

RESUMO

Efluentes aquosos industriais são as principais causas de contaminação das águas com metais pesados. Diante de uma legislação cada vez mais rígida com o descarte desses metais, o desenvolvimento de procedimentos eficientes e de baixo custo para o tratamento de efluentes contendo metais pesados tornam-se de grande interesse. Este estudo avalia a capacidade da zeólita natural escolécita na retenção dos cátions de cromo (III), cádmio (II) e de chumbo (II) em solução aquosa, variando o pH (3, 4 e 5) e o tempo de contato (3, 9 e 24 horas). A zeólita natural escolécita mostra a habilidade de reter os íons metálicos na seguinte ordem: Cr(III) = Cd(II) > Pb(II). Cr(III) e o Cd(II) foram totalmente adsorvidos. Os resultados demonstraram uma elevada eficiência de remoção dos metais pesados pela escolécita, aliado ao fato de esta zeólita ocorrer em abundância e de não ser impactante ao meio ambiente.

ABSTRACT

During recent years stringent regulations of wastewater discharge into aquatic bodies have been imposed. Removal of contaminants, as heavy metals, is one of the fundamental goal in waste treatment. In order to achieve efficient cost effective technology, natural materials as zeolites are generally been applied is wastewater treatment to remove pollutants. The present study consists in evaluating the scolecite zeolite efficiency in removing chromium(III), cadmium(II) and lead(II) from aqueous solutions at pH conditions of 3, 4, 5 and contact time of 3, 9, 24 hours. The natural zeolite showed the ability to take up the tested heavy metals in the order Cr(III) = Cd(II) > Pb(II). Cr(III) and Cd(II) were totally adsorbed. These results demonstrate that scolecite can be used for removal of heavy metals from aqueous effluents, under optimized conditions.

APLICAÇÃO DE ZEÓLITA NATURAL ESCOLECITA NA REMOÇÃO DE Cd^{2+} , Cr^{3+} E Pb^{2+} DE SOLUÇÕES AQUOSAS EM DIFERENTES VALORES DE PH

Karla Carolina Saqueto

UGR, DQ-UFSCAR, IC
karlasaqueto@yahoo.com.br

Ana Marta Ribeiro Machado

UGR-UFSCAR, PD

Nemésio Neves Batista Salvador

UGR-UFSCAR, PD

INTRODUÇÃO

Os efluentes industriais são as principais causas de contaminação das águas com metais potencialmente tóxicos. Como esses metais são biocumulativos, há uma crescente exigência por parte da sociedade e dos órgãos públicos, no sentido de haver diminuição dessa contaminação, aos níveis toleráveis pelos organismos sujeitos ao contato com tais contaminantes e, conseqüentemente, uma tendência em se aprovar uma legislação ambiental cada vez mais rigorosa.

Metais pesados como o cromo, o níquel, o cádmio, o chumbo e o zinco são largamente empregados nas indústrias. É importante salientar que elas não são as únicas responsáveis pelo quadro atual de contaminação do ambiente por substâncias tóxicas. As universidades, escolas e institutos de pesquisa correspondem a, aproximadamente, 1% da produção de resíduos em países desenvolvidos como os Estados Unidos. Considerando que essas instituições exercem papel fundamental quando avaliam os impactos ambientais provocados por outras unidades geradoras de resíduos, é necessário que tratem adequadamente seus rejeitos, a fim de não verem mitigada sua credibilidade perante a sociedade e os órgãos públicos competentes.

Metais pesados em excesso podem causar muitas doenças e sérios problemas fisiológicos, já que são acumulativos no corpo humano. Os resíduos contendo cádmio, cromo, manganês e níquel possuem alto poder de contaminação e, com facilidade, atingem os lençóis freáticos ou mesmo reservatórios e rios, os quais são as fontes de abastecimento de água das cidades.

Visando à redução do impacto ambiental causado com o descarte de efluentes contaminados com metais pesados, métodos alternativos de baixo custo e mais eficientes no tratamento de águas e despejos têm sido desenvolvidos como, por exemplo, a eletrodialise, a osmose reversa, a ultrafiltração, a adsorção em materiais naturais, a promoverem a retenção seletiva e reversível de cátions metálicos e resinas de troca iônica.

As resinas troca-iônicas são muito usadas nas indústrias para a remoção de íons em água potável ou em águas de caldeira e na purificação de substâncias orgânicas e inorgânicas. Entretanto, a utilização desse material no tratamento de efluentes com metais pesados é economicamente inviável. Desse modo, várias pesquisas vêm sendo desenvolvidas com o objetivo de empregar-se trocadores iônicos naturais, como, por exemplo, aluminossilicatos, os quais apresentam baixo custo, alta disponibilidade.

A sílica ocorre na natureza com a fórmula empírica aproximadamente igual a (SiO_2) . A substituição parcial de átomos de silício por alumínio dá origem ao grupo dos aluminossilicatos. Os principais componentes desse grupo são as argilas e as zeólitas. Como o alumínio

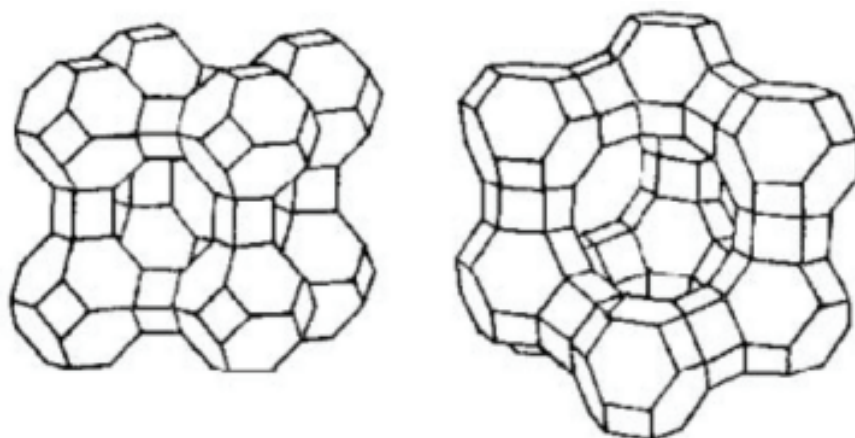
apresenta valência (3+) menor do que a do silício (4+), a estrutura do aluminossilicato apresenta uma carga negativa para cada átomo de alumínio. Essa carga é balanceada por cátions alcalinos ou alcalino-terrosos, chamados de cátions de compensação, intersticiais ou trocáveis, normalmente o Na^+ , K^+ ou Ca^{2+} , livres para se moverem nos canais da rede e poderem ser trocados por outros cátions em solução.

A família das zeólitas pode ser distinguida dos demais aluminossilicatos pela presença de moléculas de água e, também, por causa de suas estruturas características.

Atualmente, 40 espécies de zeólitas naturais foram identificadas e mais de 150 foram sintetizadas. As sintéticas – as zeólitas A, X, Y, L, F e ZSM-5, são utilizadas como catalisadores em virtude de sua grande uniformidade na composição e elevado teor de pureza. As zeólitas naturais são utilizadas, principalmente, no tratamento de efluentes, no qual uma alta pureza não é um fator tão preponderante quanto nos processos catalíticos.

A estrutura apresenta uma porosidade regular de dimensões comparáveis às das moléculas orgânicas, sendo as aberturas dos poros variáveis de 3 a 10 Å, conforme o tipo de estrutura (Figura 1).

Figura 1 – Exemplos de zeólitas



As zeólitas são minerais formados por uma estrutura tridimensional de tetraedros de SiO_4 e AlO_4 conectados pelos átomos de oxigênio nos vértices, possuidoras de cavidades e canais regulares e de tamanho molecular, nos quais pode haver movimentação de moléculas de água. O desbalanceamento de cargas provocado pelo Al estrutural, trivalente, é compensado por cátions de metais alcalinos (Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+) e alcalinos terrosos (Mg^{2+} , Ca^{2+}), NH_4^+ , H_3O^+ , TMA^+ (tetrametilamônio) e outros cátions nitrogenados, terras raras e metais nobres. Essa condição confere às zeólitas a propriedade de troca iônica. Além disso, as zeólitas possuem uma elevada superfície específica interna por causa da porosidade da rede, característica indispensável para uma alta capacidade de troca iônica. O processo de troca iônica ocorre entre duas ou mais fases. A transferência de íons de uma fase para outra depende da eletroneutralidade e é regulada pela concentração dos íons em ambas as fases e pela seletividade que a zeólita apresenta sobre os íons.

Sua composição pode ser representada genericamente por $\text{M}_{x/n}\text{Al}_x\text{Si}_y\text{O}_{2(x+y)}\cdot w\text{H}_2\text{O}$, em que M é um cátion de valência n e (x+y) corresponde ao total de tetraedros na cela unitária da zeólita. O processo de troca iônica está diretamente relacionado à substituição dos cátions intersticiais M por cátions da solução. O comportamento da troca iônica nas zeólitas depende basicamente dos seguintes fatores: natureza das espécies catiônicas (tamanho, carga e grau de hidratação); temperatura; concentração das espécies catiônicas na solução; espécies aniônicas associadas aos cátions em solução; solvente empregado (na grande maioria dos casos, a troca iônica ocorre em solução aquosa,

embora alguns trabalhos tenham sido realizados utilizando-se solventes orgânicos) e característica estrutural da zeólita em questão.

No município de Morro Reuter, no estado do Rio Grande do Sul, é encontrada a zeólita escolecita como espécie mais abundante, conforme análises realizadas por difratometria de raios X. A escolecita foi descrita primeiramente por Pauling e Taylor, em 1930. Esse minério se caracteriza por ser uma zeólita microporosa, cujas dimensões dos canais são de $2,6 \times 3,9 \text{ \AA}$. Apresenta a fórmula química $\text{Na}_{0,3}\text{Ca}_{1,0}\text{Al}_{2,0}\text{Si}_{3,0}\text{O}_{10}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (composição - 5,32% Na_2O , 9,63% CaO , 26,26% Al_2O_3 , 46,42% SiO_2 , 12,37% H_2O) e capacidade de troca iônica nominal de 5,01 equiv kg^{-1} .

OBJETIVOS

Desenvolver e implantar um método viável para o tratamento de resíduos contendo metais pesados em baixas concentrações, gerados nos laboratórios de ensino e pesquisa da Universidade Federal de São Carlos, utilizando a zeólita natural escolecita, tendo em vista o efeito do pH no processo de adsorção.

MATERIAL E MÉTODOS

Caracterização da escolecita

Foi realizada a caracterização da zeólita natural escolecita por difração de raios-X (Diffractometer D5000 Alemanha/ SiemensAXS). Utilizou-se, para essa análise, a escolecita com 0,25 mm de diâmetro.

Reagentes utilizados

Os metais utilizados foram todos em forma de seus respectivos nitratos: o

chromo(III) - $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$, o cádmio(II) - $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, e o chumbo(II) - $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$.

Para acidificar as soluções contendo íons de chumbo e de cádmio usou-se uma solução diluída de ácido nítrico, e, para acidificar as soluções contendo íons de cromo, utilizou-se uma solução diluída de ácido clorídrico. Para aumentar o pH das soluções, usou-se hidróxido de sódio diluído.

Processo extrativo

As operações de troca iônica foram conduzidas de forma descontínua. Nesse processo o adsorvedor foi agitado constantemente com a solução contendo o metal pesado.

- Influência do tempo X pH

O efeito do pH na adsorção dos metais foi testado à temperatura ambiente, ajustando o pH para 3,0, 4,0 e 5,0 pela adição de soluções 0,1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de NaOH , HNO_3 ou HCl , na solução aquosa contendo o íon metálico, sendo os íons metálicos adsorvidos isoladamente (soluções monoelementares).

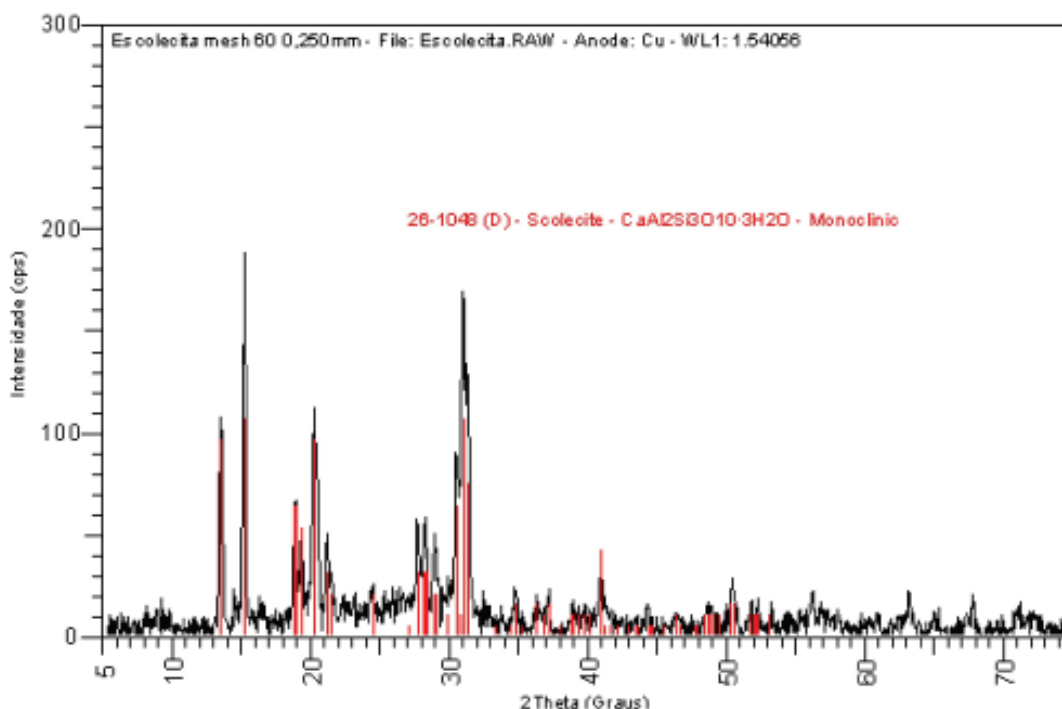
Utilizou-se 2,0 g de escolecita em pó (com aproximadamente 0,100 mm de diâmetro) em 60 mL de solução, com concentração 50 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ do metal (Cd^{2+} , Cr^{3+} e Pb^{2+}). As medidas de pH das soluções foram realizadas com um pHmetro digital (CORNING).

Após intervalos de 3, 9 e 24 horas, foram retiradas alíquotas de 15 mL do meio reacional, com o auxílio de uma seringa. Separou-se a fase líquida da sólida, centrifugando-se a solução logo após a coleta.

- Quantificação dos metais

A quantificação dos metais em solução foi realizada por meio de um espectrofotômetro de absorção atômica - Varian modelo Gemini - as medidas foram realizadas antes e após o tratamento com o material adsorvente,

Figura 2 – Difratoograma de raios-X da Escolecita



para monitoramento da eficiência de remoção de íons metálicos dos resíduos de laboratórios.

RESULTADOS

Caracterização da Zeólita

Composição mineralógica

O difratograma de raios-X da escolecita está ilustrado na Figura 2; nesse gráfico, a escolecita utilizada neste

estudo foi comparada com uma escolecita de ficha 26-1048, contida no software do aparelho de difração de raios-X, comprovando que o material analisado é, de fato, escolecita com fórmula química $\text{Ca}_{1,0}\text{Al}_{2,0}\text{Si}_{3,0}\text{O}_{10}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ e alto grau de pureza.

Processo extrativo em relação ao pH

Quantificação dos metais

As análises foram realizadas igualmente para os três metais, porém o tratamento dos dados obtidos

enfocaram, principalmente, o íon chumbo(II), pois os íons cromo(III) e os íons cádmio(II) foram totalmente retidos pela escolecita nos três valores de pH.

A Tabela 1 resume os dados de retenção (%) encontrados durante o processo de adsorção dos íons chumbo(II).

A influência do pH para os metais cádmio(II), cromo(III) e chumbo(II) está representada nas figuras 3, 4 e 5. A Figura 3 ilustra os resultados obtidos após 3 horas de agitação para a adsorção dos íons metálicos.

Tabela 1 – pH X tempo de contato indicando o percentual de retenção (%) do íon chumbo(II), dados utilizados para elaboração dos gráficos 7, 8 e 9.

pH	Tempo de Contato (horas)		
	3	9	24
3	99,50	98,50	96,66
4	99,50	92,87	95,50
5	97,67	90,20	92,49

Figura 3 – Influência do pH na adsorção dos metais com tempo de contato de 3 horas

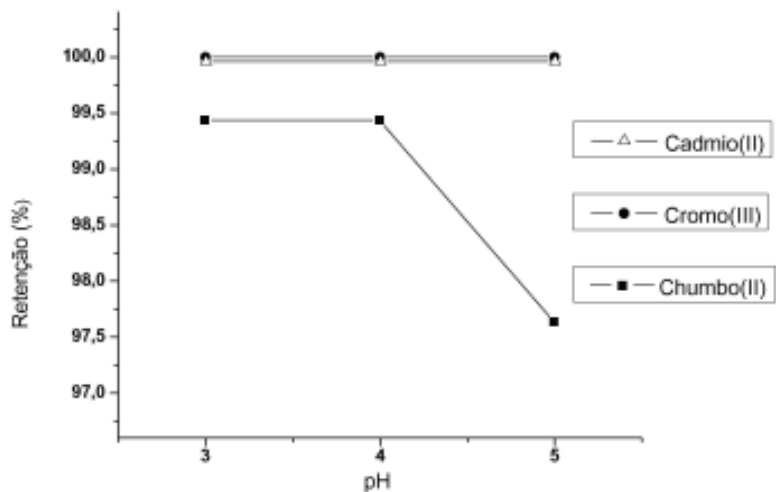


Figura 4 – Influência do pH na adsorção dos metais com tempo de contato de 9 horas

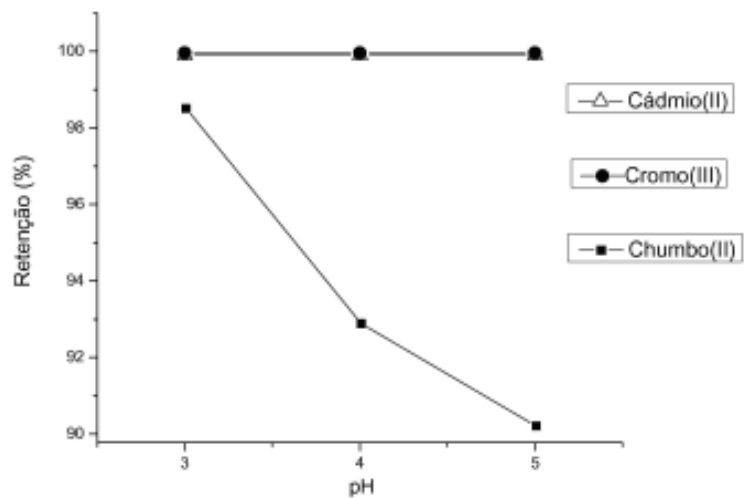


Figura 5 – Influência do pH na adsorção dos metais com tempo de contato de 24 horas

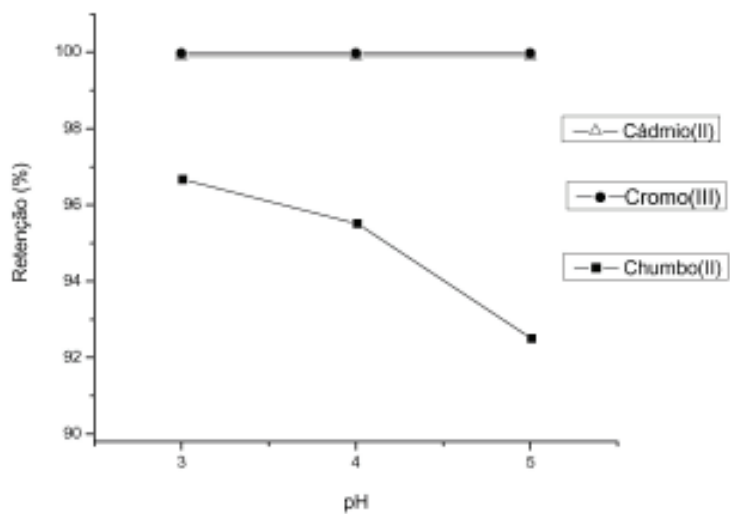
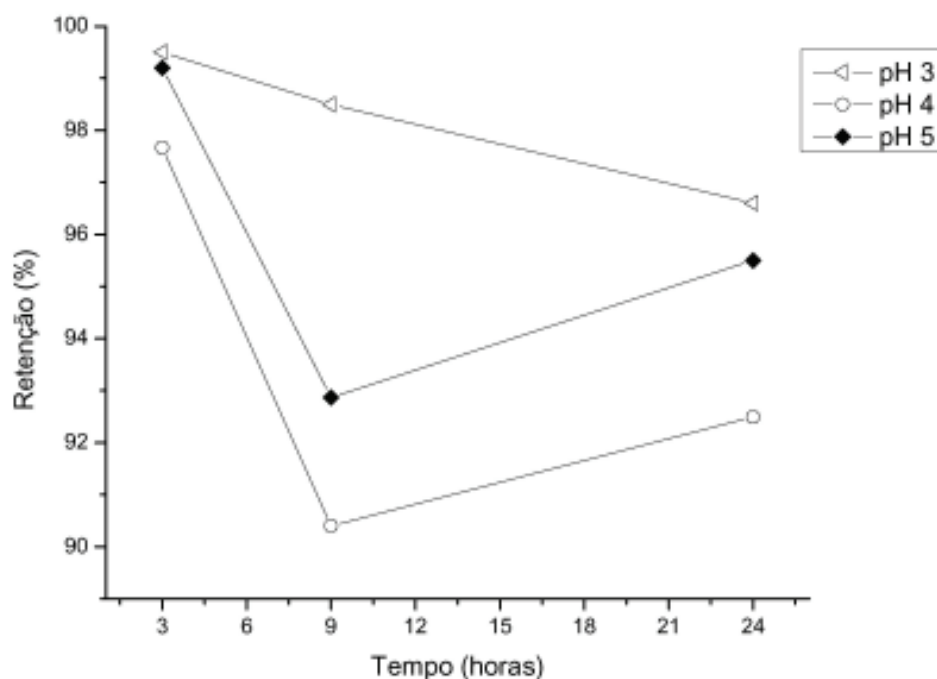


Figura 6 – Cinética de adsorção do Pb(II)



Cinética de adsorção

A cinética de adsorção é representada pela Figura 6.

Observou-se que para os três valores de pH a capacidade de troca iônica foi melhor no tempo de 3 horas, ou seja, o tempo ótimo para adsorção é o de 3 horas.

Houve uma dessorção dos íons de chumbo com o aumento do tempo. Com 9 horas de agitação ocorreu, em geral, uma alta dessorção do cátion Pb(II), exceto em pH 3 cuja, queda foi menos acentuada.

Em tempo de 24 horas ocorreu novamente um aumento da retenção e evidenciando um ciclo, cujo cátion metálico ora se encontra em solução, ora retido na estrutura zeolítica.

DISCUSSÃO

Os testes de troca iônica indicaram um elevado poder de adsorção da escolécita. Os íons de cromo e de

cádmio foram adsorvidos totalmente pela zeólita natural escolécita, tendo 100% de retenção para todos os pontos estudados – isto foi possível em razão da alta pureza da zeólita utilizada, ao pequeno diâmetro dos grânulos da escolécita, e a agitação intensa que foi submetida ao processo de troca iônica.

A diferença de comportamento observada no processo de troca iônica com os diferentes metais pode ser avaliada em função do tamanho e da carga dos cátions e da estrutura da zeólita. Os raios dos cátions hidratados são de 4,01 Å para o Pb(II), 4,26 Å para o Cd(II), e 4,61 Å para o Cr(III), enquanto as dimensões dos poros da escolécita são de 2,6 x 3,9 Å. Portanto, a interação dos cátions metálicos hidratados com os sítios de troca situados, no interior dos poros da zeólita só pode ocorrer mediante a remoção de parte das moléculas de água que compõem sua estrutura.

O íon cromo(III) foi adsorvido em grande quantidade, indicando que nem

todos os cátions trivalentes estão ocupando três sítios de troca monovalentes na superfície do sólido.

Avaliando as curvas de adsorção, percebe-se que para o íon chumbo(II) há uma crescente retenção, conforme ocorre a diminuição de pH. Observa-se que a remoção é favorecida em pH 3,0, pois, com o aumento do pH, temos uma tendência acentuada de redução na solubilidade desse metal no meio aquoso.

É sabido que os aluminossilicatos não devem ser empregados em pH extremamente ácidos, exceto por períodos de tempo muito curtos. A protonação da camada octaédrica é seguida pela lenta hidrólise da estrutura de alumínio que acarreta a perda gradual da capacidade de troca catiônica e, em alguns casos, o colapso da estrutura. Por esse fator, considera-se que o pH ideal para adsorção do cátion Pb(II) seja em torno de 3, não empregando valores mais baixos.

Para o intervalo de pH estudado, não foi observada a precipitação dos metais como hidróxido, indicando que o processo de remoção ocorreu por um mecanismo de troca iônica.

CONCLUSÃO

A escolecita apresentou uma elevada eficiência de adsorção dos cátions Cd(II), Pb(II) e Cr(III). O pH tem um impacto significativo na remoção dos metais por zeólitas, já que pode influenciar no caráter dos íons trocáveis e no da própria zeólita. Para os íons cromo(III) e os íons cádmio(II) a adsorção se manteve em 100% em todos os valores de pH.

A elevada eficiência de remoção dos metais pesados pela escolecita, aliada ao fato de a zeólita ocorrer em abundância e não ser impactante ao meio ambiente, comprova a potencialidade deste material, podendo, dessa forma, ser empregado em diversos tipos de tratamentos de resíduos dos laboratórios das universidades, como em sua potencial aplicação em vários campos da proteção ambiental.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos à Fapesp (Iniciação Científica – Processo n. 05/56802-1). Ao Museu de Geologia do governo do Paraná pela escolecita.

BIBLIOGRAFIA

- AGUIAR, M. R.; NOVAES, A. C.; GUARINO, A. W. Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos. *Química Nova*, v. 25, n. 6B, p. 1145-54, 2002.
- ASHBROOK, P. C.; REINHARDT, P. A. *Environ. Sci. Technol.*, v. 19, n. 1150, 1985.
- BOSCO S. M. Dal; JIMENEZ, R. S.; CARVALHO W. A. Aplicação da zeólita natural escolecita na remoção de metais pesados de efluentes industriais: competição entre os cátions e processo de dessorção. *Eclet. Quím*, São Paulo, v. 29 n. 1, 2004.
- BRECK, DW. *Zeolite molecular sieves: Structure, chemistry and use*. Nova York: Wiley, 1974.
- CARVALHO, W. A.; TORNIZIELLO, T. M. P.; MINCATO, R. L.; MARTINS, R. A.; AMANTE, A. M. S.; BOSSO, S. T.; In: CONGRESO URUGUAYO DE GEOLOGIA, 1998, MAR DEL PLATA. *Anais ...* Uruguai, 1998.
- CARVALHO, W. A.; MINCATO, R. L.; SILVA, L. A. S.; *Revista Tecnológica*, n. 2000, vol. esp., n. 25.
- COLELLA, C. Em *Natural Microporous Materials in Environmental Technology*; Misaelides, P.; Macásek, F.; Pinnavaia, T. J.; Colella, C., eds.; Kluwer Academic Pub.: Londres, 1999, p. 207.
- COTTON, F. A.; WILKINSON, G. *Advanced inorganic chemistry*. 6 ed. Nova York: Wiley, 1999.
- DANA, J. D.; HURLBUT JR., C. S.; *Manual de Mineralogia*. Rio de Janeiro: Ao Livro Técnico S.A., 1970.
- FELLENBERG, G. *Introdução aos problemas da poluição ambiental*. São Paulo: Pedagógica e Universitária Ltda, 1980.
- INGLEZAKIS, V. J.; LOIZIDOU, M. D.; GRIGOROPOULOU, H. P. *Water Res*, n. 36, p. 2784, 2002.
- JIMENEZ, R. S.; BOSCO, S. M.; CARVALHO, W. A. Remoção de metais pesados de efluentes aquosos pela zeólita natural escolecita – Influência da temperatura e do pH na adsorção em sistemas monoelementares. *Química Nova*, v. 27, n. 5, p. 734-738, 2004.
- MARQUES, C. M. P. *Oclusão de aminas de rutênio (II) e (III) na zeólita NaY*. 1993. 144p. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Araraquara, 1993.
- NIGHTINGALE JR., E. R. *J. Phys. Chem*, n. 63, p. 1381, 1959.
- SALGADO, P. E. T. *Em fundamentos de toxicologia*. 2. ed., Oga, S. ed. Atheneu: São Paulo, 2003.
- SHERMAN, J. D. Em *Zeolites: Science and Technology*; NATO Advanced Study Institute Series, Applied Sciences, Ser. E, n. 80, Ribeiro, F. R, ed.; Martinus Nijhoff Publishers: Boston, 1984, p. 583.
- STADLER, M.; SCHINDLER, P. W. *Clays Clay Miner*, n. 42, p. 148, 1994.
- WENNERBERG, J.; OLOFSON, C. FRED, T. *Acta Chem. Scand*, n. 52, p. 232, 1998.