

# Tratamento de Água Contaminada com $\text{Cd}^{2+}$ usando Zeólitas Sintéticas

Juliana de Carvalho Izidoro e Denise Alves Fungaro

**Resumo** — Material zeolítico foi sintetizado a partir de três tipos diferentes de cinzas de carvão (do filtro manga, ciclone e fundo da caldeira) por tratamento hidrotérmico alcalino. As zeólitas sintéticas foram testadas na habilidade de remover íons cádmio de soluções aquosas e comparadas com zeólitas comerciais. Os parâmetros de equilíbrio encontrados se ajustaram às isotermas de adsorção de Langmuir e Freundlich. A capacidade de adsorção mais alta foi obtida com a zeólita sintetizada com a cinza do filtro manga alcançando 76,3 mg/g e retenção > 80%. A eficiência de remoção mais alta foi favorecida em solução com pH inicial de 4,5.

**Palavras-chave** — zeólita sintética, adsorção, cinzas de carvão.

## I. INTRODUÇÃO

As cinzas de carvão são resíduos sólidos potencialmente poluidores, tanto devido ao pH da sua drenagem, quanto à solubilização dos elementos presentes na sua composição química, que reflete a composição do carvão, suprimindo-se os elementos voláteis.

A disposição de resíduos sólidos tem sido sempre a última atividade potencialmente poluidora a ser regulamentada e até hoje não existe legislação para termelétricas a carvão. Alguns estados do Brasil têm regulamentos para resíduos sólidos industriais em geral e a legislação federal está sendo elaborada.

As propriedades físico-químicas das cinzas de usinas termelétricas a carvão são função de vários fatores, entre os quais:

- composição do carvão
- grau de beneficiamento e moagem do carvão
- tipo, projeto e operação da caldeira
- sistema de extração e manuseio das cinzas.

Devido a estes fatores, as cinzas de usinas vão mostrar variação em sua composição e propriedades físico-químicas, não só de usina para usina, mas de caldeira para caldeira na mesma usina e até numa mesma caldeira em tempos diferentes.

P. Autor, jcizidor@net.ipen.br, S. Autor, dfungaro@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 alta porcentagem de aluminosilicatos presente na cinza de carvão (60 – 80%) faz com que seja uma fonte disponível e barata de Si e Al para a síntese de zeólita por tratamento hidrotérmico em meio alcalino.

A adsorção de metais utilizando-se zeólitas como adsorvedor de baixo custo é uma alternativa efetiva para a remoção de metais em amostras ambientais [1]-[3].

O cádmio é um metal de elevado potencial tóxico encontrado nas águas naturais em concentrações bastante baixas. Existe principalmente como o íon livre  $\text{Cd}^{2+}$  e em complexos carbonato. As suas principais aplicações industriais são na eletrodeposição, pigmentação de tintas e plásticos, material catódico para baterias Ni-Cd. Aparece como subproduto da extração e fundição de Zn e Pb. Os despejos de galvanoplastia são os maiores contribuintes em relação ao aumento das concentrações desse elemento nas coleções de água. A exposição prolongada a baixos níveis provoca doenças renais crônicas e efeitos sobre o sistema esquelético e cardiovascular.

Neste estudo, as zeólitas sintéticas foram testadas na habilidade de remover íons cádmio de soluções aquosas utilizando-se processos descontínuos e comparadas com zeólitas comerciais.

## II. PARTE EXPERIMENTAL

### a) Material

Todos os reagentes usados eram de grau analítico (Merck). Agitador mecânico com temperatura controlada e centrífuga foram utilizados. As zeólitas comerciais Baylith 4 A e 5 A (Bayer) foram usadas.

### 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: do filtro manga (ZM), do ciclone (ZC) e do fundo da caldeira (ZFC), obtidas na mesma amostragem.

O procedimento de Henmi [4] 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 hidroxissodalita.

### 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 e 4 horas. O sobrenadante foi separado por centrifugação e a concentração do metal nesta solução foi determinada por titulação complexiométrica. As isotermas de adsorção foram obtidas após 24 h de agitação e concentração do metal na faixa de 127 – 895 mg L<sup>-1</sup>.

## III. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Estudos cinéticos

Os diferentes tipos de cinzas de carvão geradas na termelétrica podem produzir zeólitas sintéticas diferentes. As zeólitas de cada tipo irão apresentar composição química, capacidade de troca iônica e tamanho de poros e partículas característicos, influenciando no processo de adsorção do metal.

Estudos cinéticos de adsorção foram conduzidos com uma dosagem de 1 g dos adsorvedores e concentração inicial de Cd<sup>2+</sup> de 5 mmol L<sup>-1</sup> (Fig. 1).

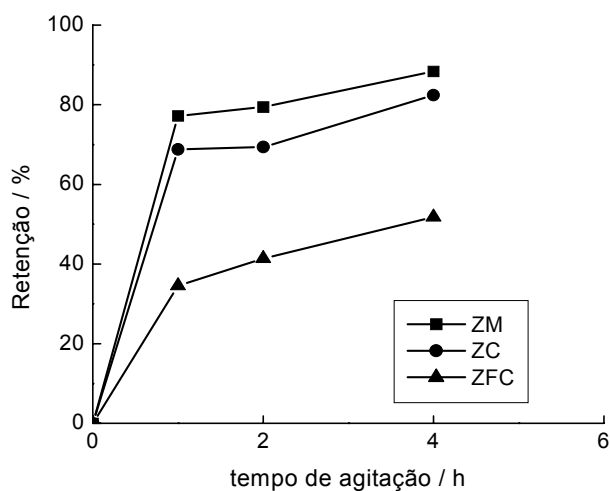


Fig. 1. Eficiência de retenção do Cd<sup>2+</sup> em função do tempo de agitação para diferentes tipos de zeólitas.

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.

### Isotermas de Adsorção

A Fig. 2 mostra as isotermas de adsorção do Cd<sup>2+</sup> obtidas com as zeólitas ZM, ZC e ZFC. Os parâmetros das isotermas de adsorção de Freundlich e Langmuir [5] foram determinados por regressão linear (Tabela I).

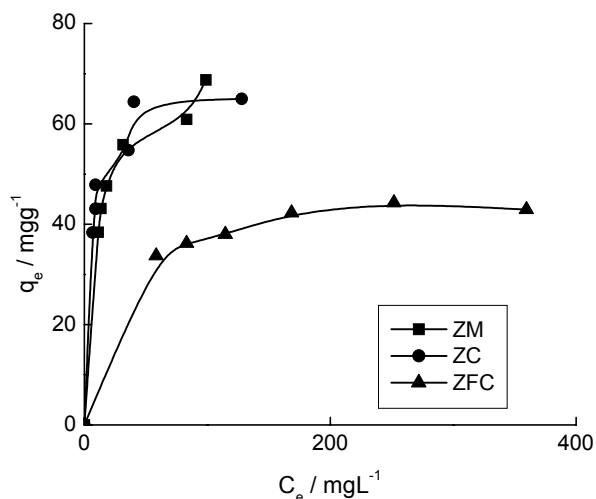


Fig. 2. Isotermas de adsorção do Cd<sup>2+</sup> com diferentes zeólitas.

TABELA I

PARÂMETROS DAS ISOTERMAS DE FRENDLICH E LANGMUIR PARA O Cd<sup>2+</sup> E OS VÁRIOS TIPOS DE ZEÓLITAS (\*).

Zeólitas	Freundlich		Langmuir		
	K <sub>f</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	n	Q <sub>0</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	b (L mg <sup>-1</sup> )	R <sub>L</sub>
ZM	24,74	4,40	76,28	0,092	0,014
ZC	30,61	6,36	67,43	0,21	0,006
ZFC	15,45	5,20	46,25	0,048	0,026

(\*) tempo de agitação = 24 h

A capacidade de adsorção máxima, pela equação de Langmuir, decresceu na seguinte seqüência: ZM > ZC > ZFC.

Os coeficientes de correlação das retas mostraram que os dados experimentais se ajustaram a ambos os modelos das isotermas, embora a adsorção foi descrita melhor pela equação de Langmuir.

Os valores das constantes n (2 < n < 10) e R<sub>L</sub> (0 < R<sub>L</sub> < 1) indicaram que o processo de adsorção foi favorável dentro da faixa de concentração do metal estudada [6].

## Comparação entre zeólitas sintéticas e comerciais

As eficiências de retenção do Cd obtidas com as zeólitas sintéticas (ZM, ZC e ZFC) e com as zeólitas comerciais (4 A e 5 A) foram comparadas na Fig. 3.

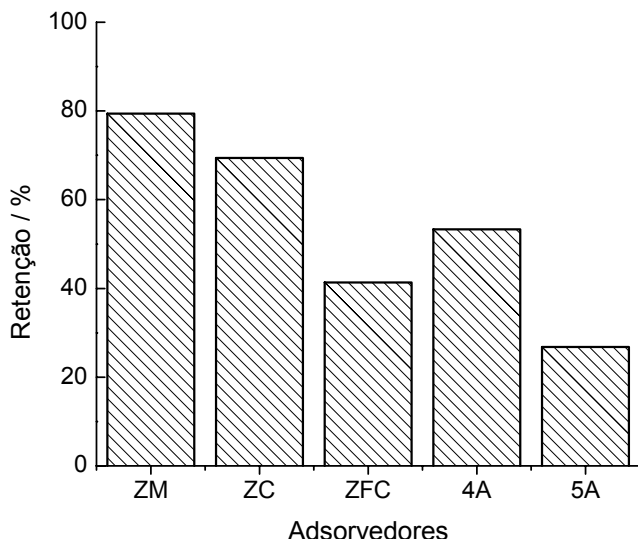


Fig. 3. Eficiência de retenção do Cd<sup>2+</sup> para diferentes tipos de zeólitas (m adsorvedor = 1 g; [metal] = 5 mmol L<sup>-1</sup>; t. agitação = 2h).

A eficiência de retenção do Cd<sup>2+</sup> decresceu com o tipo de zeólita na seguinte ordem: ZM > ZC > 4 A > ZFC > 5 A.

No geral, as zeólitas sintetizadas com cinza de carvão apresentaram melhor eficiência de retenção do que as zeólitas comerciais. Mesmo para o caso da ZFC, onde ocorreu uma superioridade da zeólita 4A, o uso das zeólitas sintéticas se justifica sob o ponto de vista econômico, já que o preço das zeólitas comerciais é cotado pelo dólar.

### Efeito do pH inicial

O pH tem um impacto significativo na remoção dos metais por zeólita já que pode influenciar o caráter dos íons trocáveis e o caráter da própria zeólita.

A adição de zeólita aumenta o pH da solução devido principalmente à hidrólise. No processo de troca iônica deve-se manter o pH da solução em um nível suficientemente baixo para evitar o limite de solubilidade dos metais e suficientemente alto para minimizar a competição de prótons por sítios nas partículas da zeólita e a degradação da estrutura com correspondente perda de espécies de alumínio.

A zeólita ZM foi escolhida para o estudo da influência do pH inicial na eficiência de retenção do Cd<sup>2+</sup> (Fig. 4)

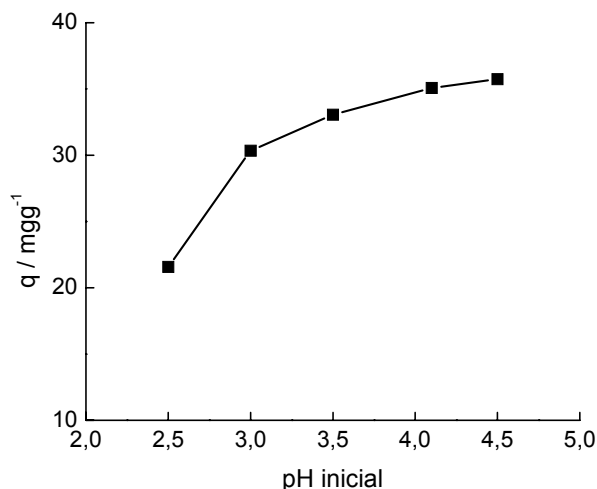


Fig. 4. Efeito do pH inicial na remoção do Cd<sup>2+</sup>.

A remoção aumentou com o crescimento do pH em solução atingindo um valor máximo em pH 4,5, indicando a competição de prótons por sítios na partícula da zeólita.

## IV. CONCLUSÃO

As zeólitas produzidas a partir das cinzas de carvão da Usina Termelétrica de Figueira podem ser aplicadas no tratamento de água contaminada com altos níveis de cádmio. A eficiência de remoção do Cd<sup>2+</sup> usando ZM excedeu 80 % a partir de 4h de agitação.

## REFERÊNCIAS

- [1] X. Querol, J. C. Umana, F. Plana, A. Alaustuey, A. Lopes-Soler, A. Medinaceli, A. Valero, M. J. Domingo, E. Garcia-Rojo, "Synthesis of zeolites from fly ash at pilot plant scale. Examples of potential applications", *Fuel*, vol. 80, pp. 857-865, Sep 2001.
- [2] J. Scott, D. Guang, K. Naeramitnarnsuk, M. Thabuot, R. Amal, "Zeolite synthesis from coal fly ash for the removal of lead ions from aqueous solution", *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, vol. 77, pp. 63-69, Aug 2001.
- [3] R. Juan, S. Hernandez, X. Querol, J. M. Andrés, N. Moreno, "Zeolitic material synthesised from fly ash: use as cationic exchanger", *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, vol. 77, pp. 299-304, Dez 2001.
- [4] T. Henmi, "Synthesis of hydroxy-sodalite (zeolite) from waste coal ash", *Soil Sci Plant Nutr.*, vol. 33, pp 517-521, Sep 1987.
- [5] S. D. Faust and O. M. Aly, *Adsorption Process for Water Treatment*, Butterworths: London, 1987, pp. 16-18.
- [6] R. E. Treybal, *Mass transfer Operations*, McGraw Hill: New York, 1980.