

Aplicação de material zeolítico sintetizado de cinzas de carvão como adsorvente de poluentes em água

D. A. Fungaro, J. C. Izidoro, M. Bruno

*Centro de Química e Meio Ambiente - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN CNEN/SP) – CEP 05508-900 - São Paulo SP - Brasil
dfungaro@ipen.br

Resumo: Cinzas leve de carvão tratadas pelo método hidrotérmico foram usadas como adsorvente de baixo custo para a remoção de íons metálicos e corante de solução aquosa. As isotermas de adsorção das cinzas leve tratadas foram estudadas e os resultados foram ajustados pelos modelos de Langmuir e Freundlich. A isoterma de Freundlich descreveu melhor o processo de adsorção do azul de metileno. Os dados de equilíbrio para a adsorção dos íons zinco e cádmio se ajustaram melhor á equação de Langmuir. O valor máximo de capacidade de adsorção obtido foi de 0,78 (mg g⁻¹)(L mg)^{1/n} para o azul de metileno, 38,1 mg g⁻¹ para o Zn²⁺ e 67, 5 mg g⁻¹ para o Cd²⁺. Os materiais sintetizados exibiram capacidades de adsorção muito maiores do que as das cinzas leves usadas como matéria-prima. O estudo mostrou que o material zeolítico pode efetivamente adsorver azul de metileno e íons metálicos com eficiências de remoção na faixa de 82-99%.

Palavras-chave: material zeolítico; adsorção; cinza leve de carvão.

Introdução

A poluição das águas origina-se de várias fontes, dentre as quais se destacam os efluentes domésticos, os efluentes industriais, o deflúvio superficial urbano e o deflúvio superficial agrícola produzindo contaminantes orgânicos patogênicos, substâncias químicas inorgânicas e orgânicas.

Entre as diferentes formas de aporte, um dos mais graves é dos efluentes industriais que contêm uma considerável quantidade e variedade de substâncias químicas que afetam a saúde pública e o meio ambiente se forem lançados aos corpos d'água sem tratamento adequado. As indústrias do setor mineral e metal mecânico estão entre as empresas que mais contribuem para a poluição das águas por apresentarem efluentes com altas concentrações de íons metálicos dissolvidos. Já nos

efluentes das indústrias do setor têxtil são encontrados corantes tóxicos, alguns carcinogênicos e/ou mutagênicos, devido à fixação incompleta à fibra de tecido durante o processo de tingimento [1-3].

A adsorção utilizando materiais adsorventes de baixo custo tem despertado crescente interesse como técnica para remoção dos poluentes em solução aquosa e para este fim, diversos resíduos orgânicos e industriais têm sido testados [4-6].

As cinzas de carvão mineral são constituídas basicamente de sílica e alumina, sendo possível convertê-las em material zeolítico após tratamento hidrotérmico em meio alcalino [7-12]. O material zeolítico é caracterizado por alta capacidade de troca catiônica e boa adsorção podendo ser usado como adsorvente de baixo custo. Uma das principais aplicações da zeólita de cinzas de carvão tem sido na remoção de íons metálicos e

do íon amônio em água [13-19]. Estudos sobre esta alternativa em relação à remoção de corantes em água são mais escassos [20-23].

A despeito da grande quantidade de artigos sobre zeólita de cinzas de carvão, a importância de estudos com cinzas geradas no Brasil vem do fato de que estas apresentam propriedades físico-químicas e mineralógicas características. Estas propriedades irão influenciar o processo de síntese das suas respectivas zeólitas. Além disso, cinzas geradas na mesma usina, mas de diferentes amostras, também poderão apresentar zeólitas sintetizadas com características distintas.

O objetivo do trabalho foi avaliar a eficiência de adsorção do azul de metileno e dos íons Zn^{2+} e Cd^{2+} sobre zeólitas sintetizadas a partir de cinzas de carvão, de diferentes amostras, submetidas às mesmas condições de tratamento hidrotérmico. O azul de metileno, um típico corante básico usado para propósitos medicinais e na indústria têxtil, é o mais usado em testes de adsorção porque é considerado um composto modelo para o estudo da remoção de contaminantes orgânicos de solução aquosa. Zinco e cádmio estão entre os principais íons metálicos encontrados em altas concentrações nos efluentes da indústria do setor mineral e metal mecânico.

Material e Métodos

Material

Todos os reagentes usados eram de grau analítico. As soluções dos íons metálicos e do azul de metileno (CI 52015) foram preparadas a partir da diluição de solução estoque com água ultrapura do sistema Millipore Milli-Q. Agitador mecânico com temperatura controlada, centrífuga e espectrofotômetro Cary 1E – Varian foram utilizados.

Preparação das zeólitas

As cinzas de carvão geradas na Usina Termelétrica de Figueira, localizada no Paraná, foram utilizadas no estudo. As cinzas leves de carvão retidas no filtro manga foram amostradas num período de 10 meses em intervalos de 2 meses, perfazendo um total de 5 lotes de cinzas. As zeólitas das cinzas do filtro manga (ZM) com números de 1 a 5 referem-se ao material coletado nas 5 amostras.

A amostra contendo 30 g de cinzas de carvão foi colocada com 240 mL de NaOH 3,5 mol L⁻¹ e aquecida em estufa, à 100° C, por 24 h. A suspensão foi filtrada e o sólido foi repetidamente lavado com água deionizada até o filtrado apresentar pH ~ 10. O sólido foi seco em estufa a 50° C. As zeólitas foram caracterizadas por: fluorescência de raios-X (Rigaku, RIX-3000), difração de raios-X (Rigaku, Multiflex), área superficial específica BET (Quantachrome Corp., Nova 1200) e massa específica (Pictômetro Micromeritics – Accucyc 1330) [24].

Estudos sobre a remoção dos compostos tóxicos

A remoção dos compostos pelas zeólitas foi realizada por processos descontínuos. Uma alíquota de 100 mL da solução do adsorbato de concentração conhecida foi colocada em béqueres com 1 g de zeólita e agitada com agitador mecânico com temperatura controlada a 120 rpm. O tempo de equilíbrio das isotermas foi determinado em 24 h para os íons metálicos e 90 min para o azul de metileno a partir de estudos cinéticos [24-25]. O sobrenadante foi separado por centrifugação e a concentração final nesta solução foi determinada. Os íons metálicos Zn^{2+} e Cd^{2+} foram determinados por titulação complexiométrica com EDTA com concentração inicial na faixa de 261 a 895 mg L⁻¹. A concentração do corante azul de metileno foi determinada por espectrofotometria em $\lambda_{max} = 650$ nm, após ajuste do pH para 5, na faixa de trabalho de 1,6 a 32 mg L⁻¹.

Resultados e Discussão

Caracterização dos materiais adsorventes

A Tabela 1 apresenta a composição química (em % em massa) determinada por fluorescência de raios-X de todas as zeólitas de cinzas de carvão utilizadas no estudo.

As zeólitas de cinzas de carvão constituíam-se principalmente de alumina e sílica (22-44%) e conteúdos baixos de óxido férrico (10 - 13%) e óxidos de cálcio (2 - 5%). Encontraram-se os óxidos de potássio, titânio, enxofre, magnésio e outros compostos em quantidades menores que 4%. O conteúdo de Na₂O passou da faixa de 0,98-1,2% encontrada nas cinzas [25] para 7,5 - 15,9% nas respectivas zeólitas. Este aumento

Tabela 1. Composição química das zeólitas cinzas de carvão.

Óxidos (% em massa)	Zeólitas				
	ZM1	ZM2	ZM3	ZM4	ZM5
SiO ₂	40,91	43,95	43,41	39,54	36,29
Al ₂ O ₃	24,38	21,90	22,39	27,87	29,06
Fe ₂ O ₃	11,72	12,83	13,26	11,10	10,05
Na ₂ O	10,87	7,51	8,52	13,92	15,90
CaO	5,03	5,19	4,41	1,91	1,67
K ₂ O	2,31	3,91	2,56	0,67	0,60
TiO ₂	1,60	1,50	1,44	1,38	1,45
SO ₃	1,26	1,65	2,21	1,33	2,63
MgO	1,07	0,91	0,88	1,29	1,15
ZnO	0,30	0,26	0,30	0,36	0,31
ZrO ₂	0,17	0,12	0,21	0,17	0,22
PbO	-	-	0,14	-	0,12
SrO	-	-	-	-	0,14
P ₂ O ₅	-	-	-	-	0,11
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	1,68	2,01	1,94	1,42	1,25

pode ser atribuído ao uso de solução concentrada de NaOH no processo de conversão em zeólita.

As áreas superficiais específicas e as massas específicas das zeólitas de cinzas de carvão foram determinadas pelas isotermas de adsorção de nitrogênio (Tabela 2). A área superficial BET apresentou valores entre 53,4 a 90,7 m²/g. Estes valores eram pelo menos 5 vezes maiores do que o das respectivas cinzas usadas como matéria-prima devido à cristalização das zeólitas sobre as partículas esféricas lisas das cinzas. O valor médio da massa específica foi de 2,46 indicando a presença de partículas ricas em fase vítrea contendo quartzo e mulita, observada também nos difratogramas de raios-x.

Tabela 2. Massa específica e área superficial específica das zeólitas sintetizadas a partir de cinzas de carvão.

Zeólitas	Massa Específica (g/cm ³)	Área Superficial (m ² /g)
ZM	12,51	69,3
ZM	22,54	53,4
ZM	32,44	86,4
ZM	42,41	81,2
ZM	52,42	90,7

A Figura 1 apresenta um difratograma de raios-X para a zeólita de cinzas de carvão ZM1. O estudo revelou a formação preferencial da zeólita Na-P1 após o tratamento hidrotérmico alcalino juntamente com hidroxissodalita. Quartzo e mulita são provenientes das cinzas que não reagiram e que fazem parte do material zeolítico. Os difratogramas das zeólitas ZM2 a ZM5 (não apresentados) são similares ao da zeólita ZM1. Outros autores reportaram resultados semelhantes do valor da área superficial específica [22, 26] e das fases encontradas pela DR-X [11-12, 22] das zeólitas de cinzas de carvão.

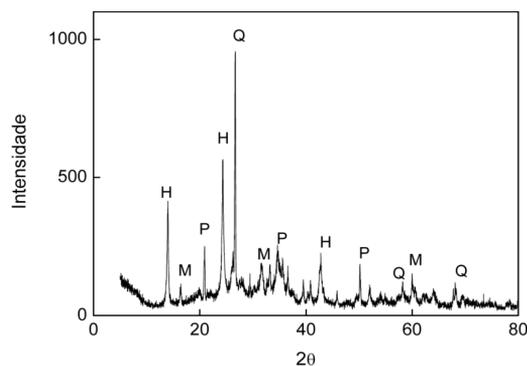


Figura 1. Difratograma da zeólita sintetizada a partir de cinzas de carvão ZM1. Q = Quartzo; M = Mulita; H =hidroxissodalita; P = Na-P1.

Estudos da adsorção do corante sobre as zeólitas de cinzas de carvão

A Figura 2 mostra as isotermas de adsorção do azul de metileno sobre as zeólitas ZM1 a ZM5 obtidas no respectivo tempo de equilíbrio, onde C_e (mg L⁻¹) corresponde à concentração de equilíbrio do corante na fase líquida e q_e (mg g⁻¹) é a capacidade de adsorção do adsorvente. 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 o diagnóstico da natureza da adsorção [27]. As isotermas de equilíbrio apresentaram curvas com comportamento corresponde à isoterma Tipo S3 indicando a formação de multicamada e adsorção cooperativa.

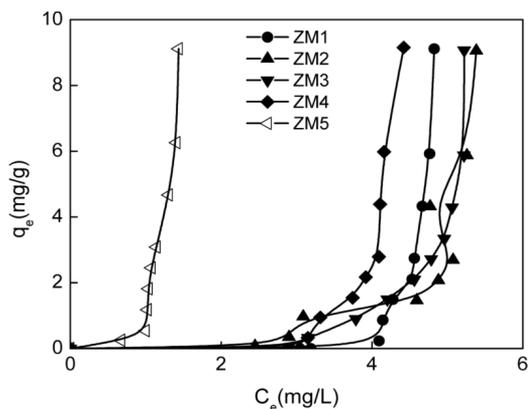


Figura 2. Isotermas de adsorção do azul de metileno sobre as zeólitas ZM1 a ZM5.

Os dados de adsorção foram analisados usando-se os modelos de Langmuir e Freundlich que são os mais frequentemente usados para descrever isotermas para aplicações em tratamento de águas e efluentes líquidos [28-29].

Os parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich foram determinados por regressão linear das equações linearizadas. Os dados não se ajustaram ao modelo de adsorção de Langmuir apresentando valores das constantes negativos. Este fato sugere que o sistema não segue as proposições nas quais o modelo Langmuir é baseado e que a heterogeneidade na superfície ou nos poros das zeólitas de cinzas de carvão influencia a adsorção. Os dados experimentais se ajustaram ao modelo da isoterma de Freundlich evidenciado pelos altos valores do coeficiente de correlação ($R > 0,90$) para as zeólitas ZM1 a ZM5 (Tabela 3). O valor da constante n menor que 1

Tabela 3. Parâmetros da isoterma de Freundlich para azul de metileno sobre zeólitas de cinzas de carvão.

Adsorvente	Freundlich		
	K_F^*	n	R
ZM1	$3,8 \times 10^{-15}$	0,044	0,987
ZM2	$2,1 \times 10^{-3}$	0,21	0,933
ZM3	$1,9 \times 10^{-5}$	0,13	0,964
ZM4	$4,4 \times 10^{-8}$	0,077	0,902
ZM5	0,78	0,13	0,968

(*)(mg g^{-1}) (L mg^{-1})^{1/n}

indicou processo de adsorção cooperativa em sítios com energias diferentes de ligação [30-31].

A capacidade de adsorção das zeólitas decresceu na seguinte ordem: ZM5 > ZM2 > ZM3 > ZM4 > ZM1. Esta eficiência de adsorção está relacionada com a menor relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ da ZM5 (Tabela 1) e conseqüentemente, maior capacidade de troca iônica e também com outros fatores como a área superficial específica. O desempenho da adsorção do azul de metileno sobre as cinzas de carvão, matérias-primas das zeólitas, também foi estudado para comparação. Observaram-se capacidades de adsorção máxima pelo menos 8 vezes menor do que os valores obtidos com as respectivas zeólitas e uma saturação do material mais rápida. Zeólitas de cinzas de carvão amostradas na Austrália apresentaram valores de capacidade de adsorção do azul de metileno entre 1,42 e 1,92 (mg g^{-1}) (L mg^{-1})^{1/n}. As zeólitas foram sintetizadas por tratamento hidrotérmico alcalino com parâmetros diferentes aos usados neste trabalho [20, 22].

Estudos da adsorção de íons metálicos sobre as zeólitas de cinzas de carvão

As isotermas de adsorção foram determinadas para o sistema íon metálico-zeólita com tempo de equilíbrio de 24 h (Fig. 3). De acordo com a classificação qualitativa das isotermas [27], as curvas para o Zn^{2+} e Cd^{2+} mostraram um comportamento geral concordante com os Tipos L2 e L3. A principal característica do tipo de isoterma L2 é a formação de monocamada, sendo que a afinidade de adsorção aumenta com o aumento da concentração do adsorbato até a saturação. Para o Tipo L3, a interação adsorbato-adsorbato permite a formação de multicamadas. As formas mais complexas de isotermas estão relacionadas com a não uniformidade nos tamanhos dos poros do material zeolítico.

Os parâmetros das isotermas encontrados pelas equações linearizadas para o Zn^{2+} e Cd^{2+} estão listados na Tabela 4. Os coeficientes de correlação das retas (R) mostraram que os dados experimentais se ajustaram melhor ao modelo de Langmuir. A capacidade de adsorção máxima, Q_0 , estava na faixa de 32,8 a 38,0 mg g^{-1} para o Zn^{2+} e 57,3 a 67,2 mg g^{-1} para o Cd^{2+} . Resultados similares foram relatados em literatura [32]. A ordem de seletividade, $\text{Cd}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$, pode ser resultado de

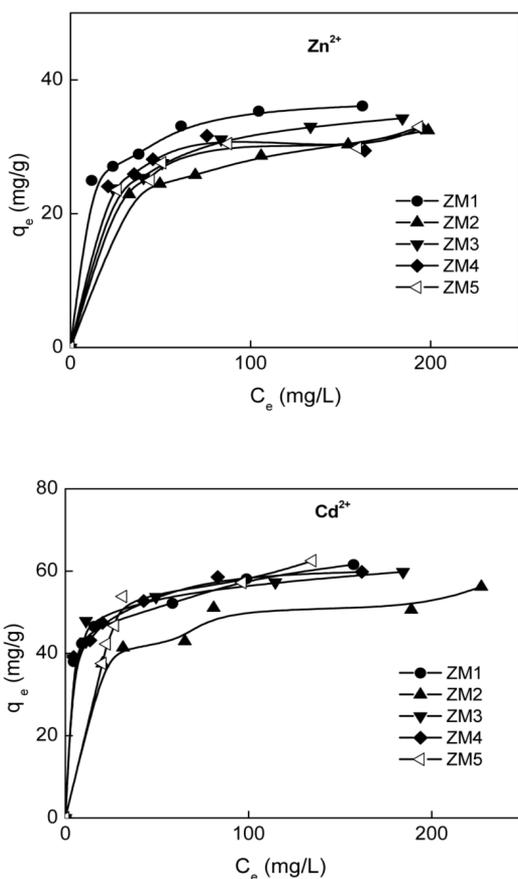


Figura 3. Isotermas de adsorção do Zn^{2+} e do Cd^{2+} sobre as zeólitas ZM1 a ZM5.

vários fatores que influenciam o comportamento da troca de íons nas zeólitas, como por exemplo, a energia livre de hidratação, o tamanho dos íons hidratados e a interação cátion-superfície do material adsorvente. A preferência das zeólitas pelo cádmio se explica pelo fato que o íon apresenta tanto a menor energia de hidratação, como o menor tamanho de raio hidratado, o que certamente facilita sua adsorção nos canais do material zeolítico. As cinzas de carvão apresentaram valor máximo de capacidade de adsorção de $5,67 \text{ mg g}^{-1}$ para o Zn^{2+} e $13,2 \text{ mg g}^{-1}$ para o Cd^{2+} .

Conclusão

As cinzas de carvão de cinco amostragens diferentes foram submetidas ao mesmo tratamento hidrotérmico alcalino. Os materiais zeolíticos obtidos foram caracterizados e apresentaram comportamento adsorptivo distintos. Uma eficiência de remoção de zinco, cádmio ou azul de metileno entre 82 a 99% foi alcançada mostrando que o material zeolítico pode ser usado como adsorvente de baixo custo no tratamento de efluentes. Além disso, a solução de NaOH separada após a síntese pode retornar ao processo para uma próxima síntese de zeólita ou ser usada para neutralizar a drenagem ácida de mina gerada na usina termelétrica. Os testes de lixiviação mostraram

Tabela 4. Parâmetros das isotermas de Freundlich e Langmuir para Zn^{2+} e Cd^{2+} sobre zeólitas de cinzas de carvão.

Adsorbato	Adsorvente	Freundlich			Langmuir		
		K_F^*	n	R	$Q_0 \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$	$K_L \text{ (L mg}^{-1}\text{)}$	R
Zn^{2+}	ZM1	16,9	6,4	0,9835	38,0	0,11	0,999
	ZM2	11,6	5,2	0,9949	35,4	0,04	0,998
	ZM3	13,0	5,3	0,9873	37,2	0,06	0,999
	ZM5	17,3	8,4	0,8788	32,8	0,13	0,996
	ZM5	14,5	6,5	0,9344	34,1	0,07	0,997
Cd^{2+}	ZM1	31,9	7,8	0,9944	62,6	0,17	0,998
	ZM2	24,3	6,7	0,9377	57,3	0,07	0,996
	ZM3	33,9	8,9	0,9693	60,5	0,24	0,999
	ZM4	31,9	7,7	0,9870	61,6	0,19	0,999
	ZM5	22,3	4,7	0,8895	67,2	0,08	0,997

(*)(mg g^{-1}) (L mg^{-1})^{1/n}

que a zeólita saturada de contaminantes após o tratamento dos efluentes pode ser descartada em aterro comum como resíduo classe II ou III, conforme as normas ABNT-NBR 10005 e 10006, já que as fortes forças responsáveis pela adsorção impedem a lixiviação dos compostos tóxicos no lençol freático ou em águas superficiais das proximidades.

Agradecimentos

Os autores agradecem o Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq e a Carbonífera do Cambuí Ltda.

Recebido September 24 2008

Aceito November 26 2008

D. A. Fungaro, J. C. Izidoro, M. Bruno: Application of zeolitic material synthesized from coal ashes as adsorbent for pollutants from water.

Abstract: Coal fly ashes treated by hydrothermal method were used as low-cost adsorbent for the removal of metals ions and dye from aqueous solution. The adsorption isotherms of the treated fly ashes were studied and results were fitted using Langmuir and Freundlich models. It shows that the Freundlich isotherm is better in describing the adsorption process for methylene blue. The equilibrium data for zinc and cadmium ions adsorption well fitted to the Langmuir equation. The maximum adsorption capacity value obtained was $0.78 \text{ (mg g}^{-1}\text{)(L mg)}^{1/n}$ for methylene blue, 38.05 mg g^{-1} for Zn^{2+} and 67.48 mg g^{-1} for Cd^{2+} . The synthesized materials exhibit much higher adsorption capacities than raw fly ashes. The study showed that the zeolitic material can effectively adsorb methylene blue and metals ions with removal efficiencies ranging from 82-99%.

Keywords: zeolitic material; adsorption; coal fly ash.

Referências Bibliográficas

- [1] E. J. Weber, V. C. Stickney, *Water Res.* 27 (1993) 63.
[2] M. R.; Alcântara, D. Daltin, *Quim. Nova* 19 (1996) 320.
[3] C. C. I. Guaratini, M. V. B. Zanoni, *Quim. Nova* 23 (2000) 71.
[4] R. Sanghi, B. Bhattacharya, *Color. Technol.* 118, (2002) 250.
[5] S. Wang, H. Wu, *J. Hazard Mater.* B136 (2006) 482.
[6] N. Consolin-Filho, E. C. Venancio, M. F. Barriuello, A. A. W. Hechenleitner, E. A. G. Pineda, *Eclét. Quím.* 32 (2007) 63.
[7] T. Henmi, *Clay Sci.* 6 (1987) 277.
[8] X. Querol, A. Alastuey, A. Lopez-Soler, F. Plana, J. M. Andres, R. Juan, P. Ferrer, C. R. Ruiz, *Environ. Sci. Technol.* 31 (1997) 2527.
[9] C. Poole, H. Prijatama, N. M. Rice, *Miner. Eng.* 13 (2000) 831.
[10] S. Rayalu, S. U. Meshram, M. Z. Hasan, *J. Hazard Mater.* B77 (2000) 123.
[11] P. K. Kolay, D. N. Singh, M. V. R. Murti, *Fuel* 80 (2001) 739.
[12] N. Murayama, H. Yamamoto, J. Shibata, *Int. J. Miner. Process* 64 (2002) 1.
[13] X. Querol, N. Moreno, J. C. Umaña, A. Alastuey, E. Hernández, A. López-Soler, F. Plana, *Int. J. Coal Geol.* 50 (2002) 413.
[14] S. S. Rayalu, A. K. Bansiwai, S. U. Meshram, N. Labsetwar, S. Devotta, *Catal. Sur. Asia* 10 (2006) 74.
[15] D. A. Fungaro, M. G. Silva, *Quim. Nova* 25 (2002) 1081.
[16] D. A. Fungaro, M. S-M. Flues, A. P. Celebroni, *Quim. Nova* 27 (2004) 582.
[17] D. A. Fungaro, J. C. Izidoro, R. S.; Almeida, *Eclét. Quím.*, 30 (2005) 31.
[18] D. A. Fungaro, J. C. Izidoro, *Quim. Nova* 29 (2006) 735.
[19] J. C. Izidoro, D. A. Fungaro, *Rev. Bras. Pesq. Des.* 9 (2007) 101.
[20] S. Wang, M. Soudi, L. Li, Z. H. Zhu, *J. Hazard Mater.* B133 (2006) 243.
[21] L. Li, S. Wang, Z. H. Zhu, *J. Colloid Interface Sci.* 300 (2006) 52.
[22] S. B. Wang, Y. Boyjoo, A. Choueib, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 158 (2005) 161.
[23] C. D. Woolard, J. Strong, C. R. Erasmus, *Applied Geochem.* 17 (2002) 1159.
[24] J. C. Izidoro, *Estudos sobre a remoção de íons metálicos em água usando zeólitas sintetizadas a partir de cinzas de carvão.* São Paulo; 2008. 93p. *Dissertação (Mestrado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares.*
[25] M. Bruno, *Utilização de zeólitas sintetizadas a partir de cinzas de carvão na remoção de corante em água.* São Paulo; 2008. 101p. *Dissertação (Mestrado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares.*
[26] H. L. Chang, W. H. Shih, *Ind. Eng. Chem. Res.* 39 (2000) 4185.
[27] C. H. Giles, T. H. MacEwan, S. N. Nakhwa, D. Smith, *J. Chem. Soc. London* (1960) 3973.
[28] J. R. Perrich, *Activated Carbon Adsorption for Waste Water Treatment*, CRC Press, Boca Raton, 1981.
[29] S. D. Faust, O. M. Aly, *Adsorption Process for Water Treatment*, Butterworths, London, 1987.
[30] P. Atkins, *Physical Chemistry*, Oxford University Press, Oxford UK, 1970.
[31] B. Singh, B. J. Alloway, J. M. Bochereau, *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 31 (2000) 2775.
[32] E. Álvarez-Ayuso, A. García-Sánchez, X. Querol, *Water Res.* 37(2003) 4855