1 (5,00 meq

g⁻¹) pode ser usado para fornecer uma estimativa semi-quantitativa do conteúdo de zeólita obtido na síntese hidrotérmica [Querol *et al.*, 2002]. As taxas de conversão encontradas foram 35,4, 27,6 e 23,1%, para ZM, ZC e ZFC, respectivamente.

EFEITO DO TEMPO DE CONTATO

A cinética de adsorção do Cd²⁺ 562 mg L⁻¹ pelos materiais zeolíticos foi estudada por processos descontínuos, onde a concentração do íon metálico foi determinada após intervalos de tempo (FIG. 1). A remoção foi rápida nos estágios iniciais de contato e gradualmente decresceu até atingir o equilíbrio. 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. Uma capacidade de adsorção entre 72 - 95 % foi alcançada no equilíbrio.

MODELAGEM CINÉTICA

O comportamento transiente do processo de adsorção do íon metálico pelas zeólitas foi analisado usando os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo segunda ordem de Lagergren.

A velocidade de adsorção pode ser determinada pela expressão de velocidade de pseudo-primeira ordem dada por Lagergren [Ho e McKay, 1998]:

$$\log_{10} (q_e - q) = \log_{10} q_e - K_1 t / 2,303 \quad (1)$$

onde q_e e q são as quantidades de íon metálico adsorvidas (mg g⁻¹) no equilíbrio e no tempo t (h), respectivamente; K₁ é a constante de velocidade de adsorção (h⁻¹). A constante K₁ pode ser calculada a partir da inclinação da reta do gráfico log₁₀ (q_e - q) versus t.

Os dados cinéticos foram também analisados usando as cinéticas de pseudo- segunda ordem [Ho *et al.*, 1996], as quais são representadas por:

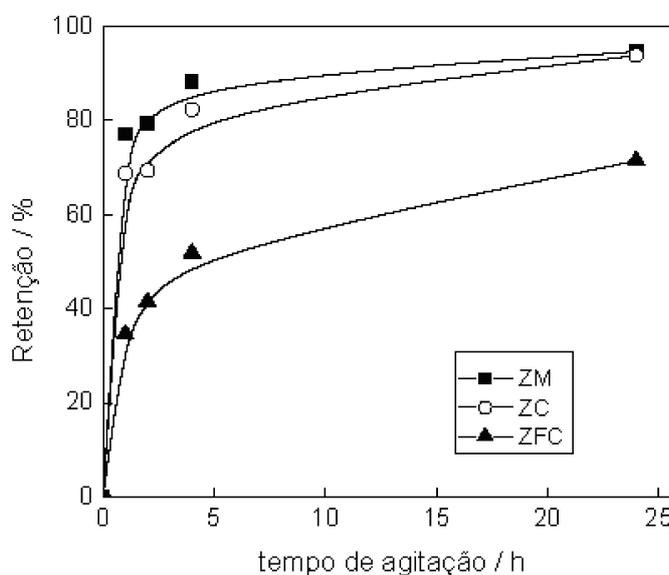


Figura 1 – Porcentagem de retenção do Cd²⁺ em função do tempo de agitação para as zeólitas preparadas com cinza do filtro manga (ZM), do filtro ciclone (ZC) e do fundo de caldeira (ZFC).

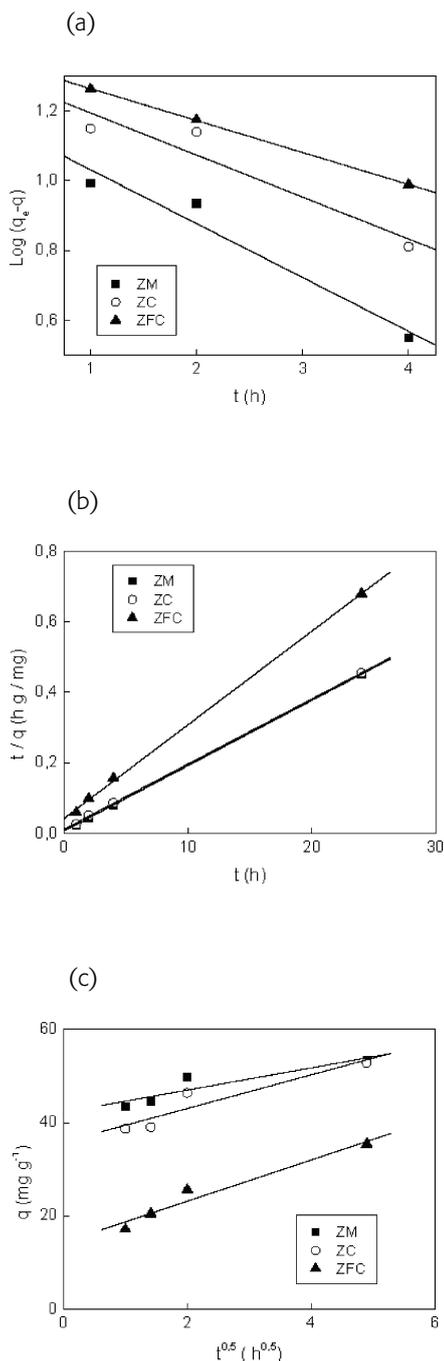


Figura 2 – Comparação dos modelos cinéticos da adsorção do Cd²⁺ sobre zeólitas: (a) cinética de pseudo-primeira-ordem; (b) cinética de pseudo-segunda-ordem; (c) difusão intrapartícula.

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (2)$$

onde K_2 é a constante de velocidade de pseudo-segunda-ordem ($\text{g}/\text{mg h}$), q_e e q são as quantidades de íon metálico adsorvidas (mg g^{-1}) no equilíbrio e no tempo t (h). A partir das retas do gráfico de t/q versus t , os valores das constantes K_2 ($\text{g}/\text{mg h}$) e q_e (mg g^{-1}) podem ser calculados.

O mecanismo do processo de adsorção definitivo pode não ser obtido pelos modelos cinéticos descritos acima e, portanto, o modelo da difusão intrapartícula foi testado. De acordo com Weber e Morris, 1963, o coeficiente de difusão intrapartícula (K_i) pode ser definido como:

$$K_i = q / t^{0.5} \quad (3)$$

onde q é a quantidade de íon metálico adsorvida (mg g^{-1}) e t (h) é o tempo de agitação.

O valor de K_i ($\text{mg}/\text{g h}^{0.5}$) pode ser obtido da inclinação da curva do gráfico q (mg g^{-1}) versus $t^{0.5}$ ($\text{h}^{0.5}$).

A FIG. 2 mostra os ajustes dos resultados do processo de adsorção aos vários modelos cinéticos e os parâmetros de todos os modelos encontram-se na TAB. 1.

A avaliação quantitativa dos modelos requer que os coeficientes de correlação sejam comparados (R^2). Comparando-se os dados da TAB. 1, observou-se que os valores dos coeficientes de correlação calculados para os modelos cinéticos de

pseudo-primeira-ordem e pseudo-segunda-ordem de Lagergren eram maiores que 0,9 mostrando a aplicabilidade de ambos os modelos cinéticos.

A linearidade do gráfico da FIG. 2c mostra a presença da difusão intrapartícula e como as linhas não passam pela origem, esta etapa não é a determinante da velocidade indicando um mecanismo complexo consistindo de adsorção superficial e transferência intrapartícula [Carbery *et al.*, 1977]. Os valores de R_2^2 foram maiores que aqueles de R_1^2 e R^2 confirmando que o processo de adsorção se ajusta melhor ao mecanismo de pseudo-segunda-ordem para todos os adsorventes e a quimisorção é a etapa controladora do mecanismo [Ho, 2003]. A velocidade de remoção do Cd²⁺ foi mais rápida com ZM seguida por ZC e ZFC.

CONCLUSÃO

Os estudos de cinética de adsorção mostraram que zeólitas preparadas com diferentes tipos de cinzas de carvão foram efetivas como adsorvente para Cd²⁺ em solução aquosa. O equilíbrio de adsorção foi praticamente alcançado em 4h com eficiência de remoção entre 72 a 95 %. Os resultados demonstraram que o processo de adsorção seguiu o modelo cinético de pseudo-segunda-ordem com valor de velocidade mais alto para a adsorção sobre a zeólita preparada com cinza do filtro manga.

Tabela 1 – Parâmetros dos modelos cinéticos da adsorção de Cd²⁺ em zeólitas de cinzas de carvão.

Adsorvente	Pseudo 1º – ordem		Pseudo 2º – ordem		Difusão	
	$K_1(10^{-1} \text{ h}^{-1})$	R_1^2	$K_2(10^{-1} \text{ g}/\text{mg h})$	R_2^2	$K_i(\text{mg}/\text{g h}^{0.5})$	R_i^2
ZM	3,55	0,9776	0,556	0,9999	2,37	0,9156
ZC	2,77	0,9535	0,304	0,9999	3,59	0,9413
ZFC	0,211	0,9999	0,170	0,9998	4,41	0,9755

REFERÊNCIAS

1. AMRHEIN, C.; HAGHNA, 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.*, v. 30, p. 735-742, 1996.
2. BRECK, D.W.; *Zeolite Molecular Sieve*, John Wiley & Sons: New York, 1984.
3. CARBERY, J.B.; TWARDOSKI, O.J.; EBERHART, D.K. Clay adsorption treatment of non-ionic surfactants in wastewater. *J. Water Poll. Contr. Fed.*, v. 49, p. 452 – 459, 1977.
4. FUNGARO, D.A.; SILVA, M.G. Utilização de zeólita preparada a partir de cinza residual de carvão como adsorvedor de metais em água. *Quim. Nova*, v. 25, p. 1081-1085, 2002.
5. 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*, v. 27 p. 582-585, 2004a.
6. FUNGARO, D.A.; IZIDORO, J.C. Tratamento de efluentes industriais usando material zeolítico preparado com cinzas de carvão. In: *Água – Fonte da Vida/ Prêmio Jovem Cientista e Prêmio Jovem Cientista do Futuro*. Porto Alegre, RS: Gráfica e Editora Comunicação Impressa, p 129–143, 2004b.
7. FUNGARO, D.A. Aplicação de material zeolítico preparado com cinzas de carvão no tratamento de águas contaminadas. *Revista Meio Filtrante*, Abril/Maio/Junho de 2004c. Disponível em: <www.meiofiltrante.com.br>. Acessada em: 27/maio/2006.
8. FUNGARO, D.A.; IZIDORO, J.C.; ALMEIDA, R.S. Remoção de compostos tóxicos de solução aquosa por adsorção com zeólita sintetizada a partir de cinzas de carvão. *Ecl. Quím.*, v. 30, p. 31-35, 2005.
9. GIANNETO, G. Zeolitas, características, propiedades y aplicaciones industriales, EdT Ediciones Innovación Tecnológica: Caracas, 1990.
10. HENMI, T. Increase in cation exchange capacity of coal fly ash by alkali treatment. *Clay Sci.*, v. 6, p. 277-282, 1987.
11. HO, Y.S. Removal of copper ions from solution by tree fern. *Water Res.*, v. 37, p. 2323-2330, 2003.
12. HO, Y.S.; MCKAY, G. The kinetics of sorption of basic dyes from aqueous solution by sphagnum moss peat. *Can J. Chem. Eng.* v. 76, p. 822 – 827, 1998.
13. HO, Y.S.; WASE, D.A. J.; FORSTER, C.F. Kinetic studies of competitive heavy metal adsorption by sphagnum moss peat. *Environ. Technol.*, v. 17, p.71-77, 1996.
14. KOLAY, P.K.; SINGH, D.N.; MURTI, M.V.R. Synthesis of zeolites from a lagoon ash. *Fuel*, v. 80, p. 739-745, 2001.
15. LIN, C.F.; HSI, H.C. Resource recovery of waste fly ash: synthesis of zeolite-like materials. *Environ. Sci. Technol.*, v. 29, p. 1109-1117, 1995.
16. MURAYAMA, N.; YAMAMOTO, H.; SHIBATA, J. Mechanism of zeolite synthesis from coal fly ash by alkali hydrothermal reaction. *Int. J. Miner. Process.*, v. 64, p.1-17, 2002.
17. POOLE, C.; PRIJATAMA, H.; RICE, N.M. Synthesis of zeolite adsorbents by hydrothermal treatment of pfa wastes: a comparative study. *Min. Eng.*, v. 13, p. 831-842, 2000.
18. QUEROL, X.; ALASTUEY, A.; LOPEZ-SOLER, A.; PLANA, F.; ANDRES, J.M.; JUAN, R.; FERRER, P.; RUIZ, C. R. A fast method for recycling fly ash: Microwave- assisted zeolite synthesis. *Environ. Sci. Technol.*, v. 31, p. 2527-2532, 1997.
19. QUEROL, X.; PLANA, F.; ALASTUEY, A.; LOPEZ-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 application. *Fuel*, v. 80, p. 857-865, 2001.
20. 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.*, v. 50, p. 413-423, 2002.
21. RAYALU, S.; MESHAM, S.U.; HASAN, M.Z. Highly crystalline zeolites from fly ash. *J. Haz. Mat.*, v. B77, p. 123-131, 2000.
22. SCOTT, J.; GUANG, D.; NAERAMITMARNUSUK, K.; THABUOT, M.; Zeolite synthesis from coal fly ash for the removal of lead ions from aqueous solution. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, v. 77, p. 63-69, 2002.
23. SINGER, A.; BERKGAUT, V. Cation exchange properties of hydrothermally treated coal fly ash. *Environ. Sci. Technol.*, v. 29, p.1748-1753, 1995.
24. SMART, L.; MOORE, E. *Solid State Chemistry. An introduction*, Chapman & Hall: London, 1992.
25. WEBER, W. J.; MORRIS, J.C. Kinetics of adsorption carbon from solutions. *J. Sanit. Eng. Div. Am. Soc. Civ. Eng.*, v. 89, p.31-60, 1963.

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.