

D: Recursos Hídricos e Saneamento

ESTUDO DO PROCESSO DE ADSORÇÃO NA REMOÇÃO DE CÁTIOS METÁLICOS UTILIZANDO ZEÓLITA HBEA

Andréia Rudniak – andreiarudniak@hotmail.com

Universidade Estadual do Centro-Oeste do Paraná - UNICENTRO

Fabricio Ventura Barsi – fabricio_barsi@yahoo.com.br

Universidade Estadual do Centro-Oeste do Paraná - UNICENTRO

1. RESUMO

Neste trabalho foi estudado o processo de adsorção na remoção dos cátions de cobalto, cobre, zinco, níquel, cromo, chumbo e cádmio pela zeólita comercial HBEA CP814. Todos os experimentos foram realizados em batelada, para as obtenções das isotermas de adsorção para os cátions metálicos à 25°C, 35°C e 45°C em pH = 7 por 1 ou 2 horas. Foram utilizados dois modelos de adsorção diferentes para a avaliação dos dados experimentais: o modelo de Langmuir e o modelo de Freundlich. Constatou-se que os dados obtidos para todos os metais na zeólita HBEA são melhores representados pelo modelo de Langmuir.

Palavras-chave: Adsorção, Langmuir, Freundlich, HBEA.

2. INTRODUÇÃO/OBJETIVO

Segundo Pergher e colaboradores (2005), em muitos despejos industriais de origem orgânica ou inorgânica encontram-se substâncias como os íons de metais ou nutrientes (nitrogênio e fósforo), que não são removidos por tratamentos biológicos já existentes.

Devido ao fato dos metais serem não degradáveis, consequentemente sofrem o efeito denominado de amplificação biológica, e dependendo da concentração quando atingem o homem provocam efeitos adversos à saúde; isso inclui o câncer, a mutação, além de ataques ao sistema imunológico (AGUIAR e NOVAES, 2002; JIMENEZ et al., 2004).

Entre os métodos alternativos de tratamento para remoção de íons metálicos se destacam a adsorção em zeólitas, que vem merecendo atenção devido ao seu baixo custo e simplicidade operacional (PERGHER et al., 2005).

Por definição, zeólitas são estruturas cristalinas tridimensionais de tetraedros de SiO_4 e de AlO_4 , conectados pelos átomos de oxigênio nos vértices, sendo que cada átomo de oxigênio pertence a dois tetraedros. 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. Nessa configuração, as cargas negativas dos tetraedros de AlO_4 são compensadas por cátions de metais alcalinos ou alcalinos terrosos (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} e

Ba²⁺), que são passíveis de troca. (AGUIAR e NOVAES, 2002; JIMENEZ et al., 2004; SHINZATO, 2007; JORDÃO, 2001).

Em sua estrutura as zeólitas possuem canais e cavidades interconectadas de dimensões moleculares, na onde se encontram os íons de compensação, outros adsorvatos ou moléculas de água e sais, e é essa estrutura microporosa que atribui a zeólita uma superfície interna elevada na comparação com a superfície externa. Essa estrutura cristalina com cavidades espaçosas permite uma alta eficiência das zeólitas no processo de adsorção (LUZ, 1995).

A zeólita β foi a primeira zeólita sintetizada usando direcionadores orgânicos em 1967, mas apesar disso, os estudos dessa zeólita em potenciais aplicações começaram somente no final da década de 80. Isso ocorreu devido ao fato de que sua estrutura foi tardiamente descrita por Treacy e Newsam em 1988. A dificuldade na determinação de sua estrutura aconteceu pelo fato da zeólita β ser polimorfa, ou seja, ser formada por duas estruturas diferentes, estrutura A e B. A estrutura da zeólita β é representada na Figura 1.

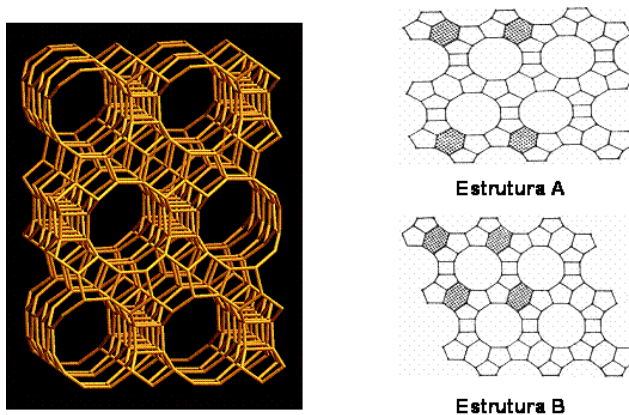


Figura 1. Estrutura polimorfa da zeólita β , e suas estruturas de construção

A zeólita β apresenta uma estrutura tridimensional, e é formada por um sistema de canais com abertura elíptica de anéis de 12 membros e três tipos de canais diferentes com diâmetros variando de 0,55 a 0,76 nm. Os sistemas de canais encontrados na sua estrutura são representados na Figura 2.

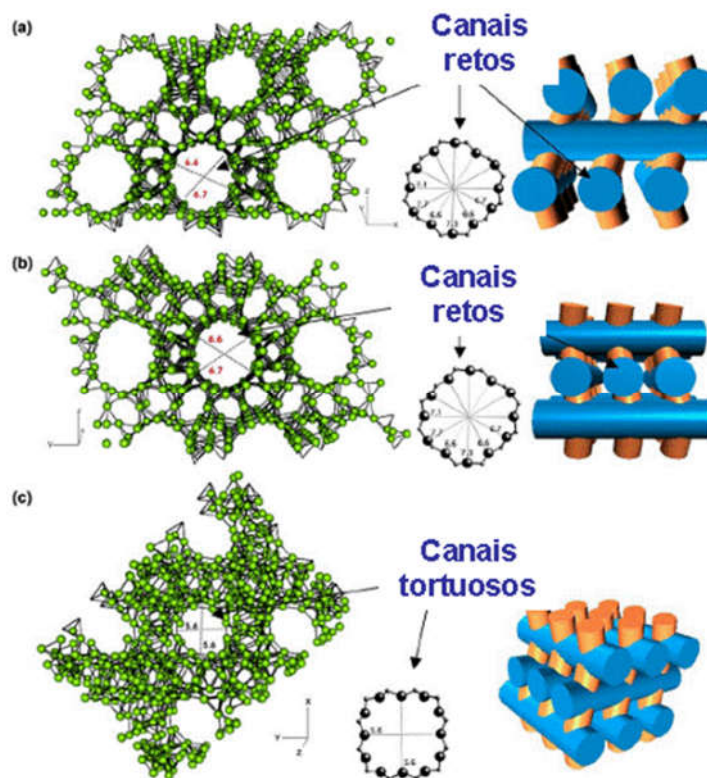


Figura 2. Sistemas de canais encontrados na zeólita β (TREACY e NEWSAM, 1988).

Essa peneira molecular é classificada como uma zeólita de poros grandes e poderia ser de grande interesse industrial por causa de sua alta atividade e seu particular sistema de poros.

A adsorção química e a troca iônica são os dois mecanismos em que se observa a imobilização de cátions pelas zeólitas. Adsorção é a adesão de moléculas de um fluido (o adsorvido) a uma superfície sólida (o adsorvente); o grau de adsorção depende da temperatura, da pressão e da área da superfície. As forças que atraem o adsorvato podem ser químicas ou físicas. Entre os diversos tipos de adsorventes existentes estão o carvão ativado, materiais inorgânicos, aluminas ativadas, sílicas e materiais zeolíticos (GIANETTO, 1990).

Os principais modelos de adsorção são os de Langmuir e de Freundlich. O modelo de Langmuir considera o fenômeno de adsorção em superfície homogênea, considerando um número fixo de sítios de adsorção na superfície do adsorvente com formação de uma

monocamada de adsorvato que não interagem com o meio ou entre si. As curvas das isotermas de Langmuir são obtidas de acordo com as Equações 1 e 2, nas formas normal e linearizada, respectivamente. Onde Q_e é a quantidade adsorvida no equilíbrio; C_e é a concentração em solução no equilíbrio; K_{ads} é a constante de adsorção e Q_{max} é a quantidade máxima de adsorvato que o material pode reter na sua superfície (ADAMSON e GAST, 1997; ORTIZ, 2000; CHAVES, 2009).

$$Q_e = \frac{Q_{max} \cdot K_{ads} \cdot C_e}{1 + K_{ads} \cdot C_e} \quad (1)$$

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_{max} K_{ads}} + \frac{C_e}{Q_{max}} \quad (2)$$

O modelo de adsorção proposto por Freundlich considera que o processo de adsorção apresenta uma distribuição exponencial de calores de adsorção a partir da monocamada adsorvida proposta pela Equação 3 na forma não linearizada e pela Equação 4 na forma linearizada. Nessas equações, onde n representa uma constante de adsorção e os outros termos Q_e , C_e e K_{ads} apresentam os mesmos significados do modelo de Langmuir (ADAMSON e GAST, 1997; ORTIZ, 2000; CHAVES, 2009).

$$Q_e = K_{ads} \cdot C_e^{1/n} \quad (3)$$

$$\log Q_e = \log K_{ads} + \frac{1}{n} \cdot \log C_e \quad (4)$$

Entretanto, a transferência de massa é limitada pelo diâmetro dos poros da estrutura zeolítica. Dessa forma, só podem ingressar ou sair do espaço intracristalino aquelas moléculas cujas dimensões são inferiores a certo valor crítico, que varia de uma zeólita para a outra (LUZ, 1995).

O objetivo deste trabalho foi avaliar a adsorção de cátions de metais pesados (Zn^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cr^{3+} , Ni^{2+}) de soluções aquosas em zeólita HBEA.

3. METODOLOGIA

Preparação do Efluente.

Foram utilizadas soluções de zinco, cobalto, cádmio, cobre, chumbo, cromo e níquel, preparadas a partir dos sais nas suas formas hidratadas em concentrações variadas.

Como material adsorvente foi empregada a zeólita comercial Beta CP814 da empresa Zeolyst International na sua forma protônica (HBEA), com razão molar $\text{SiO}_2/\text{AlO}_3$ igual a 38 e de área superficial igual a $710 \text{ m}^2/\text{g}$.

Isoterma de Adsorção.

Os ensaios para determinação da isoterma de adsorção para cada metal (Zn^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cr^{3+} , Ni^{2+}) foram realizados com 1 g de zeólita e 500 mL de solução em batelada com agitação constante, $\text{pH} = 7$, por 1 ou 2 horas, dependendo do cátion metálico e de seu tempo para atingir o equilíbrio de adsorção, em três temperaturas diferentes, 25°C , 35°C e 45°C , variando-se a concentração das soluções contendo metais em: 10, 35, 50, 100, 150, 200, 500 e 1000 mg/L para cada temperatura.

Todas as alíquotas obtidas foram filtradas a vácuo para separar a zeólita do filtrado para posterior análise por espectrofotometria de absorção atômica com chama em um equipamento Varian, modelo Spectra A640.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A quantidade de íons metálicos adsorvidos (Q_e) foi calculada através do decréscimo da concentração de íons metálicos no meio, considerando o volume de adsorção e a quantidade de zeólita empregada:

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m} \quad (5)$$

onde C_0 e C_e são respectivamente as concentrações da fase aquosa antes e depois do período de tratamento com a zeólita (mg/L); V é o volume da fase aquosa (L) e m é a quantidade de zeólita empregada em (g). (PERGHER et al., 2005).

O resultado da determinação do tempo de equilíbrio de adsorção dos cátions metálicos sobre a zeólita HBEA realizado à temperatura ambiente foi de 1 hora para o Co^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Cr^{3+} e o Cd^{2+} e de 2 horas para o Zn^{2+} e o Cu^{2+} .

O valor de pH utilizado para todos os ensaios foi de pH 7, devido ao fato dos ensaios de otimização do pH não ter demonstrado sua influência no processo de adsorção dos cátions metálicos nas condições estudadas, outra razão para o uso do pH 7 é que pela legislação vigente (BRASIL, 2011), o valor do pH final do efluente deve ficar em torno desse valor.

As isotermas de adsorção dos cátions metálicos sobre a zeólita HBEA foram determinadas através das quantidades adsorvidas em função da concentração de equilíbrio das espécies em solução. Na Figura 3 é apresentada a isoterma de adsorção de todos os cátions metálicos realizadas em pH igual à 7,0 à 25°C.

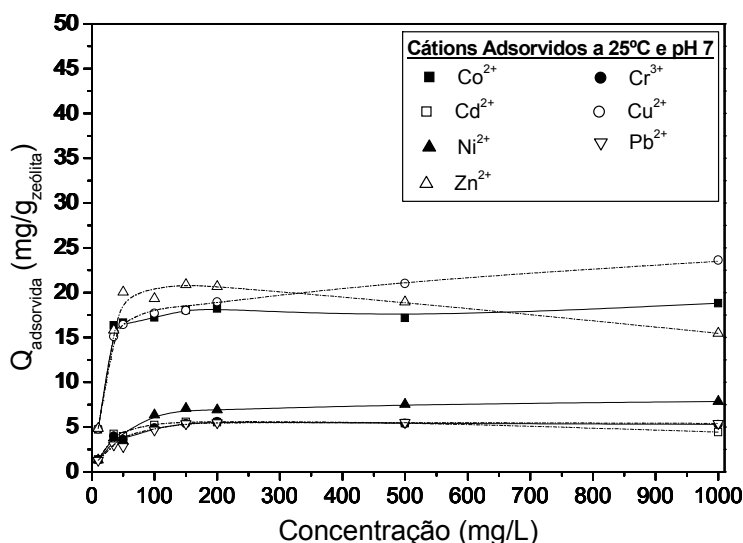


Figura 3. Isotermas de adsorção dos cátions Co^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} , Cr^{3+} e Cd^{2+} sobre zeólita HBEA na temperatura de 25°C e pH = 7.

Na temperatura de 25°C o cátion metálico que adsorveu em maior quantidade de forma geral foi o Zn^{2+} e o Cu^{2+} (chegando a adsorver 4 vezes mais do que os demais cátions metálicos em maiores concentrações de metais no efluente modelo) utilizando as mesmas condições de adsorção na zeólita HBEA. O Co^{2+} apresentou quantidades adsorvidas semelhantes, enquanto os outros cátions, Cd^{2+} , Ni^{2+} , Cr^{3+} e Pb^{2+} , adsorveram somente em pequenas quantidades durante os ensaios. Ainda é possível, pelo gráfico, notar que a quantidade adsorvida sobre a zeólita alcança um patamar máximo da capacidade de adsorção, ou seja, pode-se inferir que a zeólita HBEA não consegue mais

adsorver esses cátions metálicos indicando uma possível saturação da superfície e dos microporos da zeólita. Esse comportamento também pode ser observado nas temperaturas de 35°C e 45°C.

As quantidades máximas adsorvidas para todos os metais na zeólita HUSY ocorreram na concentração de metal entre 200 mg/L e 500mg/L, são essas quantidades máximas adsorvidas para a zeólita HUSY: 18 mgCo²⁺/g_{zeólita}, em torno de 5 a 7 mgMeⁿ⁺/g_{zeólita} para o cádmio, níquel, chumbo e cromo e em torno de 21 mgMe²⁺/g_{zeólita} para o cobre e o zinco.

Pergher e colaboradores (2005) em um estudo envolvendo remoção de Cu²⁺ em soluções aquosas com a zeólita NaX obtiveram uma quantidade adsorvida de cobre em torno de 25 mgCu²⁺/g_{zeólita}, utilizando a zeólita moída e 200 mg/L como concentração inicial de solução, na temperatura de 50°C.

Para a remoção de zinco por adsorção utilizando como adsorvente a zeólita beta (BEA) em um compósito com óxido de ferro, obtendo em torno de 15 mgZn²⁺/g_{compósito} como capacidade máxima de adsorção (PERGHER, 2005).

Recorreu-se a dois modelos de adsorção, o modelo de Langmuir e o modelo de Freundlich, para a interpretação dos dados experimentais obtidos, já que tais equações são facilmente linearizadas, permitindo assim determinar seus parâmetros graficamente.

Os valores dos parâmetros obtidos pela equação de Langmuir (K_{ads} e Q_{max}) para a adsorção dos cátions metálicos na zeólita HBEA na temperatura de 25°C é apresentado na Tabela 1, com os valores de R² para a isoterma.

Tabela 1. Parâmetros das isotermas de Langmuir referentes às adsorções dos cátions Cu²⁺, Co²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺, Pb²⁺, Cr³⁺ e Ni²⁺ na zeólita HBEA na temperatura de 25°C

Cátion Metálico	K _{ads} (L/mg)	Q _{max} (mg/g _{zeólita})	R ²
Cu ²⁺	0,059	25,536	0,998
Co ²⁺	0,171	18,639	0,998
Zn ²⁺	0,056	15,704	0,992
Cd ²⁺	0,075	4,570	0,988
Pb ²⁺	0,067	5,524	0,998
Cr ³⁺	0,031	6,526	0,992
Ni ²⁺	0,028	8,128	0,999

Os valores dos parâmetros obtidos pela equação de Freundlich (K_{ads} e n) para a adsorção dos cátions metálicos na zeólita HBEA na temperatura de 25°C é apresentado na Tabela 2, com os valores de R^2 para a isoterma.

Tabela 2. Parâmetros das isotermas de Freundlich referentes a adsorção dos cátions Cu^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cr^{3+} e Ni^{2+} na zeólita HBEA na temperatura de 25°C

Cátion Metálico	K_{ads} (L/mg)	n	R^2
Cu^{2+}	7,855	5,172	0,846
Co^{2+}	8,982	7,492	0,547
Zn^{2+}	9,844	7,800	0,495
Cd^{2+}	9,596	6,678	0,184
Pb^{2+}	1,232	3,889	0,635
Cr^{3+}	1,186	3,603	0,753
Ni^{2+}	1,037	2,843	0,908

Tabelas semelhantes também foram obtidas com os parâmetros de Langmuir e Freundlich para todos os cátions metálicos nas temperaturas de 35°C e 45°C. Os dados experimentais obtidos para todos os cátions em todas as temperaturas estudadas apresentaram uma melhor adequação ao modelo de Langmuir, já que o valores de R^2 para os modelos linearizados variaram entre 0,874 e 1,000 na zeólita HBEA. Já o modelo de Freundlich não foi eficiente na representação dos dados obtidos, tendo como maior valor de R^2 de 0,956 encontrado para o Pb^{2+} a 35°C. Esses resultados indicam que o fenômeno de adsorção ocorre em superfície homogênea e forma uma camada superficial monomolecular, como propõe o modelo de Langmuir (Chaves, 2009).

5. CONCLUSÕES/RECOMENDAÇÕES

O estudo do processo de adsorção de cátions metálicos na zeólita HBEA consistiu na determinação do tempo de equilíbrio de adsorção de cada cátion metálico, no estudo do efeito do pH na adsorção e na criação de isotermas de adsorção à 25°C, 35°C e 45°C.

Através dessas isotermas pôde-se buscar os meios para a linearização das equações de Langmuir e Freundlich (Equações 2 e 4) e a obtenção de seus parâmetros que indicaram para os efluentes modelos contendo cátions metálicos uma adequação dos dados experimentais ao modelo de Langmuir, indicando possíveis interações de caráter químico entre as zeólitas e os cátions estudados, ou seja, o fenômeno de adsorção ocorre em superfície homogênea e forma uma camada superficial monomolecular, como propõe o modelo de Langmuir.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ADAMSON, A.W. e GAST, A.P. Physical Chemistry of Surfaces, 1997, 784p.
- AGUIAR, M.R.M.P.; NOVAES, A.C. Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos. Química Nova. 2002, 25.
- BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 430, de 13 de Maio de 2011.
- CHAVES, J.A.P. Adsorção de Corantes Têxteis sobre Quitosana. Tese de Doutorado, Universidade Federal da Paraíba, 2009.
- GIANETTO, G.P. Relationship between the Physicochemical Properties of Zeolitic Systems and their low Dimensionality. Guidelines for Mastering the Properties of Molecular Sieves, v.221, p.355-363, 1990.
- JIMENEZ, R.S.; BOSCO, S.M.D.; 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. 2004, 27.
- JORDÃO, M. H. Catalisadores Bimetálicos e Bifuncionais para Isomerização do n-Hexano: Ni-Pt suportados na zeólita HY. São Carlos, UFSCar, 2001. 237 p.(Tese).
- LUZ, A. B. Zeólitas: Propriedades e Usos Industriais. Rio de Janeiro: CETEM/CNPq (Série Tecnologia Mineral), 1995.
- ORTIZ, N. Estudo da utilização de magnetita como material adsorvedor dos metais Cu^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} e Cd^{2+} , em solução. São Paulo, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN, 2000. (Tese).
- PERGHER, S.B.C.; OLIVEIRA, A.C.L.; SMANIOTTO, A.; PETKOWICZ, I.D. Materiais Magnéticos Baseados em Diferentes Zeólitas para Remoção de Metais em Água. Química Nova, Vol 28, 2005.
- PERGHER, S.B.C.; CAOVILO, M.; DETONI, C.; MACHADO, N.R.C.F. Remoção de Cu^{2+} de soluções aquosas em zeólita Nax. Efeito da granulometria. Química Nova. Vol 28, 2005.
- SHINZATO, M.C. Remoção de metais pesados em solução por zeólitas naturais: revisão crítica. Revista do Instituto Geológico. 2007, 26-27.
- TREACY, M.M.J., NEWSAM, J.M., Nature, vol.332, 1988, 249.