

REMOÇÃO DE ZINCO USANDO DE ÁGUAS RESIDUAIS POR ADSORÇÃO UTILIZANDO ZEÓLITA ZSM-5 E CARVÃO ATIVADO

Patrícia Fernandes Tomaz¹
Leonardo Romero Brito Silva²
Tellys Lins Almeida Barbosa³
Meiry Gláucia Freire Rodrigues⁴

RESUMO

Neste trabalho é proposto a descontaminação de efluente líquido contendo zinco utilizando o processo de adsorção. Os objetivos deste estudo foram sintetizar e caracterizar a zeólita ZSM-5 e investigar a capacidade de adsorção da zeólita ZSM-5 para metais de Zn^{2+} e comparar com o carvão ativado. A caracterização da zeólita ZSM-5 incluiu algumas variáveis, isto é, estrutura cristalina (DRX) e área superficial específica. O carvão ativado foi caracterizado por meio de Difração de Raios X (DRX) e Adsorção Física de Nitrogênio. A capacidade de adsorção da zeólita ZSM-5 e do carvão ativado foi analisada usando um sistema descontínuo com metal pesado de Zn^{2+} com as seguintes condições: agitação mecânica de 200 rpm; e concentração inicial de Zinco de $74,35 \text{ mg.L}^{-1}$. Valores de 25,37 % e 94,23 % de remoções e 1,887 mg/g e 7,006 mg/g de capacidades de remoção foram atingidos nos experimentos. Os resultados sugeriram que a capacidade de adsorção foi afetada pelas características dos adsorventes, tais como estrutura e propriedades texturais.

Palavras-chave: Águas residuais, Carvão ativado, zeólita ZSM-5, remoção de Zinco.

INTRODUÇÃO

Os graves problemas ambientais gerados pelo aumento considerável dos descartes de efluentes industriais contaminados com metais pesados nos rios e mares, aliados às leis ambientais cada vez mais rigorosas, estimularam as pesquisas nesta área, visando à obtenção de métodos alternativos de baixo custo e mais eficientes no tratamento de águas e despejos. Alguns exemplos são: ultrafiltração, resinas de troca iônica, remoção por biomassa de plantas aquáticas, emprego de microrganismos, precipitação de metais por solos incinerados (METCALF AND EDDY, 1991).

¹ Mestranda do Curso de Pós-Graduação em Química da Universidade Estadual da Paraíba - UEPB, patriciafernandestomaz@email.com;

² Graduando pelo Curso de Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande- UFCG, leorometo1998@gmail.com;

³ Doutor pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande - UFCG, tellyslins@hotmail.com;

⁴ Professor orientador: Doutora, Professora Titular da Unidade Acadêmica de Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande - UFCG, meirygfr@hotmail.com

Dentre estes métodos, a adsorção recebe uma considerável atenção porque é altamente eficiente para remover metais pesados. Embora existam muitos adsorventes usados no processo de adsorção, o carvão ativado é o mais comumente usado no tratamento de efluentes em todo o mundo (Veli and Öztürk, 2005). Entretanto, o alto custo restringe o seu uso. Por esta razão, muitos estudos tem sido realizados a fim de descobrir adsorventes efetivos e de menor custo VASCONCELOS et al., 2013) MOTA et al., 2014) (CUNHA et al., 2014) (CUNHA et al., 2015) (SILVA et al., 2015) (MOTA et al., 2017).

As pesquisas sobre adsorção de metais pesados utilizando zeólitas tem sido realizadas, mas a maioria das pesquisas mostram o uso de zeólita natural como clinoptilolita (BUASRI et al. 2008) (ERDEM et al. 2004) (INGLEZAKIS et al. 2004) (CINCOTTI et al. 2006) (SPRYNSKY et al. 2006).

A zeólita natural tem sido frequentemente usado como adsorvente de metais pesados. No entanto, a capacidade desta substância é relativamente baixa. Existe uma tecnologia para produzir zeólitas sintéticas com maior qualidade (melhor característica) que as zeólitas naturais. A estrutura da zeólita sintética pode ser modificada com a necessidade e uniformidade da estrutura.

Nosso grupo de pesquisa (Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais, UFCG, Brasil) tem publicado uma série de trabalhos sobre remoção de metais pesados utilizando diversos adsorventes (VASCONCELOS et al., 2013)(RODRIGUES et al., 2004) (SILVA et al., 2009) (MOTA et al., 2014) (CUNHA et al., 2014) (CUNHA et al., 2015) (SILVA et al., 2015) (MOTA et al., 2017).

Assim, o objetivo deste trabalho foram (1) sintetizar e caracterizar a zeólita ZSM-5 (2) avaliar seu potencial como adsorvente na remoção de Zinco de efluentes sintéticos (3) comparar seu potencial com o carvão ativado.

METODOLOGIA

Os experimentos foram desenvolvidos no Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais (LABNOV), localizado na Unidade Acadêmica de Engenharia Química, no Centro de Ciências e Tecnologia da Universidade Federal de Campina Grande (UAEQ/CCT/UFCG).

O carvão ativado comercial foi fornecido pela NORIT e o nitrato de zinco hexahidratado ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) foi comprado da empresa VETEC.

O carvão ativado foi moído, passado em peneira malha 200 *mesh* e em seguida foi caracterizado.

Síntese da zeólita ZSM-5

A síntese da zeólita ZSM-5 foi realizada com base na patente número 8506248 registrada por Lau (LAU, 1987). Assim, os reagentes utilizados foram: Sílica aerosil 380 (SiO₂, Evantik), aluminato de sódio (NaAlO₂, Riedel-deHaen), hidróxido de sódio (NaOH 97%, Dinâmica química contemporânea Ltda), brometo de tetrapropilamônio - TPABr (C₁₂H₂₈NBr, Aldrich Chemical Company, Inc.), álcool etílico (C₂H₆O 95%, Neon), água destilada e ácido sulfúrico (H₂SO₄ 95%, Dinâmica química contemporânea Ltda).

Em um becker de teflon foi preparada uma solução contendo 10 g de água destilada e 2,064 g de hidróxido de sódio. Posteriormente, foram adicionados 54,8 g de H₂O e 0,24 g de TPABr. Após homogeneização completa com uso de um agitador mecânico, 13,8 g de álcool etílico são adicionados lentamente em forma de gotas. Em seguida, é acrescentado gradualmente 9,0 g de sílica aerosil 380. Essa mistura reacional foi colocada sob agitação durante 30 minutos, e após o término desse tempo foi acrescentado gotas de ácido sulfúrico com o intuito de ajustar o pH da solução para 11.

Dando prosseguimento a síntese, a mistura reacional foi colocada em um cadinho de teflon de 80 mL, ocupando 70% da capacidade, que foi inserido em uma autoclave de aço inoxidável. Esse conjunto foi conduzido a uma estufa a 150 °C por um período de 72 horas.

Após o período de tratamento hidrotérmico, o sólido foi lavado com água destilada, até atingir o pH 7, e levada ao processo de secagem. Esse sólido foi denominado ZSM-5 convencional.

Caracterização

Difração de raios X (DRX)

A amostra foi analisada através do método do pó empregando-se um difratômetro Shimadzu XRD-6000 com tubos de raios X de alvo de Cobre ($\lambda = 1,5418\text{Å}$), tensão de 40 KV, corrente de 30 mA, tamanho do passo de 0,02 em 2 θ , tempo de exposição por passo de 1 s e numa faixa de ângulo 2 θ de 2° a 50°.

Espectroscopia de Raios X por Energia Dispersiva (EDX)

A composição química da argila foi analisada em um espectrômetro EDX-700 Shimadzu com tubos de raios X de alvo de Ródio (Rh) nas seguintes condições: tensão de 40KV, corrente de 30mA e resfriamento por ar.

Adsorção Física de N₂

A área superficial da argila foi obtida por fisissorção de nitrogênio e utilizou-se um equipamento ASAP 2020 da Micromeritics.

Preparação dos Efluentes Sintéticos

Foi preparada uma solução de nitrato de zinco contendo uma concentração 74,35 mg.L⁻¹.

Ensaio de Banho Finito

A capacidade de remoção (qeq) e a Percentagem de remoção (%Rem) do metal zinco foram avaliadas por meio de ensaios em banho finito, utilizando os adsorventes.

Pesou-se 0,5 g de carvão e colocou-a em contato com 50 ml da solução contendo cádmio com concentração de 74,35 mg.L⁻¹. Quando colocados em contato, solução e carvão, colocou-se sob agitação mecânica constante de 200 rpm durante 6 horas de forma a garantir o equilíbrio do sistema. Ao final deste período, foi realizada uma filtração e o filtrado foi analisado para a determinação do teor de zinco (Zn²⁺) no efluente tratado.

Determinação do teor de metal

A espectrofotometria de absorção atômica foi utilizada para a determinação do teor de metal presente na fase líquida das soluções preparadas e submetidas aos respectivos experimentos. Este método foi escolhido por ser relativamente rápido preciso e por usar pequenas quantidades de amostra.

A percentagem de remoção (% Rem), bem como a capacidade de remoção (qeq) foram obtidas através das equações 1 e 2, respectivamente:

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

Em que, %Rem é a percentagem de cádmio removido; Co é a concentração inicial (mg/L); Ceq é a concentração final (mg/L).

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

Em que, q_{eq} é a capacidade de remoção no equilíbrio (mg /g de adsorvente); V é o volume do adsorbato (mL); m é a massa de adsorvente (g); C_o = concentração inicial (mg/L); C_{eq} = concentração no equilíbrio (mg/L).

DESENVOLVIMENTO

Zeólitas são aluminossilicatos hidratados altamente cristalinos do grupo dos metais alcalinos e alcalinos terrosos. Sua estrutura define a possibilidade de sua aplicação industrial tanto em processos físicos de separação e de purificação como em processos químicos de refino e petroquímica (GIANETTO, 1990) (LUNA and SCHUCHARDT, 2001).

As zeólitas apresentam características peculiares que se traduzem em excelentes propriedades, tais como a elevada capacidade de troca iônica; uma grande área superficial; elevada acidez e estabilidade térmica (LUNA and SCHUCHARDT, 2001) (PAYRA and DUTTA, 2003).

ZSM-5 (Zeolite Socony Mobil, onde “5” refere-se à abertura média dos seus poros em unidade de Angstroms) é uma zeólita sintética da família pentasil, correspondente ao tipo estrutural MFI, de acordo com a classificação da International Zeolite Association (IZA) (GUINET and RIBEIRO, 2004).

A zeólita ZSM-5 tem muito potencial para ser desenvolvida e utilizada como material em adsorção de metais pesados (PRIYADI et al., 2015).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Figura 1 é apresentado o difratograma de raios X do carvão ativado. Neste difratograma foi possível a visualização dos picos principais de difração formados aproximadamente em 2θ igual a $22,4^\circ$ referentes aos planos cristalinos cujo índice de Miller é (002) e segundo a literatura são característicos do carvão ativado (QU, 2002).

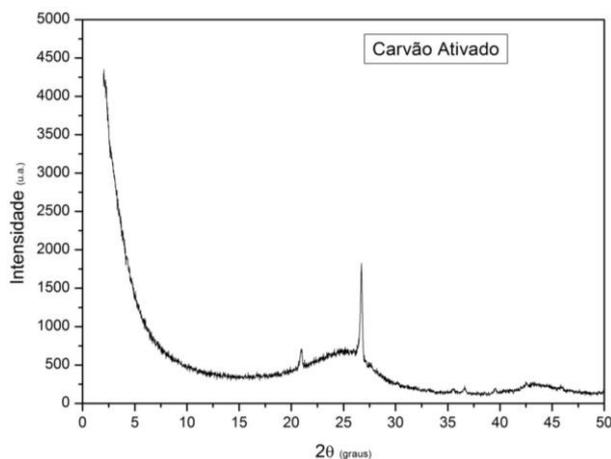


Figura 1. Difratograma do Carvão Ativado.

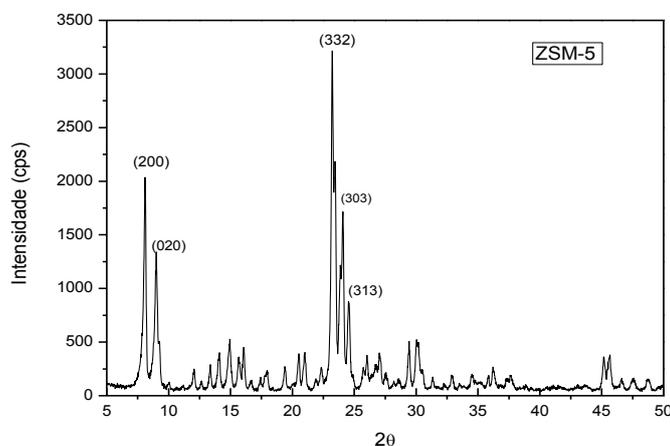


Figura 2. Difratograma da zeólita ZSM-5 sintetizada.

Na Figura 2 é possível observar as características predominantes da zeólita ZSM-5 sintetizada. Verifica-se a presença de cinco picos bem definidos: um duplete que se localiza em $2\theta = 7-9^\circ$ e um triplete em $2\theta = 23-25^\circ$. Não há presença de fases secundárias na estrutura, isto é, a mesma apresenta somente picos característicos da zeólita ZSM-5. Resultados semelhantes foram encontrados na literatura SCHEIBLER, 2016.

Os resultados obtidos para as áreas superficiais específicas dos adsorventes encontram-se na Tabela 1.

Tabela 1. Áreas superficiais específicas, obtidas pelo método BET dos adsorventes: carvão ativado e zeólita ZSM-5.

Amostras	Área superficial específica (m ² /g)	Volume (m ³ /g)	
		micro	meso
Carvão ativado	913	1,54251x10 ⁻⁷	3,53940 x10 ⁻⁷
Zeólita ZSM-5	394	0,10	0,20

FONTE: Elaborado pelo autor (2019)

O carvão ativado apresentou um alto valor de área superficial específica 913 m²/g e este valor está de acordo com a literatura (MOHAN AND SINGH, 2002).

O valor de área superficial específica (calculado pelo método de BET) de 394 m²/g está de acordo com resultados encontrados na literatura, onde são encontradas áreas superficiais específicas entre 200 e 500 m²/g para a zeólita ZSM-5.

A Tabela 2 apresenta a composição química, na forma de óxidos, da zeólita ZSM-5.

Tabela 2. Composição elementar final (mássica) da zeólita ZSM-5 sintetizada.

adsorvente	SiO ₂	Al ₂ O ₃	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	Imp.
Zeólita ZSM-5	95	4,01	23,61	1,01

Por meio dos dados da Tabela 2 pode-se observar que a zeólita ZSM-5 apresenta uma elevada percentagem de óxido de silício (SiO₂) e baixo teor de óxido de alumínio (Al₂O₃) o que lhes confere uma elevada relação SiO₂/Al₂O₃. Observa-se ainda que esta zeólita apresenta um pequeno teor de óxido de ferro (Fe₂O₃) e de outros elementos denominados de impurezas (GUISNET and RIBEIRO)(BRECK, 1974)(GIANETTO, 1990).

Na Tabela 3, encontram-se os resultados dos ensaios de banho finito referentes a remoção do metal pesado zinco para os adsorventes: carvão ativado e a zeólita ZSM-5.

Tabela 3. Resultados da remoção do metal pesado zinco para os adsorventes: carvão ativado e zeólita ZSM-5. Condições: Temperatura = 25 °C; massa do adsorvente = 0,5 mg; tempo = 6 horas; agitação = 200 rpm.

Ensaio	massa carvão ativado	tempo (h)	Remoção (%)	qe (mg/g)	Referência
--------	----------------------	-----------	-------------	-----------	------------

1	6	25,37	1,887	Este trabalho
	Massa da zeólita ZSM-5	tempo (h)	%Rem	Referência
1	6	94,23	7,006	Este trabalho

Os resultados apresentam valor de remoção de 25,37 % e valor de qeq de 1,887 mg de zinco por grama de carvão ativado. Tais resultados evidenciam que nestas condições estudadas o carvão ativado não foi eficiente como adsorvente para remoção de zinco. Este estudo foi realizado com concentração inicial de 74,35 mg.L⁻¹ para o zinco, temperatura de 25 °C, tempo de 6 horas, agitação de 200 rpm.

A partir do resultado obtido, pode-se constatar que para a zeólita ZSM-5, o valor da porcentagem de remoção foi de 94,23 %, apresentando valor de qeq de 7,006 mg.g⁻¹. As condições do experimento foram as mesmas utilizadas para o carvão ativado.

Ao comparar o resultado de remoção do zinco utilizando como adsorvente a zeólita ZSM-5 com o resultado de remoção do zinco utilizando como adsorvente o carvão ativado verifica-se que o valor da remoção do zinco utilizando a zeólita ZSM-5 foi muito superior ao carvão ativado. Como as condições experimentais dos ensaios de remoção do zinco para os adsorventes (carvão ativado e zeólita ZSM-5) foram iguais, então evidencia-se que outros fatores, tais como, estrutura e área superficial específica estão atuando no processo de adsorção do zinco. Este fato pode ser explicado pelas diferenças das características dos adsorventes, tais como: área superficial específica, estrutura e morfologia, conforme foi apresentado anteriormente (Mohan and Singh, 2002).

CONSIDERAÇÕES FINAIS

A partir dos resultados obtidos pelas técnicas de difração de raios X, Adsorção Física de N₂ e Espectroscopia de Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (FRX-ED) foi possível comprovar a formação da zeólita ZSM-5.

Conclui-se que no processo de adsorção do metal zinco, nas condições estudadas neste trabalho, a zeólita ZSM-5 apresentou eficiência superior ao carvão ativado.

REFERÊNCIAS

- BRECK, D.W. Zeolite molecular sieves. Structure, chemistry, and use. Wiley, New York, 1974.
- BUASRI, A. et al. Use of natural clinoptilolite for the removal of lead (II) from wastewater in batch experiment. *Chiang Mai J Sci*, 35, p.447-456, 2008
- CINCOTTI, A. et al. Heavy metals uptake by Sardinian natural zeolites: Experiment and modeling. *Ind Eng Chem Res*, 45, p.1074-1084, 2006.
- ERDEM, E. et al. The removal of heavy metal cations by natural zeolites. *J Cool Inter Sci*, 280, p.309-314, 2004.
- METCALF, G.; EDDY, H. *Wastewater Engineering – Treatment, Disposal, and Reuse*, 3rd ed., McGraw-Hill: New York, 1991.
- GIANETTO, G; *Zeolitas: Características, Propriedades y Aplicaciones Industriales*, Caracas, Ed. Caracas, 1990.
- GUISNET, M.; RIBEIRO, F.R. *Zeólitos Um Nanomundo ao Serviço da Catálise*, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 2004.
- INGLEZAKIS, V.J. et al. Ion exchange studies on natural and modified zeolites and the concept of exchange site accessibility. *J Cool Inter Sci*, 275, p.570-576, 2004.
- MOTA, J.D. et al. Study and characterization of Chocolate B clay on adsorption of heavy metals (lead and zinc) in batch finite system. *Mater. Sci. Forum*, 798-799, p. 582-587, 2014.
- MOTA, J.D. et al. Cadmium Adsorption Kinetic Study Using Natural Brasgel Clay the adsorbent. *Mater. Sci. Forum*, 912, p. 202-206, 2017
- SILVA J.V.N. et al. Feasibility Study of the Properties of Clay Chocobofe Removal of Lead in Synthetic Wastewater. *Mater. Sci. Forum*, 805, p. 284-290, 2015.
- LUNA, F.J.; SCHUCHARDT, U. Modificação de zeólitas para uso em catálise. *Quimica Nova*, v. 24, n. 26, p. 885-892, 2001.
- RODRIGUES, M.G.F. et al. Caracterização da argila Bentonítica para utilização na remoção de chumbo de efluentes sintéticos. *Cerâmica*, 50, p. 190-196, 2004.
- SILVA, M.L.P. et al. Remoção de cádmio a partir da argila de Toritama (estado de Pernambuco) ativada termicamente em sistema de banho finito. *Cerâmica* 55, p.11-17, 2009.
- MOHAN, D.; SINGH, K. P., Single- and multi-component adsorption of cadmium and zinc using activated carbon derived from bagasse – an agricultural waste. **Water Research**, 36, p.2304–2318, 2002.
- PAYRA, P.; DUTTA, P.K. “Zeolites: A Primer”. In: AUERBACH, S., M.M, CARRARO, K. A., DUTTA, P. K. *Handbook of Zeolite Science and Technology*, Marcel Dekker Inc., p. 1-17, 2003.
- PRIYADI, I. et al. Characteristics of Heavy Metals Adsorption Cu, Pb and Cd Using Synthetic Zeolite ZSM-5. *J Trop Soils*, 20, p. 77-83, 2015.
- QU, D. Studies of the activated carbons used in double-layer supercapacitors. **Journal of Power Sources**, 109, p. 403-411, 2002.
- CUNHA, R.S.S. et al. Evaluation of chocolate clay removal of lead in (Pb²⁺) system in finite bath. *Mater. Sci. Forum*, 805, p.279-283, 2015.
- CUNHA, R.S.S. et al. Removal of Toxic Substances (Pb²⁺ and Zn²⁺) in Water Using Clay as Natural Smectite Bofe Adsorbent. *Mater. Sci. Forum*, 820, p. 535-538, 2014.
- SCHEIBLER, J. R.; Síntese de membranas zeolíticas (ZSM-5/ γ -alumina, ZSM-5/ α -alumina) por pore-plugging para permeação de N₂. Dissertação. Universidade Federal de Campina Grande. Campina Grande, PB. 2016.

SPRYNSKYY, M. et al. Study of the selection mechanism of heavy metal (Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , and Cd^{2+}) adsorption on clinoptilolite. J Cool Inter Sci, 304, p. 21-28, 2006.

VASCONCELOS, P.N.M et al. Adsorption of Zinc from Aqueous Solutions Using Modified Brazilian Gray Clay. Am. J. Anal. Chem., 4, p. 510-519, 2013.