

Zeólitas como materiais alternativos para remoção de Zn^{+2} de soluções aquosas

Zeolite as alternative materials for removal of Zn^{+2} from aqueous solutions

Tatiana Arruda Correia¹, Mari Lucia Campos², Jaime Antônio de Almeida², David José Miquelluti², Maurício Cesar de Souza²

Recebido em 04/02/2009; aprovado em 08/09/2010.

RESUMO

Este trabalho teve como objetivo avaliar a capacidade de remoção de zinco em materiais zeolíticos disponíveis na região do Planalto Catarinense (Zeobasalto), comparando sua eficiência com uma zeólita comercial proveniente de Cuba (Zeopura). Os estudos de capacidade de remoção de Zn pelas zeólitas foram divididos em três etapas: (i) sem alteração da força iônica e sem alteração do valor de pH da solução; (ii) sem alteração da força iônica da solução em dois valores de pH 4,5 e 5,5; e (iii) remoção de Zn na presença de Cd e Cu. Não houve diferença estatística entre as duas zeólitas para porcentagem média de remoção de Zn (98%), em pH 8,3. A porcentagem adsorvida de Zn não foi influenciada pelo aumento do pH de 4,5 para 5,5. A presença de Cd e Cu não influenciou a porcentagem removida de Zn.

PALAVRAS-CHAVE: remoção, tratamento de efluentes, zeólitas, zinco.

SUMMARY

The aim of this paper was to evaluate the capacity of zinc (Zn) removal in zeolitic materials available in the region of Planalto Catarinense, in Southern Brazil (Zeobasalt), comparing its efficiency with a commercial zeolite from Cuba (Zeopure). The studies Zn removal capacity by the zeolites were separated

in three stages, as follows: (i) no change in the ionic force and no change in solution pH; (ii) no change in the ionic force of the solution in two pH values of 4.5 and 5.5; and (iii) Zn removal in the presence of Cd and Cu. There was no statistical difference between the two zeolites for the mean percentage of Zn removal (98%), in pH 8.3. The adsorbed percentage of Zn was not influenced by the pH increase from 4.5 to 5.5. The presence of Cd e Cu did not influence the percentage of Zn removed.

KEY WORDS: removal, effluents treatment, zeolites, zinc.

INTRODUÇÃO

A questão do tratamento dos resíduos laboratoriais é um tema mundialmente discutido, principalmente nas universidades e centros de pesquisa de países desenvolvidos. Os principais centros de pesquisa em química estudam alternativas para garantir a continuidade dos trabalhos, sem que para isso haja necessidade de degradar o ambiente (NOLASCO et al., 2006).

Quando não é possível prevenir a geração de resíduos, muitas vezes é possível minimizá-la. Para tanto é necessário estimular o reaproveitamento do resíduo inevitavelmente gerado, podendo ser realizado através da reciclagem, recuperação ou reutilização (NOLASCO et al., 2006).

Os métodos químicos convencionais mais

¹ Associação de Preservação do Meio Ambiente e da Vida. – APREMAVI, Estrada Geral, s/n Alto Dona Luiza, CEP 88.410-000, Atalanta, SC. E-mail: arruda@uniplac.net. Autor para correspondência.

² Departamento de Solos e Recursos Naturais do Centro de Ciências Agroveterinárias - CAV/UEDESC. Av. Luiz de Camões, 2090, Bairro: Conta Dinheiro, CEP 88520 – 000, Lages, SC.

frequentemente utilizados para a remoção de metais pesados, como o zinco em sistemas aquosos, são os que utilizam processos de oxirredução, precipitação e os processos de separação física como filtração e sedimentação. Estes métodos nem sempre são eficientes necessitando assim de uma nova etapa de tratamento (VEGLIO e ESPOSITO, 2001; CARMONA et al., 2005; SILVA, 2006). Tal ineficiência, somada a política ambiental atual, incentivam a pesquisa e o desenvolvimento de métodos alternativos de tratamento de águas residuais, tais como o uso de materiais minerais que promovam a retenção seletiva e reversível de cátions metálicos (JIMENEZ et al., 2004; CHUI, 2005).

Entre os materiais minerais em estudo destacam-se zeólitas, bentonitas, caulinita e diatomita, entre outras, para remoção de íons metálicos em meio aquoso (SPINELLI et al., 2005).

As zeólitas englobam um grande número de minerais naturais e sintéticos que apresentam características comuns (LUZ, 1995). São aluminossilicatos cristalinos, hidratados, de cátions alcalinos e alcalinos terrosos que possuem uma estrutura tridimensional (tectossilicatos). Elas apresentam canais e cavidades, cujas aberturas variam de uma zeólita para outra (GARCÍA-SOSA et al., 2003). Por isso, são caracterizados por sua habilidade de se hidratar e desidratar reversivelmente e por trocar cátions, sem que haja mudanças da sua estrutura principal (MING e MUMPTON, 1989). As propriedades físico-químicas desses minerais garantem algumas vantagens tais como baixa geração de resíduos, fácil recuperação dos íons metálicos e possibilidade de reutilização do adsorvente (RUBIO e TESSELE, 2004; SPINELLI et al., 2005).

Os experimentos de remoção de Zn surgiram da necessidade de criar um sistema de tratamento do efluente dos laboratórios de pesquisa do Departamento de Solos e Recursos Naturais. Essa demanda justifica os testes de remoção desses metais avaliando o efeito do pH na adsorção de Zn da zeólita natural em comparação com a zeólita comercial e a remoção competitiva entre Cd, Cu e Zn da zeólita natural em comparação com a zeólita comercial.

MATERIAL E MÉTODOS

Os testes de adsorção foram realizados no Departamento de Solos e Recursos Naturais, do Centro de Ciências Agroveterinárias, da Universidade do Estado de Santa Catarina – UDESC. Foram utilizadas amostras de dois tipos de materiais: uma zeólita comercial (Zeopura), importada pela Empresa Celta Brasil, e um basalto com grande quantidade de amígdalas preenchidas com zeólitas, proveniente do município de Urupema (Zeobasalto), SC. Os estudos de capacidade de remoção de Zn pelas zeólitas foram divididos em três experimentos, como segue: (i) remoção sem alteração da força iônica e do pH da solução; (ii) remoção sem alteração da força iônica da solução e valores de pH 4,5 e 5,5; (iii) competição entre o Cd, Cu e Zn. Todos os experimentos seguiram a metodologia descrita por Anderson e Guilherme (1999) e Pierangeli et al. (2003) para estudos de adsorção em solos.

As amostras foram moídas e peneiradas para uniformizar a granulometria do material (< 0,75 mm). Suspensões do material peneirado foram preparadas em triplicata. A relação zeólita:solução de fundo utilizada foi 1:67, sendo que as suspensões do material mais a solução de fundo foram agitadas por 12 h e deixadas em repouso por mais 12 h; esses ciclos de agitação e repouso foram repetidos por 72 h, até a estabilização do pH. Após a estabilização do pH foram adicionadas soluções $Zn(NO_3)_2$ para se atingir as concentrações iniciais desejadas em cada teste de adsorção. A relação material zeolítico:solução final foi de 1:100. O tempo de contato foi de 72 h divididas em ciclos de 12 h de agitação e 12 h em repouso. Após as 72 h de reação, as suspensões foram filtradas e uma alíquota foi retirada para leitura do zinco.

A quantidade removida foi calculada utilizando as seguintes equações: $Zn_{removido} = \{(C_i - C_e) [(V_1 + V_2) / M_s]\}$, $Zn_{adic} = \{C_i [(V_1 + V_2) / M_s]\}$ e $\% Zn = (Zn_{removido} / Zn_{adic}) * 100$, onde % Zn é a porcentagem do metal removido, $Zn_{removido}$ é o metal removido ou adsorvido em $mmol\ kg^{-1}$ de zeólita, Zn_{adic} é o metal adicionado em $mmol\ kg^{-1}$ de zeólita, C_i é a concentração inicial ($mmol\ L^{-1}$), C_e é a concentração no equilíbrio ($mmol\ L^{-1}$), V_1 é o volume da solução de fundo, V_2 é o volume da solução contendo o metal e M_s é o massa do material (g).

Todas as determinações dos teores de Zn foram realizadas em espectrofotômetro de absorção atômica (AAS) com sistema de atomização por chama. As análises de variância e de regressão foram conduzidas utilizando os programas computacionais R (R DEVELOPMENT CORE TEAM, 2006) a 5 % de nível de significância.

Remoção de Zn em soluções aquosas que não sofreram alteração de força iônica e de pH

Foram preparadas suspensões do material utilizando água destilada como solução de fundo sem modificação do pH da solução. Os valores de pH das suspensões foram determinados a cada 24 h durante 72 h ou até que a estabilização dos valores acontecesse. Após o período de estabilização as suspensões de cada material foram colocadas para reagir com soluções de $Zn(NO_3)_2$ nas seguintes doses de Zn, 0; 0,019; 0,038; 0,0768; 0,15; 0,31 e 0,60 $mmol L^{-1}$ (relação zeólita:solução final = 1:100). Após as 72 h de reação, as suspensões de cada material foram filtradas e foram retiradas alíquotas para leitura.

Adsorção de Zn em soluções aquosas em pH 4,5 e 5,5 e sem alteração da força iônica

Suspensões dos materiais foram preparadas em solução aquosa sem alteração da força iônica e o pH foi ajustado a 4,5 e 5,5 ($\pm 0,2$). Para ajuste do pH foi utilizado $Ca(OH)_2$ e HNO_3 a 10 $mmol L^{-1}$, sendo que após adição da base ou do ácido as amostras foram agitadas por 12 h e deixadas em repouso por mais 12 horas e esses ciclos de agitação e repouso foram repetidos por 72 h, quando então ocorreu a estabilização do pH no valor desejado. Após a estabilização do pH, foram adicionadas soluções de $Zn(NO_3)_2$ para se atingir as seguintes concentrações iniciais de Zn: 0; 0,019 e 0,060 $mmol L^{-1}$. Assim como nos outros testes, após as 72 h de reação, as suspensões de cada material foram filtradas e alíquotas retiradas para leitura.

Remoção de Zn na presença de Cd e Cu

Neste estudo as suspensões de materiais foram preparadas em solução aquosa sem modificação da força iônica e do pH da solução de fundo. Após as 72 h de estabilização do pH, as suspensões foram colocadas para reagir com uma solução coquetel

composta por $Cd(NO_3)_2$, $Cu(NO_3)_2$ e $Zn(NO_3)_2$. A solução coquetel continha Cd, Cu e Zn em concentração equimolar (0,60 $mmol L^{-1}$). Após as 72 h de reação, as suspensões de cada material foram filtradas e foram retiradas alíquotas para leitura.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Remoção de Zn em soluções aquosas que não sofreram alteração de força iônica e de pH

A quantidade removida pelas zeólitas é o somatório dos fenômenos de adsorção e precipitação, já que, o pH de equilíbrio entre as Zeopura e Zeobasalto e a água é de 8,36 e 8,82, respectivamente. Valores de pH da solução de fundo acima de 6,0, propiciam a precipitação de metais, tais como o Zn (MCBRIDE, 1994). Desta maneira, à medida que o pH aumenta a porcentagem de zinco na forma Zn^{+2} diminui e por contrapartida aumenta as formas metal-OH.

Considerando que em pH 8,0 a quantidade adsorvida será muito pequena e que o fenômeno que predomina é a precipitação, era de se esperar que à medida que a concentração inicial de Zn fosse aumentando a remoção também aumentasse. Essa consideração foi confirmada, pois o aumento da quantidade adicionada resultou em aumento proporcional da quantidade removida (Figura 1). Esse comportamento está de acordo com o observado em outros estudos (HUANG e HAO, 1989; KLEINÜBING, 2006; ÖREN e KAYA, 2006; KOCAOBA et al., 2007).

A porcentagem média de remoção de zinco para as duas zeólitas não apresentou diferença significativa. Em média, a porcentagem de remoção de Zn foi de $98 \pm 1,8\%$ para a Zeopura e de $98 \pm 2\%$ para Zeobasalto. Considerando a concentração inicial de 0,60 $mmol L^{-1}$ (39 $mg kg^{-1}$), em torno de 0,58 $mmol L^{-1}$ (37 $mg kg^{-1}$) foram removidos da solução, o que equivale a quantidade de Zn removida da ordem de 3.792 $mg kg^{-1}$ de material zeolítico.

A simulação da especiação de Zn a pH 8,0, pelo programa Visual Minteq (1999), demonstrou que apenas 40% do zinco encontra-se na forma Zn^{+2} . Considerando essa porcentagem de Zn^{+2} encontrada a pH 8,0 e a dose adicionada de 0,60 $mmol L^{-1}$, seria possível conjecturar que 0,24 $mmol L^{-1}$ do adicionado

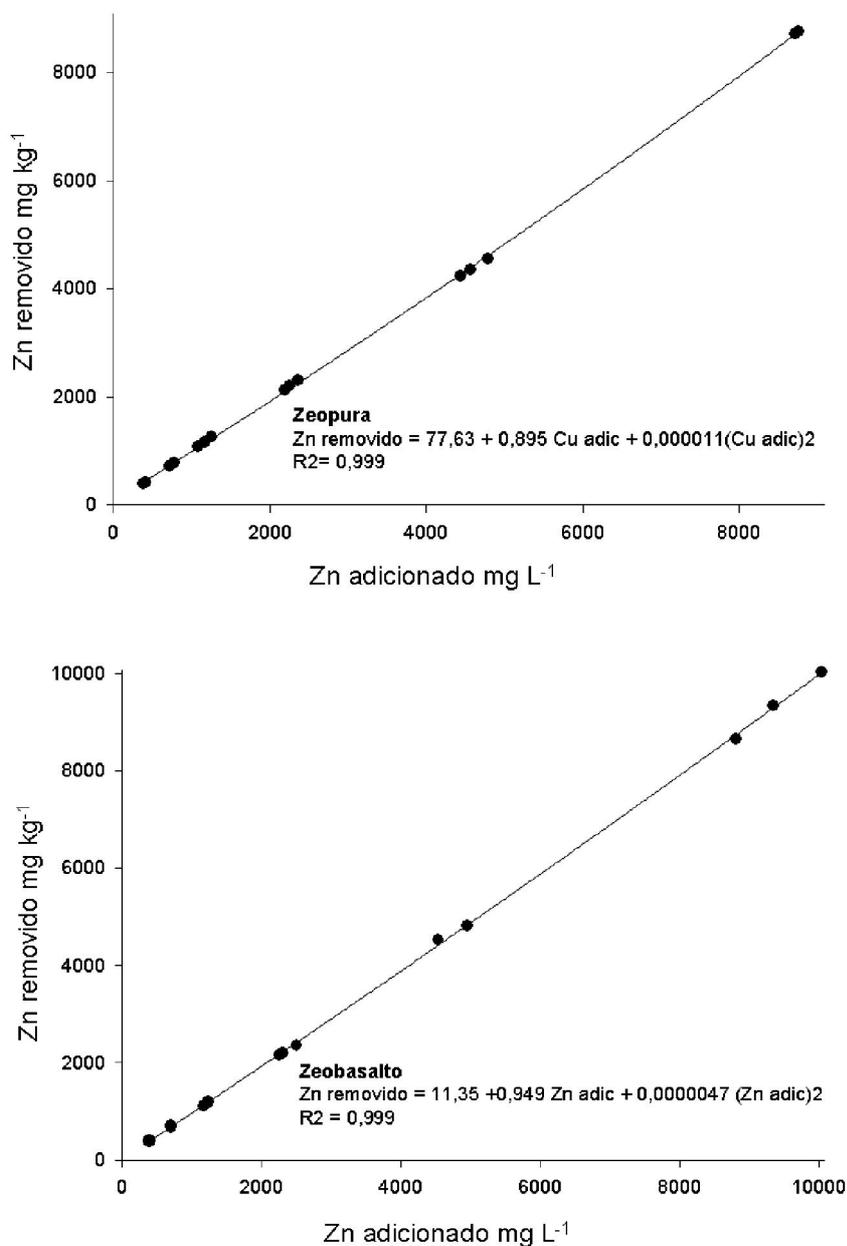


Figura 1 - Valor de Zn removido para Zeopura (zeólita comercial) e Zeobasalto (zeólita basalto) sem alteração da força iônica e do pH da solução de fundo, nas doses adicionadas de Zn 0; 0,019; 0,038; 0,0768; 0,15; 0,31 e 0,60 mmol L⁻¹ (relação zeólita:solução final = 1:100).

estaria na forma de Zn⁺² que poderia ser removida da solução por processo de adsorção. Enquanto que, 60% do Zn (0,36 mmol L⁻¹) teriam sido removidos por precipitação.

Adsorção de Zn em soluções aquosas em pH 4,5 e 5,5 e sem alteração da força iônica

A dificuldade de quantificar a adsorção de metais em zeólitas em valores de pH acima de 6,0 resultou na necessidade de testar o efeito do pH na adsorção. A análise de variância para a porcentagem de zinco adsorvido a pH 4,5 e 5,5 revelou que há diferença significativa entre zeólitas. Entretanto, a

análise das interações não revelou interação significativa entre zeólita, pH e concentração e entre zeólita e pH, apenas entre concentração e pH (Tabela 1).

Houve diferença significativa na quantidade adsorvida entre as zeólitas na maior dose de zinco adicionado. Essa diferença na porcentagem adsorvida entre as duas zeólitas foi de apenas 1% (Tabela 2). Cabe salientar que somente foi possível detectar essa pequena diferença de porcentagem adsorvida entre as zeólitas devido ao baixo coeficiente de variação (< 1%).

O aumento no valor de pH de 4,5 para 5,5 proporcionou um aumento de 2% (94,9 para 96,9) na porcentagem de Zn adsorvido na menor dose adicionada do metal, sendo que, o mesmo não

aconteceu para maior dose adicionada (Tabela 3). Neste caso, o aumento do pH não afetou a quantidade adsorvida. O efeito de aumento do pH sobre a adsorção também foi observado por Ören e Kaya (2006). Esses autores avaliaram duas zeólitas coletadas nas localidades de Gordes e Bigadic, na Turquia, e observaram que o aumento do valor do pH de 4 para 6 proporcionou um incremento na adsorção para a zeólita Bigadic.

Como a porcentagem média de adsorção de Zn pela zeólita comercial é semelhante a da zeólita natural ($\pm 93\%$) na concentração inicial de 0,60 mmol L⁻¹ independente do pH, isso resulta em 3.600 mg de Zn adsorvido por quilo de zeólita. Cabe salientar que este valor não é a capacidade máxima de adsorção destes materiais.

Tabela 1 - Análise da variação para porcentagem de Zn adsorvido em Zeopura e Zeobasalto em pH 4,5 e 5,5, doses adicionadas 0,019 e 0,60 mmol L⁻¹ sem alteração da força iônica da solução (relação zeólita: solução = 1:100).

Fontes	Graus de liberdade	Valor observado da estatística F	Probabilidade de ocorrer um valor maior que F observado
Zeólitas	1	66,814	0,000000021
Dose adicionada	2	0,000052	0,0
pH	1	79,097	0,0000000046
Zeolitas x Dose	2	16,704	0,000028
pH x Dose	2	44,084	0,0000000092
Zeólitas x pH	1	0,73542	0,3996
Zeólitas x Dose x pH	2	0,7912	0,4648
Resíduo	24	-	-
Total	35	-	-

Tabela 2 - Porcentagem média de Zn adsorvido por Zeopura e Zeobasalto para dose adicionadas de 0,019 e 0,60 mmol L⁻¹ sem alteração da força iônica da solução (relação zeólita: solução = 1:100).

Materiais	Adsorção (%)	
	0,019 mmol L ⁻¹	0,60 mmol L ⁻¹
Zeopura	96,5 A*	93,9 A
Zeobasalto	95,4 B	92,9 B

*Letras maiúsculas comparam zeólitas dentro da mesma dose adicionada.

A quantidade de cátion que pode ser adsorvida por troca de íons da solução pela fase sólida em condições específicas de temperatura, força iônica, pH e da CTC é dependente da espécie envolvida (SPOSITO, 1989). Logo a força de retenção entre os íons na interface sólido-solução é determinada pelo tipo de interação entre os íons e a superfície das partículas. Os mecanismos que governam a remoção de Zn, entre pH 4-6, são a adsorção e a troca iônica.

Remoção de Zn na presença de Cd e Cu

A presença do Cd e do Cu na solução não afetou significativamente a porcentagem de remoção do Zn (Tabela 4). A ausência de diferença na porcentagem de remoção deve estar relacionada ao fenômeno de precipitação, pois, segundo Fernandez (2004), testes de sorção em misturas tem revelado seletividade da clinoptilolita em relação ao Cu e Zn,

sendo o Cu o metal preferencial em relação ao Zn. Nestes casos, onde o fenômeno de precipitação parece comandar a remoção, se faz necessário estudos que quantifiquem quanto do removido pode voltar para a solução e em que condições. Estudos de dessorção são raros, porém o entendimento desse fenômeno pode auxiliar na montagem de filtros que sejam hábeis em reter diferentes metais em solução.

A semelhança na capacidade de adsorção e remoção de Zn dos materiais zeolíticos avaliados neste estudo das zeólitas comercial e basalto indicam que a Zeobasalto pode ser utilizada em tratamentos de efluentes laboratoriais que contenham Zn sem perda de eficiência do processo e possivelmente com diminuição do custo de implantação, já que, essa zeólita ocorre naturalmente no município de Urupema, SC, e a comercial é importada de Cuba.

Tabela 3 - Porcentagem de Zn adsorvido em pH 4,5 e 5,5 para dose adicionadas de 0,019 e 0,60 mmol L⁻¹ sem alteração da força iônica da solução (relação zeólita: solução = 1:100).

pH	Adsorção (%)	
	0,019 mmol L ⁻¹	0,60 mmol L ⁻¹
4,5	94,9 B*	93,20 B
5,5	96,9 A	93,62 B

*Letras maiúsculas comparam doses adicionadas dentro do mesmo pH.

Tabela 4 – Porcentagem removida de Cd, Cu e Zn por Zeopura e Zeobasalto sem alteração do valor de pH e da força iônica da solução, sendo a dose adicionada de Cd, Cu e Zn de 0,60 mmol L⁻¹.

Zeólitas	% removida		
	Cd	Cu	Zn
Comercial	89,68 A*	100 A	99,14 A
Natural	91,60 A	99,68 A	99,17 A

*Letras maiúsculas comparam porcentagem adsorvida de Cd, Cu e Zn entre zeólitas.

CONCLUSÕES

A capacidade de remoção de zinco de soluções aquosas da Zeobasalto (zeólita natural coletada no município de Urupema) se assemelha ao da Zeopura (zeólita comercial importada).

A porcentagem adsorvida de Zn apenas foi influenciada pelo aumento do pH de 4,5 para 5,5 na menor dose de Zn adicionada.

A porcentagem de remoção de Zn não foi influenciada pela presença dos cátions Cd^{+2} e Cu^{+2} na solução.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ANDERSON, S. J.; GUILHERME, L. R.G. Sorption of Pesticides by Tropical Soils. **Revista Brasileira de Toxicologia**, São Paulo, v. 12, n. 1, p. 21-24, 1999.
- CARMONA, M. E. R. et al. Biosorption of Chromium using Factorial Experimental Design, **Process Biochemistry**, London, v. 40, p. 779-788, 2005.
- CHUI, Q.S.H. Uso de vermiculita massapé paulistana como adsorvente de metais. **Revista de Engenharia Sanitária e Ambiental**, Rio de Janeiro, v.10, n.1, p.58-63, 2005.
- Department of Land and Water - Resources Engineering. **Visual MINTEQ 4.0**. Disponível em: <<http://www.lwr.kth.se/English/OurSoftware/vminteq/>> Acesso em: 09 abr. de 2009.
- FERNÁNDEZ, J.C.T. **Seletividade da Clinoptilolita Natural por metais tóxicos em sistemas aquosos**. 2004. 170 p. Tese (Doutorado) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos.
- GARCÍA – SOSA, I. et al. Preparation and characterization of a Mexican Organo Clinoptilolite – heulandite mineral and its evaluation for the sorption of cadmium and cobalt. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, Lousanne, v. 10, n. 2, p. 273-277, 2003.
- HUANG, C. P., HAO, J. O. Removal of Some Heavy Metals by Mordenite. **Environmental Technology Letters**, London, v.10, p.863 – 874, 1989.
- JIMENEZ, R. S. et al. Remoção de metais pesados de efluentes aquosos pela zeólita natural escolécita – influência da temperatura e do pH na adsorção em sistemas monoelementares. **Química Nova**, São Paulo, v. 27, n. 5, p. 734-738, 2004.
- KLEINÜBING, S. J. **Remoção de cádmio, chumbo e cobre utilizando zeólita natural clinoptilolita em coluna de leito fixo**. 2006. 86p. Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Engenharia de Química da Universidade Estadual de Campinas, Campinas.
- KOCAOBA, S. et al. Kinetics and equilibrium studies of heavy metal ion removal by use of natural zeolite. **Desalination**, Amsterdam, v. 214, p. 1-10, 2007.
- LUZ, A. B. da. **Zeólitas: Propriedades e Usos Industriais**. Rio de Janeiro: CETEM/CNPq, 1996. 42p. Série Tecnologia Mineral
- MCBRIDE, M. B. **Environmental chemistry of soils**. New York: Oxford University, 1994. 406p.
- MING, D. W.; MUMPTON, F. A. Zeolites in Soils. In: DIXON, J. B., WEED, S. B. **Minerals in Soil Environments**. 2.ed. Madison : Soil Science Society of America, 1989. p. 873-907.
- NOLASCO, F. R. et al. Implantação de Programas de Gerenciamento de Resíduos Químicos Laboratoriais em Universidades: Análise Crítica e Recomendações. **Engenharia Sanitária Ambiental**, Rio de Janeiro, v. 11, n. 2, p.118-124, 2006.
- ÖREN, A.H.; KAYA, A. Factores affecting adsorption characteristics of Zn^{+2} on two natural zeolites. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 131, p. 59-65; 2006.
- PIERANGELI, M.A.P. et al. Efeito da força iônica da solução de equilíbrio na adsorção de cádmio em Latossolos brasileiros. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 38, n. 6, p. 737-745, 2003.
- RUBIO, J., TESSELE, F. Processos para o tratamento de efluentes na mineração. In: LUZ, A.B. et al. (Ed.). **Tratamento de minérios**. Rio de Janeiro: CETEM, 2002. p.639-700.
- SILVA, J. F. **Análise experimental e Simulação do processo de bioadsorção de metais pesados (Pb, Zn e Ni) através da alga marinha Sargassum sp**. 2006, 154p. Tese (Doutorado em Engenharia de Processos) - Curso de Pós-graduação em Engenharia Química, Faculdade de Engenharia Química, Campinas.
- SPINELLI, V. A. et al. Cinética e equilíbrio de adsorção dos oxianions Cr (VI), Mo (VI) e Se (VI) pelo sal de amônio quaternário de quitosana. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, São Carlos, v.

15, n. 3, p. 218-223, 2005.

SPOSITO, G. **The chemistry of soils**. New York: Oxford University Press, 1989. 277p.

VEGLIO, F. et al. Copper adsorption on calcium alginate beads: equilibrium pH-related models.

Hydrometallurgy, Amsterdam, v.65, n. 1, p.43-57, 2002.