

# **ADSORÇÃO DE METAIS PESADOS EM ZEÓLITA SINTETIZADA**

## **A PARTIR DO TRATAMENTO ALCALINO HIDROTÉRMICO**

### **DE CINZA DE CARVÃO**

**Carla Figueira Coelho**

Bolsista de Iniciação Científica, Licenciatura em Química, UFRJ

Orientadores

**Vicente Paulo de Souza**

Eng. Químico, D. Sc.

**Marisa Nascimento**

Eng. Química, D. Sc.

### **Resumo**

As cinzas de carvão são basicamente constituídas de  $\text{SiO}_2$  (quartzo) e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (mulita). Estudos prévios mostram que tal composição permite sua conversão em zeólitas através de um tratamento hidrotérmico alcalino. Os produtos obtidos apresentam apreciável capacidade de troca catiônica em solução aquosa, o que permite sua utilização na remoção de cátions indesejáveis em efluentes contaminados. Foram realizados ensaios de CTC utilizando soluções dos metais ( $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Zn}^{+2}$ ,  $\text{Pb}^{+2}$  e  $\text{Mn}^{+2}$ ), em diferentes concentrações e a análise de dados permitiu a montagem de isotermas para a determinação das equações representativas do processo.

### **1. Introdução**

A contínua geração de cinzas de carvão devido à utilização deste último nas termelétricas, vem exigindo a necessidade do desenvolvimento de novas tecnologias para o aproveitamento desse rejeito industrial. Para o caso da Usina Termelétrica Jorge Lacerda – Tubarão/SC, toda a cinza leve produzida é reaproveitada pela indústria cimenteira, enquanto que a fração pesada praticamente não tem aplicação ficando estocada em barragens. Com o objetivo de minimizar o impacto gerado pela não utilização deste material, alguns estudos encontram-se em andamento sendo que uma das soluções seria o seu reaproveitamento através de tratamento alcalino hidrotérmico que promove a transformação das cinzas em material zeolítico. As zeólitas formadas apresentam capacidades de troca catiônica dependentes de vários fatores, entre eles a natureza e concentração do cátion metálico bem como do pH da solução utilizada. As isotermas que descrevem o processo são analisadas no presente estudo para os metais  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Zn}^{+2}$ ,  $\text{Pb}^{+2}$  e  $\text{Mn}^{+2}$ .

## 2.0 Objetivo

Este estudo tem o objetivo de promover o reaproveitamento das cinzas geradas na queima de carvão em usinas termelétricas e de viabilizar sua reutilização na captação de cátions indesejáveis em efluentes contaminados. Além disso também foi realizado o estudo da capacidade de troca iônica das zeólitas geradas em função da concentração do cátion.

## 3.0 Materiais e Métodos

### 3.1 Tratamento Alcalino Hidrotérmico das Cinzas de Carvão

A fração pesada das cinzas de carvão foram lixiviadas utilizando soluções com distintas concentrações de NaOH, bem como em diferentes condições de temperatura, tempo, relação sólido – líquido e relação  $Al^{+3}/Si^{+4}$ . No total, foram realizados 8 ensaios em duplicata nas condições apresentadas na tabela 1.

Tabela 1: Condições de Síntese das Zeólitas

Testes	Concentração (mol/L)	Temperatura (°C)	Tempo (h)	Al/Si	S/L
LC01	2	100	0.5	1	1/6
LC02	5	100	0.5	0.51	1/8
LC03	2	150	0.5	0.51	1/6
LC04	5	150	0.5	1	1/8
LC05	2	100	6	1	1/8
LC06	5	100	6	0.51	1/6
LC07	2	150	6	0.51	1/8
LC08	5	150	6	1	1/6

O procedimento adotado foi o tratamento de 50g de cinzas com solução de NaOH em autoclave Parr nos intervalos de tempo previamente determinados. O produto zeolítico obtido foi lavado com água destilada até um volume de filtrado de 1000mL.

Após a secagem do material, todos os produtos obtidos foram lavados para que o valor do pH fosse ajustado para 8 com água destilada e gotas de HCl 1%. Após a secagem, o material foi enviado para a Difração de Raios-X para a determinação da composição dos produtos zeolíticos obtidos.

### 3.2 - Determinação da Capacidade de Troca Catiônica das Zeólitas Formadas

A capacidade de troca catiônica para as zeólitas formadas foi determinada através do contato do material adsorvente com soluções de cátions metálicos de diferentes concentrações. O material zeolítico utilizado foi o do ensaio de melhores resultados de conversão, LC08. Os cátions analisados foram  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Zn}^{+2}$ ,  $\text{Pb}^{+2}$  e  $\text{Mn}^{+2}$  nas concentrações de 10, 100, 1000, 1500 e 3000 ppm respectivamente, e os ensaios foram realizados à temperatura ambiente e pH constante. Os valores de pH de ensaio foram definidos de acordo com a natureza do cátion, de forma que nas condições de ensaio houvesse a predominância de sua forma dissociada para evitar a precipitação de hidróxidos metálicos.

Nesta etapa foram utilizados 50mL de solução do cátion metálico e 0,5g de zeólita sintética lavada. Neste ponto o pH da solução era ajustado e o sistema submetido à agitação por 2 horas a 180 rpm. Terminado o ensaio o filtrado obtido era analisado por absorção atômica.

## 4.0 Resultados e Discussão

### 4.1 Tratamento Alcalino Hidrotérmico das Cinzas de Carvão

Inicialmente as cinzas apresentavam composição básica de 56,8% de  $\text{SiO}_2$  (quartzo) e 24,5% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (alumina), existindo ainda traços de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e outros óxidos. A formação das fases zeolíticas foi determinada através da análise por difração de raios-X. Com exceção dos experimentos LC01 e LC02, foram obtidas diferentes zeólitas nos ensaios realizados, dentre as quais : philipsita (P), hidroxicantrinita (H) e analcima (A), bem como zeólitas de composição idêntica a estas, com distorções em suas estruturas cristalinas.

Os resultados obtidos nos difratogramas mostram que o processo de zeolitização não foi eficiente para os ensaios realizados quando as condições mínimas de temperatura e tempo de reação ocorreram concomitantemente (Figuras 01 e 02). Verifica-se ainda que, para as condições em que todas as variáveis são máximas a intensidade dos picos obtidos no difratograma é maior, o que indica em uma aproximação semiquantitativa, a formação de maior quantidade de produto zeolítico (Figura 03). Desta maneira torna-se claro que o processo é dependente das variáveis: tempo e temperatura de forma muito significativa.

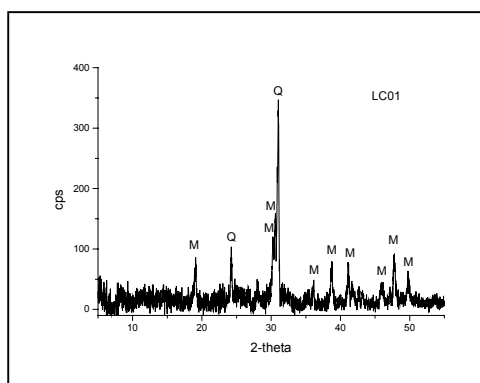


Figura 01: Difratograma do ensaio LC01

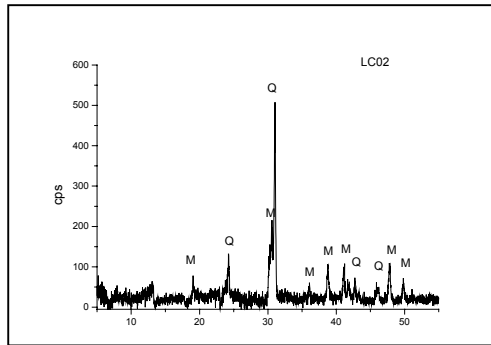


Figura 02: Difratoograma do ensaio LC02

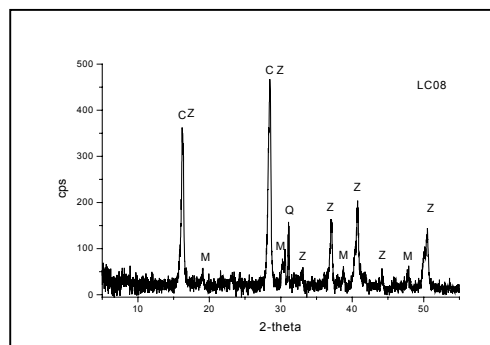


Figura 03: Difratoograma do ensaio LC08

O processo de zeolitização compreende três fases: dissolução, condensação e cristalização. A dissolução, primeira etapa do processo, ocorre em temperaturas de até 120°C, quando se forma o gel aluminossilicato (Murayama, 2002). É possível associar o andamento do processo de lixiviação através desta etapa. A partir dos resultados obtidos observa-se que uma consequência da elevação da temperatura de ensaio é o aumento da velocidade de lixiviação. Verifica-se isto através do resultado do ensaio LC03 (T = 150°C, t = 0,5h) realizado na condição mínima de tempo em que a lixiviação foi efetiva (Figura 04).

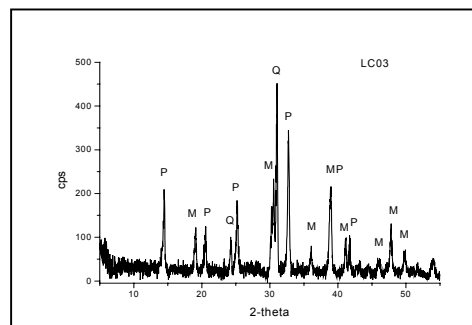
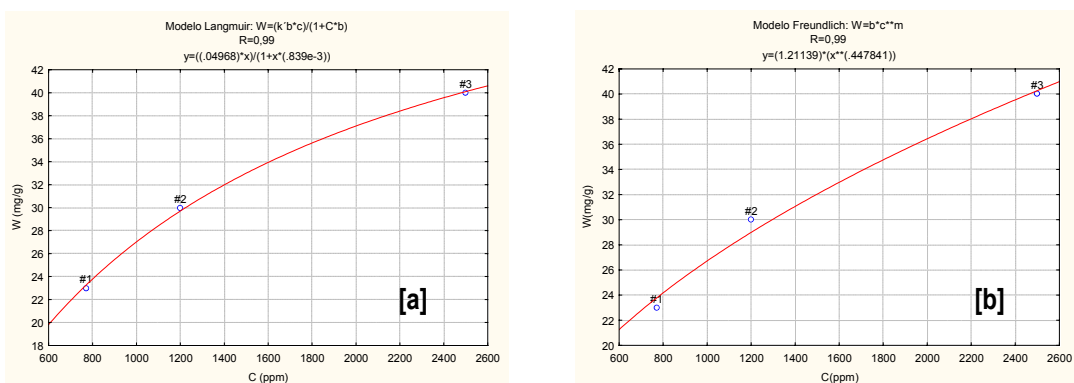
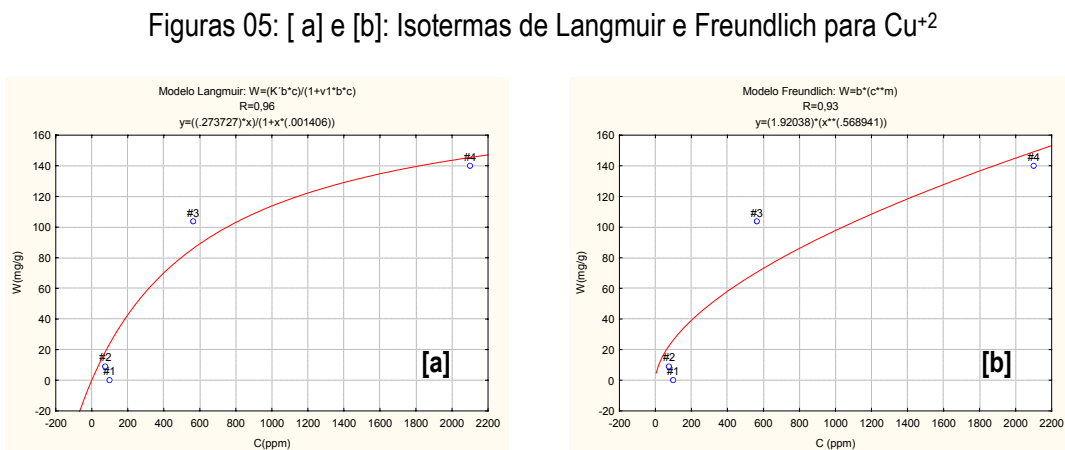
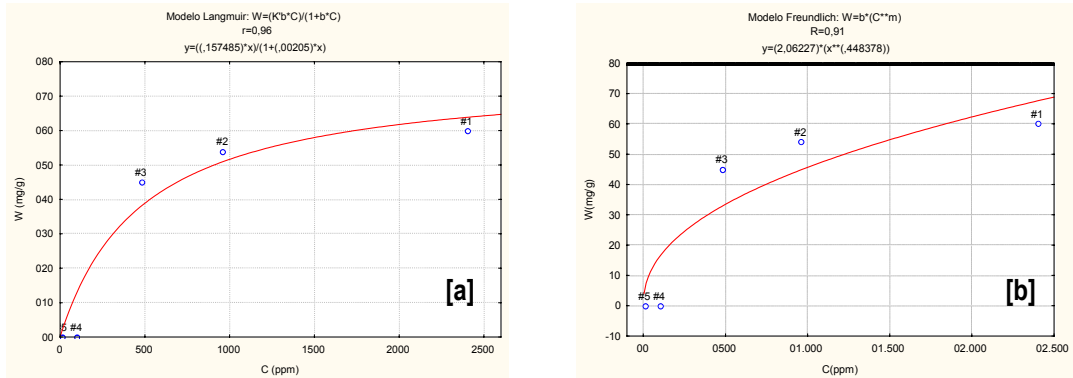
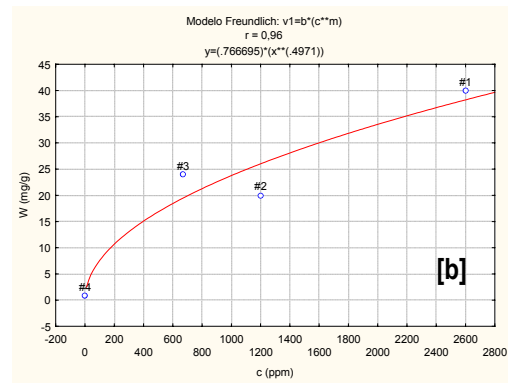
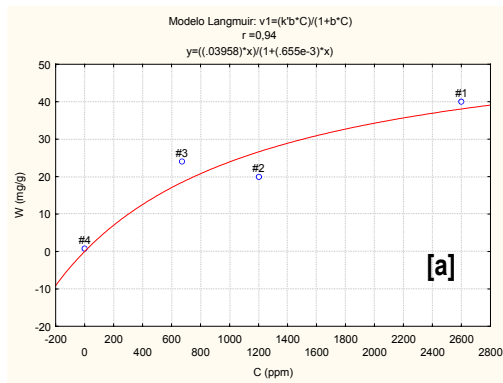


Figura 04: Difratoograma do ensaio LC 03

#### 4.2 Determinação da Capacidade de Troca Catiônica das Zeólitas Formadas

Com os resultados obtidos foram traçadas as isotermas de Langmuir e Freundlich para  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Mn}^{2+}$  (Figuras 3 a 5), sendo possível o desenvolvimento de equações representativas do referido processo através da análise das isotermas. As isotermas segundo os modelos citados são muito comuns nos processos de adsorção e no tratamento de efluentes contaminados. (Izidoro & Fungaro, 2003).





Figuras 08 [a] e [b]: Isotermas de Langmuir e Freundlich para  $Mn^{+2}$

A expressão para o modelo de Langmuir é:

$$\frac{1}{W} = \frac{1}{K' b C} + \frac{1}{b} \quad \text{Equação 1}$$

Onde:

W = Quantidade adsorvida por massa de adsorvente;

C = Concentração do metal no equilíbrio;

K' = constante relacionada à energia de adsorção máxima;

b = constante relacionada à capacidade de adsorção máxima ;

A expressão para o modelo de Freundlich é:

$$\log W = m \log C + \log b \quad \text{Equação 2}$$

onde:

W e C têm o mesmo significado daqueles atribuídos à isoterma de Langmuir;

m = constante relacionada à capacidade de adsorção do adsorvente;

b = constante relacionada à distribuição dos sítios ativos do adsorvente.

Cada uma das constantes determinadas nestas isotermas nos fornece interpretações do comportamento da adsorção proporcionando dessa forma, informações importantes sobre o mecanismo de adsorção a uma determinada temperatura. As Isotermas são convexas, ou seja, são favoráveis, pois grandes quantidades trocadas podem ser obtidas com baixas concentrações. As constantes obtidas para os quatro metais analisados estão listadas na Tabela 02.

Tabela 02: Parâmetros das Equações das Isotermas de Langmuir e Freundlich para os metais estudados.

<b>Metal</b>	<b>m (Freundlich)</b>	<b>K'(Langmuir)</b>	<b>b (Langmuir)</b>
<b>Cobre</b>	0,448378	76,8219	0,00205
<b>Chumbo</b>	0,568941	194,6849	0,001406
<b>Zinco</b>	0,44784	59,2133	8,83.10 <sup>-3</sup>
<b>Manganês</b>	0,4971	60,4275	0,65.10 <sup>-3</sup>

Pelo valor de K' na isoterma de Langmuir temos que a preferência da adsorção é Pb > Cu > Mn > Zn. A característica essencial da isoterma de Langmuir pode ser expressa pela constante adimensional chamada parâmetro de equilíbrio, a qual é definida como:

$$RL = \frac{1}{1 + bC_0} \quad \text{Equação 3}$$

onde C<sub>0</sub> é a concentração inicial do metal mais alta (mg L<sup>-1</sup>) e b é a constante de Langmuir. O valor de R<sub>L</sub> entre 0 e 1 indica adsorção favorável na análise da isoterma de Langmuir enquanto o valor de 1/m apresenta a mesma função na isoterma de Freundlich quando apresenta valores entre 2 e 10.

Tabela 03: Valores de R<sub>L</sub> e 1/m para os metais testados.

<b>Metal</b>	<b>R<sub>L</sub></b>	<b>1/m</b>
Cobre	0,1398	2,23026
Chumbo	0,1916	1,7576
Zinco	3,63.10 <sup>-2</sup>	2,2329
Manganês	0,3373	2,0117

## 5.0 Conclusão

O presente estudo mostrou que Zeólitas de apreciável CTC, podem ser obtidas a partir da lixiviação alcalina hidrotérmica de cinzas de carvão, como confirmam as isotermas ilustrativas do processo de adsorção. Os metais analisados apresentam a CTC crescente na ordem: Zn < Mn < Cu < Pb. Todos os metais apresentaram adsorção favorável, com respostas de  $R_L$  e  $1/m$  nas isotermas de Langmuir e Freundlich dentro das faixas desejadas.

## 6.0 Referências Bibliográficas

- IZIDORO, Juliana de Carvalho; FUNGARO, Denise Alves. **Tratamento de efluentes industriais usando material zeolítico preparado com cinzas de carvão**. In: Prêmio Jovem Cientista do Futuro – Água – Fonte de Vida, Porto Alegre (Brasil), 2003, pp. 129.
- QUEROL, X., MORENO, N., UMAÑA, J.C., et al., 2002, Synthesis of zeolites from coal fly ash: na overview, **International journal of coal geology**, v.50.,pp.413-423.
- BERKGAUT, V., SINGER, A., 1996, High capacity cation exchanger by hydrothermal zeolitization of coal fly ash. **Applied clay science**, v. 10, pp. 369-378.
- MURAYAMA, N.; YAMAMOTO, H.; SHIBATA, 2002, Mechanism of zeolite synthesis from coal fly ash by alkali hydrothermal reaction. **Int. J. Miner. Process** , v. 64, pp. 1–17.