UTILIZAÇÃO DE ARGILAS BRASILEIRAS PARA REMOÇÃO DE ÍONS CROMO PRESENTES EM EFLUENTES INDUSTRIAIS

USE OF BRAZILIAN CLAYS FOR THE REMOVAL OF CHROMIUM IONS PRESENT IN INDUSTRIAL EFFLUENTS

CERQUEIRA, Alexandre Andrade; MARQUES, Mônica Regina da Costa

Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Instituto de Química, Laboratório de Tecnologia Ambiental, LABTAM, Rua São Francisco Xavier, 524 PHLC sala 304, Cep 20550-013 – Maracanã – RJ - Brasil
monica@pesquisador.cnpq.br

Received 19 October 2008; received in revised form 30 October 2008; accepted 14 December 2008

RESUMO

Este trabalho teve como objetivo avaliar a capacidade de remoção de íons Cr (III) em efluente sintético utilizando uma argila brasileira. Foram avaliados a influência da concentração do cátion e o efeito do anion na capacidade de remoção dos íons cromo em efluentes inorgânicos sintéticos pela argila montmorilonita (F-II) Fornecida pela indústria Fulmont®. A argila foi caracterizada por difração de raios-X e análise química. Os testes de remoção foram efetuados por dois diferentes métodos: reator em batelada e filtração em uma coluna de argila. Foram realizados ensaios em diferentes pH's (2-10), a massa de argila e a solução de nitrato de cromo (III) empregada em cada ensaio foi de 2g e 25 ml respectivamente. A eficiência de remoção de cromo pela argila foi determinada por análise de absorção atômica dos sobrenadantes. Os resultados preliminares mostraram a eficiência de remoção de íons cromo pela argila brasileira. Foi observado que a concentração da solução, o procedimento experimental e a presença de ânions influenciaram o processo de troca, sendo os melhores resultados obtidos quando foram utilizadas soluções diluídas na presença do íon nitrato e a técnica de filtração em coluna obtendo-se remoções de até 100% de cromo (III).

Palavras-chave: *Argila, remoção de Cromo (III), Montmorillonita.*

ABSTRACT

This study aimed to evaluate the ability to remove an ion Cr (III) in synthetic wastewater using a Brazilian clay. We evaluated the influence of the concentration of cation and anion effect on the ability of removal of chromium ions in effluent inorganic synthetic clay for montmorillonite (F-II) Fulmont provided by the industry. The clay was characterized by X-ray diffraction and chemical analysis. The tests were performed by removal of two different methods: in batch reactor and filtration in a column of clay. Tests were conducted at different pH 's (2-10), the mass of clay and solution of chromium nitrate (III) used in each test was 2g and 25 ml respectively. The efficiency of removal was determined by atomic absorption analysis of the supernatants. Preliminary results showed the efficiency of removal of chromium ions by the Brazilian clay. It was observed that the concentration of the solution, the experimental procedure and the presence of anions influenced the process of exchange, with the best results when used dilute solutions in the presence of nitrate ion and technology in filtration column resulting in removal of up to 100% of chromium (III).

Keywords: *Clay, Removal chromium (III), Montmorillonite.*

Introdução

Os ecossistemas aquáticos incorporam, ao longo do tempo, substâncias provenientes de causas naturais, sem nenhuma contribuição humana, em concentrações raramente elevadas que, no entanto, podem afetar o comportamento químico da água e seus usos mais relevantes. Entretanto, outras substâncias lançadas nos corpos d'água pela ação antrópica, em decorrência da ocupação e do uso do solo, resultam em sérios problemas de qualidade de água, que demandam investigações e investimentos para sua recuperação.

Os aspectos mais graves dos poluentes referem-se às substâncias potencialmente tóxicas, oriundas de processos industriais (FEEMA, 2008).

Os metais pesados são substâncias tóxicas até mesmo em baixíssimas concentrações, e, além disso, não são compatíveis com a maioria dos tratamentos biológicos existentes. Dessa forma, efluentes contendo esses metais não devem ser descartados na rede pública, para tratamento em conjunto com o esgoto doméstico. As principais fontes de poluição por metais pesados são provenientes dos efluentes de mineração, da lavoura e de descargas industriais.

As emissões de metais pesados constituem um perigo muito grande, pois seu comportamento em águas e sedimentos ainda não pode ser controlado. Além disso, as intoxicações com esses poluentes se desenvolvem lentamente e, muitas vezes, só podem ser identificadas após anos ou décadas, sendo responsáveis por muitas doenças características do mundo desenvolvido, como nervosismo e pouca resistência frente a infecções e câncer, dentre outros (Fellenberg, 1980).

A toxicidade do íon cromo depende do estado de oxidação em que é lançado no efluente. Os efeitos cancerígenos foram encontrados apenas para o cromo (VI), embora nos despejos de efluentes predominem os compostos de cromo trivalente. Entretanto, dependendo de alguns parâmetros característicos do corpo receptor, a oxidação de Cr(III) à Cr(VI) pode ser favorecida colocando em risco a fauna a flora e a população que utilizam estas águas (Jordão *et al.*, 1999).

Os principais sintomas de contaminação por íon cromo (III) são: queratite, dermatite eczematosa, conjuntivite, hepatite, náuseas, vômitos, transtornos gástricos, diarreias e dores

abdominais (OAK RIDGE NATIONAL LAB, 1990 e MERCK, 1994).

Embora o elemento cromo exista em diversos estados de oxidação, somente Cr(III) e Cr(VI) são suficientemente estáveis para ocorrer no ambiente (Matos *et al.*, 2008).

Eles são utilizados na produção de tintas, como compostos de proteção de manufaturados de madeira ou couro. No entanto, a questão da contaminação por Cr(VI) não é um problema que se restringe aos limites industriais ou aos que trabalham diretamente com os compostos, mas é também um problema ambiental (Figura 1) (Ferreira, 2002).

Figura 1 - Representação esquemática dos problemas ambientais causados pelo cromo
Fonte: Ferreira, 2002.

Os argilominerais do grupo das esmectitas, como as montmorilonitas utilizadas neste trabalho, são constituídos por duas folhas de silicato tetraédrico com uma folha central de alumínio octaédrico, unidas entre si por oxigênios comuns às folhas (Figura 2). A substituição isomórfica é tal que as camadas estão desequilibradas eletricamente, com uma deficiência de cargas positivas, que é equilibrada principalmente por cátions hidratados presentes entre as camadas estruturais (Novaes, 1998).

A capacidade de troca de um

com velocidade de 4000 rpm, e o sobrenadante analisado por absorção atômica.

- b) percolação em coluna: em uma coluna de vidro de borossilicato com 2,6 cm de diâmetro empacotada com 2,00 g de argila, foram adicionados sem interrupção, 25 ml da solução de cromo(III), estabelecendo assim um fluxo descendente. Após total eluição, a solução foi analisada por absorção atômica.

As soluções iniciais de cromo foram preparadas utilizando os respectivos sais de cloreto e nitrato. A solução de sulfato não pode ser preparada, pois a sua solubilidade é baixa em água. Foram utilizadas soluções de 20 e 100 $\text{mgL}^{-1}\text{Cr(III)}$. Essas soluções foram analisadas por absorção atômica, de forma a se obterem os valores da concentração inicial do íon Cr(III) na solução.

Em todos os experimentos realizados ao longo desse trabalho, as soluções empregadas foram preparadas a partir de reagentes com grau de pureza pró-análise, procedência Vetec.

Resultados e Discussão

A primeira etapa deste trabalho consistiu na caracterização por DRX e a análise química da argila F-II.

O difratograma de raios-X (Figura 4) mostrou as reflexões em 18,3 Å ($2\theta = 4,9^\circ$) e 4,44 Å ($2\theta = 20^\circ$) referente aos planos 001 e 002, respectivamente, de argilomineral do grupo das esmectitas (E). Foi também observada a reflexão característica de quartzo (Q), em 3,33 Å ($2\theta = 26,7^\circ$) (SANTOS, 1989).

Figura 4 - Difratograma de raios-X da argila F-II (E: esmectita, Q: quartzo)

Os resultados obtidos por análise química da argila F-II estão apresentados na Tabela 1. O elevado teor de K, Ca e Mg sugere que o tratamento ácido imposto a essa argila não foi suficiente para promover a troca total dos cátions interlamelares pelos íons H_3O^+ . A elevada razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (10,29) indica um alto teor de silício nessa argila.

Devido às substituições isomórficas, os sítios de alumínio podem estar presentes tanto na camada tetraédrica quanto na octaédrica. A análise por RMN de Al-27 no estado sólido desta argila apresentou apenas o sinal correspondente ao sítio de Al octaédrico (Al^{VI}), ou seja, a argila F-II não apresenta substituição isomórfica de $\text{Si}^{+4} - \text{Al}^{+3}$ na camada tetraédrica. Com base nesse dado, concluiu-se que esta esmectita pode ser tanto uma hectorita quanto uma montmorilonita, já que apenas nesses dois argilominerais as substituições isomórficas ocorrem predominantemente na camada octaédrica (YARIV, 1992). Por outro lado, a ausência de átomos de lítio na estrutura da argila F-II, descarta a espécie hectorita, que apresenta esse metal em sua estrutura. Com isso, pode-se classificar a argila F-II com sendo uma esmectita da espécie montmorilonita.

No estudo da influência da concentração do cromo(III) no processo de sorção da argila, foram utilizados dois métodos experimentais: agitação da suspensão durante 10 min e a filtração. Foram utilizadas soluções de cromo(III) com concentração de 20 e 100 mgL^{-1} , preparadas a partir do nitrato de cromo (III). O teor de remoção foi determinado em função da diferença entre as concentrações inicial e final do íon cromo (III), dividida pela concentração inicial e expresso em porcentagem.

A quantidade de cromo (III) retido na argila ou a capacidade de troca efetiva foi calculada através da seguinte reação:

$$M_f = \frac{N_i - N_s}{m}$$

onde N_i corresponde à quantidade inicial de cromo(III) presente na solução; N_s é a quantidade final de cromo(III) na solução em equilíbrio com a fase sólida, m é a massa de argila utilizada e M_f é a quantidade de cromo (III) retido no adsorvente.

Os resultados obtidos estão apresentados na Figura 5.

Figura 5 - Influência da concentração de Cr(III) no processo de sorção: massa de argila: 2 g e 25 mL de solução Cr(III).

Observa-se que a eficiência de remoção diminuiu com o aumento da concentração do íon cromo (III), porém com o aumento da capacidade de troca. Esse resultado foi análogo ao obtido por Rupp (1996). Os resultados obtidos, através da filtração, com a solução 20 mgL⁻¹ de Cr(III) apresentou uma eficiência de remoção de 98 % com uma capacidade de troca de 0,18 mg/g, enquanto para a solução 100 mgL⁻¹ a eficiência diminuiu para 85 % com um aumento da capacidade de troca para 0,8 mg/g. O mesmo comportamento foi observado para o sistema em batelada, porém, nesse caso foi observada uma eficiência menor comparada com a técnica de filtração.

A Figura 6 mostra a influência do tempo de contato dinâmico para ser atingido o equilíbrio de sorção entre a argila e os cátions cromo (III) em solução, em um reator batelada.

Figura 6 - Curvas de remoção do íon Cr(III) por 2g de argila em função do tempo de contato: + CrNO₃ (100 mgL⁻¹); O CrNO₃. (20 mgL⁻¹).

Os resultados obtidos mostraram que em apenas dois minutos de agitação mecânica o equilíbrio de sorção entre a argila e os cátions cromo (III) foi atingido. Este resultado mostra a elevada afinidade da argila por este metal.

A troca iônica é influenciada por diversos fatores, tais como pH, temperatura e composição química da solução aquosa. A adição de ânions ou contra-íons, cátions competitivos, solventes e agentes complexantes pode também alterar o processo de troca.

A fim de determinar o efeito de diferentes ânions do processo de remoção de metais pesados, foram preparadas soluções de 100 mgL⁻¹ de cromo (III) a partir dos respectivos sais de nitrato e cloreto. Devido à baixa solubilidade em água do sal sulfato de cromo, não foi possível preparar a solução com esta concentração. Os testes foram realizados utilizando os dois métodos descritos anteriormente.

O efeito dos diferentes ânions no processo de sorção, expresso em função dos teores de remoção dos metais pesados estudados está apresentado na Figura 7.

Figura 7 - Influência do ânion na eficiência de remoção: concentração de cromo(III) 100 mgL⁻¹

Conforme pode ser observado, na presença do ânion nitrato a eficiência foi maior comparada com a obtida para o cloreto, resultado análogo ao obtido por SILVA e colaboradores (1999). Esse resultado sugere a formação de complexos coordenados aniônicos ou neutros, entre o cromo e o cloreto, diminuindo assim, a atração entre esse metal e a argila. No caso do nitrato, as espécies mais favorecidas deverão ser carregadas positivamente Cr(H₂O)_n⁺³ ou CrL_n³⁻ⁿ, onde L é o ligante NH₃ ou NO₃⁻.

Foram realizados testes com diferentes pHs (2–10), utilizando nitrato de cromo já que em testes anteriores obteve-se melhores resultados de adsorção.

Em pH<6 houve baixa remoção do cromo

devido provavelmente a solubilização dos metais.

Em pH>7 houve alto índice de remoção de cromo em torno de 98 – 100%. Em pH básico a argila se mostrou extremamente estável.

Conclusões

O desenvolvimento de novas técnicas de baixo custo e simplicidade operacional para a remoção dos metais pesados presentes nos efluentes, torna-se cada vez mais necessário.

A elevada eficiência de remoção do cromo pela argila comercial brasileira ilustra a potencialidade desse material, principalmente em um processo contínuo e utilizando uma solução diluída do metal. Dessa forma, a partir desses resultados vemos surgir uma alternativa bastante promissora em relação aos processos atualmente utilizados no tratamento de efluentes inorgânicos.

Este trabalho teve como objetivo mostrar a possibilidade de utilização da argila montmorilonita (F-II) no tratamento de efluentes contendo íons Cr.

Agradecimento: À Faperj e ao CNPq pelo suporte financeiro.

Referências Bibliográficas

1. BUCKMAN, H. O.; BRADY, N. C., **Natureza e propriedade dos solos**, EMBRAPA, Rio de Janeiro, 1967.
2. FEEMA 2008, Disponível em <http://www.feema.rj.gov.br/qualidade-agua> Acesso em: out 2008.
3. FELLEMBERG, G., **Introdução aos problemas da poluição ambiental**, São Paulo, Ed. Pedagógica e Universitária LTDA. 1980.

4. FERREIRA, A. D. Q., O impacto do crômio nos sistemas biológicos, **Química Nova**, 25 (4) 572-578, 2002.
5. JORDÃO, C. P.; SILVA, A. C.; PEREIRA, J. L.; BRUNE, W., Contaminação por crômio de águas de rios provenientes de curtumes em Minas Gerais, **Química Nova**, 22 (1): 47-52, 1999.
6. MATOS, W. O.; NOBREGA, J. A.; SOUZA, G. B.; NOGUEIRA, A. R. A., Especiação redox de cromo em solo acidentalmente contaminado com solução sulfocrômica, **Química Nova**, 31 (6), 1450-1454, 2008.
7. MERCK (1994) SAFETY DATA SHEET
8. NOVAES, A. C., **Utilização de aluminossilicatos na remoção de metais pesados**, Monografia de Química Ambiental, Especialização – IQ/UERJ, Rio de Janeiro, 1998.
9. OAK RIDGE NATIONAL LAB, **INSTALLATION RESTORATION PROGRAM TOXICOLOGY**, 1990.
10. RUPP, M. T. C., **Utilização de zeólitas no tratamento de efluentes inorgânicos**, Tese de Doutorado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, 1996.
11. SANTOS, S. P., **Ciência e tecnologia de argilas 1, 2 e 3**, 2^o Edição, Ed. Edgar Blucher, SP, 1989.
12. SILVA, E. T.; GUARINO, A. W. S.; AGUIAR, A. P.; AGUIAR, M. R. M. P., **Influência do contra-íon na adsorção de cobre (II) por argila brasileira**, Anais da 22^o reunião anual da SBQ, Poços de Caldas, MG, 1999.
13. YARIV, S., **The effect of tetrahedral substitution of Si by Al on the surface acidity of the oxygen plane of clay minerals**, Int. Rev. in Phys. Chem., 11 (2): 345-75, 1992.

Tabela 1 - Composição percentual das amostras obtidas por absorção atômica.

Composição	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	TiO	Outros
%	83,82	8,14	3,95	1,06	0,15	0,51	0,96	1,23	0,18