

AVALIAÇÃO DA ADSORÇÃO DE CROMO HEXAVALENTE POR ZEÓLITAS NATURAIS E SINTÉTICAS, ATIVADAS E FUNCIONALIZADAS

Kaique Mota Speroto (kaiquesperoto@gmail.com)

Aluno de graduação do curso de Engenharia Química

Lucas Matos Dapaz Santana (lucas_m.d.s@hotmail.com)

Aluno de graduação do curso de Engenharia Química

Mario Sergio da Rocha Gomes M.Sc (mariosergio@fsjb.edu.br)

Professor de graduação do curso de Engenharia Química

RESUMO

A contaminação gerada pelos metais pesados presentes em efluentes líquidos em diversos setores da indústria é muito documentada. A utilização do cromo e seus compostos pelas indústrias modernas resulta na descarga de grandes quantidades desse elemento no ambiente. Este trabalho visa avaliar a eficiência de adsorção de zeólitas sintéticas e natural em solução de cromo hexavalente. Uma solução padrão de 500 mg/L foi utilizada e diluída a 10 e 25 mg/L para os ensaios de adsorção. O tempo de contato e a massa do adsorvente foram parâmetros analisados. A taxa de remoção média de Cromo hexavalente variou entre 71 e 97%, sendo a maior porcentagem de remoção obtida quando utilizados 3,0 g de adsorvente, em um tempo de contato de 2 horas e granulometria fixa de 0,15 mm

PALAVRAS-CHAVE: Adsorção, Zeólitas, Cromo hexavalente

1 – INTRODUÇÃO

A contaminação gerada pelos metais pesados presentes em efluentes líquidos em diversos setores da indústria é muito documentada. Na indústria de galvanoplastia, metais pesados de elevada toxicidade são manipulados como cádmio, cobre, níquel, zinco e cromo hexavalente, durante seus processos de eletro-recobrimento. O tratamento desses efluentes constitui um amplo campo de pesquisa principalmente no que diz respeito ao desenvolvimento de técnicas de tratamento do tipo físico-químicas (KURNIAWAN et al., 2006).

O cromo apresenta diversas aplicações industriais, incluindo o seu emprego no processo de curtimento de couros, na preservação de madeiras, como pigmentos, inibidor de corrosão, etc. (Matos, 2006). A vasta utilização do cromo e seus compostos pelas indústrias modernas resulta na descarga de grandes quantidades desse elemento no ambiente. As principais fontes de contaminação com íons cromo são efluentes de indústrias de galvanização e curtumes (Francischetti, 2004).

O tratamento de metais pesados a partir das águas residuárias produzem resíduos difíceis de tratar, ou são muito dispendiosos, especialmente quando a concentração dos metais no efluente está abaixo de 100 mg/L. De acordo com Babel e Kurniawan (2004), geralmente, águas residuárias provenientes de galvanoplastia, entre outros processos industriais e de tratamentos preliminares, como: coagulação, floculação e precipitação química, apresentam baixas concentrações de Cr(VI), entre 10 – 25 (mg/L).

O órgão responsável por determinar os parâmetros de monitoramento para o controle da qualidade das águas para os distintos fins a que o corpo d'água possa ser destinado é o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). Este conselho definiu a Resolução CONAMA nº 430, em 13 de Maio de 2011, sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes que

complementa a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, estabelecendo que os efluentes desta natureza somente possam ser lançados, direta ou indiretamente, nos corpos receptores quando os teores de cromo hexa e trivalente forem inferiores a $0,1 \text{ mg.L}^{-1}$ e $1,0 \text{ mg.L}^{-1}$

Diante destes conceitos, o presente trabalho avaliará por meio de técnicas laboratoriais a capacidade de adsorção de íons de cromo hexavalente utilizando zeólita clinoptilolita, in natura e ativada/funcionalizada e zeólitas sintéticas e variou-se parâmetros tais como tempo de contato e massa de adsorvente utilizando sistema de leito fluidizado.

2 –REFERENCIAL TEÓRICO

Adsorção é o termo usado para descrever o fenômeno onde moléculas de um fluido interagem com a superfície de um sólido, neste processo ocorre a transferência de massa entre sólidos e soluções que contêm solutos dissolvidos ou até mesmo em suspensão. Neste processo, aproveita-se a habilidade de determinados sólidos de concentrar em sua superfície moléculas presentes na corrente fluida, para isso a área superficial disponível para adsorção deve ser grande, isto é, a sua porosidade deve ser elevada (Andreis, 2011).

A operação unitária do fenômeno de adsorção sólido-líquido envolve o contato entre um sólido e um fluido, ocorrendo a transferência de massa da fase fluida para a superfície do adsorvente, onde as moléculas presentes nesta fase são atraídas para a zona interfacial pela existência de forças atrativas não compensadas na superfície do adsorvente. A espécie retida na interface do sólido é denominada adsorvato e o sólido em que o adsorvato se acumula é o adsorvente. A área superficial total disponível deste adsorvente para ocorrer tal fenômeno é um parâmetro fundamental, pois quanto maior a superfície, mais forças não balanceadas são disponíveis para adsorção (RAMALHO, 1977).

As zeólitas são aluminossilicatos hidratados pertencentes à família dos tectossilicatos, cuja estrutura compõe-se por um esqueleto formado pela relação tridimensional de tetraedros de AlO_4 e SiO_4 , unidos entre si pelos átomos de oxigênio, e comportando os átomos de alumínio e silício no centro do tetraedro. (BRECK, 1974).

Rosales et al. (2012) testou zeólita para remover metais pesados e corantes de efluentes industriais. De forma geral, observaram que os metais pesados podem ser imobilizados pelas zeólitas por dois mecanismos: adsorção química e, principalmente, troca iônica. Zeólitas naturais apresentam alta seletividade por metais pesados em solução, tornando-as material valioso no tratamento de efluentes industriais, e na recuperação de metais de interesse econômico.

As zeólitas sintéticas possuem uma ampla gama de propriedades e grandes cavidades internas que permitem excelente eficiência em suas aplicações como peneiras moleculares. (Celta Brasil, 2016) As zeólitas podem ser modificadas (ativadas e funcionalizadas) através de estratégias variadas com o objetivo de melhorar substancialmente sua atividade e seletividade (DYER, 1995).

3. METODOLOGIA DO TRABALHO

3.1 Materiais adsorventes:

A tabela 1 demonstra os tipos de zeólitas (materiais adsorventes) utilizados no estudo, que foram cedidos pela empresa Celta Brasil LTDA, além de suas respectivas características:

Tabela 1: Descrição dos tipos de zeólitas

Denominação comercial	Características
Peneira Molecular 5A	Um tipo de compostos alcalino-metálico, silício-alumínio capaz de adsorver moléculas as quais o diâmetro crítico não são maiores que 5 angstroms.
ZN 0410	Meio filtrante de alta qualidade, utilizado na filtração convencional. Possui grande área superficial e porosidade que permitem a retenção de material particulado.
ZZ	Meio filtrante de alta qualidade, utilizado na remoção de metais pesados da água e efluentes
ZE	Mineral em pó que remove contaminantes da água e efluentes urbanos, industriais e de lodos, combinando processos de adsorção e intercâmbio iônico. Seletivo a metais pesados.

3.2 Modificação da Zeólita Natural

Nesse estudo foi avaliada a adsorção de cromo hexavalente realizando testes em leito fluidizado a partir da zeólita Clinoptilolita ativada e funcionalizada, com a finalidade de avaliar a eficiência nos testes da zeólita natural, no pré-tratamento através do processo de ativação e funcionalização. Nesta etapa preparou-se a zeólita natural, fracionando-a a seco e peneirando-a em uma peneira de 100 mesh de Tyler®, posteriormente foi feita a ativação e funcionalização das mesmas.

3.3 Ativação

A ativação realizou-se pelo contato de 1 g de zeólita natural peneirada em 10 mL da solução aquosa de NaCl 1 M, e assim proporcionalmente caso fosse necessário maior quantidade, por um período de 24 horas à temperatura ambiente, e então a suspensão foi agitada e posteriormente centrifugada e filtrada para maior remoção de zeólita em suspensão. O material que ficou retido no filtro de porcelana foi lavado com aproximadamente 200 mL de água destilada e seco em estufa a uma temperatura de 100 °C por 24 horas (OLIVEIRA, 2006).

3.4 Funcionalização

A funcionalização da zeólita logo após sua ativação, ocorreu pelo contato de 10 mL de uma solução saturada de cloreto de bário ($BaCl_2 \cdot 2H_2O$) a cada 1 g de zeólita ativada. Durante 24 horas, a suspensão foi agitada e depois centrifugada e filtrada em papel filtro. A zeólita funcionalizada foi lavada com 200 mL de água destilada e seca em estufa à 100°C durante 24 horas (OLIVEIRA, 2006). Este mesmo procedimento foi repetido substituindo o $BaCl_2$ saturado pelas soluções de $CaCl_2$ 1M e KCl 1M.

3.5 Método de remoção do Cromo VI

O método utilizado para a remoção de íons dicromato presente na amostra consiste em utilizar como material adsorvente zeólitas sintéticas dos tipos Watercel ZZ e ZE de granulometrias 0,4 a 1,0 mm e 350 mesh Tyler, respectivamente, Peneira Molecular 5A de 3,0 a 8,0 mm e a zeólita natural do tipo Watercel ZN derivada da Clinoptilolita de granulometrias de 0,4 a 1,0 mm e 3,0 a 8,0 mm provenientes da empresa Celta Brasil localizada no estado de Cotia-SP.

O estudo da adsorção das zeólitas sintéticas e natural ativada e funcionalizada, foi realizado em leito fluidizado com diferentes massas em 100 mL das soluções de 10 e 25 ppm de cromo e foram agitadas por períodos de 1 e 2 horas.

3.6 Preparo da solução padrão 500 ppm de Cromo (VI)

Para o preparo da solução 500 ppm de cromo hexavalente, diluiu-se 1,414 g de dicromato de potássio a 1000 mL de água destilada em um balão volumétrico de 1000 mL agitando a solução para a completa homogeneização.

3.7 Preparo da solução de difenilcarbazida

Esta solução foi obtida a partir da diluição de 1,0 g de 1,5 Difenilcarbazida em 200 mL de Acetona, tendo agitado e armazenado em frasco âmbar para futuro uso no método colorimétrico do cromo VI.

3.8 Curva de calibração para o Cr(VI)

Através da solução concentrada de Cr (VI) foram obtidas por meio de diluições da solução padrão as amostras com concentrações de 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; e 3,0 mg/L. Utilizou-se essas concentrações para a determinação da curva de calibração. A porcentagem de Cr (VI) adsorvido da solução é determinada pela equação 1:

$$\% \text{ Remoção Cr(VI)} = \left(\frac{C_i - C_f}{C_i} \right) \times 100 \quad \text{Equação (1)}$$

Sendo C_i e C_f as concentrações finais e iniciais respectivamente de Cr (VI).

3.9 Método Colorimétrico

Determinou-se a concentração de íons do cromo hexavalente presente na amostra através do método de análise 3500-Cr (Colorimétrico) do Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (1992). O método baseia-se na reação de 1,5 difenilcarbazida com cromo hexavalente em solução ácida. Consiste em transferir a amostra de cromo para um béquer de 100 mL, adiciona-se 2 mL de 1,5 difenilcarbazida em 100 mL de solução de cromo, acrescentando-se 5 gotas de ácido sulfúrico para manter o pH $1,0 \pm 0,3$ para obter-se uma coloração vermelho-violeta, mantendo a solução em repouso entre 5 a 10 min para formação completa da cor. mg.L^{-1} , as soluções foram filtradas por meio de um papel de filtro e centrifugadas, a leitura da absorbância foi realizada no comprimento de onda de 540 nm em um espectrofotômetro UV visível da marca Spectrum, modelo SP-2000UV.

3.10 Efeito da massa e do tempo na adsorção

A fim de estudar o efeito do tempo e da massa de zeólita na adsorção do Cr (VI) realizaram-se ensaios de adsorção utilizando 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 3,5g de zeólita natural modificada em contato com 100 mL de solução Cr (VI) nas concentrações de 10 e 25 mg/L nos tempos de 1 e 2 horas

4 –ANÁLISE DOS DADOS

4.1 Ensaios de adsorção com Zeólitas Sintéticas

Na tabela 2 observa-se que as zeólitas sintéticas apresentaram eficiências de remoção insatisfatórias. Esses tipos de adsorventes não apresentaram afinidade com o íon Cromo (VI) devido á modificações já realizadas nos mesmos por serem sintetizadas, o que torna desfavorável seu uso para o estudo da remoção de Cromo (VI).

Tabela 2: Tipos de zeólitas sintéticas

Tipo de zeólita	Abs 1	Abs 2	Média	% Remoção	Concentração [mg/L]
ZZ	1,508	1,5	1,504	-0,007	25,002
ZE	1,495	1,499	1,497	0,466	24,883
5A	1,45	1,475	1,463	2,795	24,301

4.2 Ensaios de adsorção com Zeólita Natural, Ativada e Funcionalizada

Realizou-se inicialmente ensaio com a zeólita ZN *in natura* em 25 ppm e obteve-se o resultado apresentado abaixo na tabela 3:

Tabela 3: Resultados de eficiência da ZN in natura

Tipo de zeólita	Abs 1	Abs 2	Média	% Remoção	Concentração [mg/L]
ZN (<i>in natura</i>)	1,49	1,52	1,505	-0,074	25,019

Observa-se que a amostra de zeólita *in natura* apresenta desempenho negativo na adsorção dos íons cromo implicando em uma ineficiência de remoção.

A tabela 4 apresenta a eficiência dos funcionalizantes na remoção de íons cromo, tendo como destaque o BaCl₂ em 25 ppm com 40,36% de remoção que comparado aos outros dois funcionalizantes teve o dobro de eficiência de remoção.

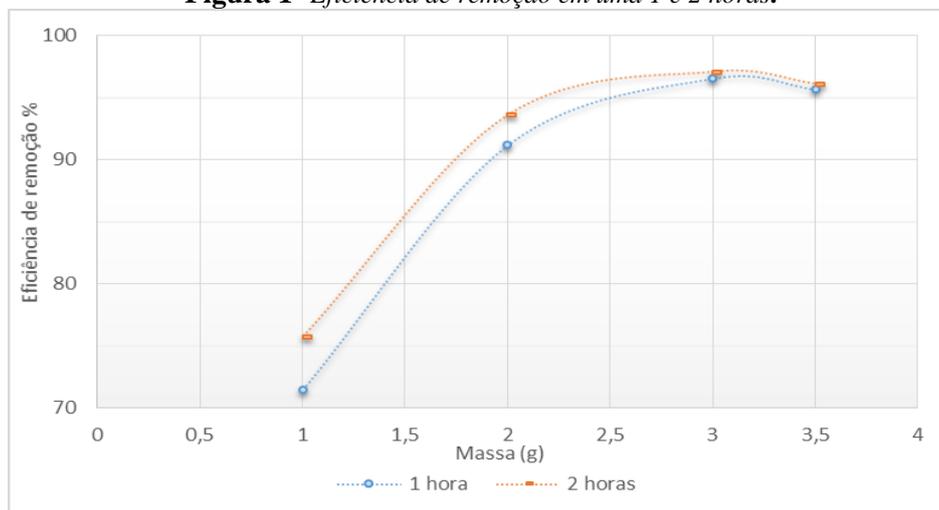
Tabela 4: Eficiência dos funcionalizantes

Ativante	Massa adsorvente (g)	Concentração (ppm)			
		10		25	
Funcionalizante		Absorbância	Remoção (%)	Absorbância	Remoção (%)
BaCl ₂	0,5	1,12	25,9182	1,231	18,4243
	1	1,286	14,711	0,906	40,3659
CaCl ₂	0,5	1,492	0,8034	1,517	-0,884
	1	1,527	-1,56	1,6	-6,488
KCl	0,5	1,522	-1,222	1,513	-0,614
	1	1,521	-1,154	1,513	-0,614

4.3 Efeito do tempo de contato e massa do adsorvente:

Com os resultados obtidos a partir dos ensaios de adsorção utilizando BaCl₂ como funcionalizante, montou-se o gráfico apresentado na figuras 1, demonstrando a avaliação da eficiência de adsorção da zeólita nos tempo de 1 hora (h) e de 2 horas (h) nas massas de 1g, 2 g 3 g e 3,5 g.

Figura 1- Eficiência de remoção em uma 1 e 2 horas.



Ambas indicam que o equilíbrio de adsorção foi atingido na massa de 3 gramas (g), sendo que nesta massa a porcentagem de adsorção foi de 96,54% para um tempo de contato de 1 hora e a concentração diminuiu de 25 para 0,87 mg/L, havendo uma remoção significativa. Já para o tempo de contato de 2 horas a porcentagem de adsorção foi de 97,08% e a concentração diminuiu de 25 para 0,73 mg/L, havendo uma remoção significativamente alta. Notou-se também que o tempo de contato de adsorvente na solução de cromo teve uma leve influência na eficiência, o que possibilitou uma maior eficiência com o aumento do tempo.

5 – CONCLUSÃO

A utilização de zeólitas na remoção do cromo hexavalente demonstrou bons resultados quando se refere a ZN (natural) modificada. Já o uso de zeólita sintéticas não apresentou nenhum tipo eficiência no processo de remoção indicando que não é favorável no tratamento de efluentes com cromo VI.

O uso do adsorvente zeólita natural modificada apresentou uma remoção média de 97,08 % do cromo hexavalente presente em água. Este resultado foi obtido nas condições de 2 horas (h) de contato, 3 gramas (g) de adsorvente com uma granulometria de 0,15 mm (100 mesh).

Embora a zeólita seja capaz de adsorver aproximadamente 97% do metal, a aplicação de apenas este adsorvente nas condições estudadas para a remoção do cromo hexavalente não é o suficiente, pois não atende a resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente, CONAMA nº 430 a qual estabelece que o valor limite para o cromo hexavalente é de 0,1 mg/L. E ao remover 97,08% do cromo hexavalente de uma solução com concentração inicial de 25mg/l foi possível atingir uma concentração final de 0,73 mg/l, excedendo a concentração limite estabelecida pela legislação

6 – REFERÊNCIAS

1. ANDREIS, F. Redução dos níveis de cromo em águas residuais utilizando *Saccharomyces Cerevisiae* como bioadsorvente. Porto Alegre, 2011 Disponível em:<<http://www.lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/36914/000793022.pdf?sequence=1>>. Acesso em: 20 de setembro de 2016.
2. BABEL, S.; KURNIAWAN, T. A. Cr (VI) removal from synthetic wastewater using coconut shell charcoal and commercial activated carbon modified with oxidizing agents and/or chitosan. *Chemosphere*, v. 54, p. 951–967, 2004.
3. BRECK, D. W. Zeolite Molecular Sieve. John Wiley & Sons, Nova Iorque, 1974, 771p.;
4. CELTA BRASIL LTDA. Zeólitas Sintéticas, Disponível em: <www.celtabrasil.com.br/destaques/zeolitas-sinteticas/> Acesso em: 10 de setembro de 2016.
5. CONAMA - Resolução nº 430 de 13 de maio de 2011, Dispõe sobre as Condições e Padrões de Lançamentos de Efluentes. Disponível em:<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res11/propresol_lanceflue_30e31mar11.pdf> . Acesso em 13 agosto. 2016.
6. DYER, A. An Introduction to Zeolite Molecular Sieves (Wiley,Chichester,1995)
7. FRANCISCHETTI, J. 2004. Remoção de metais pesados em efluentes líquidos através da filtração adsortiva. Florianópolis, SC. Dissertação de Mestrado. UFSC, 81 p.
8. KURNIAWAN, T. A., CHAN, G. Y. S., LO W. H. *et al.*, 2006, “Physico-chemical treatment techniques for wastewater laden with heavy metals”, *Chemical Engineering Journal*, v. 118, pp. 83-98.
9. MATOS, W.O. 2006. *Estudo de procedimentos analíticos para determinação de Cr(III) e Cr(VI) em amostras sólidas*. São Carlos, SP. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de São Carlos, 79 p.
10. OLIVEIRA, C.R, Dissertação: Adsorção –remoção de íons sulfato e isopropilxantato em zeólita natural funcionalizada. UFRGS, Porto Alegre,2006.
11. RAMALHO, R.S. Introduction to Wastewater Treatment Processes. New York, 1977.
12. ROSALES, E.; PAZOS, M.; SANROMÁN, M. A.; TAVARES, T. Application of zeolite-Arthrobacter viscosus system for the removal of heavy metal and dye: Chromium and Azure B. *Desalination*, v. 284, p. 150-156, 2012.