

# EFEITO DA TEMPERATURA NA REMOÇÃO DE ZN (II) E CD (II) USANDO ZEÓLITA SINTETIZADA A PARTIR DE CINZAS DE CARVÃO

Denise Alves Fungaro<sup>1</sup>, Juliana de Carvalho Izidoro<sup>2</sup>

**Abstract** — Batch sorption experiments were carried out to remove metal ions from aqueous solutions using zeolite synthesized from fly ash as a low-cost adsorbent. The effect of solution temperature of adsorption of Zn(II) and Cd(II) from aqueous solution on zeolite synthesized from fly ash is important in understanding the adsorption mechanism. The thermodynamic parameters ( $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$  and  $\Delta S^\circ$ ) were determined from the temperature dependence. The results show that the process of adsorption Zn(II) and Cd(II) is spontaneous and endothermic process and rise in temperature favors the adsorption. The positive values of entropy change show the increased randomness at the solid/solution interface with some structural changes in the adsorbate and adsorbent and an affinity of the adsorbent toward metal ions.

**Index Terms** — zeolite, fly ash, adsorption.

## INTRODUÇÃO

As cinzas de carvão mineral são constituídas basicamente de sílica e alumina sendo possível convertê-las em material zeolítico após tratamento hidrotérmico em meio alcalino. As substâncias tóxicas que a cinza contém são removidos na solução básica que é encaminhada para tratamento ou re-aproveitamento posterior. O material zeolítico contém zeólita e cinza que não reagiu e o conteúdo de zeólita obtido varia entre 20 - 75% dependendo das condições da reação de ativação. A zeólita é caracterizada por alta capacidade de troca catiônica e boa adsorção possibilitando inúmeras aplicações potenciais [1-6].

As zeólitas sintetizadas a partir das cinzas de carvão retidas no filtro manga mostraram-se adequadas para serem usadas como adsorvente de baixo custo em indústria de galvanoplastia e na remoção de íons metálicos em água e solo [7-9].

A mudança no conteúdo de calor de um sistema no qual a adsorção ocorre, ou seja, o conteúdo total de calor envolvido na adsorção de uma quantidade definida de adsorbato em um adsorvente é chamado de calor de adsorção [10].

Quando um processo espontâneo ocorre, há um decréscimo na energia livre de Gibbs e um decréscimo na

entropia porque as moléculas perdem pelo menos um grau de liberdade quando adsorvida [11].

Em processos de adsorção, considerações sobre a energia e a entropia devem ser levadas em consideração para determinar se o processo irá ocorrer espontaneamente. Os valores dos parâmetros termodinâmicos são os reais indicadores para a aplicação prática do processo.

Geralmente, os estudos têm indicado que um aumento da temperatura é acompanhado por um decréscimo na reação de adsorção e o cálculo dos parâmetros termodinâmicos mostra que o processo é exotérmico. Este fato é verdadeiro para adsorbatos não-polares, porém é difícil antecipar o efeito da temperatura em sistemas que contenham moléculas polares.

É importante conduzir experimentos de adsorção em uma faixa de temperaturas devido ao impacto significativo que as mudanças causam na extensão e na velocidade dos processos de adsorção. A temperatura das águas naturais, sistemas solo e sedimentos pode variar bastante entre o inverno e verão. Em processos industriais, a temperatura da água que sai pode ser significativamente maior do que daquela captada.

O objetivo deste trabalho foi considerar o efeito da temperatura da solução no processo de adsorção de íons metálicos sobre zeólita sintetizada a partir de cinzas de carvão. Os parâmetros do equilíbrio de adsorção e os parâmetros termodinâmicos do processo foram determinados.

## PARTE EXPERIMENTAL

### Material

Todos os reagentes usados eram de grau analítico (Merck). Agitador mecânico com temperatura controlada e centrífuga foram utilizados.

### Preparação Da Zeólita

As cinzas de carvão da Usina Termelétrica de Figueira, localizada no Paraná, foram utilizadas no estudo. A zeólita foi preparada a partir de cinzas leves retidas no filtro manga.

O tratamento hidrotérmico realizado foi [12]: a amostra contendo 30 g de cinzas de carvão foi colocada com 240 mL de NaOH 3,5 mol L<sup>-1</sup> e aquecida em estufa, à 100° C, por

<sup>1</sup> Denise Alves Fungaro, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, CQMA, Av. Prof. Lineu Prestes, 2242, São Paulo, SP, Brazil, , dfungaro@ipen.br

<sup>2</sup> Juliana de Carvalho Izidoro, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, CQMA, Av. Prof. Lineu Prestes, 2242, São Paulo, SP, Brazil.

24 h. A suspensão foi filtrada e o sólido foi repetidamente lavado com água deionizada e seco em estufa a 40° C.

### Estudos Sobre A Remoção Dos Metais

A remoção dos metais pela zeólita foi realizada por processos descontínuos. Uma alíquota de solução do metal (100 mL) com concentração conhecida foi misturada com 1 g de zeólita. A suspensão foi agitada por 24 h. O sobrenadante foi separado por centrifugação e a concentração final do metal nesta solução foi determinada por titulação complexiométrica com EDTA. A concentração dos íons metálicos estava na faixa de 131 – 895 mg L<sup>-1</sup>.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Estudos do Equilíbrio de Adsorção

A Fig. 1. mostra as isotermas de adsorção do Zn<sup>2+</sup> e Cd<sup>2+</sup> sobre a zeólita sintetizada a partir das cinzas de carvão.

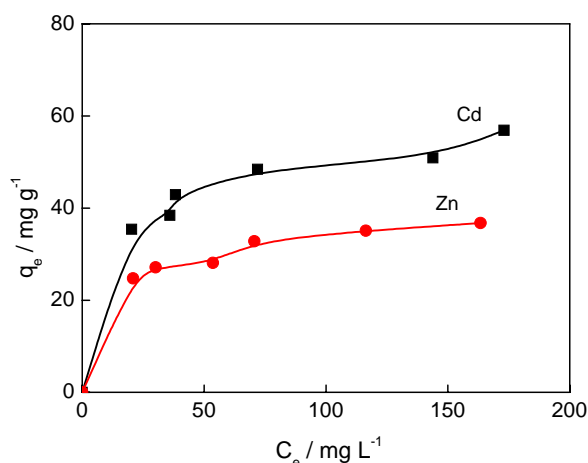


FIGURA. 1

ISOTERMA DE ADSORÇÃO DO Zn<sup>2+</sup> E Cd<sup>2+</sup> SOBRE ZEÓLITA SINTETIZADA A PARTIR DAS CINZAS DE CARVÃO

As isotermas de adsorção foram determinadas para o sistema íon metálico-zeólita usando-se as equações de Langmuir e Freundlich.

A expressão linear de Langmuir é:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q_0 b} + \frac{C_e}{Q_0} \quad (1)$$

onde C<sub>e</sub> é a concentração do metal no equilíbrio (mg L<sup>-1</sup>), q<sub>e</sub> é a quantidade adsorvida no equilíbrio (mg g<sup>-1</sup>), Q<sub>0</sub> (mg g<sup>-1</sup>) e

b (L mg<sup>-1</sup>) são constantes relacionadas com a capacidade de adsorção máxima e a energia de adsorção, respectivamente.

A forma linear da equação de Freundlich é dada pela equação:

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad (2)$$

onde K<sub>f</sub> e n são constantes relacionadas com a capacidade de adsorção e a intensidade de adsorção, respectivamente. Os valores de K<sub>f</sub> e n podem ser obtidos pela intersecção e inclinação do gráfico linear de log q<sub>e</sub> versus log C<sub>e</sub>.

Os parâmetros das isotermas Langmuir e Freundlich podem ser determinados por regressão linear e estão listados nas Tabela I.

TABELA I

PARÂMETROS DOS MODELOS DE ISOTERMA DE FREUNDLICH E LANGMUIR PARA Zn<sup>2+</sup> E Cd<sup>2+</sup>

Adsorbato	Freundlich			Langmuir		
	K <sub>f</sub> (*)	n	R <sup>2</sup>	Q <sub>0</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	b (L mg <sup>-1</sup> )	R <sub>L</sub> R <sup>2</sup>
Zn	13,9	5,15	0,993	40,6	0,062	0,030 0,998
Cd	21,8	5,38	0,999	60,1	0,0058	0,023 0,996

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

As isotermas do Zn<sup>2+</sup> e Cd<sup>2+</sup> apresentadas na Fig. 1 podem ser classificadas conforme o Tipo L2 [13]. Os coeficientes de correlação das retas (r<sup>2</sup> ≥ 0,90) mostraram que os dados experimentais se ajustaram a ambos os modelos das isotermas de Langmuir e Freundlich. Os valores das constantes n (2 < n < 10) e R<sub>L</sub> (0 < R<sub>L</sub> < 1) indicaram que o processo de adsorção foi favorável para a faixa de concentração estudada [14-15].

### Estudos Termodinâmicos

Os parâmetros termodinâmicos do processo de adsorção, energia livre de Gibbs (ΔG°), entalpia (ΔH°) e entropia (ΔS°), podem ser calculados pelas seguintes equações:

$$K_C = \frac{C_A}{C_S} \quad (3)$$

$$\Delta G^\circ = - 2,0303 RT \log K_C \text{ (em KJ mol}^{-1}\text{)} \quad (4)$$

$$\Delta H^\circ = 2,0303 R \left( \frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1} \right) \log \frac{K_{C_2}}{K_{C_1}} \text{ (em KJ mol}^{-1}\text{)} \quad (5)$$

$$\Delta S^{\circ} = \frac{\Delta H^{\circ} - \Delta G^{\circ}}{T} \quad (\text{em JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \quad (6)$$

Onde

$K_C$  é a constante de equilíbrio

$C_A$  é a concentração do íon metálico adsorvido no adsorvente no equilíbrio

$C_s$  é a concentração do íon metálico em solução no equilíbrio

$R$  = constante dos gases ( $8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ )

$T, T_1$  e  $T_2$  são as temperaturas em Kelvin

$K_C, K_{C1}$  e  $K_{C2}$  são as constantes de equilíbrio nas temperaturas  $T, T_1$  e  $T_2$ , respectivamente.

Os valores dos parâmetros apresentados nas Tabela II e III para o  $\text{Zn}^{2+}$  e  $\text{Cd}^{2+}$ , respectivamente foram obtidos a partir das equações 3 a 6.

TABELA II

PARÂMETROS TERMODINÂMICOS PARA A ADSORÇÃO DE  $\text{Zn}^{2+}$  SOBRE A ZEÓLITA

T / °C	$\Delta G^{\circ} / \text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta H^{\circ} / \text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta S^{\circ} / \text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
25	-3,62	26,40	100,70
30	-4,12	24,95	95,92
40	-5,08	-	-

TABELA III

PARÂMETROS TERMODINÂMICOS PARA A ADSORÇÃO DE  $\text{Cd}^{2+}$  SOBRE A ZEÓLITA

T / °C	$\Delta G^{\circ} / \text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta H^{\circ} / \text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta S^{\circ} / \text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
25	-5,29	45,46	170,21
30	-6,14	29,67	118,11
40	-7,32	-	-

Os valores negativos de  $\Delta G^{\circ}$  em diferentes temperaturas indicaram que a natureza do processo de adsorção dos íons metálicos sobre a zeólita é espontânea.

Os valores positivos de  $\Delta H^{\circ}$  confirmaram a natureza endotérmica da adsorção, indicando que a eficiência de adsorção apresentou tendência de crescimento com o aumento de temperatura.

Os valores positivos de  $\Delta S^{\circ}$  sugeriram o aumento da desordem na interface sólido/solução durante a adsorção dos íons metálicos sobre a zeólita sintetizada a partir de cinzas de carvão e que ocorre alguma mudança de estrutura interna do adsorvente durante a adsorção.

## CONCLUSÃO

A zeólita sintetizada a partir das cinzas de carvão retidas no filtro manga pode ser aplicada como material adsorvente de baixo custo no tratamento de água contaminada com altos níveis de zinco e cádmio. O aumento da temperatura da solução do adsorbato favoreceu o processo de adsorção.

A implantação da produção de zeólita sintetizada a partir de cinzas de carvão em usinas termelétricas é uma alternativa importante sob os pontos de vista de estratégia

econômica e ambiental para a concretização da concepção de desenvolvimento sustentável.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a CAPES pelo apoio financeiro e a Carbonífera do Cambuí Ltda. pelas amostras de cinzas de carvão.

## REFERÊNCIAS

- [1] Lin, C-F. and Hsi, H-C., "Resource recovery of waste fly ash: synthesis of zeolite-like materials", *Environ. Sci. Technol.* 1995. vol. 29, p. 1109-1117.
- [2] Singer, A. and Berkgaut, V., "Cation Exchange properties of hydrothermally treated coal fly ash", *Environ. Sci. Technol.* 1995. vol. 29, p.1748-1753.
- [3] Amrhein, C.; Haghnia, G. H.; Kim, T. S.; Mosher, P. A.; Gagajena, R. C.; et al., "Synthesis and properties of zeolites from coal fly ash", *Environ. Sci. Technol.* 1996. vol. 30, p. 735-742.
- [4] Querol, X., Umana, J. C., Plana, F.; Alaustuey, A.; Lopes-Soler, A., Medinaceli, A.; Valero, A.; Domingo, M.J.; Garcia-Rojo, E., "Synthesis of zeolites from fly ash at pilot plant scale. Examples of potencial applications", *Fuel* 2001. vol. 80, p. 857-865.
- [5] Scott, J.; Guang, D.; Naeramitarnasuk, K.; Thabuot, M.; Amal, R., "Zeolite synthesis from coal fly ash for the removal of lead ions from aqueous solution", *J. Chem. Technol. Biotechnol.* . 2001. vol. 77, p. 63-69.
- [6] Juan, R.; Hernandez, S.; Querol, X.; Andrés, J. M.; Moreno, N., "Zeolitic material synthesised from fly ash: use as cationic exchanger", *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 2001. vol. 77, p. 299-304.
- [7] Fungaro, D.A.; Silva, M.G., "Utilização de zeólita preparada a partir de cinza residuária de carvão como adsorvedor de metais em água". *Química Nova.* 2002. vol. 25, p 1081-1085.
- [8] Izidoro, J.C.; Fungaro, D.A., "Tratamento de água contaminada com  $\text{Cd}^{2+}$  usando zeólitas sintéticas". In: *III Congresso Brasileiro de Pesquisas Ambientais e Saúde Anais CBPAS 2003 Santos*, 2003. (in CD-ROM).
- [9] Fungaro, D. A., Flues, M. S-M., Celebroni, A. P., "Estabilização de solo contaminado com zinco usando zeólitas sintetizadas a partir de cinzas de carvão". *Quim. Nova.* 2004. vol. 27, p 582-585.
- [10] Weber, W. J., *Physicochemical process for water quality control.* 2a. ed. Wiley, New York, 1972.
- [11] Thomas, W.J.; Crittenden, B. Adsorption technology and design. *Reed Educational and Professional Publishing.* Oxford, p. 27, 32 e 68, 1998.
- [12] Henmi, T., "Synthesis of hydroxy-sodalite (zeolite) from waste coal ash", *Soil Sci Plant Nutr.* 1987. vol. 33, p 517-521.
- [13] Giles, C.F.; Smith, D., "A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm", *J. Colloid Interface Sci.* 47 (1974) 755.
- [14] Helby, W.A., "Adsorption isotherm studies". *Chem. Eng.*, 1952. v. 59, p. 153-158.
- [15] Hall, K.R.; Eagleton, L.C.; Acrivos, A.; Vermeulen, T., "Pore and solid diffusion kinetics in fixed bed adsorption under constant pattern conditions", *Ind. Eng. Chem Fundam.* 1966, v. 5, p. 212-219.