

Estudo da adsorção de cromo por palygorskita visando tratamento de efluente da indústria de curtume

Study of chromium adsorption by palygorskite for the treatment of effluent from the tanning industry

Mariana Santos Lemos

Bolsista PCI, Eng. Química, D.Sc.

Luiz Carlos Bertolino

Supervisor, Geólogo, D. Sc.

Resumo

A indústria de curtume é uma atividade que gera grande volume de efluente. Este efluente contém cromo trivalente que ao sofrer oxidação forma cromo hexavalente, altamente tóxico em baixas concentrações. Uma das alternativas para a remoção do cromo (III) é por adsorção. A palygorskita apresenta alta superfície específica e alta capacidade de troca catiônica que a tornam um bom adsorvente. A presente pesquisa tem como proposta o beneficiamento e a caracterização mineralógica de uma amostra palygorskita da mina João Alencar, região de Guadalupe-PI visando adsorção de cromo (III) presente em efluente de curtume. A caracterização desta amostra mostrou que esta, após beneficiamento, é constituída por palygorskita e quartzo como fases minerais dominantes, secundariamente por caulinita, albite e grupo da esmectita, possui carga negativa, tamanho de partículas entre 0,9 a 200 μm , área específica de 161,3 m^2/g . O resultado de adsorção mostrou que a palygorskita remove cerca de 90% do cromo III.

Palavras chave: Palygorskita; Caracterização; Cromo III; Efluente de Curtume, Adsorção.

Abstract

The tanning industry is an activity that generates a large volume of effluent. This effluent contains trivalent chromium which, when oxidized, forms hexavalent chromium which is highly toxic at low concentrations. One of the alternatives for removing chromium (III) is by adsorption. Palygorskite has a high specific surface and high cation exchange capacity which makes it a good adsorbent. This research proposes the processing and mineralogical characterization of a palygorskite sample from João Alencar mine, Guadalupe-PI region, aiming at adsorption of chromium (III) present in tannery effluent. The characterization of this sample showed that, after processing, it is constituted by palygorskite and quartz as dominant mineral phases, secondarily by kaolinite, albite and smectite group, has a negative charge, particle size between 0.9 to 200 μm , specific area of 161.3 m^2/g . The adsorption result showed that palygorskite removes about 90% of chromium III.

Key words: Palygorskite; Characterization; Chromium III; Tannery Effluent, Adsorption.

1. Introdução

A indústria de curtume é uma atividade que causa grandes impactos ambientais. De acordo com Pacheco (2005), o volume total de efluentes gerados pelos curtumes normalmente é similar ao total de água captada. Este efluente contém na sua composição cromo trivalente (DIAS et al., 2014). O cromo (III) é um metal pesado essencial para animais, entretanto a sua oxidação resulta em cromo (VI) que é não essencial e tóxico em baixas concentrações. Uma das alternativas para a remoção do cromo (III) é por adsorção (SCHNEIDER et al., 2005; CABRAL, 2008).

A palygorskita ou atapulgita é um argilomineral do grupo das hormitas, onde possui um arranjo mineralógico em camadas 2:1 constituído por uma folha central de octaedros de óxidos de alumínio e magnésio entre duas folhas de tetraedros de óxidos de silício. Tanto os átomos de alumínio quanto os de magnésio podem ser substituídos isomorficamente por átomos de ferro (SANTOS, 1984; GARCIA-ROMERO et al., 2004; AMORIM e ANGÉLICA, 2011). Esta possui características como alta capacidade de sorção e alta superfície específica que a tornam um material em potencial para a adsorção. Além dessas características, a palygorskita possui carga negativa e alta capacidade de troca catiônica transformando-a num bom adsorvente de íons metálicos com carga positiva como metais pesados (chumbo, mercúrio, cromo, por exemplo).

Os principais depósitos de palygorskita no Brasil estão situados no município de Guadalupe-PI, distribuídos em uma área de aproximadamente 700 km², e os depósitos apresentam mais de 500 m de comprimento com espessuras de até 17 m (LUZ e ALMEIDA, 2008).

2. Objetivos

2.1. Objetivo geral

A presente pesquisa tem como proposta a avaliação da adsorção de cromo III presente em efluente de curtume por palygorskita.

2.2. Objetivos específicos

- Concentrar a palygorskita presente na amostra de argila;
- Caracterizar mineralogicamente a amostra após a etapa de beneficiamento;
- Avaliar a adsorção de cromo III (a partir de uma solução sintética) pela palygorskita variando condições de análise

3. Materiais e Métodos

3.1. Extração da argila

Foi coletada cerca de 5 kg de amostra ROM (run of mine) na mina João Alencar situada em Guadalupe (Piauí), A coordenada UTM do local da coleta da amostra correspondeu a 638894E 9253978N, com Zona UTM 23M utilizando o DATUM Córrego Alegre 2000. A extração da argila foi realizada por Pôssa (2021).

3.2. Beneficiamento

No Cetem, a preparação da amostra foi realizada por beneficiamento cujas etapas se constituíram em: britagem, homogeneização, moagem, classificação a úmido em peneiras, separação magnética em campo de alta intensidade, filtração e secagem.

Na etapa de britagem, a amostra ROM foi cominuída em britador de mandíbula. Em seguida, ocorreu a homogeneização por meio de pilhas longitudinais e cônicas, onde retirou-se 2 frações de 1kg cada: uma foi separada e se constituiu na amostra bruta (PB), e a outra foi submetida às demais etapas de beneficiamento de modo a obter amostra concentrada em palygorskita com tamanho de partícula abaixo de 20 μ m (P-20).

Na etapa de moagem, a amostra foi moída em moinho de barras a úmido durante 30 minutos com frequência de 761,5 rpm. Em seguida, a amostra passou pela etapa de classificação granulométrica a úmido, onde utilizou-se peneira de 635# Mesh Tyler com abertura de 20 μ m. A fração passante por esta peneira seguiu para etapa de separação magnética.

A fração menor que 20 μ m foi submetida a separação magnética no separador magnético BOXMAG RAPID em campo de alta intensidade de 15 kGauss. A fração não magnética foi filtrada em filtro à vácuo a 70 bar e posteriormente seca em estufa a uma temperatura de 60 °C.

A amostra menor que 20 μ m não magnética (P-20) após secagem foi desagregada com grau e pistilo de forma a ficar 100% passante em peneira de 100 μ m de abertura.

3.3. Caracterização

Caracterizou-se a amostra P-20 por difratometria de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), distribuição de tamanhos de partícula, potencial zeta (PZ) e área específica (BET).

3.4. Adsorção

O ensaio de adsorção seguiu norma ASTM D3860 (ASTM, 2003) e foi feito em duplicata. Colocou-se 0,5 g de amostra em cada frasco de tubo falcon contendo 40 mL da solução de cloreto de cromo com concentração de 100mg/L de Cr³⁺. O pH da solução de cada frasco foi ajustado previamente com auxílio de HCl (0,01 mol/L) e NaOH(0,01) quando necessário, de forma a obter frascos que contivessem soluções de pH igual a 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9. Os frascos foram colocados numa incubadora shaker refrigerada de piso modelo NT 714 da marca Novatécnica com uma velocidade de agitação de 100 rpm, tempo de contato de 6 dias e temperatura de 25°C. Após este período, as suspensões foram centrifugadas a uma velocidade de 3500 rpm por 10min utilizando uma centrífuga modelo 5810R da marca Eppendorf. As soluções do sobrenadante foram submetidas à medidas de espectroscopia de Ultravioleta visível.

Foram realizadas também análises de brancos que continham somente as soluções de cloreto de cromo ajustadas em cada pH.

4. Resultados e Discussão

4.1. Caracterização

Difração de Raios X

O difratograma de raios X da amostra P-20 não magnética é apresentado na Figura 1. O difratograma indica que a amostra é constituída por palygorskita, quartzo, caulinita, albita e grupo da esmectita, sendo palygorskita e quartzo as fases minerais dominantes.

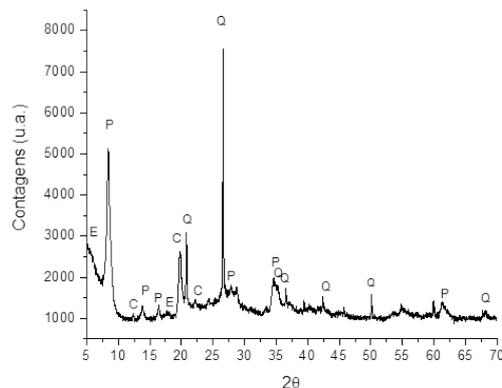


Figura 1. Difratograma de raios X da amostra beneficiada P-20.

Microscopia Eletrônica de Varredura

Analisando as imagens da amostra P-20 (Figura 2) observa-se a presença de grãos com estrutura fibrosa formando aglomerados de fitas e agulhas característicos da palygorskita (GAN et al., 2009). O EDS dessa amostra apresenta seus principais elementos constituintes (Si, O, Mg e Al), além de indicar a presença de impurezas como Ti e Fe.

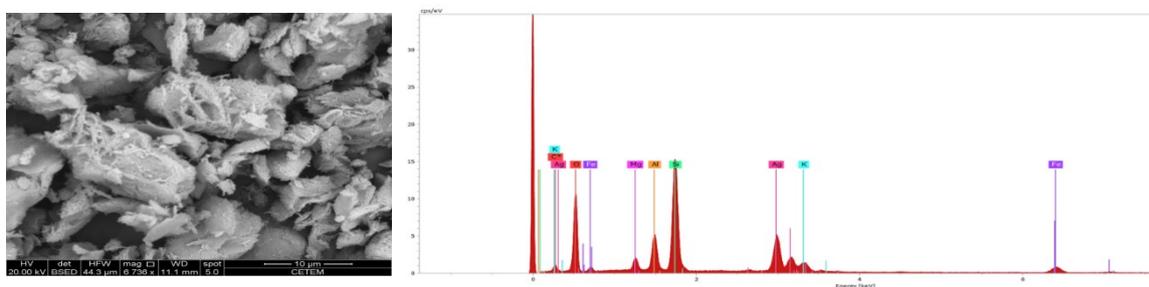


Figura 2. Imagem e EDS da amostra P-20, palygorskita.

Outra fase dominante apontada pelos resultados de DRX que foi identificada nas imagens da amostra beneficiada (Figura 3) é o quartzo. Seu habito peculiar e a presença dos elementos Si e O no EDS confirmam a identificação desta fase mineral.

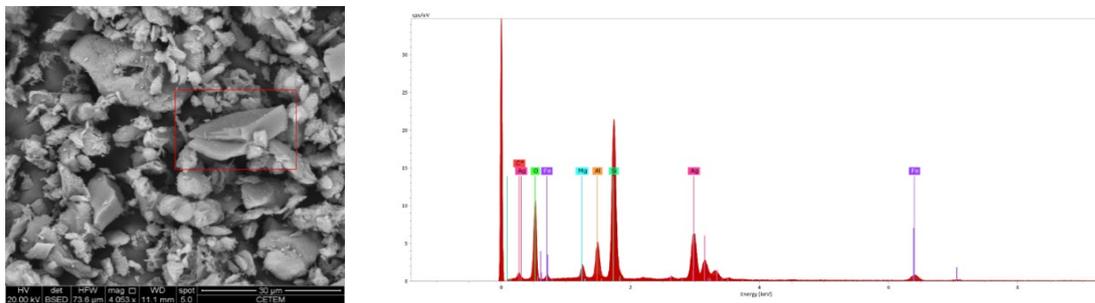


Figura 3. Imagem e EDS da amostra P-20, quartzo.

Potencial Zeta

A Figura 4 apresenta o resultado da medida de carga superficial da amostra P-20 indicando que a carga superficial é negativa para toda a faixa de pH avaliado. Essa carga negativa é resultante das substituições isomórficas que podem ocorrer na estrutura cristalina da palygorskita.

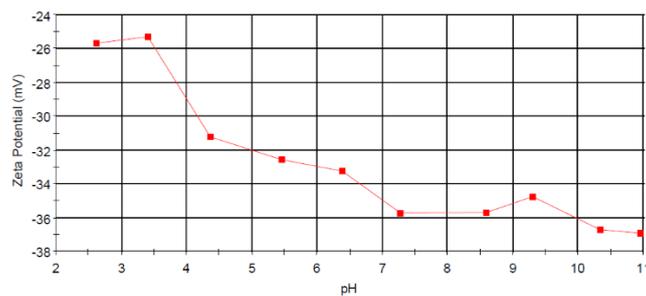


Figura 4. Potencial zeta amostra P-20.

Distribuição de Tamanhos de partícula

A Figura 5 apresenta o resultado da distribuição de tamanhos de partícula para a amostra P-20. Observa-se que esta possui partículas entre 0,9 a 200 μm com aproximadamente 5% da massa passando com tamanho de partícula abaixo de 20 μm . Esse resultado está dentro do esperado visto que a amostra P-20 foi obtida após passar por peneira de 20 μm .

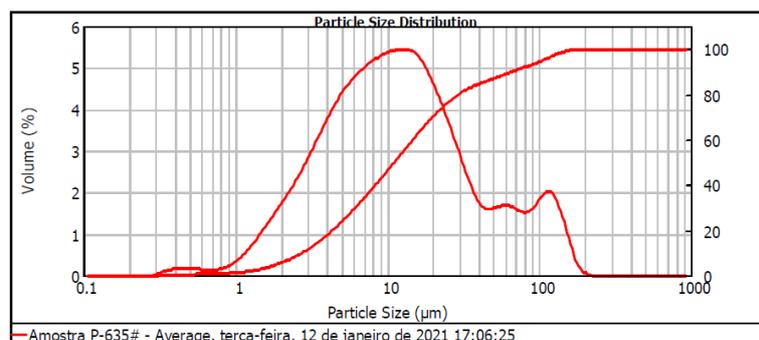


Figura 5. Distribuição de tamanhos de partícula da amostra P-20.

O resultado da área específica da amostra P-20 é apresentado na Tabela 1. A sua área específica é superior à da palygorskita estudada por Chen et al. (2007) que obtiveram 48,66 m²/g.

Tabela 1. Resultado da área específica da amostra P-20.

Amostra	Área específica (m ² /g)
P-20	161,3

4.2. Adsorção

A Figura 6 apresenta os resultados em duplicata para a adsorção de cromo (III) pela amostra de palygorskita P-20 em diferentes pHs. Analisando os resultados, observa-se que a palygorskita remove cerca de 90% do Cr³⁺ em pHs 5 e 6.

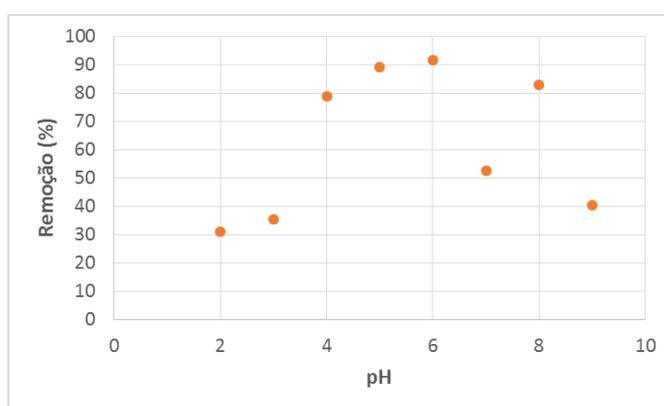


Figura 6. Efeito do pH na adsorção de Cr³⁺ (C₀, conc inicial de Cr³⁺ = 100 mg/L , V = 40mL, massa de P-20= 0,5 g, T=25°C, tempo de agitação = 6 dias, velocidade de agitação = 100 rpm).

5. Conclusão

O resultado da difratometria de raios X indicou que a amostra P-20 é constituída pelos minerais: palygorskita, quartzo, caulinita, albita e esmectita, sendo palygorskita e quartzo as fases minerais dominantes.

Os resultados de microscopia eletrônica de varredura mostraram que a amostra P-20 apresentou grãos com estrutura fibrosa característico da palygorskita, indicando que o processo de britagem e moagem da etapa de beneficiamento foi realizado em condições moderadas, de tal forma que conservou a morfologia da palygorskita.

O resultado de potencial zeta indicou que a amostra após beneficiamento possui carga negativa na faixa de pH de 2,5 a 11, indicando que a palygorskita pode ser utilizada como adsorventes de compostos que possuam carga positiva como cromo III.

O resultado de adsorção apontou que a amostra de palygorskita conseguiu adsorver cromo (III) nas condições de análise estudadas atingindo remoção de 90%. Este resultados indicam que a palygorskita poderá adsorver cromo (III) presente em efluente de curtume.

6. Agradecimentos

Ao meu supervisor Dr. Luiz Carlos Bertolino, aos técnicos do SCT e aos alunos do Laboratório de Argilas Aplicadas, ao CETEM pela oportunidade e ao CNPq pela concessão de bolsa PCI.

7. Referências Bibliográficas

AMORIM, K. B.; ANGÉLICA, R. S. Mineralogia e geoquímica da ocorrência de palygorskita de Alcântara, bacia de S. Luís-Grajaú, Maranhão. **Cerâmica**, v.57, p. 483-490, 2011.

ASTM. American Society for Testing and Materials. Standard practice for determination of adsorptive capacity of activated carbon by aqueous phase isotherm technique. D 3860 – 98, reprovada 2003.

CABRAL, S. B. **Remoção de Cromo Proveniente de Efluentes Sintéticos Utilizando Argilas Organofílicas**. 2008. 96p. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Campina Grande.

CHEN, H.; WANG, A. Kinetic and isothermal studies of lead ion adsorption onto palygorskite clay. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 307, p.309–316, 2007.

DIAS, S. E. V.; CARLONI, A.R.; MELO JÚNIOR, T.A. Resíduos e efluentes gerados pelos curtumes de franca: uma análise considerando as novas exigências internacionais. **Revista Eletrônica “Diálogos Acadêmicos”**, v. 07, n. 2, p. 49-66, 2014. ISSN: 0486-6266.

GAN, F.Q.; ZHOU, J.M.;WANG, H.Y.;DU, C.W.;CHEN, X.Q. Removal of phosphate from aqueous solution by thermally treated natural palygorskite. **Water Research**, v. 43, n. 11, p. 2907-2915, 2009.

GARCIA-ROMERO, E., BARRIOS, M. S., REVUELTA, M. A. B. Characteristics of a Mg-palygorskite in miocene rocks, Madrid Basin (Spain). **Clays and Clay Minerals**, v. 52, n. 4, p. 484-494, Aug. 2004.

LUZ, A. B.; ALMEIDA, S. L. M. Argila - Atapulgita e Sepiolita. In: Luz, A.B. e Lins, F.A.F (Eds). **Rocha e Minerais Industriais: Usos e Especificações**. 2008, p. 223-238.

PACHECO, J. W. F. **Curtumes: série P+L**. 2005. 132p. São Paulo, 2005. Disponível em: < <https://cetesb.sp.gov.br/camaras-ambientais/wp-content/uploads/sites/21/2013/12/Guia-T%C3%A9cnico-Ambiental-de-Curtumes-v2015.pdf>> Acesso em: 05 mai. 2021.

POSSA, J. T. **Estudo dos Depósitos de palygorskita na Região Guadalupe (PI), Bacia do Parnaíba, visando suas Aplicações Industriais e Ambientais**. Dissertação (Mestrado) – Departamento de Mineralogia e Petrologia Ígnea, Universidade Estadual do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro (Brasil).

SANTOS, P. S. Ocorrências brasileiras de argilas contendo argilominerais do grupo das hornitas (palygorskita-atapulgita-sepiolita). **Cerâmica**, v. 30, n.179, p. 319-336, 1984.

SCHNEIDER, R. M.; CARVALIN, C. F.; BARROS, M. A. S. D.; TAVARES, C. R. G. Otimização das condições operacionais na remoção de cromo em coluna de carvão. In: 23º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2005. **ABES**. Disponível em: < <https://1library.org/document/q7lkv4oy-otimizacao-das-condicoes-operacionais-remocao-cromo-coluna-carvao.html>> Acesso em: 06 jun. 2021.