

REMOÇÃO DE Sr^{2+} DE SOLUÇÃO AQUOSA USANDO ZEÓLITA A SINTETIZADA A PARTIR DE CINZAS DE CARVÃO E RESÍDUO DE ALUMÍNIO

Ana Carolina C. R. Santos¹; João C. Ulrich¹; Raquel R. A. Domingos¹; Denise A. Fungaro¹

¹INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES, IPEN/CNEN
Av. Prof. Lineu Prestes, 2242 – Cidade Universitária – CEP 05508-000
São Paulo – SP – Brasil.

Palavras-Chave: Adsorção; Zeólita NaA; Reciclagem ; Resíduos; Estrôncio

Introdução

A contaminação de corpos hídricos por íons metálicos, especialmente metais pesados e radionuclídeos, tem sido uma das principais preocupações ambientais nas últimas décadas. Entre esses poluentes, o estrôncio (Sr^{2+}), em sua forma estável ou radioativa, é de particular interesse devido ao seu potencial de acumulação no organismo humano e sua interferência no metabolismo do cálcio, principalmente em ossos e tecidos (Jiménez-Reyes & Almazán-Sánchez, 2021). O isótopo ^{90}Sr , gerado como subproduto de atividades nucleares e testes com armas nucleares, apresenta um risco significativo à saúde pública, especialmente quando presente em fontes de água, devido à sua alta solubilidade e mobilidade no ambiente (Fayezi et al., 2020).

Diante disso, a remoção eficiente de Sr^{2+} de soluções aquosas é um desafio importante para o tratamento de águas residuais. Diversas técnicas têm sido propostas para a remoção de metais pesados, como precipitação química, troca iônica, filtração por membranas e adsorção. Dentre essas, a adsorção se destaca como um método de baixo custo e alta eficiência, especialmente quando são utilizados materiais adsorventes como as zeólitas, que possuem uma estrutura microporosa e alta área superficial, facilitando a captura e retenção de íons metálicos (Shichalin et al., 2020).

As zeólitas são aluminossilicatos cristalinos com uma estrutura porosa tridimensional, composta por canais e cavidades que permitem a adsorção seletiva de cátions. A zeólita A, em particular, é amplamente utilizada para a remoção de metais pesados devido à sua elevada capacidade de troca catiônica e alta afinidade por íons como o Sr^{2+} (Smičiklas et al., 2021). Além disso, a versatilidade de síntese da zeólita A, que pode ser obtida a partir de resíduos industriais como cinzas de carvão e resíduos de alumínio, faz com que esse material seja uma solução viável e sustentável para a remoção de poluentes de soluções aquosas (Abdel Rahman et al., 2020).

As cinzas de carvão são subprodutos abundantes da queima de combustíveis fósseis em usinas termoeletricas, contendo altos teores de sílica e alumina, que são os principais componentes para a formação da estrutura zeolítica. Por outro lado, os resíduos de alumínio, oriundos da indústria metalúrgica, também são ricos em alumina, tornando-se uma fonte promissora para a síntese de zeólitas (Smičiklas et al., 2021). A utilização desses materiais não apenas contribui para a gestão sustentável de resíduos sólidos, mas também reduz o impacto ambiental causado pelo descarte inadequado desses subprodutos (Abdel Rahman et al., 2020).

Estudos recentes têm demonstrado a eficácia de zeólitas modificadas na remoção de Sr^{2+} de soluções aquosas. Shichalin et al. (2020) investigaram a adsorção e imobilização de íons metálicos, incluindo Sr^{2+} , em zeólitas do tipo Na-Faujasita, mostrando que essas estruturas podem ser convertidas em matrizes de estado sólido para a captura segura de radionuclídeos. Da mesma forma, Fayezi et al. (2020) avaliaram o desempenho de zeólitas modificadas na adsorção de Sr^{2+} , concluindo que a modificação da superfície das zeólitas aumenta a eficiência

de remoção e a capacidade de imobilização do metal, reduzindo o risco de lixiviação em ambientes aquáticos.

O presente estudo visa avaliar a eficiência da zeólita A sintetizada a partir de cinzas de carvão e resíduos de alumínio na remoção de Sr^{2+} de soluções aquosas. A escolha dessa abordagem baseia-se na viabilidade econômica da utilização de resíduos industriais como precursores, aliada à alta capacidade de adsorção e troca iônica da zeólita A. Com isso, espera-se contribuir para o desenvolvimento de tecnologias mais sustentáveis e eficazes para a remediação de ambientes contaminados por metais pesados, em especial o estrôncio, promovendo tanto a recuperação ambiental quanto a valorização de resíduos industriais.

Materiais e Métodos

Materiais

Todos os reagentes usados são de grau analítico. A amostra de cinzas leve de carvão foi oriunda da Usina Jorge Lacerda (SC). O resíduo da indústria terciária de alumínio (RA) foi fornecido pela empresa de reciclagem Latasa localizada em São Paulo. O sal $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ foi usado no estudo. As cinzas de carvão são constituídas por SiO_2 (52,6%) e Al_2O_3 (23,5%). As fases cristalinas são o quartzo, mulita hematita e magnetita (Bertolini, 2019). Os principais elementos do RA são: Al (27,8%), Cl (17,4%), Na (16,7%), Si (3,78%), Mg (2,37%), K (2,27%), Fe (1,59%). A composição mineralógica é silvita, espinel, halita, corundum e faialita (Silva, 2019).

Métodos

Síntese de zeólitas por processo envolvendo fusão seguida de tratamento hidrotérmico

Um pré-tratamento foi realizado no RA bruto em duas etapas que consistiam de moagem e lixiviação aquosa. Na primeira etapa, a amostra contendo cinzas: RA:NaOH = 10:12:12 (em g) foi triturada até obter uma mistura homogênea. A mistura foi aquecida em mufla à 550 °C por 1 h. Após o resfriamento à temperatura ambiente, na mistura fundida foi adicionada 200 mL de água destilada. A suspensão foi agitada por 2 h à 150 rpm. Na segunda etapa, a suspensão foi aquecida em estufa à 100 °C por 7 h. Filtração, lavagem com água e secagem à 105 °C por 12 h foram as etapas posteriores para obtenção da zeólita.

Ensaio de remoção de estrôncio de solução aquosa

Alíquotas de 30 mL da solução aquosa de Sr^{2+} com concentrações conhecidas (50 a 800 mg L^{-1}) foram colocadas em béqueres com 0,03 g de zeólita. As suspensões foram agitadas em mesa agitadora à 120 rpm por 3 h à 25 °C. Após, o sobrenadante foi separado por centrifugação e a concentração do contaminante foi determinada ICP- OES. A capacidade de adsorção do Sr^{2+} sobre o adsorvente (q em mg g^{-1}) e porcentagem de remoção foram calculados.

Os dados do equilíbrio isotérmico de adsorção foram ajustados por meio de equações não lineares dos modelos de Langmuir, Freundlich e Liu. As equações do coeficiente de determinação ajustado (R^2_{adj}) e desvio padrão (SD) foram utilizadas para determinar a isoterma que melhor descreve os dados experimentais (Lima et al, 2015). Os gráficos das isotermas e os parâmetros dos modelos são obtidos pelo programa ORIGIN 2018.

Caracterização do material

A análise de Difração de Raios X (DRX) foi realizada com um Difratorômetro Multiflex Rigaku. A densidade aparente foi determinada pela razão entre a massa da amostra e o volume de 50 mL. Nos ensaios de pH e condutividade, 0,25 g da zeólita foi colocada com 25 mL de água. A mistura foi agitada por 24 h. A capacidade de troca catiônica (CTC) foi determinada pelo contato da zeólita com acetato de sódio seguida por contato com acetato de amônio. A quantidade de sódio foi determinada por ICP-OES.

Resultados e Discussão

Caracterizações da zeólita sintetizada

A Figura 1 apresenta os difratogramas de raios X da amostra sintetizada e a posição dos picos foi comparado com os encontrados no difratograma da zeólita A comercial (Zc). Observou-se os picos característicos da zeólita A (NaA) e picos que indicam a presença de quartzo e mulita das cinzas que serviu de matéria-prima.

As intensidades relativas (IR) dos picos em 7,2°; 12,4°; 16,1°; 21,7°; 30°; 34,2° foram utilizadas para o cálculo de cristalinidade pela comparação com os picos principais da zeólita A pura comercial. O material zeolítico sintetizado apresentou cristalinidade de 43,7%.

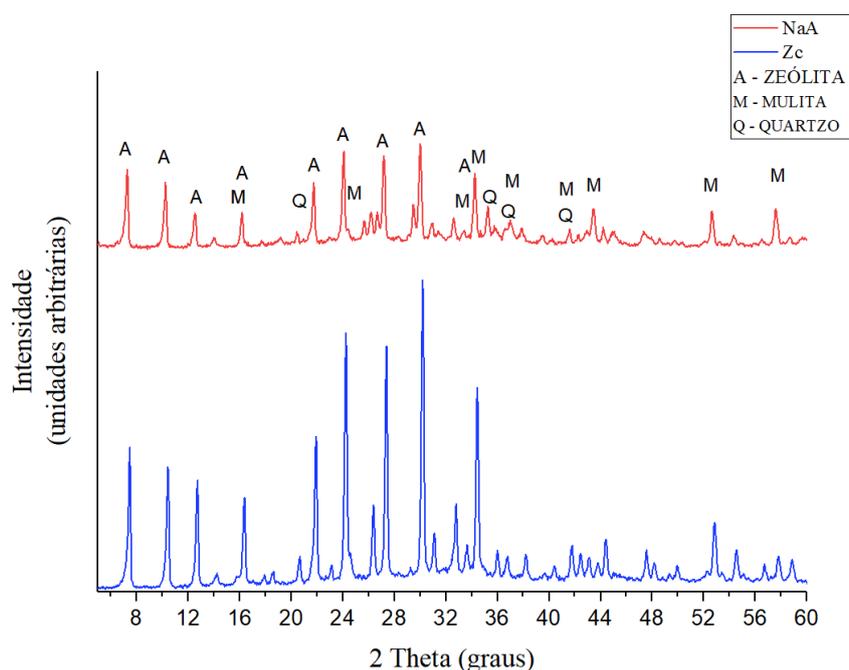


Figura 1: Difratorograma da zeólita sintetizada (NaA) e da zeólita comercial (Zc).

Na Tabela 1 estão apresentadas propriedades físico-químicas da zeólita. O valor de densidade aparente está relacionado com tamanho de partículas da zeólita. O valor da zeólita A pura é 2,01 g cm⁻¹ indicando que zeólita sintetizada tem um tamanho de partícula menor do que a zeólita comercial.

O valor do pH da suspensão da zeólita está dentro da faixa encontrada para materiais zeolíticos sintetizados pelo mesmo processo do presente estudo (pH de 8 a 10). A alcalinidade da suspensão pode ser atribuída ao uso de NaOH em alta concentração na síntese por tratamento

hidrotérmico alcalino, havendo hidróxido remanescente no produto final (Bertolini, 2019; Izidoro, 2013).

A condutividade da amostra está relacionada com a presença em pequena quantidade de alguns elementos minoritários (As, B, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Li, Mo, Se, Sr, etc.) presentes nas cinzas de carvão que solubilizam em água e cátions trocáveis na estrutura da zeólita sintetizada (Izidoro, 2013; Depoi et al., 2008)

O produto zeolítico obtido apresentou valor de capacidade de troca catiônica (CTC) de 1,72 meq g⁻¹. O teor semiquantitativo da conversão em zeólita pode ser calculado pela comparação direta do valor da CTC do material sintetizado com o valor da CTC da zeólita NaA comercial pura. O valor de CTC obtido para a zeólita comercial pura nas condições propostas nesse estudo foi de 3,14 meq g⁻¹, portanto, o teor de zeolitização foi de 55 %. O menor valor do material sintetizado se deve ao conteúdo de cinzas leve residual.

Tabela 1. Propriedades físico-químicas da zeólita A sintetizada

Propriedades	Valor (*)
Densidade aparente (g.cm ⁻³)	0,73 ± 0,076
pH	9,98 ± 0,12
Condutividade (μS/cm)	773 ± 4,58
Capacidade de troca catiônica (meq/g ⁻¹)	1,72 ± 0,20

(*) média ± desvio padrão

Estudos de Adsorção do Sr²⁺ sobre a zeólita

A fim de entender o mecanismo de adsorção do estrôncio na superfície do material zeolítico foram utilizados os modelos de equilíbrio não-lineares de Langmuir, Freundlich e Liu. Na Tabela 2 está apresentado o resultado obtido no ensaio. Utilizando-se os resultados experimentais e dados teóricos, as representações gráficas referentes aos modelos de Langmuir, Freundlich e Liu estão apresentadas na Figura 1. Os parâmetros obtidos nos ajustes das curvas às isotermas estão dispostos na Tabela 3.

Tabela 2. Resultados dos testes de adsorção do Sr²⁺ sobre zeólita.

C _o (mg L ⁻¹)	C _e (mg L ⁻¹)	q _e (mg g ⁻¹)	Remoção (%)
50	4,81	45,2	90,4
100	17,4	82,6	82,6
200	80,4	119,6	59,8
400	274,5	200,0	31,4
600	362,6	237,0	39,7
800	545,9	254,7	31,8

(*) C_o = concentração inicial; C_e = concentração final; q_e = capacidade de adsorção no equilíbrio

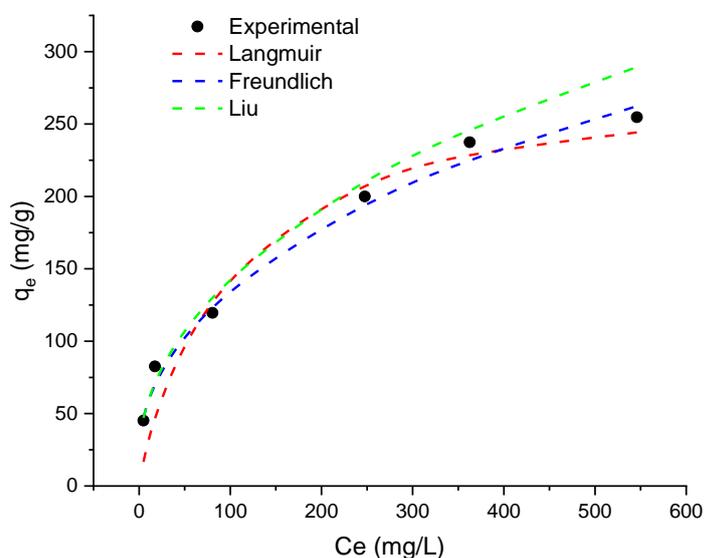


Figura 2. Ajustes dos dados experimentais de adsorção do Sr^{2+} nos modelos de Langmuir, Freundlich e Liu (Condições: temperatura 25 °C; dose de adsorvente 1 g L^{-1} e tempo de contato 3 h)

Os resultados mostrados na Tabela 2 indicaram que o modelo de Freundlich apresentou os melhores valores dos parâmetros estatísticos de avaliação de ajuste (valor de R^2_{ajust} mais próximo de 1 e menor valor de SD), confirmando que este é o melhor modelo para explicar a adsorção de equilíbrio do Sr^{2+} pela zeólita A. Este fato indica que ocorreu a formação de multicamadas de Sr^{2+} sobre zeólita.

Tabela 3. Parâmetros dos modelos de isoterma para a adsorção do Sr^{2+} sobre zeólita

LANGMUIR	
$Q_{\text{max}} / (\text{mg g}^{-1})$	277,8
$K_L / (\text{L mg}^{-1})$	0,0133
R^2_{ajust}	0,9291
$SD (\text{mg L}^{-1})$	661,0
FREUNDLICH	
$K_F / ((\text{mg g}^{-1}) (\text{L mg}^{-1})^{1/n_F})$	26,78
n_F	2,76
R^2_{ajust}	0,9872
$SD (\text{mg L}^{-1})$	95,6
LIU	
$Q_{\text{max}} / (\text{mg g}^{-1})$	2717,7
$K_g / (\text{L mg}^{-1})$	$5,38 \times 10^{-6}$
n_L	0,384
R^2_{ajust}	0,9831
$SD (\text{mg L}^{-1})$	627,8

Conclusões

Zeólita NaA foi sintetizada a partir de cinzas leve de carvão e resíduo da indústria terciária de alumínio por processo de fusão alcalina seguido de tratamento hidrotérmico. O teor de zeólita obtido foi de 55%. O material zeolítico foi usado na remoção e Sr^{2+} de solução aquosa. Os dados de equilíbrio de adsorção foram modelados a partir da isoterma de Langmuir, Freundlich e Liu e foi obtida uma capacidade máxima de adsorção de $277,8 \text{ mg g}^{-1}$. O modelo de Freundlich descreveu melhor as características da isoterma de adsorção do adsorvente. Os resultados obtidos demonstram a possibilidade do gerenciamento de dois resíduos industriais seguindo os princípios da economia circular e do Objetivo de Desenvolvimento Sustentável (ODS) de número 12, especificamente no item 12.5: “Até 2030, reduzir substancialmente a geração de resíduos por meio da prevenção, redução, reciclagem e reuso”.

Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio financeiro da Capes. A empresa Latasa por fornecer o resíduo de alumínio e a Usina termelétrica Jorge Lacerda por fornecer cinzas leve de carvão.

Referências

- ABDEL RAHMAN, R. O., EL-KAMASH, A. M., & HUNG, Y.-T. Applications of Nano-Zeolite in Wastewater Treatment: An Overview. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 55(13), 1530-1543, 2020.
- BERTOLINI, T. C. R. *Síntese e caracterização de material zeolítico de cinzas de carvão granular e avaliação na aplicação como adsorvente*. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN-CNEN/SP, São Paulo, 2019.
- DEPOI, F.S.; POZEBON, D.; KALKREUTH, W.D. Chemical characterization of feed coals and combustion-by-products from Brazilian power plants. *Int. J. Coal Geol.*, v. 76, p. 227- 236, 2008.
- IZIDORO, J.C. *Síntese e caracterização de zeólita pura obtida a partir de cinzas volantes de carvão*. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN-CNEN/SP, São Paulo, 2013.
- LIMA, E. C.; ADEBAYO, M.A.; MACHADO, F. M.; Chapter 3- Kinetic and Equilibrium Models of Adsorption in Carbon Nanomaterials as Adsorbents for Environmental and Biological Applications, C.P. Bergmann, F.M. Machado editors, ISBN 978-3-319-18874-4, pp.33-69, Springer 2015.
- FAYEZI, M., SHIRI-YEKTA, Z., SEPEHRIAN, H., HEYDARI, M., RAHGHOSHAY, M., & ZOLGHADRI, S. Adsorption and safe immobilization of Sr ions in modified zeolite matrices. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 324(1), 253-263, 2020.
- JIMÉNEZ-REYES, M., & ALMAZÁN-SÁNCHEZ, P. T. Radioactive waste treatments by using zeolites. A short review. *Journal of Hazardous Materials*, 409, 124971, 2021.
- SHICHALIN, O. O., PAPYNOV, E. K., IVANOV, N. P., BALANOV, M. I., DRAN'KOV, A. N., SHKURATOV, A. L., ZARUBINA, N. V., FEDORETS, A. N., MAYOROV, V. YU., LEMBIKOV, A. O., SHI, Y., TANANAEV, I. G., & IVANETS, A. I. Study of adsorption and immobilization of Cs^+ , Sr^{2+} , Co^{2+} , Pb^{2+} , La^{3+} ions on Na-Faujasite zeolite transformed in solid state matrices. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8(5), 104306, 2020.
- SILVA, K. C. *Síntese de material zeolítico de valor agregado a partir de fontes alternativas de silício e alumínio*. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear) -Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares -IPEN-CNEN/SP, São Paulo, 2019.
- SMIČIKLAS, I., COHA, I., JOVIĆ, M., NODILO, M., ŠLJIVIĆ-IVANOVIĆ, M., SMILJANIĆ, S., & GRAHEK, Ž. Efficient separation of strontium radionuclides from high-salinity, 2021.