

# Reaproveitamento de resíduos gerados em termoelétrica na remoção de metais tóxicos em efluentes

Denise Alves Fungaro e Magali Guilherme da Silva

**Resumo ? Um dos principais problemas ambientais causados por usinas termoelétricas é derivado da produção de toneladas de cinzas de carvão no processo de geração de energia elétrica. A necessidade de retirar as cinzas da usina a baixo custo fez com que se adotassem práticas de disposição em áreas inadequadas e sem as medidas de proteção necessárias.**

**Utilizando-se as propriedades das cinzas de carvão é possível convertê-las em zeólita após tratamento químico simples.**

**A zeólita apresenta capacidade de adsorção de metais tóxicos e pode ser usada como um adsorvedor de baixo custo para águas naturais e efluentes industriais.**

**Palavras-chave ? zeólitas sintéticas, adsorvedor de baixo custo, metais pesados.**

## I. INTRODUÇÃO

Os efluentes industriais contêm uma considerável quantidade de metais pesados que podem afetar a saúde pública e o meio ambiente se forem descarregados sem tratamento adequado.

Os metais tóxicos mais comuns são Pb, Hg, Cr, Ni, Cd, Cu e Zn e as fontes antropogênicas principais destes metais no meio ambiente incluem extração e fabricação de metais, pinturas e pigmentos, galvanoplastia e manufaturas de baterias.

Os métodos mais comuns para a remoção dos cátions de águas são a troca iônica e a precipitação química. A adsorção de metais utilizando-se adsorvedores de baixo custo é uma alternativa efetiva para a remoção.

As usinas termoelétricas do Brasil produzem na ordem de  $10^3$  ton de cinzas de carvão anualmente, onde cerca de 80% são dispostas de maneira inadequada.

A maior parte do carvão consumido atualmente em usinas termoelétricas é queimada em caldeiras de carvão pulverizado. Neste tipo de caldeira, mais de três quartos da cinza produzida é leve o bastante para ser arrastada com os gases de combustão (cinza leve ou volante), sendo na sua maior parte coletada por equipamentos de retenção como precipitadores eletrostáticos. As cinzas remanescentes são densas o suficiente para não serem emitidas para a atmosfera e caem no fundo da caldeira fundidas em partículas maiores (cinza pesada ou residuária).

P. Autor, [dfungaro@net.ipen.br](mailto:dfungaro@net.ipen.br), S. Autor, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, CQMA, Travessa R, 400, 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.

O uso de cinzas de carvão para a correção do solo tem sucesso limitado por causa de seu baixo teor de nutrientes, pH e salinidade indesejáveis e elevados níveis de elementos traço tóxicos como As, B, Ba, Cd, Cr, Pb, Hg, Mo e Se [1]. Entretanto, tratando-se as cinzas de carvão com NaOH concentrado em elevada temperatura, esta se converte em zeólita mineral e solubiliza os metais tóxicos, os quais são removidos na solução básica.

A zeólita é um aluminossilicato cristalino com armação estrutural incluindo cavidades ocupadas por cátions grandes e moléculas de água, ambos tendo considerável liberdade de movimento, permitindo troca iônica e desidratação reversível [2]-[3]. A remoção das moléculas de água e a substituição dos cátions intercambiáveis não alteram a estrutura básica das zeólitas.

A capacidade de troca iônica da cinza não tratada é  $\sim 100$  mmolKg<sup>-1</sup> e pode aumentar para mais de 3000 mmolKg<sup>-1</sup> após o tratamento [4]-[6].

O objetivo deste estudo foi determinar a eficiência de zeólitas sintetizadas a partir de cinzas residuárias de carvão em remover cádmio, zinco, cobre e níquel de soluções aquosas. A otimização do processo de adsorção em relação às condições experimentais (tempo de agitação, granulometria da zeólita, concentração e tipo do analito e diferentes tipos de cinzas) foi examinada.

## II. PARTE EXPERIMENTAL

### a) Material

Todos os reagentes usados eram de grau analítico (Merck). Agitador mecânico com temperatura controlada e centrífuga foram utilizados.

### b) Preparação da zeólita

As cinzas de carvão da Usina Termoelétrica de Figueira, localizada no Paraná, foram utilizadas no estudo. As zeólitas foram preparadas a partir dos seguintes tipos de cinzas residuárias: da Tremonha – Caldeira III (ZT); do Malachador – Caldeira II (ZM) e da Base da Chaminé – Caldeira III (ZB). Utilizaram-se as frações de cinzas passantes na peneira ABNT n<sup>o</sup>. 70 (0,210 mm) e ABNT n<sup>o</sup>. 100 (0,150 mm). A cinza do malachador tinha partículas menores que a abertura da peneira 100 e foi usada conforme coletada.

O procedimento de Henmi [7] foi seguido para o tratamento hidrotérmico.

### 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, 4 e 24 horas. O sobrenadante foi separado por centrifugação e a concentração do metal nesta solução foi determinada por titulação complexiométrica. A concentração dos metais estava na faixa de 127 – 895 mg L<sup>-1</sup>. A composição química e caracterização das cinzas e zeólitas foram determinadas por Fluorescência de Raio-X; Difração de Raio-X e análise imediata de base seca.

### III. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A composição química das cinzas foi determinada por fluorescência de raios-X (RIX-3000 RIGAKU) e os dados mostraram que os principais constituintes são os óxidos de silício (37 - 44%), alumínio (8 - 11%), enxofre (2 - 6%) e ferro (5 - 8%). Os demais óxidos encontram-se ao nível de traço. A Tabela I mostra a análise imediata de base seca e a relação Si/Al das amostras de cinza. A análise por difração de raios-X (RINT-2000 RIGAKU) revelou que o principal produto obtido após o tratamento hidrotérmico das diferentes cinzas era a zeólita P1 com traços de quartzo, mulita e hidroxissodalita.

TABELA I  
ANÁLISE IMEDIATA DE BASE SECA DE AMOSTRAS DE CINZA.

Amostra	Umidade (%)	Cinza (%)	Material Volátil (%)	Carbono fixo (%)	Si/Al
CT	1,82	67,33	11,6	21,1	4,38
CM	14,4	82,45	7,48	10,1	4,23
CB	1,25	90,29	5,31	4,40	3,86

CT: cinza da Tremonha; CM: cinza do Malachador; CB: cinza da base da chaminé.

#### Efeito dos tipos de cinzas

Os diferentes tipos de cinzas de carvão amostradas na termoelétrica de Figueira podem gerar zeólitas diferentes durante o tratamento hidrotérmico. A natureza da zeólita influi no processo de adsorção do metal. As zeólitas de cada tipo irão apresentar composição química, capacidade de troca iônica e tamanho de poros e partículas características.

As Fig. 1 a 4 apresentam os resultados da remoção do Cd, Zn, Cu e Ni ,respectivamente, nos diferentes tipos de zeólita.

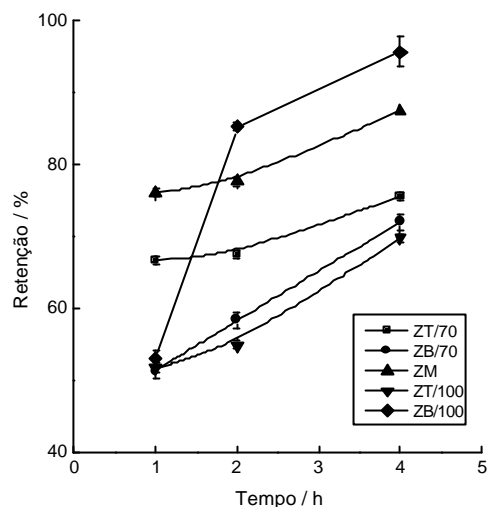


Fig.1. Porcentagem de retenção do Cd<sup>2+</sup> em função do tempo de agitação para diferentes tipos de zeólitas (metal = 5 mmol L<sup>-1</sup>, 1 g zeólita, T= 25 °C).

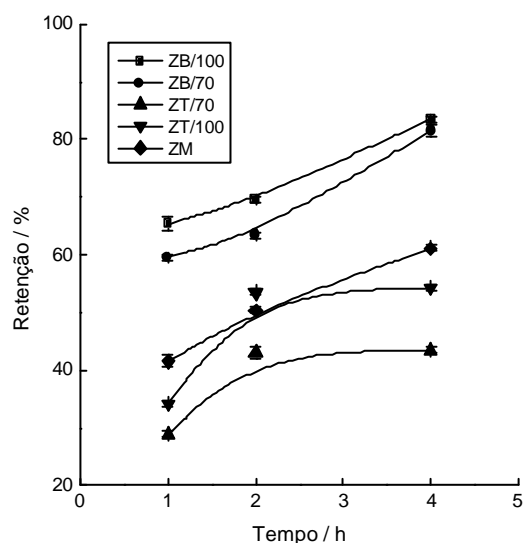


Fig.2. Porcentagem de retenção do Zn<sup>2+</sup> em função do tempo de agitação para diferentes tipos de zeólitas (metal = 5 mmol L<sup>-1</sup>, 1 g zeólita, T= 25 °C).

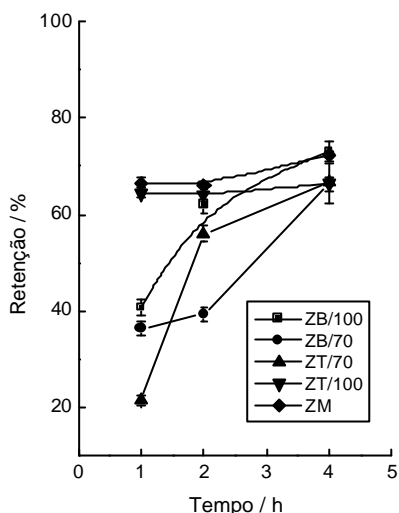


Fig. 3. Porcentagem de retenção do  $\text{Cu}^{2+}$  em função do tempo de agitação para diferentes tipos de zeólitas (metal =  $5 \text{ mmol L}^{-1}$ ,  $1 \text{ g}$  zeólita,  $T = 25^\circ\text{C}$ ).

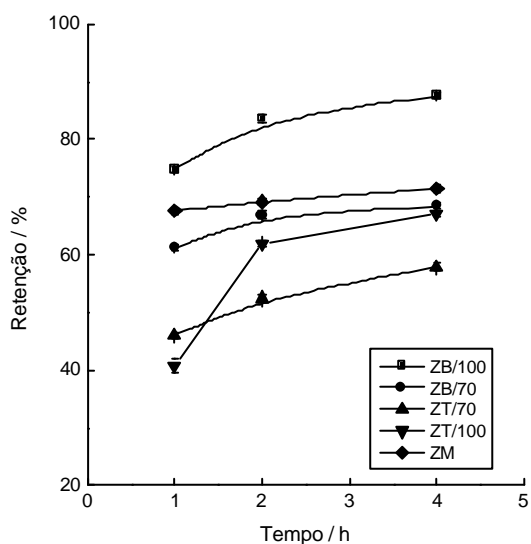


Fig. 4. Porcentagem de retenção do  $\text{Ni}^{2+}$  em função do tempo de agitação para diferentes tipos de zeólitas (metal =  $5 \text{ mmol L}^{-1}$ ,  $1 \text{ g}$  zeólita,  $T = 25^\circ\text{C}$ ).

A eficiência de retenção dos metais Cd, Zn, Cu e Ni aumentou com o tipo de zeólita após 4 horas de agitação na seguinte ordem:  $\text{ZT} < \text{ZM} < \text{ZB}$ . Os resultados demonstraram claramente a superioridade da ZB/100 para remover os íons.

Geralmente, as maiores capacidades de troca são observadas em zeólitas que apresentam baixa relação  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , mas há exceções devido a impurezas ou variação na composição química [2]. Os resultados da Tabela I indicaram que ZB apresentaria a menor relação Si:Al por causa da sua cinza de origem.

As zeólitas com partículas mais finas ( $\approx 0,15 \text{ mm}$ ) adsorveram mais do que aquelas com partículas mais grossas devido ao aumento da área superficial externa. O comportamento fora deste padrão é atribuído à heterogeneidade do material que ainda é observado na zeólita mesmo após o tratamento químico.

A zeólita ZB/100 foi escolhida para o estudo de outros parâmetros que afetam a capacidade de troca do adsorvedor nos processos descontínuos.

#### Efeito da concentração inicial do metal

Os resultados da influência da concentração inicial do íon metálico ( $C_i$ ) na capacidade de troca iônica da zeólita ZB/100 (massa do metal removido / massa da zeólita em  $\text{mg g}^{-1}$ ) após 2 hs de agitação encontram-se na Fig.5.

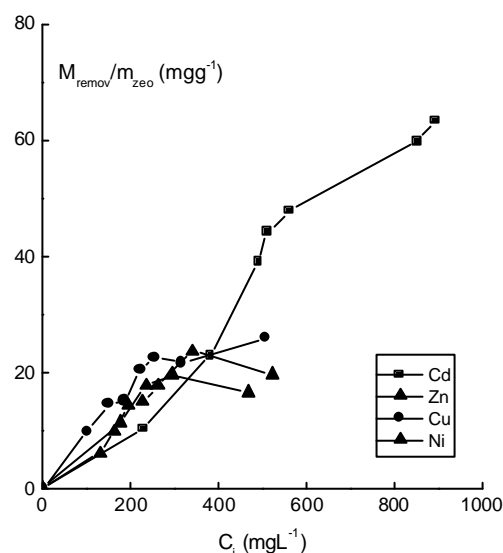


Fig.5. Efeito da concentração inicial dos metais na capacidade de troca da zeólita ZB/100.

Os dados indicaram que aumentando os valores de  $C_i$  do  $\text{Cd}^{2+}$  de  $229,3$  para  $894,7 \text{ mg L}^{-1}$ , a capacidade de troca aumenta 6 vezes. A capacidade de troca aumentou cerca de 3 vezes para  $C_i$  do  $\text{Zn}^{2+}$  e do  $\text{Cu}^{2+}$  na faixa de  $103,6$  a  $523,0 \text{ mg L}^{-1}$  e 1,5 vez para a  $C_i$  do  $\text{Ni}^{2+}$  de  $176,1$  a  $469,7 \text{ mg L}^{-1}$ . O comportamento das curvas é indicativo de um sistema controlado por transporte intrapartícula.

## Isotermas de Adsorção

As isotermas de adsorção foram determinadas para o sistema metal-zeólita usando-se as equações de Freundlich e Langmuir [8]–[9].

TABELA II

Parâmetros dos modelos de isoterma de Freundlich e Langmuir para os vários metais e zeólita ZB/100 (\*).

Metal	Freundlich		Langmuir		
	$K_f$ (mg g <sup>-1</sup> )	n	$Q_o$ (mg g <sup>-1</sup> )	b (L mg <sup>-1</sup> )	$R_L$
Cu	15,1	4,58	41,64	0,21	0,01
Zn	11,3	4,37	37,59	0,079	0,02
Cd	19,3	6,86	48,33	0,037	0,03
Ni	6,94	5,78	19,58	0,038	0,05

(\*) tempo de agitação = 24 h

Os experimentos de sorção indicaram a seguinte seqüência de seletividade para a zeólita ZB/100: Cd > Cu > Zn > Ni. Os valores das constantes n e  $R_L$  mostraram que o processo de adsorção é favorável para a faixa de concentração estudada.

### III. CONCLUSÃO

A zeólita preparada a partir da cinza da base da chaminé apresentou a maior eficiência de retenção para os íons metálicos em relação àquelas preparadas com a cinza da Tremonha e com a cinza do Malachador. Quanto mais fina era a partícula da zeólita, maior foi a capacidade de troca iônica.

A zeólita da cinza da base da chaminé mostrou uma eficiência de remoção de no mínimo 70% para os íons cádmio, zinco, cobre e níquel após 2 horas de agitação.

A possibilidade da aplicação das zeólitas sintetizadas com cinzas residuárias de carvão como adsorvedor de baixo custo no tratamento de efluentes contaminados com níveis altos de metais foi demonstrada.

### REFERÊNCIAS

- [1] C. L. Carlson and D. C. Adriano, "Environmental impacts of coal combustion residues", *J. Environ. Qual.*, vol. 22, pp. 227-247, April-June 1993.
- [2] D. W. Breck, *Zelolite Molecular Sieve*, John Wiley & Sons, New York, 1984, pp. 5-10.
- [3] L. Smart and E. Moore, *Solid state chemistry. An introduction*, Chapman & Hall, London, 1992, pp. 183-213.
- [4] C-F. Lin and H-C. Hsi, "Resource recovery of waste fly ash: synthesis of zeolite-like materials", *Environ. Sci. Technol.*, vol. 29, pp. 1109-1117, Apr, 1995.
- [5] A. Singer and V. Berggaut, " Cation Exchange properties of hydrothermally treated coal fly ash", *Environ. Sci. Technol.*, vol. 29, pp.1748-1753, Jul, 1995.
- [6] C. Amrhein, G. H. Haghnia, T. S. Kim, P. A. Mosher, R. C. Gagajena et al., " Synthesis and properties of zeolites from coal fly ash", *Environ. Sci. Technol.*, vol. 30, pp. 735-742, Mar, 1996.
- [7] T. Henmi, "Synthesis of hydroxy-sodalite (zeolite) from waste coal ash", *Soil Sci Plant Nutr.*, vol. 33, pp 517-521, Sep 1987.
- [8] S. D. Faust and O. M. Aly, *Adsorption Process for Water Treatment*, Butterworths, London, 1987, pp. 16-18.
- [9] J. R. Perrich, *Activated Carbon Adsorption for Waste Water Treatment*, CRC Press, Boca Raton, FL, 1981.