

REMOÇÃO DE Cu⁺² DE SOLUÇÕES AQUOSAS EM ZEÓLITA NaX. EFEITO DA GRANULOMETRIA

Sibele B. C. Pergher*, Marcela Caovilla e Chaline Detoni

Departamento de Química, Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões, Campus Erechim, Av. Sete de Setembro, 1621, 99700-000 Erechim - RS

Nadia R. C. Fernandes Machado

Departamento de Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá, Av. Colombo, 5790, 87020-900 Maringá - PR

Recebido em 20/1/04; aceito em 9/9/04; publicado na web em 13/4/05

REMOVAL OF COPPER (II) FROM AQUEOUS SOLUTION ON NaX ZEOLITE. EFFECT OF PARTICLE SIZE. The present study consists in evaluating the NaX zeolite efficiency in removing Cu²⁺ from aqueous solutions, for future use of NaX in removing metals from wastewaters. The experiments were performed in batch systems (with shaking and continuous stirring) and for different time intervals (1 to 24 h). Three particle sizes were employed: < 850 µm, 850 µm – 1 mm and 3 mm. It has been concluded that it is possible to employ the NaX zeolite for metal removal and the particle size plays an important role in the adsorption process. Specifically, NaX zeolites of smaller particle size achieved the maximum adsorption capacity of 152.36 mg of Cu²⁺/g of zeolite at pH = 4.5.

Keywords: NaX zeolite; particle size; metal adsorption.

INTRODUÇÃO

Atualmente, um dos problemas mais sérios que afetam o meio ambiente é a poluição química de natureza orgânica ou inorgânica, decorrente dos despejos industriais. Alguns metais pesados são substâncias altamente tóxicas e não são compatíveis com a maioria dos tratamentos biológicos de efluentes existentes¹. As formas em que os metais se encontram em solução determinam o tratamento específico a ser escolhido ou a adaptação de um tratamento convencional¹.

A remoção de metais pesados presentes em efluentes industriais pode ser feita por meio de diversos processos. As resinas troca-iônica 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 contendo metais pesados é economicamente inviável. Desse modo, várias pesquisas vêm sendo desenvolvidas com o objetivo de se empregar trocadores iônicos naturais, como por exemplo aluminossilicatos, os quais apresentam baixo custo e alta disponibilidade¹⁻¹⁶.

As vantagens do uso de zeólitas para a remoção de metais seriam o baixo custo, se a zeólita for natural ou sintetizada a partir de resíduos ou matéria-prima natural; a zeólita pode ser regenerada com NaCl; o metal pode ser recuperado; as resinas poliméricas trocadoras de íons disponíveis são relativamente caras; a estrutura zeolítica confere seletividade por tamanho, forma e carga; a estabilidade térmica e resistência à radiação¹.

O objetivo deste trabalho foi avaliar a eficiência de uma zeólita NaX comercial em remover metais de soluções aquosas, bem como os parâmetros que influem na remoção, para a utilização futura de materiais com esta estrutura (naturais ou provenientes de sínteses a partir de matéria-prima) na remoção de metais de efluentes industriais.

PARTE EXPERIMENTAL

Equipamento e método

As concentrações de Cu foram determinadas num espectrômetro de absorção atômica (AAS) – Varian – modelo 550 (comprimento de onda de 249,2 nm) usando chama de ar/acetileno como fonte de energia e lâmpada de cátodo oco. Para este propósito, soluções de Cu²⁺ de grau analítico (titrisol) de várias concentrações foram preparadas e suas absorvâncias foram obtidas. As concentrações das soluções testes foram determinadas com estes dados. O mesmo procedimento foi empregado para analisar o teor de Na⁺ das soluções testes (330,3 nm).

Adsorvedor

A zeólita empregada foi uma zeólita comercial NaX Baylight WE894 da Bayer com relação molar Si/Al = 1,49 e com a seguinte composição: Al₂O₃ = 25,68%; SiO₂ = 45,14% e Na₂O = 18,14%.

A zeólita foi caracterizada por difração de raios-X (Diffraktometer – D5000 – Siemens) e análise de adsorção de N₂ para medir a área superficial específica (Quanta Chrome – Nova 1000).

Estudos de adsorção

As capacidades de adsorção de Cu²⁺ de soluções aquosas foram estudadas em sistema batelada. O efeito da concentração inicial do íon metálico na capacidade de adsorção da zeólita NaX (pH inicial igual a 4,0) foi determinado usando soluções com concentrações variando de 50 a 1000 mg/L de Cu²⁺. Três tamanhos de partículas de zeólita foram empregados: aproximadamente 3 mm (em esferas), 850 µm a 1,0 mm (peneirada, intermediária) e em pó (moída, fração < 850 µm). Em cada caso, 100 mg da zeólita NaX (seca a 100 °C) foram adicionadas a 20 mL de soluções de Cu²⁺, a diferentes temperaturas e sistemas bateladas. Dois sistemas bateladas foram estudados: shaker à temperatura ambiente (25 ± 3 °C) e em refluxo com agitação magnética a 50 °C. Depois de diferentes tempos (1, 2, 3, 4,

*e-mail: pergher@uri.com.br

12 e 24 h), a fase aquosa foi separada da zeólita por centrifugação, e as concentrações do íon metálico na fase aquosa foram determinadas por absorção atômica.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Composição mineralógica

O difratograma de raios-X da NaX está ilustrado na Figura 1, comprovando que o material é composto das fases zeolíticas X e A. Observa-se também uma banda larga na região de 15 a 35° que não pertence às fases zeolíticas X e A. Esta banda larga é um indício de uma fase amorfa, que pode ser proveniente da própria síntese ou de algum aditivo adicionado para a confecção das esferas (forma em que é vendida).

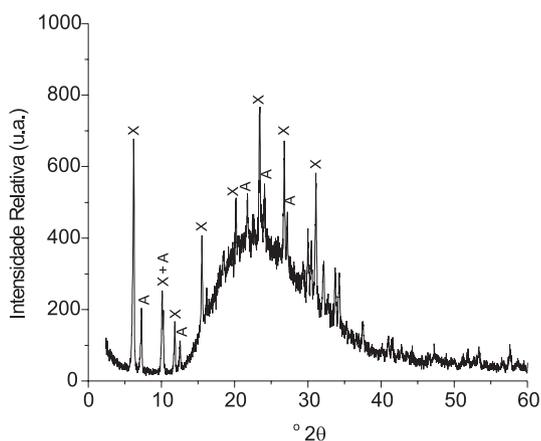


Figura 1. Difratograma de raios-X da NaX comercial

Através dos resultados da adsorção de nitrogênio foi construída a isoterma de adsorção (Figura 2), onde se pode observar uma isoterma típica de materiais que contêm principalmente microporos. Para critério de comparação, utilizou-se a equação de BET para calcular a área superficial específica da NaX, obtendo-se um valor de 332,2 m²/g. Observa-se que este valor é relativamente baixo, pois materiais com estrutura faujasita normalmente possuem áreas superficiais BET na ordem de 600 m²/g. Este resultado comprova mais uma vez que o material não possui uma fase zeolítica X pura.

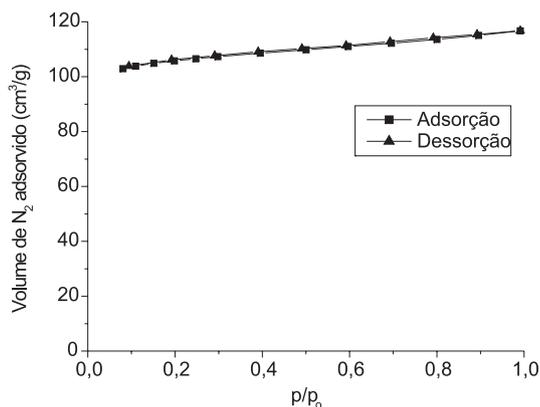


Figura 2. Isoterma de adsorção de N₂ da amostra NaX

Adsorção de Cu²⁺

A taxa de retenção de íons metálicos adsorvidos (%) foi calculada através do decréscimo da concentração de íons metálicos no meio:

$$\text{Taxa de Retenção} = [(C_0 - C)/C_0] \times 100$$

onde C₀ e C são, respectivamente, as concentrações da fase aquosa antes e depois do período de tratamento com a zeólita (mg/L).

A quantidade de íons metálicos adsorvidos (mg Cu²⁺/g de zeólita) foi calculada através do decréscimo da concentração de íons metálicos no meio, considerando o volume de adsorção e a quantidade de zeólita empregada:

$$q = [(C_0 - C) \times V] / m$$

onde C₀ e C 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 (g).

A Figura 3 ilustra os resultados obtidos após 4 h de agitação para a adsorção de Cu²⁺ na zeólita NaX, empregando dois sistemas bateladas: shaker à temperatura ambiente (Figura 3a) e em refluxo com agitação magnética a 50 °C (Figura 3b).

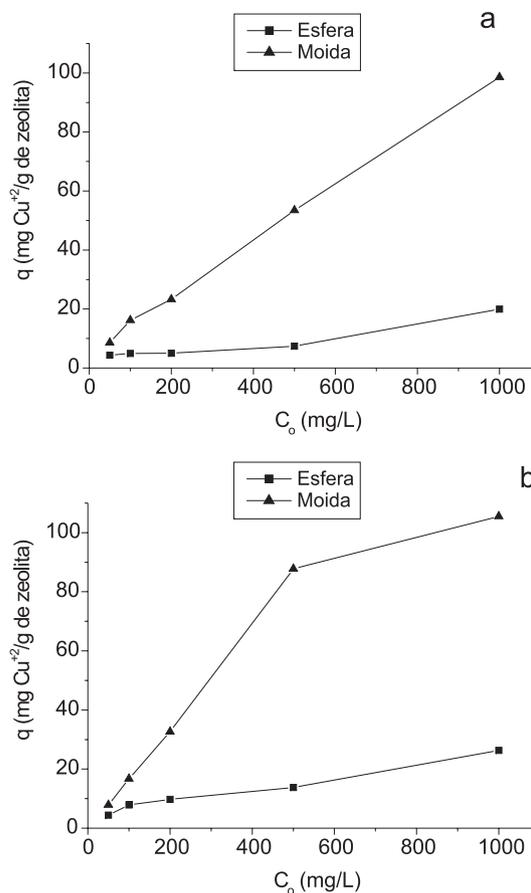


Figura 3. Quantidades de Cu²⁺ adsorvidas na NaX pelo sistema (a) shaker à temperatura ambiente e (b) refluxo a 50 °C

Observa-se, nesta série de experimentos, que a NaX moída adsorve cerca de 100 mg de Cu²⁺/g de zeólita na concentração inicial do íon metálico de 1000 mg/L para ambos os sistemas bateladas. Na literatura, diferentes adsorventes vêm sendo estudados com grande variedade de capacidade de adsorção de íons metálicos. Reed e Matsumoto¹⁷ encontraram 15 mg Cu²⁺/g para um carvão ativado comercial. Khafauri *et al.*¹⁸ usaram carvão animal para remoção de cobre de efluentes industriais e encontraram 0,04 mg/g. Lafferty e Hobday¹⁹ empregaram carvão que obteve uma capacidade de adsorção

máxima de 16 mg Cu^{2+} /g. Budinova *et al.*²⁰ prepararam carvões ativados pela pirólise com vapor d'água de resíduos de agricultura e obtiveram 12,7 mg Cu^{2+} /g como capacidade máxima de adsorção. Karabulut *et al.*²¹ empregaram um carvão turco e obtiveram uma capacidade de adsorção máxima de 1,62 mg Cu^{2+} /g. García-Sánchez *et al.*² avaliaram a capacidade de adsorção de argilas na remoção de metais pesados e encontraram 6,9 mg Cu^{2+} /g como capacidade máxima de adsorção. Fungaro *et al.*⁶ prepararam zeólitas a partir de cinza residuária de carvão e obtiveram 25 mg de Cu /g como capacidade máxima de adsorção. Embora as variáveis do processo de remoção de metais, tais como temperatura, pH inicial, granulometria, quantidade de adsorvente, concentração da solução, entre outras, influenciem nas propriedades de adsorção, observa-se que as capacidades de adsorção que encontramos são maiores que as reportadas em publicações anteriores.

A Figura 4 ilustra a série de experimentos realizada a refluxo a 50 °C depois de 4 h (equivalente à Figura 3b). Observa-se nestas fotografias que ao se aumentar a concentração da solução, as amostras de NaX adsorvem maiores quantidades de íons Cu^{2+} , evidenciadas pelo aumento da coloração azul. Comparando as séries com diferentes granulometrias, a NaX esfera parece possuir uma cor azul mais intensa quando comparada com a NaX moída, principalmente para os experimentos com concentrações baixas de Cu (50 a 200 mg/L). Ao romperem-se estas esferas observa-se que o interior não possui coloração azul, mesmo em concentrações elevadas (1000 mg/L, Figura 5), indicando que a adsorção dos íons Cu^{2+} se dá, preferencialmente, na superfície da esfera e uma simples comparação visual pode trazer conclusões errôneas. Os valores de taxa de retenção do íon Cu^{2+} (%) estão indicados na Figura 4, observa-se mais uma vez que a NaX moída adsorve quantidades muito superiores à da NaX esfera. A NaX moída retém mais de 90% dos íons Cu^{2+} para soluções de até 500 mg/L de Cu^{2+} .

Comparando-se os dois sistemas bateladas, observa-se que com o sistema em refluxo a 50 °C obtém-se uma melhora na capacidade de adsorção, principalmente para soluções com concentrações de 200 e 500 mg/L de NaX moída. Esta melhora é devida não somente ao aumento da temperatura, mas possivelmente a uma agitação mais eficiente do meio.

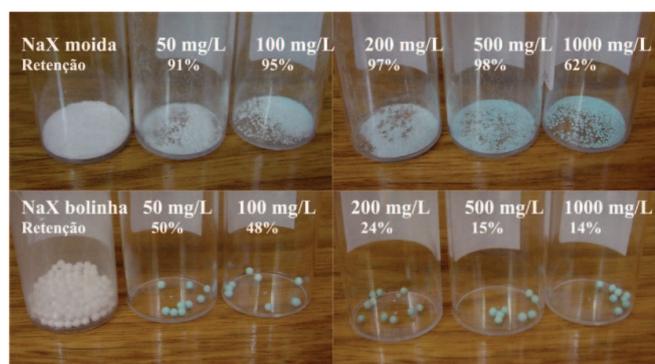


Figura 4. Fotografias das amostras empregadas no sistema de refluxo a 50 °C por 4 h (as primeiras amostras à esquerda são as zeólitas sem tratamento)



Figura 5. Fotografia da NaX depois de empregada no sistema refluxo a 50 °C por 4 h

Em ambos sistemas, observa-se que a NaX moída possui uma capacidade de adsorção bem superior à NaX esfera, indicando que a granulometria do material exerce um papel importante na adsorção do íon metálico. A capacidade de adsorção da NaX esfera tende a um patamar, indicando atingir uma capacidade de troca catiônica máxima, entretanto este fato não ocorre com a NaX moída, indicando que a mesma poderia adsorver quantidades maiores do íon metálico.

Embora seja conhecido que partículas de tamanhos maiores possuem menor área externa e por isso possuem uma capacidade de adsorção menor, acreditava-se que por se tratar de um material microporoso com elevada área superficial (330 m²/g) este efeito não seria tão pronunciado. Além disso, em peneiras moleculares tais como zeólitas, a difusão ou migração de moléculas através dos poros e cavidades (dentro dos cristais) exerce um papel importante e muitas vezes dominante²².

A influência do tamanho de partícula de zeólitas naturais foi estudada por pesquisadores^{23,24} e observou-se que, em um reator batelada, o tamanho da partícula zeolítica não afetou a taxa de remoção do cátion no equilíbrio, porém estas taxas foram significativamente afetadas para os tempos iniciais de contatos.

Em tempos de agitação mais longos a capacidade de adsorção da NaX esfera deveria ser igual à da NaX moída. A Figura 6 ilustra os resultados de adsorção de Cu^{2+} na NaX esfera e moída a diferentes tempos de contato. Observa-se que a NaX esfera aumenta sua capacidade de adsorção para tempos elevados (24 h) chegando até a duplicar esta capacidade, entretanto estes valores não superam os das capacidades de adsorção iniciais da NaX moída.

A NaX moída para tempos maiores alcança uma capacidade de adsorção máxima, evidenciado pela tendência a um patamar na Figura 6b (capacidade máxima alcançada em 126 mg Cu^{2+} /g de zeólita).

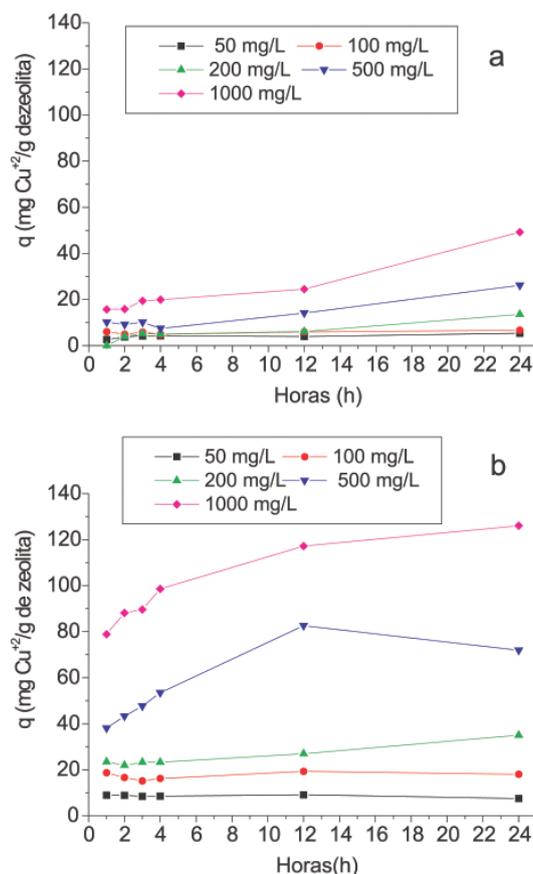


Figura 6. Quantidades adsorvidas de Cu^{2+} na NaX (a) esfera e (b) moída a diferentes tempos de contato no sistema shaker à temperatura ambiente

A capacidade de troca catiônica (CTC) máxima da NaX moída foi avaliada por um método padrão, onde se realiza uma pré-troca com uma solução de acetato de sódio e, posteriormente, realizam-se 5 trocas sucessivas com acetato de amônio. O teor de sódio trocado é analisado por AA²⁵. Obteve-se um valor de CTC máxima de 110,57 mg de Na/g de NaX moída. O processo de troca iônica envolve o íon Na⁺ da zeólita pelo Cu⁺² da solução: $2\text{Na}^+\text{-X} + \text{Cu}^{+2}_{(\text{sol})} \leftrightarrow \text{Cu}^{+2}\text{-X} + 2\text{Na}^+_{(\text{sol})}$. Então, de acordo com o valor da CTC máxima pode-se adsorver no máximo 152,73 mg Cu/g de NaX moída. Observa-se que a capacidade de adsorção máxima obtida para a NaX moída em 24 h é próxima à CTC máxima calculada.

Empregando os dados de adsorção da NaX moída, obteve-se que o modelo de Langmuir descreve o processo de adsorção. A expressão linear de Langmuir é:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q_0 b} + \frac{C_e}{Q_0}$$

onde C_e é a concentração do metal no equilíbrio (mg/L), q_e é a quantidade adsorvida no equilíbrio (mg/g), Q_0 (mg/g) e b (L/mg) são constantes relacionadas com a capacidade de adsorção máxima e a energia de adsorção, respectivamente⁶.

Os parâmetros de adsorção obtidos foram $Q_0 = 120,33$ mg/g; $b = 0,0870$ e $R_L = 0,0114$. O parâmetro R_L é uma constante adimensional chamada parâmetro de equilíbrio, a qual é definida como:

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_0}$$

onde C_0 é a concentração inicial do metal mais alta (mg/L). O valor de R_L entre 0 e 1 indica adsorção favorável⁶.

Visando a utilização da zeólita NaX na remoção de metais num sistema batelada, chega-se à conclusão que o mais adequado seria o material com partículas menores, neste caso a NaX moída. Entretanto, quando se deseja empregar um sistema contínuo (de leito fixo), sabe-se que tamanhos pequenos de partículas não são apropriados, pois podem causar uma alta resistência ao fluxo, devido ao aumento do empacotamento e diminuição da permeabilidade das partículas no leito. Em vista disso, para um processo de adsorção contínuo deve-se buscar um equilíbrio entre o tamanho de partícula e a capacidade de adsorção. Para verificar esta possibilidade, realizou-se mais uma série de experimentos no sistema shaker, empregando um tamanho de partícula intermediário (850 μm – 1,0 mm) aos dos anteriormente utilizados. A Figura 7 ilustra estes resultados. Observa-se que a NaX de tamanho intermediário possui capacidades de adsorção intermediárias à NaX esfera e moída. Acredita-se que para um processo de adsorção contínuo empregando a NaX, a zeólita de tamanho intermediário possa ser adequadamente empregada.

Efeito do pH

O estudo do efeito do pH inicial da solução na capacidade de retenção da zeólita é importante, porque os efluentes industriais normalmente apresentam uma grande variação de pH. 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. No processo de troca iônica deve-se manter o pH de solução em nível suficientemente baixo para evitar o limite de solubilidade dos metais (pH = 6,1 precipita o Cu como hidróxido), e suficientemente alto para minimizar a competição de prótons pelos sítios da zeólita e a degradação da sua estrutura, com correspondente perda de espécies alumínio.

Em vista do exposto, foi realizada mais uma série de experimen-

tos onde o pH inicial das soluções (1000 mg/L de Cu⁺²) variou de 3 a 5. A Figura 8 ilustra estes resultados, onde se observa que a remoção é favorecida a pH = 4,0 para a NaX esfera e pH = 4,5 para a NaX moída. A variação do pH final em relação ao inicial das soluções é ilustrada na Figura 9. Para o intervalo de pH estudado não foi obser-

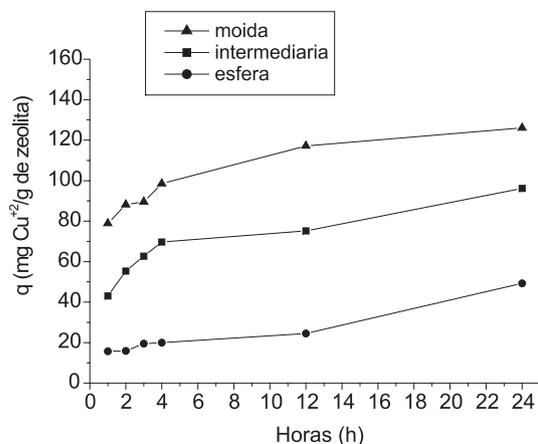


Figura 7. Quantidades adsorvidas de Cu⁺² na NaX com diferentes granulometrias (moída, intermediária e esfera) no sistema shaker, utilizando uma solução de 1000 mg/L com diferentes tempos de contato

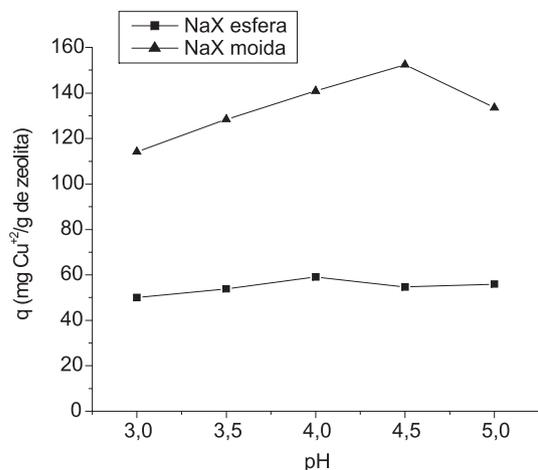


Figura 8. Efeito do pH inicial na capacidade de troca da NaX (solução de 1000 mg/L, 24 h)

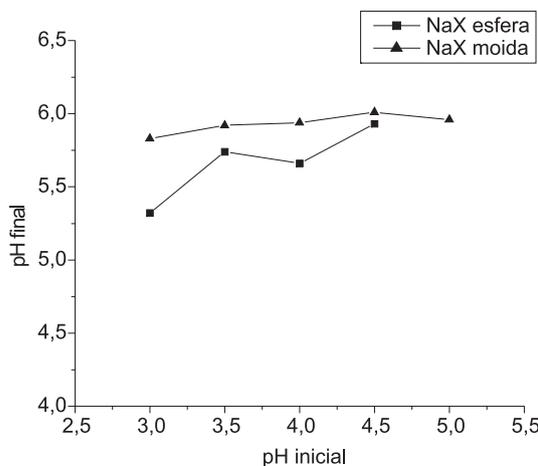


Figura 9. Dependência do pH final em relação ao inicial (solução de 1000 mg/L, 24 h)

vada a precipitação de Cu como hidróxido, indicando que o processo de remoção de cobre ocorre por um mecanismo de troca iônica.

Após o experimento, analisou-se o teor de Na⁺ final em solução. Como para cada 2Na⁺ em solução, 1 Cu²⁺ pode ter sido retido na zeólita (balanço molar), deve-se ter uma relação molar Na⁺_(sol)/Cu²⁺_(retido) = 2,0. Esta relação igual a 2,0 foi obtida para vários experimentos realizados, entretanto observaram-se valores maiores em outros experimentos, devido supostamente à troca de H⁺ da solução por Na⁺ da zeólita, o que é evidenciado pelo aumento do pH. Este efeito mostra-se um pouco mais pronunciado nos experimentos realizados no sistema em refluxo.

Remoção de metais de um efluente industrial

Empregando-se um efluente industrial (indústria de embalagens metálicas) não tratado, avaliou-se a capacidade de remoção de metais da NaX moída. O efluente apresentou os seguintes metais (análise por AAS): Fe, Mg, Zn, Cu, Ca, Cr e Na. A Figura 10 ilustra as concentrações iniciais dos metais e as finais após remoção com a NaX (refluxo a 50 °C por 10 h). A partir destes resultados calcula-se a retenção (%) dos metais na zeólita (Figura 11). Observa-se que a zeólita NaX remove os metais presentes no efluente com uma retenção mínima de 70%.

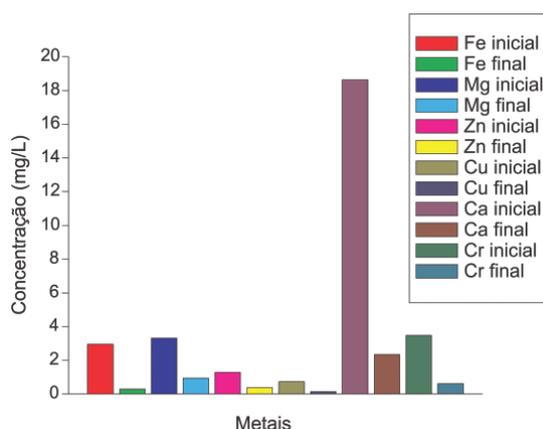


Figura 10. Concentrações dos metais presentes no efluente antes e após remoção com a NaX moída (refluxo a 50 °C por 10 h)

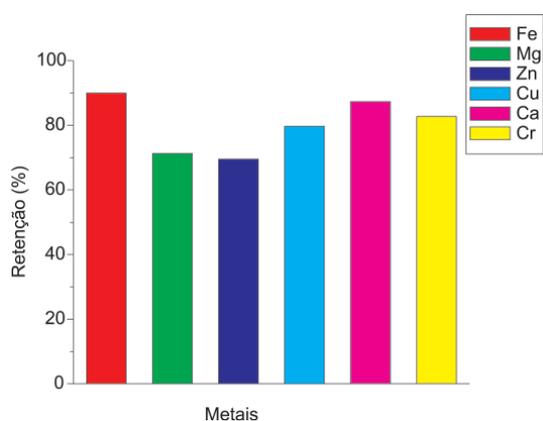


Figura 11. Retenção dos metais presentes no efluente pela NaX moída (refluxo a 50 °C por 10 h)

CONCLUSÃO

Conclui-se pelos resultados obtidos que é possível utilizar a zeólita NaX para remoção de metais em efluentes industriais. A granulometria do material exerce um papel importante no processo de adsorção. Para a utilização em sistemas bateladas, tamanhos menores de partículas são indicados devido à sua alta capacidade de adsorção, entretanto, para sistemas contínuos (de leito fixo) sugere-se a utilização de tamanhos intermediários de partículas, onde provavelmente não haja resistência ao fluxo e ainda possuam alta capacidade de adsorção.

A NaX moída apresentou a maior capacidade de adsorção (152,36 mg Cu²⁺/g de zeólita) num pH inicial de 4,5, empregando-se uma solução com concentração inicial de 1000 mg/L de Cu com tempo de agitação de 24 h, alcançando um valor próximo àquele da capacidade de troca catiônica máxima calculada (152,73 mg Cu/g).

REFERÊNCIAS

- Aguilar, M. R. M. P. de; Novaes, A. C.; Guarino, A. W. S.; *Quim. Nova* **2002**, 25, 1145.
- García-Sánchez, A.; Alastuey, A.; Querol, X.; *Sci. Total Environ.* **1999**, 242, 179.
- Peña, Y. P. de; López, W.; Burguera, J. L.; Burguera, M.; Gallignani, M.; Brunetto, R.; Carrero, P.; Rondon, C.; Imbert, F.; *Anal. Chim. Acta* **2000**, 403, 249.
- Trgo, M.; Peric, J.; *J. Colloid Interface Sci.* **2003**, 206, 166.
- Abollino, O.; Aceto, M.; Malandrino, M.; Sarzanini, C.; Mentasti, E.; *Water Res.* **2003**, 37, 1619.
- Fungaro, D. A.; Silva, M. G. da; *Quim. Nova* **2002**, 25, 1081.
- Panday, K. K.; Prasad, G.; Singh, V. N.; *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **1984**, 34, 367.
- Davis, J. A.; Kent, D. B.; *Rev. Miner.* **1990**, 23, 177.
- Sharma, C.; Gupta, G. S.; Prasad, G.; Rupainwar, D. C.; *Water, Air, Soil Pollut.* **1990**, 49, 69.
- Yadava, K. P.; Tyagi, B. S.; Singh, V. N.; *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **1991**, 51, 47.
- Pradas, E. G.; Sanchez, M.; Cruz, F. C.; Viciania, M. S.; Perez, M. F.; *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **1994**, 59, 289.
- Kapoor, A.; Vararaghavan, T.; *J. Environ. Eng.* **1996**, 122, 243.
- Griffin, R. A.; Frost, R. R.; Au, A.; Robinson, G. D.; Shrimp, N. F.; *Environ. Geol. Notes* **1977**, 79, 1.
- Ryachi, K.; Bencheikh, A.; *Ann. Chim. Sci. Mat.* **1998**, 23, 393.
- Gier, S.; Johns, W. D.; *Appl. Clay Sci.* **2000**, 16, 289.
- Barbier, F.; Duc, G.; Ramel, M. P.; *Colloids Surf., A* **2000**, 166, 153.
- Reed, B. E.; Matsumoto, M. R.; *Sep. Sci. Technol.* **1993**, 28, 2179.
- Khalfaoui, B.; Meniai, A. H.; Borja, R.; *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **1995**, 64, 153.
- Lafferty, C. J.; Hobday, M.; *Fuel* **1990**, 69, 78.
- Budinova, T. K.; Gergova, K. M.; Minova, V. N.; *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **1994**, 60, 177.
- Karabulut, S.; Karabakan, A.; Denizli, A.; Yürüm, Y.; *Sep. Purif. Technol.* **2000**, 18, 177.
- Van Bekkum, H.; Flanigem, E. M.; Jansen, J. C.; *Introduction to Zeolite Science and Practice*, Elsevier Science Publisher B.V.: Holanda, 1991.
- Robinson, S. M.; Arnold, W. D.; Byers, C. H.; *J. Environ. Energy Eng.* **1994**, 40, 2045.
- Maliou, E.; Malamis, M.; Sakellarides, P. O.; *Water Sci. Technol.* **1992**, 25, 133.
- Guarino, A. W. S.; San Gil, R. A. S.; Polivanov, H.; Menezes, S. M. C.; *J. Braz. Chem. Soc.* **1997**, 8, 581.