

Utilização de Zeólita Analcima a partir de Cinza Leve de Carvão Mineral na Adsorção de Cu^{+2} e Cd^{+2} em Soluções Aquosas

Rocha Junior, C.A.F.¹; Santos, S.C.A.¹; Souza, C.A.G.²; Angélica, R.S.¹; Neves, R.F.^{1,2}

¹Programa de Pós Graduação em Geologia e Geoquímica (PPGG-UFPA)

²Programa de Pós Graduação em Engenharia Química (PPEQ-UFPA)

Lot. Cristo Redentor Rua Pe. José de Anchieta n° 450a, Ananindeua, Coqueiro, CEP: 67125-165.
augustorocha2@gmail.com

RESUMO

A utilização de zeólitas para a remoção de metais pesados em efluentes contaminados vem ao longo dos anos sendo amplamente difundida, em virtude de sua alta capacidade de troca catiônica em soluções aquosas. Assim este trabalho objetiva a utilização de zeólita analcima para remoção de Cu^{+2} e Cd^{+2} em soluções aquosas em diferentes concentrações, sendo o material zeolítico sintetizado a partir de cinza leve de carvão mineral gerada em uma planta de alumina da região norte do Brasil. A utilização da zeólita analcima mostrou-se bem satisfatória, pois este produto removeu quase que totalmente os íons Cu^{+2} e Cd^{+2} das soluções com concentrações até 200ppm, assim como demonstrou uma capacidade média para soluções de 400ppm, que demonstra boa aplicabilidade deste material para o tratamento de efluentes com contaminações nas faixas de concentração estudadas. Os modelos de adsorção de Langmuir e Freundlich demonstraram um bom ajuste aos dados experimentais gerados neste trabalho.

Palavras-chave: Adsorção, Zeólita, Metal pesado, Cinza leve.

1. INTRODUÇÃO

A busca do homem pela preservação ambiental vem ao longo dos anos desenvolvendo processos que possam transformar resíduos industriais em materiais úteis a sociedade, diminuindo assim seu impacto no meio ambiente. Um destes resíduos é a cinza de carvão mineral, gerada a partir da queima deste carvão em termoelétricas para a produção de vapor e/ou energia. Sua produção no âmbito mundial ultrapassa 550 milhões de ton/ano, sendo no Brasil produzido mais de 1,7 milhões de ton/ano, 80% de cinza leve ou volante e 20% de cinza pesada ou de fundo [1], deste total apenas 30% é comercializado, principalmente para a produção de clínquer utilizado na fabricação do cimento *Portland*, ficando o restante disposto em bacias de rejeito ou utilizado para recompor minas de carvão desativadas [2,3]. Assim, processos que transformem esta cinza em material de alto valor agregado tornam-se necessários, a fim de diminuir a sua presença no meio ambiente.

A semelhança na composição química da cinza de carvão, com o material vulcânico precursor das zeólitas naturais foi a principal razão do desenvolvimento de experimentos envolvendo a síntese de zeólitas a partir desta matéria-prima.

Zeólitas são aluminossilicatos hidratados cristalinos com elementos do grupo I e II da tabela periódica. Sua estrutura está baseada em infinitas redes tridimensionais de tetraedros de

$[\text{SiO}_4]^{-4}$ e $[\text{AlO}_4]^{-5}$ unidos pelos vértices por oxigênio. Estas redes formam uma grande quantidade de espaços vazios e abertos, sendo estas responsáveis pela definição de inúmeras propriedades especiais das zeólitas. [4,5].

Como consequência desta peculiar estrutura das zeólitas, estas podem ser usadas em uma ampla faixa de aplicações industriais, como material para troca iônica, catalisador e adsorvente, sendo esta última utilização bastante importante para o tratamento de efluentes contaminados por metais pesados, como por exemplo, o cobre e o cádmio que são altamente tóxicos, podendo causar diversas doenças como, distúrbios emocionais, deficiência hepática, sintomas semelhantes aos do mal de Parkinson, fadiga, perda de peso, fraqueza muscular, disfunção sexual e outros. Desta forma devem ser retirados destes efluentes antes de serem lançados em corpos d'água, evitando assim a contaminação do homem e do ambiente.

Dessa forma, levando em consideração a quantidade de cinzas produzidas tanto no âmbito mundial quanto nacional, o potencial risco ambiental deste material, o seu uso na obtenção de zeólitas e a utilização deste material zeolítico na remoção de metais pesados de efluentes industriais, este trabalho tem como objetivo a utilização de cinzas leves provenientes de uma planta de alumina da região norte do Brasil, como matéria-prima (fonte de sílica e alumina) para síntese de zeólitas, bem como a utilização deste material zeolítico na remoção de cobre e cádmio de soluções aquosas.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Difração de Raios-X

As análises foram realizadas em Difratorômetro de raios-x modelo X'PERT PRO MPD (PW 3040/60) da PANalytical, com Goniômetro PW3050/60 (Theta/Theta), tubo de raios-x cerâmico de anodo de Cu ($K\alpha_1=1,540598 \text{ \AA}$), modelo PW3373/00, com foco fino longo, filtro de $K\beta$ de Ni, potência de 2200W, ddp de 60kv e com detector do tipo RTMS (*Real Time Multiple Scanning*) X'Celerator. Sendo a aquisição de dados feito com o *software X'Pert Data Collector*, versão 2.1a, e o tratamento dos dados com o *software X'Pert HighScore* versão 2.1b, também da PANalytical.

2.2. Método de Quantificação por Rietveld

Para a quantificação das fases mineralógicas do produto zeolítico contendo analcima, pelo Método de Rietveld foi utilizado o programa Fullprof com a interface FULL1 desenvolvida pelo Prof. Dr. Thomas Scheller, do Instituto de Geociências da Universidade Federal do Pará (IG-UFGPA), que controla todos os recursos do Fullprof. Para esta análise, utilizou-se o arquivo com extensão XRDML gerado a partir da análise de DRX deste material, os parâmetros instrumentais da fenda automática do equipamento, bem como as fichas CIF (*crystallographic information file*) do banco de dados do ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*) que são: 28273 e 25786 referentes às fases da analcima e pectolita respectivamente.

2.3. Espectrometria de Fluorescência de Raios-X

Para análise química da cinza leve, microssílica e produto zeolítico contendo a zeólita analcima foi utilizada a Espectrometria de Fluorescência de Raios-X (FRX), através do espectrômetro seqüencial *Axios Minerals* da *PANalytical*. A aquisição dos dados foi feita com o *software SuperQ Manager*, e o tratamento destes com o *software IQ+ Semiquant*, também *PANalytical*.

2.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do produto zeolítico contendo analcima foi feita utilizando-se um microscópio Zeiss modelo LEO 1430. Sendo realizada a metalização da amostra com uma película de platina, feita com equipamento Emitech K550, a uma pressão de $2 \cdot 10^{-1}$ mbar, voltagens de 20 kV e corrente de 25 mA durante 02'30".

2.5. Análise Térmica Diferencial e Gravimétrica (ATD e TG)

Na análise Térmica Diferencial e Gravimétrica do produto zeolítico contendo analcima foi utilizado um equipamento modelo *PL Thermal Sciences*, com analisador térmico simultâneo STA 1000/1500 da *Stanton Redcroft Ltda*, sendo a mostra de zeólita adicionada a um cadinho de alumina com aproximadamente 10 mg da mesma. Esta foi submetida a uma varredura de temperatura desde a ambiente até 1100 °C, com uma taxa de aquecimento de 20°C/min, sob atmosfera estática.

2.6. Processo de Síntese

O principal material de partida utilizado neste trabalho é a cinza leve, sendo a principal fonte de Si e Al para a síntese de zeólita analcima. Adicionalmente, foi utilizada uma microssílica comercial (Ecopowder), além de hidróxido de sódio micropérolas PA da Vetec Química Fina como fonte de metal alcalino.

Como a análise química preliminar da cinza revelou uma razão molar de Si/Al de 2,12, relativamente baixa para a síntese de zeólita analcima, optou-se pela utilização de uma fonte adicional de silício (microssílica), a fim de maximizar a potencialidade de formação desta zeólita.

A metodologia de síntese consistiu na adição de 1g de cinza volante em um reator com volume 50 ml, bem como a adição de 30 ml de água, 10,2 ml de NaOH a 5N e 0,8061g de microssílica determinada a partir da estequiometria necessária para a formação da zeólita analcima. Posteriormente, o reator foi fechado e colocado em uma estufa de laboratório marca Químis modelo 6317M-32. Sendo este reator submetido às temperaturas de 60, 100, 150 e 190°C, por um período de 24 h, a fim de avaliar a melhor temperatura de síntese. Em seguida, o

reator foi retirado da estufa e resfriado com água até a temperatura ambiente, sendo filtrado e lavado com 700 ml de água deionizada todo o produto reacional do reator.

O material retido no papel de filtro foi seco em estufa a 110°C por 3 h, posteriormente transferido para um dessecador até o seu resfriamento. Em seguida foi pesado e acondicionado em frascos de polietileno para posterior análise mineralógica.

2.7. Ensaio de Adsorção de Cu^{+2} e Cd^{+2}

Para os ensaios de adsorção dos íons Cu^{+2} e Cd^{+2} foram utilizadas 6 soluções padrões de cada cátion como adsorbato, nas concentrações de 25, 50, 75, 100, 200 e 400 ppm a partir dos reagentes $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ e $\text{CdSO}_4 \cdot 8/3\text{H}_2\text{O}$ da Vetec Química Fina.

Nestes ensaios utilizou-se 50 ml de cada solução padrão para aproximadamente 0,5 g do material zeolítico como adsorvente, sendo este sistema solução/zeólita agitado por um período de 30 min, através de agitadores magnéticos modelo Q.241-1 da Químis a 70 rpm. Todos os ensaios foram realizados em duplicata para maximizar a confiabilidade dos ensaios de adsorção.

Passado o tempo de contato entre o adsorbato e o adsorvente, cada sistema foi transferido para um funil contendo um papel de filtro quantitativo lento. Em seguida, foram acondicionadas todas as soluções filtradas em frascos de polietileno, para posterior análise química de Cu e Cd.

As análises químicas tanto das soluções padrões quanto das filtradas foram realizadas através da espectrometria de absorção atômica.

A partir dos resultados da espectrometria para cada solução e da quantidade de produto zeolítico utilizado em cada ensaio, foi possível construir isotermas de adsorção para o Cu e Cd e avaliar o ajuste dos dados experimentais aos modelos matemáticos de Langmuir e Freundlich nas diferentes concentrações utilizadas.

As constantes características de cada modelo foram determinadas por meio da técnica de regressão não linear, utilizando-se o aplicativo *Statistica 5* da *Statsoft*.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Análise Difratométrica da Cinza Leve

Analisando o difratograma da Figura 1 observa-se o quartzo (SiO_2) como fase mineralógica principal da cinza leve, bem como identifica-se a presença de outras, como hematita (Fe_2O_3), anidrita (CaSO_4), calcita (CaCO_3) e muscovita ($\text{KAl}_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH})_2$). Sendo estas frequentemente encontradas em cinzas de carvão mineral [6,7].

A presença de anidrita na cinza leve está intimamente ligada ao processo de dessulfuração interna utilizado durante a queima do carvão mineral, onde há a inserção de calcário (CaCO_3) ao longo desta queima, a fim de diminuir as emissões de gases SO_x para a atmosfera. Segundo Vassilev *et al.* e Ferret, algumas fases identificadas na cinza volante estão relacionadas a

temperatura utilizada durante a combustão do carvão, sendo que para processos com baixa temperatura, aproximadamente 1000 °C, algumas fases originalmente do carvão se mantêm durante todo o processo, uma vez que esta faixa de energia não é suficiente para destruir essas estruturas, como por exemplo, o quartzo, hematita e muscovita [8,9]. Tal fato justifica a presença destes minerais na análise de difração, em decorrência da cinza volante utilizada neste trabalho ser produzida à temperatura de aproximadamente 800° C.

Outro ponto a se observar na Figura 1 é a elevação do *background* do difratograma entre 20 a 32 ° (2 θ). Esta justifica-se pela presença de fases amorfas, principalmente de carbono incombusto (residual) e fases vítreas de aluminossilicato.

Estas fases vítreas são responsáveis por grande parte do teor de alumínio determinado pela análise química, visto que a muscovita identificada na difratometria não seria capaz de apresentar tal teor, uma vez que a intensidade de seus picos reflete uma baixa concentração desta fase mineralógica.

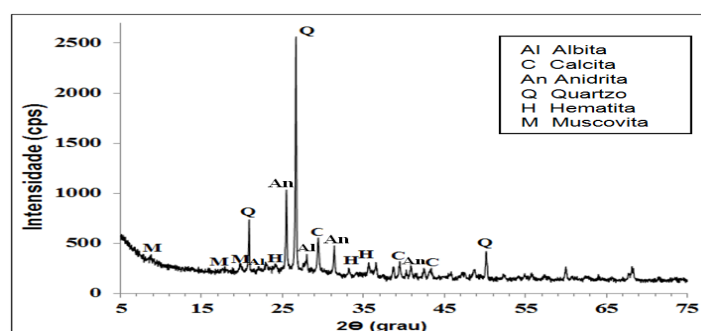


Figura 1: DRX da cinza leve apresentando 5 fases mineralógicas com seus 3 principais picos.

3.2. Análise química da Cinza leve e Microsílica

A caracterização química da cinza leve é bastante importante tanto com relação aos elementos majoritários quanto aos elementos traços presentes em sua composição, pois estes influenciam fortemente no seu potencial de aplicação, bem como determinam seu impacto no meio ambiente.

Os resultados da análise química por espectrometria de fluorescência de raios-x da cinza volante estão apresentados na Tabela 1. Nesta, observa-se que quase 50% da composição deste material apresenta o SiO₂ (33,72%) e Al₂O₃ (13,32%) como óxidos principais, sendo esta característica esperada uma vez que os trabalhos de Lin e Hsi, Querol *et al.*, Vassilev e Vassileva e Shigemoto mostram que estes são os principais constituintes das cinzas de carvão mineral [6,7,10,11]. Segundo Woolard, Vassilev e Menendez e Paprocki *et al.* estes altos teores de SiO₂ e Al₂O₃ encontrado na cinza conferem a esta uma grande aplicação como matéria-prima na síntese de zeólitas, uma vez que estes óxidos são um dos componentes básicos das estruturas zeolíticas [3,8,12].

Outra importante característica a se avaliar a partir da análise química da cinza volante para fins zeolíticos é a presença de algumas impurezas, como por exemplo, o Fe₂O₃ e CaO que atuam

de forma negativa durante a formação deste material. Paprocki *et al.* e Umaña afirmam que o óxido de ferro é responsável pela diminuição da cristalização das zeólitas e dissolução do silício e alumínio no meio reacional, uma vez que este ocupa preferencialmente a superfície das partículas da cinza, dificultando processo difusivo entre estas e o meio [3,13]. O valor de Perda ao Fogo (PF) para este material mostra-se muito expressivos (22,20%) sendo a maior parte relacionada à perda da matéria orgânica, como será descrito a seguir nos resultados das análises térmicas, bem como a perda de CO₂ da estrutura da calcita e de SO₄, da estrutura da anidrita.

A análise química da microssílica comercial utilizada na síntese (Tabela2), demonstra que este material apresenta um alto teor de SiO₂, bem como baixo teor de impurezas, o que torna sua utilização bastante eficiente neste processo, pois segundo PAPROCKI *et al.* a síntese de zeólitas é fortemente afetada por alguns parâmetros como: teor de Fe, metais alcalinos, umidade e outros [3].

Tabela 1: FRX da cinza leve.

| Composto | Concentração (%) |
|--------------------------------|------------------|
| SiO ₂ | 33,72 |
| Al ₂ O ₃ | 13,32 |
| Fe ₂ O ₃ | 5,75 |
| TiO ₂ | 0,73 |
| CaO | 14,44 |
| MgO | 1,49 |
| Na ₂ O | 0,76 |
| K ₂ O | 1,31 |
| SO ₃ | 6,48 |
| PF* | 22,20 |
| Total | 100,20 |

Tabela 2: Análise de Fluorescência de Raios-X da microssílica.

| Composto | Concentração (%) |
|--------------------------------|------------------|
| SiO ₂ | 96,3 |
| Al ₂ O ₃ | 0,05 |
| Fe ₂ O ₃ | 0,05 |
| CaO | 0,28 |
| MgO | 0,3 |
| Na ₂ O | 0,19 |
| K ₂ O | 0,65 |
| PF | 1,69 |
| Total | 99,32 |

3.3. Produtos Zeolíticos

A Tabela 3 mostra os diferentes tipos de zeólitas obtidos a partir da mistura cinza/microssílica em função das temperaturas reacionais adotadas. Observa-se que não houve formação de nenhum material zeolítico para temperatura de 60°C. A análise de DRX deste produto (Figura 2) mostra ainda uma grande intensidade nos picos de quartzo, o que demonstra a baixa solubilidade desta fase à temperatura adotada, ocasionando assim um baixo teor de Si no meio para a formação das zeólitas.

Tabela 3: Produtos obtidos na Síntese de zeólitas.

| Tipos de Zeólita | Produto Zeolítico | | | |
|------------------|-------------------|-------|-------|-------|
| | 60°C | 100°C | 150°C | 190°C |
| Analcima | - | - | X | X |
| Philipsita | - | X | X | - |
| Zeólita P | - | X | X | - |
| Tobermorita | - | - | - | X |

(X) Zeólita sintetizada, (-) Zeólita não formada.

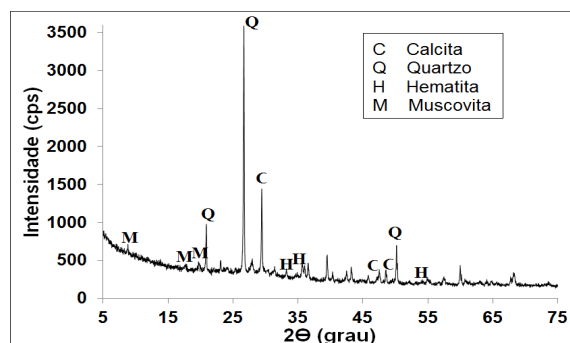


Figura 2: DRX do produto reacional a 60°C.

A partir de 100°C (Tabela 3) observou-se a formação das zeólitas analcima, philipsta, tobermorita e zeólita P, bem como identifica-se uma grande intensidade nos picos dos minerais presentes inicialmente na cinza (quartzo, hematita, anidrita, calcita e muscovita), denotando uma baixa concentração das fases zeolíticas no produto final. O domínio das fases zeolíticas sobre os minerais originais da cinza são observados somente para temperaturas de 150°C e 190°C, como mostram as Figuras 3 e 4. Nestas, podemos observar a total dissolução do quartzo, que de acordo com Singer e Berkgaut (1995) está relacionada à zeolítização da cinza volante [14]. Outro aspecto a se considerar na Figura 4 é que apesar da análise de DRX deste material ter identificado tobermorita no produto final, as intensidades de seus picos revelam uma baixa concentração desta fase. Sendo, no entanto identificado uma alta intensidade nos picos da pectolita, um mineral do grupo dos silicatos e subgrupo dos inossilicatos.

Análises de microscopia eletrônica do produto reacional a 190°C mostram cristais com morfologia trapezoédrica com raros octaedros de analcima, bem como cristais aciculares de pectolita (Figura 5). A análise termogravimétrica e termodiferencial (Figura 6) deste produto demonstra a presença de três picos endotérmicos característicos em 51°C, 333°C e 682°C, referentes a três tipos de água zeolítica.

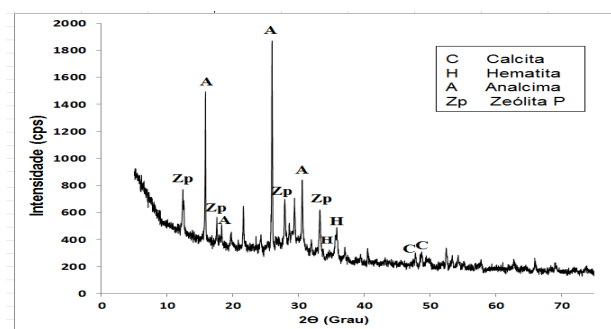


Figura 3: Produto zeolítico sintetizado a 150°C.

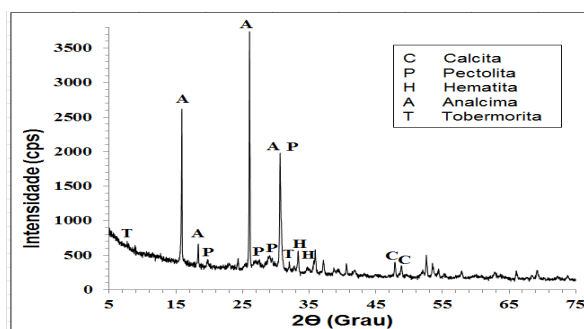


Figura 4: Produto zeolítico sintetizado a 190°C.

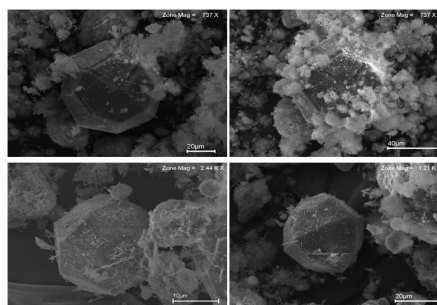


Figura 5: Fotomicrografias do produto reacional a 190°, apresentando cristais de pectolita em forma de agulhas sobre cristais de analcima trapezoidais.

3.4. Ensaio de Adsorção de Cu^{+2} E Cd^{+2}

A partir dos dados da análise de DRX foi possível determinar o melhor produto a ser utilizado no processo de adsorção dos íons Cu^{+2} e Cd^{+2} em solução aquosa, sendo o produto sintetizado a 190°C o mais adequado.

3.4.1. Quantificação Mineralógica

Uma prévia quantificação das fases mineralógicas no produto utilizado para a adsorção foi realizada a fim de se obter a concentração da fase zeolítica neste produto.

A partir da análise de DRX deste produto (Figura 4) foi possível determinar a mineralogia deste material, assim como as fichas CIF referentes a cada uma das fases identificadas. De acordo com o DRX desta amostra as fases presentes são: analcima e pectolita, apresentando as fichas 28273 e 25786 no banco de dados do ICSD respectivamente. A fase da tobermorita foi excluída da análise uma vez que seus picos não apresentam grandes intensidades o que traria uma problemática a mesma, pois seria muito difícil o enquadramento desta fase aos diversos parâmetros do método de quantificação por Rietveld.

Para o início do refinamento foram inseridas cada uma das fichas CIF, bem como o arquivo *Analcima_mistura_amostras.xrdml* gerado pelo programa *X`PertHighScore* e os arquivos dos parâmetros instrumentais para a fenda automática (*Xpartpro.ADS10.inf*) no programa de quantificação. Posteriormente o procedimento de ajuste do difratograma do produto sintetizado ao difratograma teórico proposto pelo método foi iniciado, considerando-se diversos parâmetros instrumentais da análise de DRX, assim como estruturas de cada fase mineralógica.

A quantificação pelo Método de Rietveld do produto a 190°C foi realizado até o 6º refinamento, pois a tentativa de melhorar ainda mais os valores de ajuste R_{Bragg} (11,3 e 7,55), R_{wp} (23,0), R_{exp} (11,6) e GoF (2,0), com o refinamento de outros parâmetros não ajustados, não demonstraram melhoras significativas nos seus valores. Segundo Martelli, um refinamento aceitável apresenta fatores de R_{Bragg} em torno de 9, assim como um valor próximo da unidade para o índice de ajuste ou qualidade do refinamento (GOF) denotando um refinamento perfeito [15]. Assim o refinamento até este ponto demonstra estar dentro dos valores aceitáveis, gerando uma quantificação para a analcima de 54,80% (R_{Bragg} de 7,55) e pectolita de 45,20% (R_{Bragg} 11,3).

3.4.2. Isotermas da Adsorção de Cu^{+2} E Cd^{+2}

A partir dos resultados das concentrações finais (Tabela 4) do Cu e Cd após o processo de adsorção das soluções de 25, 75, 100, 200 e 400 ppm pelo produto zeolítico com 54,80% de analcima e 45,20% de pectolita foi possível construir as curvas de equilíbrio para cada um dos metais como mostra a Figura 7.

Através da Tabela 5 e da Figura 7 podemos observar uma alta capacidade de adsorção do composto zeolítico para as soluções com concentrações de até 200 ppm para ambos os metais, visto que as concentrações finais após o processo de adsorção demonstram valores extremamente baixos quando comparados ao valor inicial. Para a concentração de 400 ppm de ambos os cátions houve uma redução de praticamente 50% (106,04 ppm para o Cu e 220,54 ppm para o Cd) no valor inicial, demonstrando uma capacidade média de adsorção deste material para altas concentrações. Observa-se também uma maior seletividade deste material zeolítico para o

Cu do que para o Cd quando comparamos as duas isotermas de adsorção, o que corrobora os dados da literatura para a zeólita analcima.

Tabela 4: Concentração das soluções de Cu e Cd antes e depois da adsorção.

| Concentração de Cu (ppm) | | | Concentração de Cd (ppm) | | |
|--------------------------|--------------|---------|--------------------------|--------------|--------|
| Teórica | Real Inicial | Final | Teórica | Real Inicial | Final |
| 25 | 22,418 | 0 | 25 | 24,978 | 0,324 |
| 50 | 45,281 | 0 | 50 | 50,388 | 0,234 |
| 75 | 70,718 | 0,133 | 75 | 75,407 | 0,357 |
| 100 | 92,709 | 5,886 | 100 | 101,065 | 0,803 |
| 200 | 192,769 | 7,937 | 200 | 207,309 | 35,86 |
| 400 | 393,269 | 106,038 | 400 | 408,727 | 220,54 |

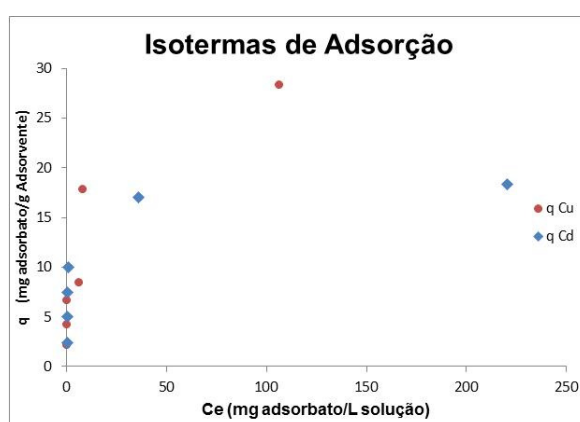


Figura 7: Curvas de equilíbrio do Cu^{+2} e Cd^{+2} após o processo de adsorção.

De acordo com a resolução Conama nº 357 os efluentes industriais contendo Cu e Cd, só poderão ser lançados de forma direta ou indiretamente, nos corpos de água, quando os mesmos apresentarem valores de concentração abaixo de 1 ppm para o Cu e 0,2 ppm para o Cd [16]. Tal fato torna a aplicação do material zeolítico sintetizado neste trabalho bastante promissor, uma vez que os dados de adsorção demonstram que em dois ciclos (adsorção) de utilização deste material é possível a remoção total destes cátions, considerando uma faixa de concentração até 400 ppm para ambos os metais no efluente industrial.

3.4.3. Ajuste dos dados Experimentais as Isotermas de Langmuir e Freundlich.

Os valores obtidos para os parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich, assim como os valores dos coeficientes de correlação (R^2) de cada modelo associado a adsorção do Cu e Cd são apresentados na Tabela 5. A partir dos valores de R^2 podemos observar um melhor ajuste do modelo de Freundlich para o processo de adsorção do Cu e de Langmuir para o de Cd. Nota-se também um bom ajuste dos modelos aos dados experimentais apresentando valores de R^2 maiores que 0,90, valor considerado dentro dos limites de confiabilidade de um ajuste de dados experimentais.

Os ajustes dos modelos de Langmuir e Freundlich são mostrados nas Figuras 8 e 9, onde denotam características semelhantes ao da isoterma do tipo I, típica de adsorventes microporosos, com curvaturas convexas para cima com alta eficiência de adsorção em baixos níveis de concentração, o que confirma mais ainda o ajuste dos dados experimentais aos dos modelos já que este comportamento é observado.

Tabela 5: Parâmetros matemáticos dos modelos de Langmuir e Freundlich.

| Adsorbato | Langmuir | | | Freundlich | | |
|------------------|--------------|---------|--------|------------|---------|--------|
| | q_m (mg/g) | K (L/g) | R^2 | K (mg/g) | n (g/L) | R^2 |
| Cu^{+2} | 30,9963 | 0,1113 | 0,9076 | 8,4067 | 3,8532 | 0,9357 |
| Cd^{+2} | 17,9087 | 1,3467 | 0,9670 | 7,7742 | 5,7796 | 0,9175 |

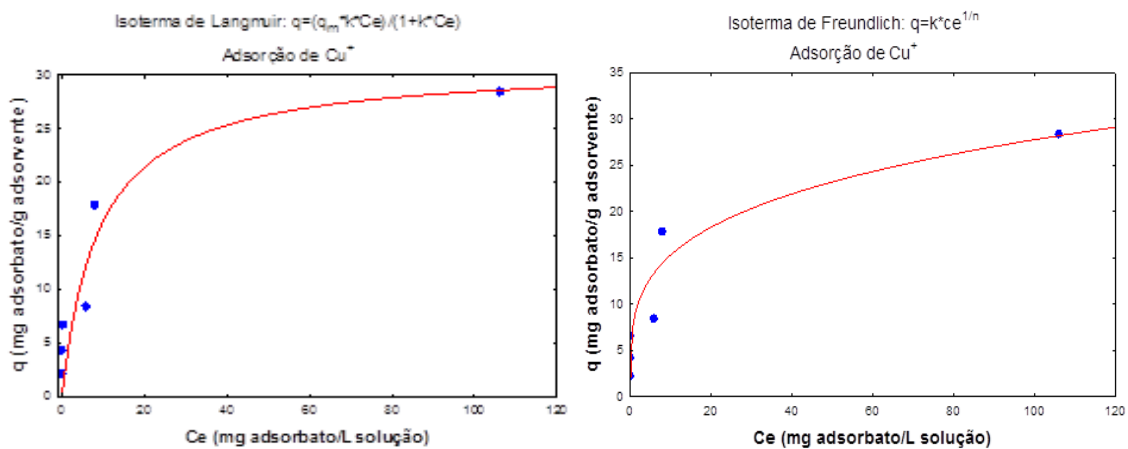


Figura 8: Modelos de adsorção de Langmuir e Freundlich para o Cu^+ .

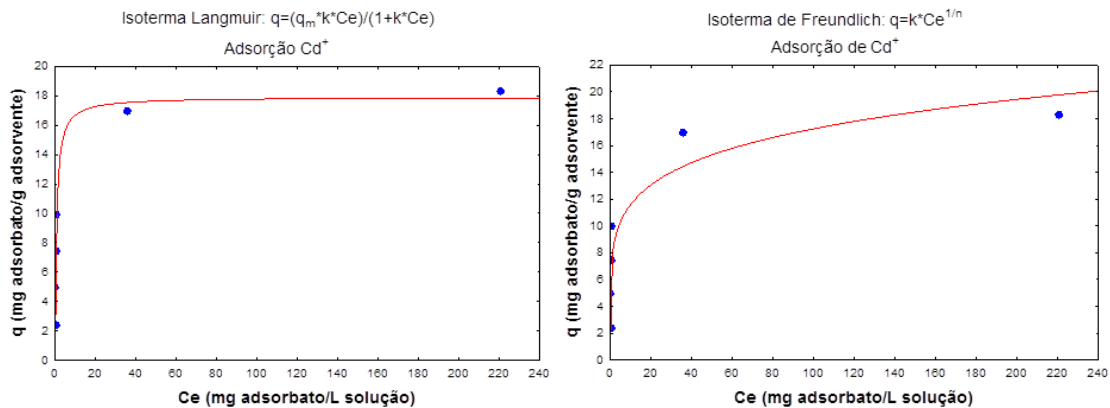


Figura 9: Modelos de adsorção de Langmuir e Freundlich para o Cd^+ .

4. CONCLUSÕES

A cinza leve utilizada neste trabalho apresenta-se como boa fonte de silício e alumínio, apresentando quase 50% de SiO_2 e Al_2O_3 em sua constituição, o que é bastante satisfatório, uma vez que estes óxidos se configuram como elementos básicos na estrutura das zeólitas.

O produto obtido a partir da mistura cinza/microsílica à temperatura de 60°C , não mostrou variações em suas fases mineralógicas quando comparadas com o material de partida (cinza). Foi

observado somente um aumento da intensidade dos picos do quartzo em decorrência da adição de microssílica, demonstrando assim que para esta condição reacional, esta mistura não apresenta potencial zeolítico. Porém para temperaturas de 150 e 190 °C produziram zeólitas com intensidades de picos mais expressivos, indicando uma maior formação das zeólitas ou maior grau de ordem cristalina destes produtos, favorecidas pela total dissolução do quartzo, gerando assim um alto teor de Si disponíveis para sua formação.

A utilização do produto zeolítico obtido a 190 °C na adsorção de Cu e Cd mostrou-se bem satisfatória, visto que este produto removeu quase que totalmente estes íons das soluções com concentrações até 200 ppm, assim como demonstrou uma capacidade média de adsorção para soluções mais concentradas. Portanto demonstra uma boa utilização para o tratamento de efluentes com contaminação por Cu e Cd nas faixas de concentração estudadas neste trabalho.

Os modelos de adsorção de Langmuir e Freundlich demonstraram um bom ajuste aos dados experimentais, onde valores a cima de 0,90 foram determinados para R^2 , para ambos os modelos o que caracteriza um bom ajuste matemático.

5. REFERÊNCIAS

- [1] REIJNDERS, L. Disposal uses and treatments of combustion ashes: a review. **Resources Conservation and Recycling**, v.43, n.3, p.313-336, 2005.
- [2] BRUNO, M. **Utilização de zeólitas sintetizadas a partir de cinzas de carvão na remoção de corante em água**. 2008, 101p. Dissertação (Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Materiais) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-USP/SP, São Paulo.
- [3] PAPROCKI, A. M.; CARDOSO, R. A.; LIGABUE, C. M. N.; AZEVEDO, J. A.; VILLWOCK, M. PIRES. Caracterização de Cinzas Leves Oriundas da Combustão de Carvão Pulverizado Visando sua Aplicação na Síntese de Zeólitas. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 18., 2008, Recife. Disponível em: <http://www.cbecimat.com.br/Trab_Completos/102-071.doc>. Acesso em: 30 out. 2009
- [4] BRECK, D. W. **Zeolite Molecular Sieves**. New York: Wiley, 1974.
- [5] PEÑA, U.; CARLOS, J. **Síntesis de zeólitas a partir de cenizas volantes de centrales termoeléctricas de carbón**. 2002, 252p. Tese (Doutorado em Engenharia Minera I Recursos Naturals) – Universitat Politècnica de Catalunya-UPC, Barcelona-Espanha.
- [6] QUEROL, X.; ALASTUEY, A.; FERNÁNDEZ-TURIEL, J. L.; LÓPEZ-SOLER, A. *Fuel*, **1995**, 74, 1226.
- [7] VASSILEV, S. V.; VASSILEVA, C.G. *Fuel* **2007**, 86, 1490.
- [8] VASSILEV, S. V.; MENENDEZ, R.; *Fuel* **2005**, 84, 973.

- [9] FERRET, L.S. **Zeólitas de cinzas de carvão: síntese e uso**. 2004, 139p. Tese (Doutorado em Engenharia de Minas, Metalurgia e de Materiais) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, UFRGS - PPGEM / RGS, Rio Grande do Sul.
- [10] LIN, C.F.; HSI, H.C. Resource recovery of waste fly ash: synthesis of zeolite-like materials. **Environ.Sci. Technol.**, v. 29, p. 1109-1117, 1995.
- [11] SHIGEMOTO, N.; HAYASHI, H.; MIYaura, K.; *J. Mater. Sci.* **1993**, 28, 4781.
- [12] WOOLARD, C. D.; PETRUS, K.; VAN DER HORST, M.; *Water SA*, **2000**, 26, 531.
- [13] UMAÑA, J. C.; *Tese de Doutorado*, Universitat Politècnica de Catalunya, Espanha, 2002.
- [14] SINGER, A.; BERKGAUT, V.; *Environ. Sci. Technol.* **1995**, 29, 1748
- [15] MARTELLI, M. C. **Transformações Térmicas e Propriedades Cerâmicas de Resíduos de Caulins das Regiões do Rio Capim e do Rio Jarí- Brasil**. Tese de Doutorado em Geoquímica e Petrologia apresentado ao Centro de Geociências da Universidade Federal do Pará. Belém, 2006.
- [16] BRASIL. Conselho Nacional Do Meio Ambiente (Conama). Resolução Conama Nº 357, de 17 de Março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providencias. **Diário Oficial N° 53**. Brasília, DF. 18 de março de 2005, **Seção 1, p. 58-63**.

Use of analcime zeolite from Mineral coal fly ash in Adsorption of Cu^{+2} and Cd^{+2} in Aqueous Solutions

ABSTRACT

The use of zeolite for removing heavy metals from contaminated effluents over the years has been widespread due to its high cation exchange capacity in aqueous solutions. Thus this study aims to use analcime zeolite for removal of Cu^{+2} and Cd^{+2} from aqueous solutions at different concentrations, and the zeolitic material synthesized from coal fly ash generated in an alumina plant in northern Brazil. The use of zeolite analcime proved quite satisfactory, since this product has removed almost entirely Cu^{+2} and Cd^{+2} solutions with concentrations up to 200ppm, and demonstrated an average capacity for solutions of 400ppm, which shows good applicability of this material for the treatment of effluent contamination in the ranges studied. The adsorption models of Langmuir and Freundlich showed a good fit to experimental data generated in this work.

Key-words: Adsorption, Zeolite, Heavy Metal, fly ash.