



I-397 - REMOÇÃO DE CROMO PROVENIENTE DE EFLUENTES SINTÉTICOS UTILIZANDO AS ARGILAS VERDE-LODO: SEM TRATAMENTO E ORGANOFÍLICA

Shâmia Borborema Cabral⁽¹⁾

Engenheira Química pela Universidade Federal de Campina Grande. Mestre em Engenharia Química pela Universidade Federal de Campina Grande.

André Luiz Fiquene de Brito

Mestre em Meio-Ambiente e Desenvolvimento pela UFPB. Doutor em Engenharia Ambiental pela UFSC. Professor da Universidade Federal de Campina Grande.

Meiry Gláucia Freire Rodrigues

Mestre em Engenharia Química pela UFSCar. Doutora em Química pela Université de Poitiers, França. Professora da Universidade Federal de Campina Grande.

Endereço⁽¹⁾: Rua Siqueira Campos, 100 – São José – Campina Grande – PB – CEP: 58108-540 – Brasil – Tel: (83) 3341-7636 – e-mail: shamia_cabral@yahoo.com.br

RESUMO

Os graves problemas ambientais gerados pelo aumento considerável dos descartes de efluentes industriais contaminados por metais pesados, aliados às leis ambientais cada vez mais rigorosas, estimulam pesquisas nesta área. Em particular, o cromo vem se destacando pela larga utilização em diversos setores industriais. Em amostras ambientais, o cromo ocorre principalmente como cromo trivalente Cr^{3+} e cromo hexavalente Cr^{6+} . Vários tipos de sorventes vêm sendo estudados visando atenuar a contaminação de áreas por íons metálicos. A proposta dessa pesquisa foi avaliar a remoção de cromo em solução preparada em laboratório através do processo de adsorção utilizando-se um sistema de banho finito e tendo como adsorventes as argilas Verde-Lodo: sem tratamento e organofílica. Os testes em sistema de banho finito foram realizados de acordo com um planejamento experimental fatorial 2^3 , com 3 experimentos no ponto central utilizando o Software Minitab 13.0, avaliando-se a influência dos fatores escolhidos: agitação mecânica variando de 150 a 250 rpm; potencial hidrogeniônico variando de 3,0 a 5,0 e concentração inicial de cromo variando de 10 a 70 ppm, em relação as variáveis de respostas: porcentagem de remoção de cromo (% Rem) e capacidade de remoção de cromo (q_{eq}). Os resultados finais após tratamento estatístico mostraram que, a argila Verde-Lodo sem tratamento apresentou maior eficiência na remoção de cromo, quando comparada a argila Verde-Lodo organofílica.

PALAVRAS-CHAVE: Argila Organofílica, Cromo, Remoção de Cromo.

INTRODUÇÃO

Atualmente, um dos problemas mais graves relacionados à poluição ambiental é a contaminação das águas através de efluentes industriais com concentrações de metais pesados acima do estabelecido pela Legislação vigente. Quando essa concentração excede o valor permitido, podem ocorrer vários efeitos toxicológicos para o meio ambiente, inclusive à saúde humana. Por este motivo é muito importante a utilização de processos de tratamento para reduzir ou eliminar metais como mercúrio, chumbo, cádmio, níquel, cromo e outros presentes em efluentes industriais. Dentre os vários processos existentes, o da adsorção apresenta grande eficiência na remoção de metais pesados⁵.

A conscientização e o interesse da população a respeito da poluição por metais pesados, que causam problemas à saúde pública e à qualidade ambiental, têm levado os órgãos governamentais a conduzir, nos últimos anos, o estabelecimento de limites rígidos e níveis ambientais aceitáveis desses poluentes³.

Dentre os metais pesados, o elemento cromo vem despertando interesse de estudo devido a sua ação tóxica sobre os sistemas biológicos. Os desempenhos e efeitos bioquímicos do cromo são estritamente dependentes do seu estado de oxidação. As espécies de Cr (III) e Cr (VI) entram no ambiente devido aos efluentes descartados nas indústrias químicas, de curtimento, aço, eletroplatação, tintas oxidantes, das torres de resfriamento de água e de lixiviação de aterros sanitários. O metal também pode entrar no sistema de água



potável, oriundo de inibidores de corrosão usados nos tanques de água ou por contaminação da água subterrânea. Independente do estado de oxidação, o cromo pode chegar a afetar a saúde, quando em concentrações suficientemente altas, acima do limite permitido para descarte. Embora o cromo (III) seja menos tóxico que o cromo (VI), este pode ser facilmente oxidado gerando os mesmos problemas do cromo (VI)².

Como resultado destes efeitos nocivos, o nível de cromo total do efluente é estritamente regulado em muitos países¹¹. De acordo com a resolução nº 357, de 17 de março de 2005, descrita através do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), o valor máximo permitido de cromo total lançado através de efluentes ao meio ambiente é de 0,5 mg/L.

No caso de empreendimento de significativo impacto, o órgão ambiental competente exigirá, nos processos de licenciamento ou de sua renovação, a apresentação de estudo de capacidade de suporte de carga do corpo de água receptor, não ocasionando a ultrapassagem das condições e padrões de qualidade de água, estabelecidos para as respectivas classes, nas condições da vazão de referência¹.

Os métodos tradicionais para tratamentos de efluentes contendo íons de metais pesados são a precipitação química ou flotação. Embora esses métodos sejam de baixo custo e simplicidade operacional, a baixa seletividade, capacidade limitada e formação de um lodo de elevada periculosidade faz com que novas tecnologias venham sendo desenvolvidas. Desta forma, diversos materiais sorventes não convencionais têm sido objeto de estudos e propostos para a remoção de contaminantes orgânicos e íons de soluções aquosas. Esses sorventes alternativos devem apresentar características adequadas para sua implementação em escala industrial⁴.

A aplicação de argilas como adsorventes, por sua vez, ganha cada vez mais espaço nas pesquisas acadêmicas por se apresentar como um material de baixo custo, abundante no país e com boa capacidade de remoção.

Argilas são materiais naturais, terrosos, de granulação fina e formadas quimicamente por silicatos hidratados de alumínio, ferro e magnésio. São constituídas por partículas cristalinas extremamente pequenas, de um número restrito de minerais conhecidos como argilominerais, podendo conter ainda matéria orgânica, sais solúveis, partículas de quartzo, pirita, calcita, outros minerais residuais e minerais amorfos⁹.

As argilas organofílicas são obtidas a partir da adição de sais quaternários de amônio (com pelo menos 12 ou mais átomos de carbono em sua cadeia) em dispersões aquosas de argilas esmectíticas sódicas. Elas desfrutam de um grande número de aplicações nas diversas áreas tecnológicas, sendo amplamente utilizadas na adsorção e retenção de resíduos industriais perigosos e contaminantes sólidos, na remoção de vários contaminantes orgânicos no tratamento de águas contaminadas, tratamento de efluentes industriais, em tanques de óleo ou gasolina, como componentes tixotrópicos em fluidos de perfuração de poços de petróleo à base de óleo, no refino de petróleo e em revestimento de aterros¹⁰.

O presente trabalho faz parte de uma série de pesquisas que vem sendo estudadas no Laboratório de Novos Materiais (LABNOV), pertencente à unidade acadêmica de Engenharia Química, localizado no Centro de Ciências e Tecnologia da Universidade Federal de Campina Grande (UAQ/CCT/UFCG), visando a preparação de argilas organofílicas e suas potencialidades na remoção de metais pesados.

Portanto, o objetivo deste trabalho foi avaliar a remoção de cromo em solução preparada em laboratório através do processo de adsorção utilizando-se sistema de banho finito e tendo como adsorventes as argilas Verde-Lodo: sem tratamento e organofílica.

MATERIAIS E MÉTODOS

Ensaio de Banho Finito

Para a realização dos ensaios de banho finito, fez-se necessário a preparação das soluções em diferentes concentrações de cromo, bem como a utilização do planejamento experimental.



Preparação das Soluções

Previamente, foi definida como variável da matriz de ensaios, a concentração inicial de cromo nos seguintes valores: 10, 40 e 70 ppm, os quais foram obtidos a partir de soluções, utilizando-se o sal de nitrato de cromo III nonahidratado ($\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$).

Os valores 3, 4 e 5 foram também predefinidos para os ajustes de pH das soluções contendo metal em contato com o adsorvente, sendo o pH variável da matriz de ensaios. Para tais ajustes, foram preparadas soluções de hidróxido de sódio (NaOH) e ácido clorídrico (HCl), ambas diluídas a 3 %.

Planejamento Experimental

Visando avaliar as potencialidades das argilas Verde-Lodo: sem tratamento e organofílica no processo de adsorção de cromo, foi realizado ensaios em um sistema de banho finito, de acordo com as condições fornecidas pelo planejamento experimental fatorial completo 2^3 , com 3 experimentos no ponto central, avaliando-se quantitativamente a influência das variáveis de entrada (agitação mecânica, pH e concentração inicial de Cr^{3+}) sobre as variáveis respostas: porcentagem de remoção de cromo (% Rem) e capacidade de remoção de cromo (q_{eq}). A Tabela 1 apresenta as variáveis de entrada utilizadas no planejamento fatorial, suas codificações e os níveis reais para cada variável do sistema de adsorção em banho finito. As variáveis, assim como os níveis estudados, foram selecionadas com base em estudos anteriores.

TABELA 1 – Níveis reais e codificados dos fatores do planejamento fatorial 2^3 incluindo os pontos centrais.

Fatores	Níveis
Agitação mecânica (A_g)	(-) = 150 (0) = 200 (+) = 250
Potencial hidrogeniônico (pH)	(-) = 3 (0) = 4 (+) = 5
Concentração inicial de Cr^{3+} (C_o)	(-) = 10 (0) = 40 (+) = 70

Realização dos Ensaios de Banho Finito

Os ensaios foram realizados colocando-se 50 mL da solução contendo cromo, com concentrações de 10, 40 e 70 ppm, em erlenmeyers de 125 mL contendo 0,5 g de argilas Verde-Lodo (sem tratamento e organofílica). A agitação mecânica pôde ser controlada por um shaker com controle de agitação variando em 150, 200 e 250 rpm. O pH foi ajustado em 3, 4 e 5, adicionando-se sempre que necessário, soluções de ácido clorídrico (HCl) e hidróxido de sódio (NaOH) diluídas a 3%. Decorrido o tempo de 5 horas para cada ensaio, as soluções foram filtradas à vácuo, visando a total retirada do sólido para então ser realizada a análise de Espectroscopia de Absorção Atômica.

Determinação da Quantidade de Cromo

A análise de Espectroscopia de Absorção Atômica foi utilizada na determinação do teor de cromo presente na fase líquida das soluções preparadas e submetidas aos respectivos experimentos. As equações 1 e 2 foram utilizadas para obtenção da porcentagem de remoção de cromo (% Rem) e capacidade de remoção de cromo (q_{eq}), respectivamente.

$$\% \text{ Rem} = \left(\frac{C_o - C}{C_o} \right) * 100 \quad (1)$$



Onde C_0 é a concentração inicial de Cr^{3+} em solução e C é a concentração de Cr^{3+} ao término do processo, isto é, no filtrado.

$$q_{eq} = \frac{V}{m} (C_0 - C_{eq}) \quad (2)$$

Onde C_0 é a concentração inicial de Cr^{3+} em solução, C_{eq} é a concentração no equilíbrio, V é o volume da solução e m é a massa do adsorvente.

Análise Estatística dos Dados

Para verificar se houve efeito significativo entre os três fatores escolhidos (variáveis de entrada), interação entre eles e curvatura foi realizada a análise de variância (ANOVA) utilizando o Software Minitab 13.0^{6,7,8}. A análise de variância obedece ao seguinte esquema básico, mostrado no QUADRO 1.

QUADRO 1 - Análise de variância (ANOVA) para três fatores ao nível de 5 % de probabilidade.

Fontes de Variação	G.L.	Soma do Quadrado (SQ)	Quadrado Médio Ajustado (QM)	Valor P ^{1 e 2}
Efeito principal	3	SQ _{efeito principal}	QM _{efeito principal}	<0,05 ou ≥ 0,05
Interação 2 fatores	3	SQ _{interação}	QM _{interação}	< 0,05 ou ≥ 0,05
Interação 3 fatores	1	SQ _{interação}	QM _{interação}	< 0,05 ou ≥ 0,05
Curvatura	1	SQ _{curvatura}	QM _{curvatura}	< 0,05 ou ≥ 0,05
Erro residual	2	SQ _{erro residual}	QM _{erro residual}	-
Erro puro	2	SQ _{erro puro}	QM _{puro erro}	-
Total	10	SQ _{total}		-
R ²	R ² _{max}			-

1: Efeito Significativo ($p < 0,05$); 2: Efeito Não Significativo ($p \geq 0,05$); G.L.: Graus de liberdade.

O coeficiente de determinação (R^2) foi calculado usando a equação 3:

$$R^2 = \frac{SQ_{\text{Efeito principal}}}{SQ_{\text{Total}}} \quad (3)$$

Onde R^2 é o coeficiente de determinação, $SQ_{\text{Efeito principal}}$ é a soma do quadrado do efeito principal e SQ_{Total} é a soma do quadrado total.

A porcentagem máxima de variação explicável foi calculada usando a equação 4:

$$R^2_{\text{max}} = \frac{SQ_{\text{Total}} - SQ_{\text{Puro erro}}}{SQ_{\text{Total}}} \quad (4)$$

Onde R^2_{max} é a porcentagem máxima de variação explicável, SQ_{Total} é a soma do quadrado total e $SQ_{\text{Puro erro}}$ é a soma do quadrado do erro puro.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Análise Estatística dos Dados

Serão apresentados e discutidos os resultados referentes a porcentagem (% Rem) e capacidade de remoção de cromo (q_{eq}) quando as argilas Verde-Lodo: sem tratamento e organofílica foram utilizadas como adsorventes.



Remoção de Cromo utilizando a Argila Verde-lodo Sem Tratamento como Adsorvente

A Tabela 2 apresenta os resultados obtidos para a porcentagem de remoção de cromo (% Rem) e capacidade de remoção de cromo (q_{eq}), em que os melhores resultados foram encontrados nas seguintes condições: agitação mecânica 150 e 250 rpm, potencial hidrogeniônico 5 e concentração inicial de cromo 70 ppm.

TABELA 2 – Resultados obtidos para a porcentagem de remoção de cromo (% Rem) e capacidade de remoção de cromo (q_{eq}) referente à argila Verde-lodo sem tratamento.

Experimentos	Agitação Mecânica (A_m)	pH	Concentração Inicial de Cr^{3+} (C_o)	Porcentagem de Remoção (% Rem)	Capacidade de Remoção (q_{eq})
1	-1	-1	-1	99,30	0,99
2	1	-1	-1	99,30	0,99
3	-1	1	-1	99,30	0,99
4	1	1	-1	99,30	0,99
5	-1	-1	1	97,04	6,79
6	1	-1	1	93,50	6,54
7	-1	1	1	99,88	6,99
8	1	1	1	99,90	6,99
9	0	0	0	99,82	3,99
10	0	0	0	99,82	3,99
11	0	0	0	99,82	3,99

Através da análise de variância realizado tanto para a porcentagem de remoção de cromo (% Rem), bem como para a capacidade de remoção de cromo (q_{eq}), observou-se efeito significativo ao nível de 5 % de probabilidade para os fatores principais (A_m , pH e C_o), interação e curvatura.

Os modelos obtidos para a porcentagem de remoção de cromo (% Rem) e capacidade de remoção de cromo (q_{eq}) encontram-se descritos através das equações 5 e 6, respectivamente.

$$\begin{aligned} \% R e m = & 98,4600 - 0,4475 A_m + 1,1425 p H - 0,8800 C_o + 0,4450 A_m x p H \\ & - 0,4325 A_m x C_o + 1,1675 p H x C_o + 0,4450 A_m x p H x C_o + 1,3700 C t P c^2 \end{aligned} \quad (5)$$

Para o modelo apresentado (equação 5), foi possível explicar 48,12 % do comportamento referente aos fatores analisados ($R^2 = 0,4812$). Por outro lado, o valor máximo explicável dos dados foi igual a 99,00 % ($R^2_{max} = 0,99$), pois a contribuição do erro puro foi bastante pequena.

Na análise de curvatura, o valor P foi menor que 0,05, implicando na significância do teste de curvatura. Como o teste mostrou significância, não há linearidade entre as variáveis estudadas, e o modelo quadrático pode ser adotado.

$$\begin{aligned} q_{eq} = & 3,9075 - 0,03250 A_m + 0,0800 p H + 2,9175 C_o + 0,0300 A_m x p H \\ & - 0,0325 A_m x C_o + 0,0800 p H x C_o + 0,0300 A_m x p H x C_o + 0,0725 C t P c^2 \end{aligned} \quad (6)$$

O modelo (equação 6) consegue explicar 99,87 % da variabilidade dos dados ($R^2 = 0,9987$). Por outro lado, como o erro puro foi pequeno, o valor máximo explicável foi de 98,55 % ($R^2_{max} = 0,9855$).

Da mesma forma que ocorreu para a porcentagem de remoção de cromo (% Rem), o teste de curvatura mostrou que não há linearidade entre as variáveis estudadas, portanto, o modelo quadrático pode ser adotado.

Remoção de Cromo utilizando a Argila Verde-lodo Organofílica como Adsorvente

A Tabela 3 apresenta os resultados obtidos para a porcentagem de remoção de cromo (% Rem) e capacidade de remoção de cromo (q_{eq}), em que os melhores resultados foram encontrados nas seguintes condições: agitação mecânica 250 rpm, potencial hidrogeniônico 5 e concentração inicial de cromo 70 ppm.

TABELA 3 – Resultados obtidos para a porcentagem de remoção de cromo (% Rem) e capacidade de remoção de cromo (q_{eq}) referente à argila Verde-lodo organofílica.

Experimentos	Agitação Mecânica (A_m)	pH	Concentração Inicial de Cr^{3+} (C_o)	Porcentagem de Remoção (% Rem)	Capacidade de Remoção (q_{eq})
1	-1	-1	-1	54,60	0,55
2	1	-1	-1	92,30	0,92
3	-1	1	-1	98,60	0,98
4	1	1	-1	99,30	0,99
5	-1	-1	1	20,23	1,41
6	1	-1	1	35,11	2,46
7	-1	1	1	99,68	6,98
8	1	1	1	99,90	6,99
9	0	0	0	74,32	2,97
10	0	0	0	99,00	3,96
11	0	0	0	90,25	3,61

Através da análise de variância realizada para a porcentagem de remoção de cromo (% Rem), observou-se efeito significativo ao nível de 10 % de probabilidade para os fatores principais (A_m , pH e C_o). No entanto, com relação às interações e a curvatura não houve significância. O fator que mais influenciou no resultado referente a porcentagem de remoção de cromo (% Rem) foi o pH.

A análise de variância referente a capacidade de remoção de cromo (q_{eq}), mostrou que houve efeito significativo ao nível de 5 % de probabilidade para os fatores principais (A_m , pH e C_o). Também houve efeito significativo, para as interações entre dois fatores ao nível de 10 % de probabilidade. Não houve efeito significativo para a interação entre os três fatores e para a curvatura.

Os modelos obtidos para a porcentagem de remoção de cromo (% Rem) e capacidade de remoção de cromo (q_{eq}) encontram-se descritos através das equações 7 e 8, respectivamente.

$$\% \text{ Rem} = 74,97 + 24,41 \text{ pH} \quad (7)$$

O modelo (equação 7) consegue explicar 73,36 % da variabilidade dos dados ($R^2 = 0,7336$), enquanto que o máximo explicável foi 96,25 % ($R^2 \text{ máx} = 0,9625$). Na análise de curvatura, o valor P foi maior que 0,10, indicando a não significância, portanto, há linearidade entre as variáveis estudadas.

$$q_{eq} = 2,660 + 1,325 \text{ pH} + 1,800 C_o + 1,200 \text{ pH} \times C_o \quad (8)$$

Para o modelo apresentado (equação 8), foi possível explicar 74,22 % do comportamento referente aos fatores analisados ($R^2 = 0,7422$). No entanto, o valor máximo explicável dos dados foi de 99,09 % ($R^2 \text{ máx} = 0,9909$). O valor P foi maior que 0,10 ($P > 0,10$) para a análise de curvatura, indicando a não significância, portanto, há linearidade entre as variáveis estudadas.

CONCLUSÕES

Através da análise estatística realizada para o processo de remoção de cromo em sistema de banho finito, utilizando a argila Verde-Lodo sem tratamento como adsorvente, ficou comprovado que, os três fatores analisados (agitação mecânica, potencial hidrogeniônico e concentração inicial de cromo) e a interação entre eles apresentaram influência nos resultados obtidos para as variáveis de respostas: porcentagem de remoção de cromo (% Rem) e capacidade de remoção de cromo (q_{eq}). Havendo máxima remoção de cromo nas seguintes condições: agitação mecânica 250 rpm, potencial hidrogeniônico 5 e concentração inicial de cromo 70 ppm.

Quando a argila Verde-Lodo organofílica foi utilizada como adsorvente, no processo de remoção de cromo em sistema de banho finito, o tratamento estatístico comprovou que, os resultados referentes à capacidade de remoção de cromo (q_{eq}) foram influenciados pelos fatores: potencial hidrogeniônico e concentração inicial de cromo, e pela interação entre eles, não havendo influência do fator agitação mecânica. Havendo máxima



remoção de cromo nas seguintes condições: potencial hidrogeniônico 5 e concentração inicial de cromo 70 ppm. O potencial hidrogeniônico foi o fator que mais influenciou nos resultados referentes à porcentagem de remoção de cromo (% Rem). Ocorrendo máxima remoção de cromo em pH 5.

De forma geral, foram verificados valores mais elevados para a porcentagem de remoção de cromo (% Rem), bem como para a capacidade de remoção de cromo (q_{eq}), quando a argila Verde-Lodo sem tratamento foi utilizada como adsorvente, podendo, portanto concluir que, a argila Verde-Lodo sem tratamento apresentou maior eficiência na remoção de cromo, quando comparada a argila Verde-Lodo organofílica.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. CONAMA, Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 357, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamentos de efluentes, e dá outras providências. Ministério do Meio Ambiente. p. 1-23, 2005.
2. GASPAR, A. T. F. S. Bioadsorção de cromo em algas marinhas utilizando coluna extratora. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual de Campinas, Campinas - SP, 145p., 2003.
3. HAITAIO, L.; MANCAI, X.; ZUOQING; BINGLIN, H. Isotherm analysis of phenol adsorption on polymeric adsorbents from nonaqueous solution. J. Coll. Sci., n. 271, p. 47-53, 2004.
4. LEON, A. T.; NUNES, D. G.; RUBIO, J. Remoção de íons de metais pesados com bentonitas modificadas. Southern Hemisphere Meeting on Mineral Technology, v. 3, p. 464 – 470, 2001.
5. LINS, F. A. Remoção de Níquel e Zinco Utilizando Zeólita Natural Estilbita Através do Processo de Troca Iônica. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Pernambuco, Recife – PE, 136p., 2003.
6. MINITAB INC. STATISTICAL SOFTWARE – Data Analysis Software. Version 13.0, 2000.
7. MONTGOMERY, D. C. Design and Analysis of experiments. 4th ed. New York, Jonh Wiley & Sons, Inc, 704p., 1996.
8. MONTGOMERY, D. C.; RUNGER, G. C. Estatística Aplicada e probabilidade para Engenheiros. 2a Ed. LTC Editora. São Paulo - SP, 463p., 2003.
9. SOUZA SANTOS, P. de. Ciência e tecnologia das argilas. 2ª ed., São Paulo: Ed. Edgard Blücher Ltda., v. 1, 408p., 1989.
10. VALENZUELA-DÍAZ, F. R. Preparation of organophilic clays from a Brazilian smectitic clay. Key Eng. Mater., v. 189-191, p. 203-207, 2001.
11. YUN, Y. S.; PARK, J. M.; VOLLESKY, B. Biosorption of trivalente chromium on the brown seaweed biomass. Envir. Tech., p. 4353-4358, 2001.