

Aplicação de Zeólita preparada com Cinzas de Carvão como Material Adsorvedor

Denise Alves Fungaro e Juliana de Carvalho Izidoro

Resumo — A remoção de íons metálicos em água foi realizada usando-se zeólitas preparadas a partir de cinzas leves de carvão de duas amostragens. As zeólitas ZM e ZC foram preparadas a partir da cinza leve do filtro manga e da cinza leve do ciclone, respectivamente. A ZM da 1ª amostragem apresentou a maior eficiência de retenção com um valor máximo de 247 mg Pb g⁻¹. A seletividade da ZM1 foi: Pb²⁺ > Cd²⁺ > Cu²⁺ > Zn²⁺ > Ni²⁺. Os parâmetros das isotermas de adsorção foram determinados. A regeneração da zeólita usada foi obtida com NaCl 2 mol L⁻¹.

Palavras-chave — adsorvedor, cinza leve, zeólita.

I. INTRODUÇÃO

À medida que o desenvolvimento econômico e o padrão de vida têm aumentado no mundo, a demanda por energia elétrica e conseqüentemente o uso de carvão tem acompanhado este crescimento.

Uma grande quantidade de cinzas é gerada anualmente na combustão do carvão em usinas termelétricas. Durante o processo de queima de carvão, 85 - 90 % das cinzas geradas são cinzas leves [1-2].

As principais aplicações das cinzas são na fabricação e incorporação ao cimento e uso como material fertilizante, mas isto ainda ocorre em pequena escala. O principal esforço no sentido de minimizar os impactos ambientais decorrentes da disposição destes resíduos no meio ambiente deve ser dirigido no sentido de ampliar as potencialidades de utilização.

As cinzas de carvão mineral são constituídas basicamente de sílica (SiO₂) e alumina (Al₂O₃), que respondem por cerca de 50% e 30% da sua massa, respectivamente. Utilizando-se as propriedades das cinzas de carvão é possível convertê-las em zeólita após tratamento hidrotérmico com hidróxido de sódio. As zeólitas sintéticas podem ser utilizadas como adsorvedores de baixo custo com capacidade de troca catiônica alcançando até 3,6 mequiv g⁻¹ [3-5].

Os diferentes tipos de cinzas de carvão amostradas na termelétrica irão gerar zeólitas diferentes durante o tratamento hidrotérmico.

P. Autor, dfungaro@net.ipen.br, S. Autor, jcizidor@net.ipen.br Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, CQMA, Av. Prof. Lineu Prestes, 2242, São Paulo, SP. Tel. +55-11-3816-9333, Fax +55-11-3816-9325.

Trabalho recebido em 30 de abril de 2003. Este trabalho foi financiado pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, através de bolsa PIBIC.

A natureza da zeólita influi no processo de adsorção do metal. Cada tipo de zeólita irá apresentar composição química, capacidade de troca iônica e tamanho de poros e partículas característicos.

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

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 Termelétrica de Figueira, localizada no Paraná, foram utilizadas no estudo. As zeólitas foram preparadas a partir dos seguintes tipos de cinzas leves: do filtro manga (ZM) e do ciclone (ZC). Os números 1 e 2 referem-se ao material coletado no lote 1 (amostragem em 18/12/2001) e lote 2 (amostragem em 27/02/2002), respectivamente.

O procedimento de Henmi [6] foi seguido para o tratamento hidrotérmico. 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 hidroxisodalita.

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 2 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⁻¹.

III. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Características da remoção de Cd e Zn

As eficiências de retenção do Zn e Cd obtidas com as zeólitas do lote 1 e do lote 2 foram comparadas. As Fig. 1 e Fig. 2 mostram a porcentagem de remoção do Zn e Cd, respectivamente para os vários adsorvedores.

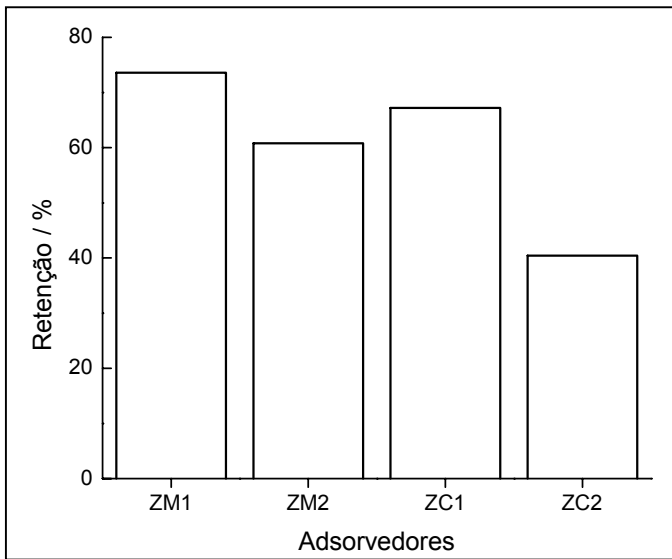


Fig. 1. Comparação das eficiências de remoção do Zn com diferentes adsorvedores (m adsorvedor = 1 g; [metal] = 5 mmol L⁻¹; t. agitação = 2h).

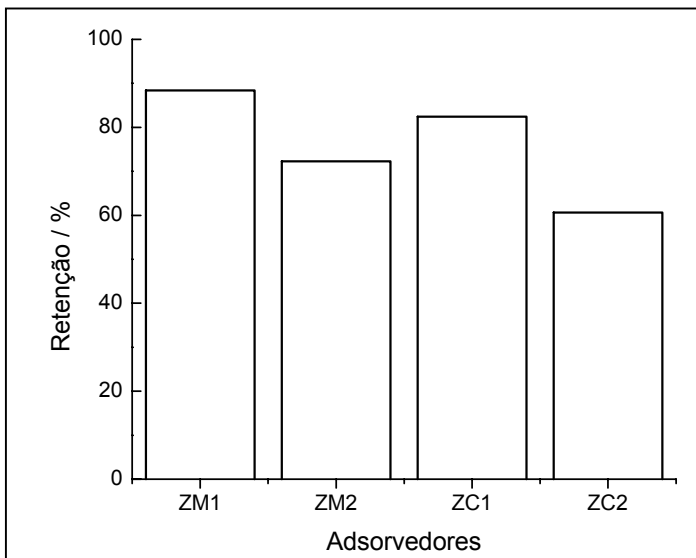


Fig. 2. Comparação das eficiências de remoção do Cd com diferentes adsorvedores (m adsorvedor = 1 g; [metal] = 5 mmol L⁻¹; t. agitação = 2h).

As eficiências de remoção dos íons metálicos dependeram da natureza da zeólita e do lote de amostragem na seguinte ordem: ZM1 > ZC1 > ZM2 > ZC2. A zeólita da cinza do filtro manga do lote 1 (ZM1) mostrou a maior eficiência para a remoção do zinco e cádmio.

Isotermas de Adsorção

As Figs. 3 e 4 mostram as isotermas de adsorção dos metais para a zeólita ZM1 que apresentou a capacidade de adsorção mais alta.

Os parâmetros das isotermas de adsorção de Freundlich e Langmuir [7] foram determinados para os íons metálicos (Tabela I).

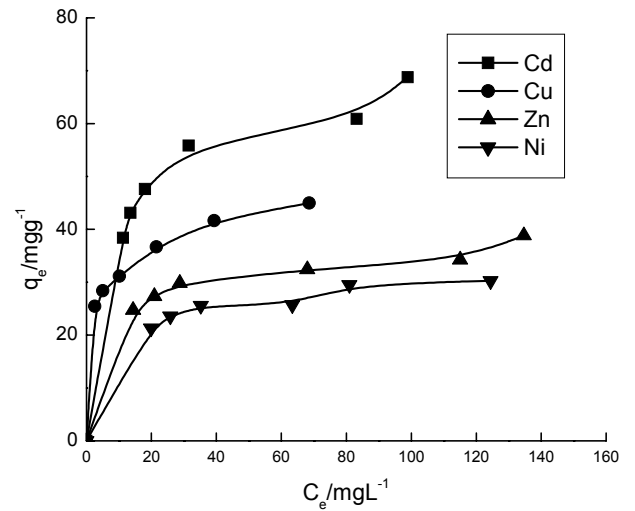


Fig. 3. Isotherma de adsorção da ZM1 para Cd²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺ e Zn²⁺.

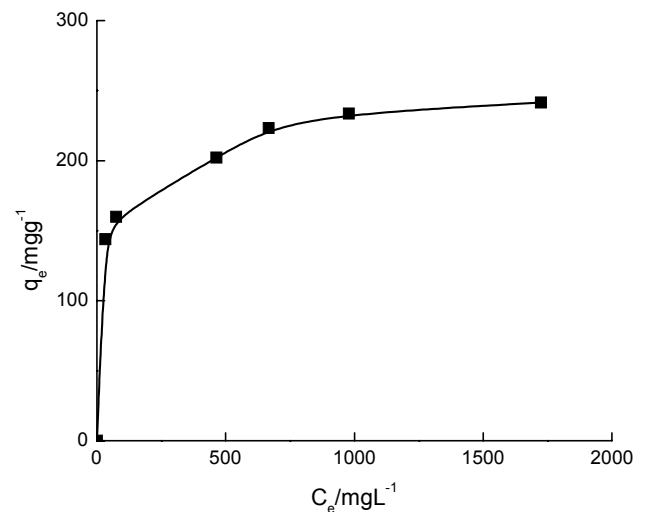


Fig. 4. Isotherma de adsorção da ZM1 para Pb²⁺

TABELA I

PARÂMETROS DOS MODELOS DE ISOTERMA DE FRENDLICH E LANGMUIR PARA OS VÁRIOS METAIS E ZEÓLITA ZM1 (*).

Metal	Freundlich		Langmuir		
	K_f (mg g ⁻¹)	n	Q_o (mg g ⁻¹)	b (L mg ⁻¹)	R_L
Pb	88,92	7,28	246,91	0,018	0,013
Cd	24,74	4,40	76,28	0,092	0,014
Cu	21,33	5,70	46,93	0,240	0,008
Zn	17,41	6,89	36,09	0,150	0,012
Ni	12,76	5,40	32,93	0,097	0,024

(*) tempo de agitação = 24 h

Os experimentos de sorção indicaram a seguinte seqüência de seletividade para a zeólita ZM1: $Pb^{2+} > Cd^{2+} > Cu^{2+} > Zn^{2+} > Ni^{2+}$. A ZM1 apresentou uma forte afinidade pelo Pb^{2+} . 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 [8].

Estudos da eficiência de desorção

Uma etapa importante no processo de adsorção é a regeneração da zeólita usando-se solventes inorgânicos.

A Fig. 5 mostra a eficiência de desorção do Pb^{2+} da zeólita ZM1 saturada em função da solução regenerante.

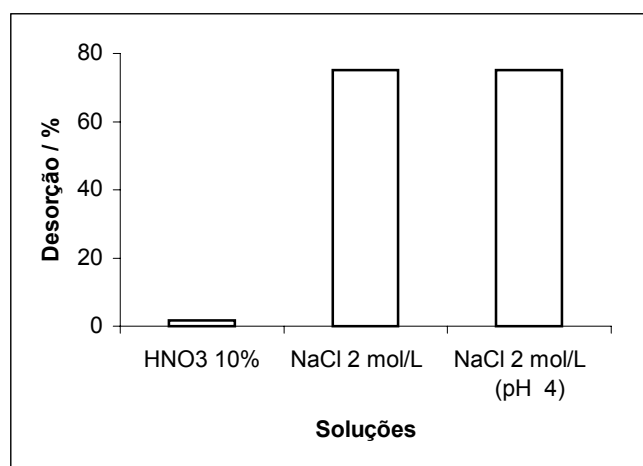


Fig. 5. Eficiência de desorção do Pb^{2+} da ZM1 saturada em função da solução regenerante (t. agitação = 24 h; $[Pb^{2+}] = 2,93 \text{ mmol L}^{-1}$).

A recuperação quantitativa do Pb (> 70 %) imobilizado na zeólita ZM1 foi obtida com a solução de NaCl 2 mol L⁻¹ em meio neutro ou ácido. A regeneração da zeólita com solução de HNO₃ 10 % não foi efetiva (< 2 %).

IV. CONCLUSÃO

Dentre as zeólitas sintéticas produzidas a partir de dois tipos de cinzas de carvão de diferentes amostragens, a zeólita preparada com a cinza leve do filtro manga do lote 1 apresentou a melhor eficiência de adsorção para os íons metálicos com uma capacidade de adsorção máxima de 247 mg Pb g⁻¹.

A zeólita da cinza do filtro manga do lote 1 mostrou uma eficiência de remoção de no mínimo 70 % para os íons metálicos, após 2 horas de agitação, revelando o grande potencial de uso no tratamento de efluente contaminado com altos níveis de metais.

A seletividade da zeólita da cinza do filtro manga do lote 1 foi, em ordem decrescente: $Pb^{2+} > Cd^{2+} > Cu^{2+} > Zn^{2+} > Ni^{2+}$. As isotermas de adsorção dos íons metálicos se ajustaram aos modelos de Langmuir e Freundlich.

A regeneração da zeólita foi eficientemente realizada usando-se solução de NaCl 2 mol L⁻¹ em meio neutro ou levemente ácido.

REFERÊNCIAS

- [1] G. Ferraiolo, M. Zilli, A. Converti, "Fly ash disposal and utilization" *J. Chem. Technol. & Biotechnol.*, vol. 47, pp. 281-305, Apr, 1990.
- [2] B. K. Singh, N. M. Mirsha, N. S. Rawat, " Fly ash as adsorbent for toxic organics - a Review", *J. Minetech.*, vol. 14, pp. 35-47, Apr, 1993.
- [3] 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.
- [4] A. Singer and V. Berggaut, "Cation Exchange properties of hydrothermally treated coal fly ash", *Environ. Sci. Technol.*, vol. 29, pp.1748-1753, Jul, 1995.
- [5] 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.
- [6] T. Henmi, "Synthesis of hydroxy-sodalite (zeolite) from waste coal ash", *Soil Sci Plant Nutr.*, vol. 33, pp 517-521, Sep 1987.
- [7] S. D. Faust and O. M. Aly, *Adsorption Process for Water Treatment*, Butterworths: London, 1987, pp. 16-18.
- [8] R. E. Treybal, *Mass transfer Operations*, McGraw Hill: New York, 1980.