



## Adsorção de zinco em água por compósitos zeólita - óxido de ferro

*Denise Alves Fungaro e José Eduardo Alves Graciano*

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Centro de Química e Meio Ambiente, Av. Prof. Lineu Prestes, 2242, São Paulo - SP, Brasil, CEP 05508-000, e-mail: dfungaro@ipen.br

**Resumo:** As características de adsorção de zeólitas sintetizadas a partir de cinzas de carvão com as propriedades magnéticas de óxidos de ferro foram combinadas em um compósito para produzir materiais magnéticos adsorventes. Os compósitos magnéticos zeólita:óxido de ferro foram preparados com razão em massa de 3:1, 2:1 e 1:1. Os dados experimentais das isotermas de equilíbrio para o íon metálico  $Zn^{2+}$  sobre os compósitos foram modelados usando as isotermas de Freundlich e Langmuir. A presença de óxido de ferro não afetou a capacidade de adsorção dos compósitos magnéticos.

**Abstract:** Adsorption characteristics of zeolites synthesized from fly ash with the magnetic properties of iron oxides were combined in a composite to produce magnetic materials adsorbents. The zeolite:iron oxide magnetic composites were prepared with weight ratios of 3:1, 2:1 and 1:1. The experimental data of equilibrium isotherms for metal ion  $Zn^{2+}$  onto the composites were modeled using isotherms by Freundlich and Langmuir. The presence of iron oxide did not affect the adsorption capacity of the magnetic composites.

---

### **Introdução**

Um dos resíduos sólidos mais significativos em termos de volume no Brasil são as cinzas de carvão geradas em usinas termelétricas. Anualmente mais de 3,5 milhões de toneladas de carvão são usadas para a geração termoelétrica, o que faz com que a quantidade de cinzas geradas cheguem a 1,7 milhões de toneladas por ano.

A necessidade de retirar as cinzas das usinas termelétricas a baixo custo faz com que se adotem práticas de disposição em áreas impróprias e sem medidas de proteção adequadas.

A lixiviação de áreas de disposição das cinzas causa a contaminação do solo, de águas superficiais e subterrâneas por íons metálicos e sulfato. O teor de compostos solúveis na cinza varia de traços a vários por cento e estas espécies também podem entrar na cadeia alimentar via plantas.

As aplicações das cinzas mais frequentes são na fabricação e incorporação ao cimento e uso como material fertilizante, mas isto ainda ocorre em pequena escala (~ 30%) e sem aumento previsto de uso. O pequeno nível de consumo das cinzas de carvão é inevitável devido à combinação de custos altos de transporte com produto de relativamente baixo valor no mercado.

Uma das maneiras de reduzir os impactos ambientais decorrentes da disposição destes resíduos no ambiente consiste na ampliação de sua utilização com a consequente adição de valor agregado.

A alta porcentagem de aluminossilicatos presente na cinza de carvão faz com que seja uma fonte disponível e de baixo custo de silício e alumínio para a síntese de material zeolítico por tratamento hidrotérmico em meio alcalino [Henmi, 1987; Querol *et al.*, 1997; Poole *et al.*, 2000; Rayalu *et al.*, 2000; Kolay *et al.*, 2001; Murayama *et al.*, 2002]. As substâncias tóxicas que as cinzas contêm são removidas na solução básica que é encaminhada para tratamento posterior. O

conteúdo de zeólita obtido varia entre 20 - 75% dependendo das condições da reação de ativação. O material zeolítico (ou zeólita sintética) pode ser utilizado como trocador catiônico apresentando capacidade de troca catiônica na faixa de 1,00 a 3,96 meq g<sup>-1</sup> [Singer e Berggaut, 1995; Lin e Hsi, 1995; Amrhein *et al.*, 1996; Querol *et al.*, 2001, 2002].

As vantagens do uso da zeólita obtida a partir das cinzas de carvão como adsorvente são: (1) é sintetizada a partir de resíduo abundante e poluente; (2) o reagente usado na síntese é de baixo custo e pode ser reaproveitado; (3) a zeólita pode ser regenerada; (4) a estrutura confere seletividade de moléculas por tamanho (5) apresenta estabilidade térmica e resistência à radiação.

O material zeolítico preparado com as cinzas de carvão coletadas em usina termelétrica situada no nordeste do Paraná mostrou-se eficiente na remoção de metais em água e efluentes de galvanoplastia e na remediação de solo contaminado [Fungaro *et al.*, 2002, 2004a, 2004b].

A modificação da zeólita preparada com cinzas de carvão em um compósito de óxido de ferro tornando-se um material adsorvente magnético tem grande potencial de aplicação ambiental. O material adsorvente saturado de contaminantes após a adsorção poderá ser separado do meio líquido por um simples processo de campo magnético.

O objetivo do trabalho foi estudar as características de adsorção dos íons zinco em água usando diferentes compósitos zeólita - óxido de ferro. Os dados de equilíbrio de adsorção foram analisados pelos modelos de Langmuir e Freundlich.

## ***Experimental***

### *Materiais e Reagentes*

Todos os reagentes eram de grau analítico (Merck) e as soluções foram preparadas a partir da diluição de solução estoque com água ultrapura do sistema Millipore Milli-Q. Os experimentos foram realizados à temperatura de 25 °C. Agitador mecânico com temperatura controlada e centrífuga foram utilizados.

### *Preparação da zeólita modificada*

As cinzas de carvão retidas no filtro manga da Usina Termelétrica de Figueira, localizada no Paraná, foram utilizadas no estudo. O seguinte procedimento foi seguido no tratamento hidrotérmico das cinzas de carvão [Henmi, 1987]: a amostra contendo 20 g de cinzas de carvão foi aquecida em estufa, à 100 °C, por 24 h com 160 mL de NaOH 3,5 mol L<sup>-1</sup>. A suspensão foi filtrada, o sólido repetidamente lavado com água destilada e seco em estufa a 80 °C.

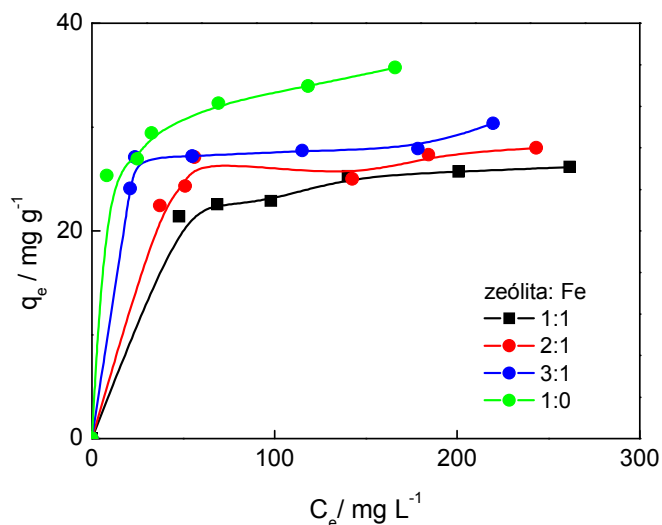
Os compósitos foram preparados pela mistura da zeólita de cinzas de carvão com óxidos de ferro obtidos pelo método da co-precipitação. A quantidade de zeólita foi ajustada para obter-se a razão em massa de zeólita:óxido de ferro de 3:1, 2:1 e 1:1. O material obtido foi seco em estufa.

### *Estudos sobre a remoção de íon metálico*

Os testes de adsorção foram realizados por processos descontínuos. Uma alíquota de 100 mL da solução de íon metálico com concentração conhecida foi colocada com 1 g de zeólita sob agitação. O sobrenadante foi separado por centrifugação e a concentração final da solução foi determinada por titulação complexiométrica com EDTA. Os dados das isotermas de Langmuir e Freundlich foram obtidos após um tempo de equilíbrio de 24 h. Os estudos foram realizados utilizando-se concentrações do íon metálico na faixa de 262 – 523 mg L<sup>-1</sup>.

## Resultados e Discussão

Os compósitos formados a partir das zeólitas:óxido de ferro em diferentes proporções (3:1; 2:1; 1:1) foram utilizados na adsorção de íons  $Zn^{2+}$ . As isotermas de adsorção estão mostradas na Figura 1 e foram comparadas com a isoterma da zeólita não modificada por óxido de ferro.



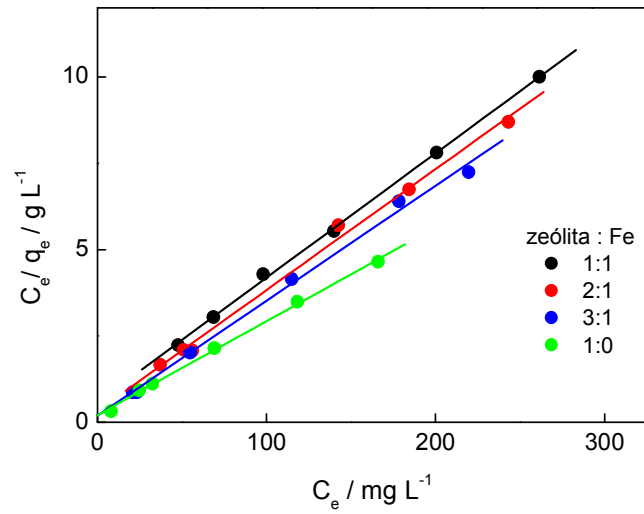
**Figura 1** - Isoterma de adsorção de  $Zn^{2+}$  sobre os compósitos zeólita:óxido de ferro e zeólita.

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 [Giles e Smith, 1974]. Nesta classificação qualitativa, as isotermas foram divididas em quatro classes principais que por conveniência usam o termo S (Sigmoidal), L (Langmuir), H (alta afinidade) e C (partição constante). Cada uma das classes foi subdividida de acordo com a presença de patamares, pontos de inflexão de máximo ou mínimo (subgrupos 1, 2, 3, 4 ou max).

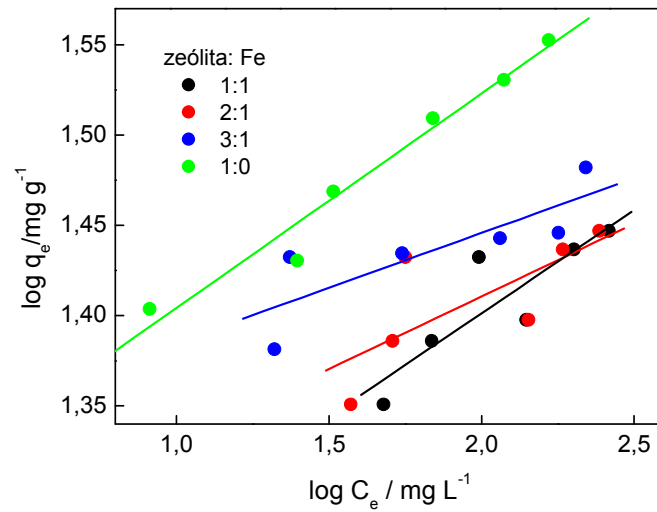
As isotermas do  $Zn^{2+}$  com todos os adsorventes apresentaram um comportamento concordante com o Tipo L2, no qual a afinidade de adsorção aumenta com o aumento da concentração do adsorvato até a saturação.

Os dados de adsorção foram ajustados pelos modelos de Langmuir e Freundlich que são os mais freqüentemente usados para descrever isotermas para aplicações em tratamento de águas e efluentes [Perrich, 1981; Faust e Aly, 1987].

A Figura 2 mostra as isotermas de Langmuir e Freundlich obtidas pelas equações linearizadas com as zeólitas e as respectivas constantes foram determinadas por regressão linear (Tabela 1). Na Tabela encontram-se também os valores do parâmetro adimensional de Langmuir dado por  $R_L = 1/(1+bC_0)$  [Hall *et al.*, 1966].



(a)



(b)

**Figura 2** - Isothermas de adsorção do  $\text{Zn}^{2+}$  com diferentes adsorventes: (a) Langmuir e (b) Freundlich.

**Tabela 1** – Parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich para o  $Zn^{2+}$  com vários tipos de adsorventes.

Adsorvente	Langmuir			
	$Q_0$ (mg g <sup>-1</sup> )	$b$ (L mg <sup>-1</sup> )	$R_L$	$R^2$
Zeólita :Fe 1:1	27,8	0,062	0,668	0,9995
Zeólita:Fe 2:1	28,6	0,108	0,536	0,9979
Zeólita:Fe 3:1	30,0	0,175	0,417	0,9979
Zeólita	36,8	0,113	0,016	0,9991
	Freundlich			$R^2$
	$K_f^*$	$n$		
Zeólita :Fe 1:1	53,4	8,75		0,8696
Zeólita:Fe 2:1	17,8	12,4		0,7374
Zeólita:Fe 3:1	21,1	16,5		0,8240
Zeólita	19,3	8,42		0,9828

(\*) (mg g<sup>-1</sup>)(L mg<sup>-1</sup>)<sup>1/n</sup>

A capacidade de adsorção máxima, pela equação de Langmuir, decresceu na seguinte seqüência: zeólita > compósito 3:1 > compósito 2:1 > compósito 1:1. Este resultado está provavelmente relacionado ao decréscimo da área superficial causado pela presença de óxido de ferro nos compósitos. Os valores dos coeficientes de correlação das retas mostraram que os dados de adsorção se ajustaram mais adequadamente ao modelo de Langmuir. Os valores das constantes  $n > 1$  e  $R_L$  ( $0 < R_L < 1$ ) indicaram que o processo de adsorção foi favorável dentro da faixa de concentração do íon metálico estudada [Hall *et al.*, 1966].

A capacidade máxima de adsorção não foi afetada significativamente quando se aumentou a quantidade de óxido de ferro depositado na superfície da zeólita de cinzas de carvão. Desta maneira, o teor de óxido de ferro magnético poderá ser aumentado na superfície do suporte visando a melhor separação por atração magnética sem alterar a eficiência de adsorção do material.

### Conclusões

As propriedades de adsorção das zeólitas sintetizadas a partir de cinzas de carvão podem ser combinadas com as propriedades magnéticas do óxido de ferro para produzir materiais adsorventes magnéticos que poderão ser utilizados na remoção de íons metálicos em efluentes aquosos. O processo de preparação é simples e não requer a utilização de reagentes especiais. Os compósitos apresentaram alta capacidade de adsorção para os íons  $Zn^{2+}$  em solução aquosa e o fato mais importante foi que não houve decréscimo significativo na capacidade de adsorção quando comparada com a zeólita não modificada por ferro.

A abundância do resíduo poluidor justifica a adoção do processo de reciclagem das cinzas de carvão na gestão ambiental de usinas termelétricas ampliando a possibilidade de comercialização.

### Agradecimentos

Os autores agradecem a Carbonífera do Cambuí Ltda. pelas amostras de cinzas de carvão.

## Referências

- Amrhein, C., Haghnia, G. H., Kim, T. S., Mosher, P. A., Gagajena, R. C., Amanios, T., Torre, L., *Environmental Science and Technology*, 30, 735-742, 1996.
- Faust, S. D., Aly, O. M., *Adsorption Process for Water Treatment*, Butterworths, London, 1987.
- Fungaro, D. A., Silva, M. G., *Química Nova*, 25, 1081-1085, 2002.
- Fungaro, D. A., Flues, M. S-M., Celebroni, A. P., *Química Nova*, 27, 582-585, 2004a.
- Fungaro, D. A., Aplicação de material zeolítico preparado com cinzas de carvão no tratamento de águas contaminadas, *Revista Meio Filtrante*, p.12-13, Abril/Maio/Junho 2004b.
- Giles, C. H., Smith, D., *Journal of Colloid and Interface Science*, 47, 755-765, 1974.
- Hall, K. R., Eagleton, L. C., Acrivos, A., Vermeulen, T., *Industrial & Engineering Chemistry Fundamental*, 5, 212-219, 1966.
- Henmi, T., *Clay Science*, 6, 277-282, 1987.
- Kolay, P. K., Singh, D. N., Murti, M. V. R., *Fuel*, 80, 739-745, 2001.
- Lin, C. F., Hsi, H. C., *Environmental Science and Technology*, 29, 1109-1117, 1995.
- Murayama, N., Yamamoto, H., Shibata, J., *International Journal of Mineral Processing*, 64, 1-17, 2002.
- Perrich, J. R., *Activated Carbon Adsorption for Waste Water Treatment*, CRC Press, Boca Raton, 1981.
- Poole, C., Prijatama, H., Rice, N. M., *Minerals Engineering*, 13, 831-842, 2000.
- Querol, X., Alastuey, A., Lopez-Soler, A., Plana, F., Andres, J. M., Juan, R., Ferrer, P., Ruiz, C. R., *Environmental Science and Technology*, 31, 2527-2532, 1997.
- Querol, X., Plana, F., Alastuey, A., Lopez-Soler, A., Medinaceli, A., Valero, A., Domingo, M. J., Garcia-Rojo, E., *Fuel*, 80, 857-865, 2001.
- Querol, X., Moreno, N., Umaña, J. C., Alastuey, A., Hernández, E., López-Soler, A., Plana, F., *International Journal of Coal Geology*, 50, 413-423, 2002.
- Rayalu, S., Meshram, S. U., Hasan, M. Z., *Journal of Hazardous Materials*, B77, 123-131, 2000.
- Singer, A., Bergaut, V., *Environmental Science and Technology*, 29, 1748-1753, 1995.