

ESTABILIZAÇÃO DE SOLO CONTAMINADO COM ZINCO USANDO ZEÓLITAS SINTETIZADAS A PARTIR DE CINZAS DE CARVÃO

Denise Alves Fungaro*, Marlene Sotto-Mayor Flues e Amanda Paccini Celebroni

Centro de Química e Meio Ambiente, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, CP 11049, 05422-970 São Paulo - SP

Recebido em 8/9/03; aceito em 4/12/03; publicado na web em 27/05/04

STABILIZATION OF ZINC-CONTAMINATED SOIL USING ZEOLITES SYNTHESIZED FROM COAL ASHES. The effect of synthetic zeolites on stabilizing Zn-contaminated soil using $0.01 \text{ mol L}^{-1} \text{ CaCl}_2$ leaching solution in batch experiments was investigated. The zeolites were synthesized from coal ash by hydrothermal treatment with alkaline solution. The additive enhanced the sorption capacity of the soil and reduced leaching. Zinc leaching was reduced by more than 80% using a minimum of 10% additive. The higher cation exchange capacity of the zeolite/soil mixtures and higher pH were responsible for stabilizing Zn in soil. The poly(2-aminobenzenesulfonic acid)-coated mercury thin-film electrode was used for the determination of zinc.

Keywords: zeolite; stabilization; contaminated soil.

INTRODUÇÃO

A contaminação de solos por metais pesados pode ter consequências desastrosas para o ecossistema como a perda da produtividade agrícola, a redução da qualidade da cadeia alimentar com danos a saúde humana e animal e o envenenamento de fontes de água.

Em solos poluídos, os metais podem estar na forma solúvel, adsorvidos na fração inorgânica, complexados com os componentes orgânicos ou simplesmente precipitados. Os contaminantes solúveis estão sujeitos à migração para a solução do solo, assimilação pelas plantas ou organismos aquáticos ou volatilização para a atmosfera. O risco de solos contaminados não pode ser avaliado pela simples concentração total do metal, mas sim pela fração móvel ou biodisponível (fase solúvel) para o meio ambiente.

Vários métodos têm sido desenvolvidos para a remediação de metais pesados em solos contaminados¹. Recentemente, muita atenção tem sido dada ao desenvolvimento de métodos de imobilização *in situ* ou estabilização química, porque são economicamente mais viáveis e não interferem na paisagem, na hidrologia e no ecossistema natural da região em comparação com as técnicas convencionais de escavação, tratamento e disposição. O principal objetivo da técnica de remediação *in situ* é aumentar a fixação do elemento tóxico que está potencialmente móvel ou biodisponível pela adição de um estabilizante.

A adição de zeólita em solo contaminado tem se mostrado significativa para reduzir a mobilidade e a assimilação de metais por plantas²⁻⁵.

A zeólita é um aluminossilicato cristalino com armação estrutural incluindo cavidades ocupadas por cátions grandes e moléculas de água, ambos tendo considerável liberdade de movimento, permitindo troca iônica e desidratação reversível⁶⁻⁸. Utilizando-se as propriedades das cinzas de carvão é possível convertê-las em material zeolítico após tratamento hidrotérmico em meio alcalino⁹⁻¹⁴. A capacidade de troca catiônica das cinzas após o tratamento pode aumentar de 10 a mais de 20 vezes. Uma das principais aplicações do produto zeolítico tem sido na remoção de metais pesados em água¹⁵⁻²⁶.

A combinação das análises voltamétricas com a utilização de eletrodos modificados com filmes finos de polímeros semi-permeáveis

proporciona um melhor desempenho dos experimentos eletroquímicos em meio de matrizes complexas, como águas poluídas e solo. As coberturas permeáveis seletivas reduzem a interferência e a contaminação do eletrodo por compostos orgânicos presentes normalmente nas amostras reais, como a matéria húmica e os agentes surfactantes. Um benefício adicional é a estabilização mecânica das gotículas de mercúrio formadas sobre o eletrodo de carbono vítreo.

A análise de metais pesados em água tem sido efetiva usando-se eletrodos modificados com polímeros perfluorados e sulfonados²⁷⁻³¹. Os eletrodos de filme fino de mercúrio coberto com poli(ácido aminobenzenosulfônico) foram examinados como um sensor para a determinação de traços de Cd, Pb e Zn em amostras reais de água³². Os melhores resultados foram obtidos com o eletrodo coberto com poli(ácido 2-aminobenzenosulfônico) e a sua aplicação em outras matrizes ambientais mostrou-se bastante promissora.

Os objetivos deste trabalho foram realizar a reciclagem de resíduos sólidos pelo processo da síntese de material zeolítico usando cinzas de carvão coletadas em uma termelétrica; comparar a estabilização do Zn em solo contaminado, usando diferentes tipos de zeólitas sintéticas como aditivo e utilizar o eletrodo de filme fino de mercúrio coberto com poli(ácido 2-aminobenzenosulfônico) para a análise de Zn biodisponível em amostras de solo.

PARTE EXPERIMENTAL

Reagentes e soluções

Todos os reagentes empregados eram de grau analítico e as soluções foram preparadas com água ultrapura do sistema Millipore Milli-Q. Os experimentos foram realizados à temperatura de $(25 \pm 1) \text{ }^\circ\text{C}$. As soluções estoques do metal foram preparadas a partir da diluição de solução padrão 1000 mg L^{-1} (Merck). O eletrólito suporte foi H_2SO_4 1 mol L^{-1} e NaNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ / HNO_3 5 mmol L^{-1} . O ácido 2-aminobenzenosulfônico (Aldrich) foi usado sem purificação prévia.

Aparelhagem e acessórios

Os experimentos eletroquímicos foram realizados em aparelho potenciostato/galvanostato Autolab Basic PGSTAT 30. Uma célula foi usada com os seguintes eletrodos: de carbono vítreo como traba-

*e-mail: dfungaro@ipen.br

lho (diâmetro de 3 mm); de Ag/AgCl/KCl 3 mol L⁻¹ como referência e de Pt como auxiliar.

Preparação do eletrodo modificado com polianilina sulfonada (EMPANIS)

O eletrodo de trabalho foi polido com uma suspensão de pó de alumina (Al₂O₃, 5 µm) e lavado com água desionizada antes do uso. O eletrodo foi mantido em potencial de + 1,6 V em H₂SO₄ 1 mol L⁻¹ por 6 min. Subsequentemente, realizou-se voltametria cíclica com velocidade de varredura de 50 mV s⁻¹, na faixa de potencial de - 0,5 a + 1,5 V, ciclando continuamente por 15 min. A eletropolimerização eletroquímica foi realizada por 10 ciclos de varredura de potencial do monômero de ácido 2-aminobenzenosulfônico (2 ABS) 0,05 mol L⁻¹ em H₂SO₄ 1 mol L⁻¹, na faixa de potencial de - 0,3 a + 1,0 V e velocidade de varredura de 50 mV s⁻¹.

Após a formação do filme polimérico, o mercúrio foi depositado com solução de HgCl₂ 1,0 x 10⁻⁴ mol L⁻¹ em NaNO₃ 0,1 mol L⁻¹/HNO₃ 5 mmol L⁻¹ aplicando-se - 0,9 V por 5 min sob agitação. A voltametria de redissolução anódica com onda quadrada (SWASV) foi realizada em meio de NaNO₃ 0,1 mol L⁻¹/HNO₃ 5 mmol L⁻¹ com potencial de deposição de - 1,3 V aplicado por 1 min. Os seguintes parâmetros de onda quadrada foram usados na etapa de redissolução: frequência de 100 Hz, amplitude de 25 mV e incremento de potencial de 1 mV.

Amostras de solo

As amostras do horizonte A (solo A) de solo foram coletadas a uma distância de 1 km da usina termelétrica a carvão de Figueira (município de Figueira, Paraná), na direção predominante dos ventos (noroeste) e as suas características são apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1. Características físico-químicas das amostras de solo coletadas próximas à usina termelétrica de Figueira

Horizonte	Análise Granulométrica (%)			pH	CTC ^a (meq. 100 g ⁻¹)	Matéria Orgânica (%)
	Areia	Silte	Argila			
A	24	18	58	3,2	33,2	10,3

(a) capacidade de troca catiônica

O metal biodisponível foi extraído do solo pelo seguinte processo: 10 g de amostras de solo secas ao ar, peneiradas com uma peneira # 10 ABNT (Ø 2,0 mm), foram quarteadas e colocadas em frascos de 125 mL na ausência e presença de zeólita (2 – 20%). Adicionaram-se 100 mL de CaCl₂ 0,01 mol L⁻¹. Agitou-se por 1 h em agitador mecânico horizontal e, em seguida, centrifugou-se. A concentração biodisponível do zinco foi determinada no extrato por SWASV, com o eletrodo EMPANIS, usando-se adição de padrão.

Preparação das zeólitas

As cinzas leves de carvão do filtro manga (CL) e as cinzas pesadas de carvão da base da chaminé (CB) da usina termelétrica de Figueira foram utilizadas na preparação do material zeolítico. O procedimento de Henmi⁹ foi seguido no tratamento hidrotérmico das cinzas: a mistura de 160 mL de NaOH 3,5 mol L⁻¹ com 20 g de cinzas foi aquecida a 100 °C em estufa por 24 h. A suspensão foi filtrada, o sólido lavado repetidas vezes com água desionizada e seco a 40 °C. A Tabela 2 mostra a composição química das cinzas determinada por fluorescência de raios-X (RIX-3000 RIGAKU).

Tabela 2. Composição química das cinzas leves e pesadas da usina termelétrica de Figueira

Elemento	Teor / %	
	CL	CB
SiO ₂	60,9	43,6
Al ₂ O ₃	21,7	11,3
SO ₃	0,96	2,70
Fe ₂ O ₃	9,40	8,30
K ₂ O	3,10	1,80
CaO	0,46	0,96
TiO ₂	1,40	0,57
MgO	0,84	0,60
Na ₂ O	0,94	0,78
ZnO	0,57	0,40

CL = cinza leve do filtro manga; CB = cinza pesada da base da chaminé

A análise por difração de raios-X (RINT-2000 RIGAKU) revelou que o principal produto obtido após o tratamento hidrotérmico das diferentes cinzas era a zeólita P1 com traços de quartzo, mulita e hidroxissodalita (Figura 1).

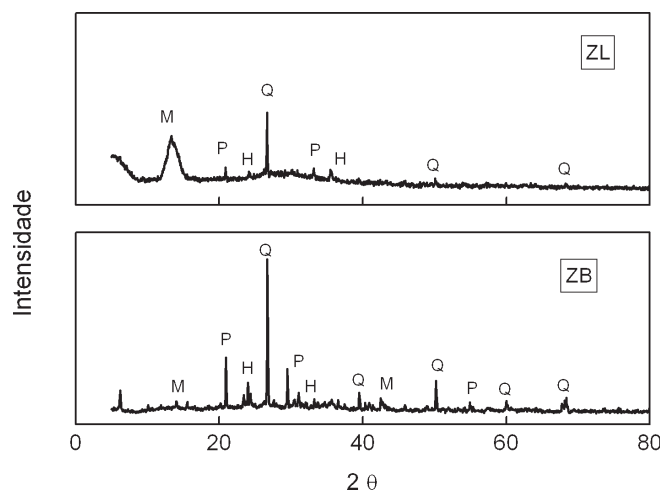


Figura 1. Difração de raios-X do material zeolítico preparado com cinza leve do filtro manga (ZL) e com cinza pesada da base da chaminé (ZB). Q = quartzo; M = mulita; P = zeólita NaP1; H = hidroxissodalita

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Comportamento eletroquímico e características analíticas do EMPANIS

A Figura 2 mostra os resultados da polimerização eletroquímica do ácido 2 ABS, após varreduras consecutivas.

O crescimento das correntes de pico com o número de ciclos indicou a formação progressiva do filme polimérico sobre a superfície do eletrodo. O processo de polimerização é mais difícil que aquele que ocorre com a anilina, sob as mesmas condições experimentais. A presença dos grupos receptores de elétrons -SO₃⁻ no sistema aromático do 2 ABS reduz bastante a nucleofilicidade e aumenta os impedimentos estéricos, tornando lenta a velocidade de crescimento do polímero.

As principais características analíticas do eletrodo de filme fino de Hg coberto com poli(2 ABS) usando-se SWASV foram examinadas

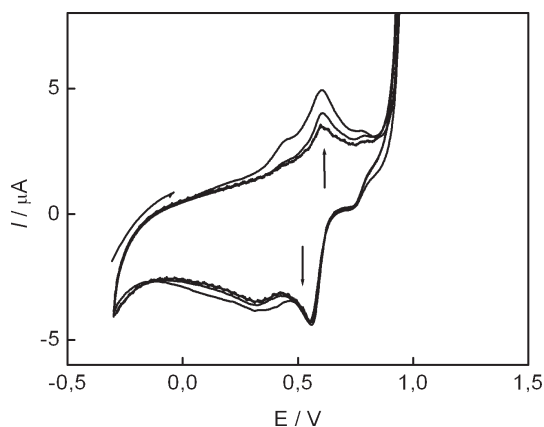


Figura 2. Voltamogramas cíclicos da eletropolimerização do 2-ABS $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ em H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ após varreduras consecutivas. $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$

para a determinação de Zn. A curva analítica mostrou-se linear dentro da faixa de concentração de 20 a 150 nmol L^{-1} e os resultados da regressão linear mostraram uma inclinação de $0,048 \mu\text{A/nmol L}^{-1}$, interseção de $0,13 \mu\text{A}$ e coeficiente de correlação de 0,9945. O limite de detecção (calculado por 3σ) foi de $12,3 \text{ nmol L}^{-1}$. A precisão dos resultados do eletrodo coberto foi estimada por uma série de seis medições sucessivas de zinco $1,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$, resultando nas correntes de pico com desvio padrão relativo de 3,1%.

A validação da metodologia foi testada processando-se uma amostra padrão de solo (IAEA/soil-7, [Zn] entre $101 - 113 \text{ mg L}^{-1}$). A determinação da concentração de Zn obtida usando o sensor poli(2-ABS) foi comparada com o valor certificado. Obteve-se uma recuperação de $(96,0 \pm 3,0)\%$ para uma média de seis medições.

Determinação voltamétrica de Zn no solo e remediação

As análises de fluorescência de raios-X das amostras do horizonte A do solo de Figueira mostraram que o Zn era o elemento traço de maior teor, com concentração total de 500 mg kg^{-1} . A concentração parcial do zinco obtida por digestão ácida foi de 83 mg kg^{-1} , que está acima do valor de referência de qualidade do solo (60 mg kg^{-1}) segundo a Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental (CETESB)³³. O solo é considerado poluído e a contaminação é proveniente das cinzas de carvão geradas pela usina termelétrica por deposição atmosférica.

A aplicação analítica do eletrodo EMPANIS foi investigada pela determinação de zinco trocável em amostras de solo, antes e após adição de zeólita.

No experimento, diferentes porções de zeólitas sintetizadas a partir da CL e da CB foram misturadas com amostras de solo A. A remediação foi estudada somente para o horizonte A do solo (espessura até 25 cm), porque esta camada subjacente à superfície é a mais vulnerável às modificações e eventuais estragos provocados pela ação humana e onde, normalmente, encontram-se as raízes das plantações de cultivo.

A Tabela 3 e Figura 3 mostram as mudanças na concentração de Zn biodisponível no lixiviado do solo, antes e após adições de zeólita.

O cloreto de cálcio foi usado como o principal extrator para liberar os íons metálicos solúveis em água e os íons metálicos trocáveis, os quais estão presos por meio de interações eletrostáticas ou em sítios negativamente carregados na estrutura do solo. Estes íons são facilmente absorvidos pelas plantas diretamente da solução do solo ou por assimilação ativa pelas raízes. Conseqüentemente, a concentração dos íons metálicos nesta fração influencia a assimilação de metal pelas plantas e a fitotoxicidade do solo.

Tabela 3. Determinação de Zn em solo, antes e após tratamento com zeólita, usando eletrodo modificado com poli(2-aminobenzeno-sulfônico)

Tratamento*	[Zn]/ mg kg^{-1}	Redução/%
Não tratado – solo A	0,380	-
ZB 2%	0,314	17,5
ZB 4%	0,242	36,5
ZB 6%	0,180	52,6
ZB 8%	0,118	69,0
ZB 10%	0,067	82,4
ZB 20%	0,048	87,4
ZL 2%	0,280	26,4
ZL 4%	0,228	40,0
ZL 6%	0,166	56,3
ZL 8%	0,106	72,1
ZL 10%	0,067	82,4
ZL 20%	0,025	93,4

(*) massa da zeólita / massa do solo em %; ZB = zeólita preparada com CB; ZL = zeólita preparada com CL

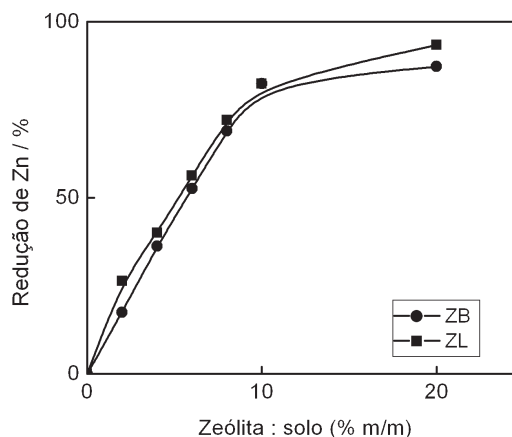


Figura 3. Redução da concentração de Zn no lixiviado de solo em função do teor de zeólita preparada com cinza pesada da base da chaminé (ZB) e com cinza leve do filtro manga (ZL)

Os resultados da redução da lixiviação do Zn das amostras de solo foram aproximadamente iguais usando-se as zeólitas ZL e ZB. A redução excedeu 80% com a adição de 10% dos estabilizadores. Quanto maior a massa da zeólita adicionada, mais baixas foram as concentrações do metal detectadas na solução lixiviada.

A pequena superioridade da eficiência de adsorção da ZL comparada à ZB pode ser relacionada à composição química da cinza de origem (Tabela 2). A ZB apresenta uma relação Si/Al menor e, conseqüentemente, uma capacidade de troca iônica maior.

A maior capacidade de troca catiônica das misturas zeólita/solo e o maior pH foram responsáveis pela menor migração do Zn no solo. No geral, o pH das amostras de solo aumentou de 4 para 7 com a adição do produto zeolítico. O metal contaminante foi adsorvido na estrutura da zeólita e, em conjunto, ocorreu precipitação na forma de carbonato ou óxido, devido ao aumento do pH do solo.

A Figura 3 ilustra que a concentração de Zn atinge um platô após a adição de massa crítica de zeólita. Assim, por razões econômicas, o nível ótimo de adição de ambas as zeólitas no solo é aproximadamente 10 g de zeólita por 100 g de solo.

CONCLUSÕES

O estudo demonstrou a habilidade do EMPANIS na determinação de metais trocáveis em uma matriz complexa como o solo. Devido à grande sensibilidade, seletividade e proteção da superfície do eletrodo que o filme polimérico proporciona, os efeitos indesejáveis dos compostos orgânicos presentes nas amostras puderam ser minimizados.

Os resultados indicaram a alta capacidade das zeólitas sintetizadas a partir de cinzas de carvão adicionadas ao solo para reduzir a mobilidade e a biodisponibilidade do Zn, revelando uma possível alternativa para reaproveitamento de cinzas geradas na termelétrica, no processo de remediação *in situ* de solos contaminados.

A concentração de Zn no solo A é preocupante, se comparada com os valores orientadores propostos pela CETESB. Este resultado prevê que, se nenhuma ação for tomada para reduzir a introdução de Zn pela poluição atmosférica gerada pela termelétrica ou se não for implantado um processo de remediação do solo, a situação irá se agravar no futuro. O material zeolítico preparado pelo resíduo da termelétrica poderá ser uma alternativa excelente para reduzir o risco da contaminação do ecossistema ao seu redor.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o apoio financeiro do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPq.

REFERÊNCIAS

- Wood, P. A. Em *Issues in Environmental Science and Technology*; Hester, R. E.; Harrison, R. M., eds.; RSC Books: London, 1997, vol. 7, p. 47.
- Chen, Z. S.; Lee, G. J.; Liu, J. C.; *Chemosphere* **2000**, *41*, 235.
- Edwards, R.; Rebedea, I.; Lepp, N. W.; Lovell, A. J.; *Environ. Geochem. Health* **1999**, *21*, 157.
- Lin, C. F.; Lo, S. S.; Lin, H. Y.; Lee, Y.; *J. Hazard. Mater.* **1998**, *60*, 217.
- Shanableh, A.; Kharabsheh, A.; *J. Hazard. Mater.* **1996**, *45*, 207.
- Breck, D. W.; *Zeolite Molecular Sieve*, John Wiley & Sons: New York, 1984.
- Ghobarkar, H.; Schaf, O.; Guth, U.; *Prog. Solid State Chem.* **1999**, *27*, 29.
- Smart, L.; Moore, E.; *Solid State Chemistry. An introduction*, Chapman & Hall: London, 1992.
- Henmi, T.; *Clay Sci.* **1987**, *6*, 277.
- Querol, X.; Alastuey A.; Lopez-Soler, A.; Plana, F.; *Environ. Sci. Technol.* **1997**, *31*, 2527.
- Poole, C.; Prijatama, H.; Rice, N. M.; *Miner. Eng.* **2000**, *13*, 831.
- Rayalu, S.; Meshram, S. U.; Hasan, M. Z.; *J. Hazard. Mater.* **2000**, *B77*, 123.
- Kolay, P. K.; Singh, D. N.; Murti, M. V. R.; *Fuel* **2001**, *80*, 739.
- Murayama, N.; Yamamoto, H.; Shibata, J.; *Int. J. Miner. Process.* **2002**, *64*, 1.
- Lin, C. F.; Hsi, H. C.; *Environ. Sci. Technol.* **1995**, *29*, 1109.
- Singer, A.; Berggaut, V.; *Environ. Sci. Technol.* **1995**, *29*, 1748.
- Amrhein, C.; Haghnia, G. H.; Kim, T. S.; Mosher, P. A.; Gagajena, R. C.; Amanios, T.; Torre L.; *Environ. Sci. Technol.* **1996**, *30*, 735.
- Shih, W-H.; Chang, H-L.; *Mater. Lett.* **1996**, *28*, 263.
- Steenbruggen, G.; Hollman, G. G.; *J. Geochem. Explor.* **1998**, *62*, 305.
- Lee, M-G.; Yi, G.; Ahn, B-J.; Roddick, F.; *Korean J. Chem. Eng.* **2000**, *17*, 325.
- Querol, X.; Plana, F.; Alastuey, A.; Lopez-Soler, A.; Medinaceli, A.; Valero, A.; Domingo, M. J.; Garcia-Rojo, E.; *Fuel* **2001**, *80*, 857.
- Scott, J.; Guang, D.; Naeramitmansuk, K.; Thabuot, M.; *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **2002**, *77*, 63.
- Juan, R.; Hernandez, S.; Querol, X.; Andrés, J. M.; Moreno, N.; *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **2002**, *77*, 299.
- Querol, X.; Moreno, N.; Umaña, J. C.; Alastuey, A.; Hernández, E.; López-Soler A.; Plana, F.; *Int. J. Coal Geol.* **2002**, *50*, 413.
- Aguiar, M. R. M. P.; Novaes, A. C.; Guarino, A. W. S.; *Quim. Nova* **2002**, *25*, 1145.
- Fungaro, D. A.; Silva, M. G.; *Quim. Nova* **2002**, *25*, 1081.
- Fungaro, D. A.; Brett, C. M. A.; *Anal. Chim. Acta* **1999**, *385*, 257.
- Brett, C. M. A.; Fungaro, D. A.; Morgado, J. M.; Gil, M. H.; *J. Electroanal. Chem.* **1999**, *468*, 26.
- Brett, C. M. A.; Fungaro, D. A.; *Talanta* **2000**, *50*, 1223.
- Fungaro, D. A.; Brett, C. M. A.; *Quim. Nova* **2000**, *23*, 805.
- Brett, C. M. A.; Fungaro, D. A.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2000**, *11*, 298.
- Fungaro, D. A.; *Sensor* **2001**, *1*, 206.
- Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental; *Relatório de estabelecimento de valores orientadores para solos e águas subterrâneas no estado de São Paulo*, São Paulo, 2001.