

"REMOÇÃO DE METAIS PESADOS POR ADSORÇÃO EM COQUE POROSO"

SUZANA TRINDADE AMARAL

SERGIO JOÃO DE LUCA

ARQUIVO TECNICO

5312
Am13r
001822



03974



001822

JEAMENTO AMBIENTAL



CETESB

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL

CETESB - CIA. DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL
BIBLIOTECA
Av. Prof. Frederico Hermann Jr., 345 - CEP. 05459 - Pinheiros
SÃO PAULO - BRASIL

"REMOÇÃO DE METAIS PESADOS POR ADSORÇÃO EM COQUE POROSO"

SUZANA TRINDADE AMARAL

SERGIO JOÃO DE LUCA

CETESB - CIA. DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL
BIBLIOTECA

CLASS	5312
origem	Am 13 r
TOMBO	1822

5312
Am13r
001822

DIRETORIA

Werner Eugênio Zulauf
Diretor-Presidente

Antônio Alves de Almeida
Diretor Administrativo

Nelson Mansour Nabhan
Diretor de Engenharia

Nelson Vieira de Vasconcelos
Diretor de Controle

Fredmar Corrêa
Diretor de Planejamento Ambiental

Paulo Bezerril Júnior
Diretor Financeiro

Samuel Murgel Branco
Diretor de Pesquisa

XII CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA
SANITÁRIA E AMBIENTAL
Balneário Camboriú - SC - 20 a 25 novembro/83

REMOÇÃO DE METAIS PESADOS POR ADSORÇÃO
EM COQUE POROSO

Profa. Suzana Trindade Amaral - Instituto de
Química da UFRGS

Prof. Sergio João de Luca - Instituto de
Pesquisas Hidráulicas da UFRGS

XII CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA
SANITÁRIA E AMBIENTAL
Balneário Camboriú - SC - 20 a 25 novembro/83

Título: REMOÇÃO DE METAIS PESADOS POR ADSORÇÃO
EM COQUE POROSO

Tema: CONTROLE DE POLUIÇÃO, MEIO AMBIENTE E
ECOLOGIA

Instituto de Química da UFRGS
90.000 - Porto Alegre - RS (36.96.11)

SUZANA TRINDADE AMARAL

- Professora Assistente do Departamento de Química Inorgânica do Instituto de Química/UFRGS.

SÉRGIO JOÃO DE LUCA

- Ph.D. Engenharia Ambiental
- Professor Orientador do Curso de Pós-Graduação em Engenharia Civil, área de concentração Recursos Hídricos e Saneamento do IPH/UFRGS e do Curso de Pós-Graduação em Ecologia do Centro de Ecologia/UFRGS.

RESUMO: O coque poroso é rejeitado como matéria prima para Indústria Siderúrgica e devido à sua alta porosidade pode ser usado no tratamento de Efluentes Industriais contendo cromo (VI) como polimento final.

O cromo (VI) adsorvido pode ser recuperado sob a forma trivalente usando uma solução de H_2SO_4 0,1 N por vários ciclos consecutivos.

Economicamente a adsorção de cromo (VI) por coque poroso e posterior recuperação se equipara ao tratamento por precipitação química, apresentando no entanto vantagens adicionais e um investimento inicial menor.

REMOÇÃO DE METAIS PESADOS POR ADSORÇÃO EM COQUE POROSO

Suzana Trindade Amaral *

Sergio João de Luca **

1 - INTRODUÇÃO

Os compostos de metais pesados são reconhecidamente tóxicos e alguns deles carcinogênicos afetando a qualidade dos recursos hídricos e meio ambiente. Segundo Braile e Cavalcanti (4) a ocorrência natural de sais de metais pesados é muito rara. Quando estes compostos são encontrados no meio ambiente aquático tem origem de atividades industriais. Estes compostos são introduzidos no meio ambiente através de efluentes não tratados de indústrias como curtumes, metalúrgicas corantes, explosivos cerâmicas, tintas, têxtil e indústria da extração e beneficiamento do carvão.

Os compostos de cromo hexavalente precipitam proteínas e tem ação irritante. Seus principais efeitos tóxicos ocorrem na pele, nas membranas mucosas e nos pulmões. Lesões renais e nervo-

* Universidade Federal do Rio Grande do Sul - Instituto de Química

** Universidade Federal do Rio Grande do Sul - Instituto de Pesquisas Hidráulicas

sas foram descritas após ingestão de bicromato de potássio (14). A dose tóxica para o homem seria, 0,5 mg de bicromato de potássio (4).

O chumbo é veneno cumulativo e a intoxicação crônica por ele causada chama-se Saturnismo, doença que pode levar à morte (4). O chumbo inibe a biossíntese da hemoglobina assim como o transporte ativo ligado ao ATP; age sobre as fibras musculares lisas com aumento de permeabilidade celular a certos íons alterando assim o equilíbrio eletrolítico; provoca encefalopatia, nefrite crônica, hipertensão e apresenta efeito abortivo (7).

O cádmio é considerado altamente tóxico, irritante gastrointestinal, poderoso emético e sob forma de sais solúveis pode causar intoxicações agudas e crônicas (4). No Japão foi descrita uma doença (itai-itai) que é representada por osteomalacia e alterações urinárias causadas por intoxicação crônica por cádmio (14).

O zinco, apesar de causar maiores problemas como poluente atmosférico, se ingerido em grande quantidade pode provocar ardência na boca e na garganta, diarreia, anúria e colapso cardiovascular (10).

O método mais convencional de remoção de metais pesados em efluentes industriais é precipitação como hidróxidos metálicos sob condições apropriadas de pH (4, 5, 6, 8, 11, 12, 13, 15, 16). Alguns metais devem ser reduzidos antes da precipitação, como é o caso do cromo (VI), que é reduzido a cromo (III) com sulfato ferroso, dióxido de enxofre ou metabissulfito de sódio, a um pH em torno de 2. A precipitação química é feita a valores de pH entre 8 e 10, dependendo da presença de determinados metais em solução. No entanto, este método de precipitação química muitas vezes não consegue atingir o padrão de efluente que no caso do cromo (VI) é

0,05 mg/l. Outros métodos de redução de concentração de metais pesados em efluentes industriais são: precipitação como sulfetos, troca iônica, osmose reversa e adsorção em carvão ativado (5, 6, 8, 13, 15). O carvão ativado adsorve alguns metais pesados, não todos, e tem um custo médio por tonelada de Cr\$ 600.000,00 (\$ 1 000,00). Além de seu alto custo, o carvão ativado é mais indicado para a remoção de contaminantes orgânicos dissolvidos no meio ambiente aquático (18). O carvão ativado adsorve muito bem o cromo (VI) (8, 9). Estudos mostram que é possível recuperar 9 a 10 Kg de cromo (VI) por 100 Kg de carvão ativado (17). Quanto a adsorção de metais pesados como coque poroso, não existe nenhuma referência de estudos que tenham sido feitos.

Os objetivos deste estudo foram: 1) testar o uso do coque poroso para a remoção de metais pesados de efluentes industriais na faixa de concentração de 2,5 mg/l. Esta faixa de concentração é comumente encontrada após o processo de precipitação química (4, 5, 6, 11, 12, 13, 15, 16). Sendo assim, a eficiência do processo de precipitação química de metais pesados não é suficiente para atender aos padrões de qualidade da SEMA, para rios de classe 2. Então, a adsorção pelo coque funcionaria como polimento final dos efluentes para atender aqueles padrões. Os metais testados foram cromo hexavalente, chumbo, zinco e cádmio (1). Neste trabalho apenas os resultados da remoção do cromo hexavalente são apresentados.

2) testar o uso do coque poroso para recuperação de cromo de um efluente de uma metalúrgica. Uma vez recuperado este cromo ter-se-ia uma solução concentrada do mesmo que reduzido a cromo (III) poderia ser utilizado pelos curtumes da região.

2 - MATERIAL E MÉTODOS

2.1 - Adsorvente

O adsorvente utilizado era o coque poroso proveniente da Indústria Carbonífera Rio Deserto Ltda, Criciúma, SC. Este coque é rejeitado pela indústria siderúrgica por ser poroso.

2.2 - Produtos Químicos

Todos os produtos químicos foram grau p.a. exceto o pigmento amarelo de cromo, fornecido pela Quimbrasil, Porto Alegre, RS.

2.3 - Testes de Isotermas

Os testes de isotermas foram realizados num agitador com controle automático de temperatura, marca Kotterman. Amostras de 100 ml contendo as soluções dos metais testados foram agitadas até atingir o equilíbrio de adsorção. As variáveis testadas foram granulometria do adsorvente, pH, temperatura e força iônica. As faixas granulométricas testadas foram: 0,42-0,60 mm, 0,60-0,84mm e 0,84-1,00 mm. Os valores de pH testados foram: 2,0; 4,0; 7,0 e 10,0. A força iônica foi estabelecida em 0,1 N com NaCl. Os valores de pH eram ajustados com HCl 1 N ou NaOH 1 N e com o auxílio de um pHmetro WTW. Três temperaturas foram testadas: 20°C, 30°C e 40°C.

Após a agitação da amostra até atingir o equilíbrio de adsorção, as amostras eram filtradas em papel filtro Whatman e preservadas para análise por Espectrofotometria de Absorção Atômica (2).

A análise dos metais era feita inicialmente utilizando um espectrofotômetro de Absorção Atômica marca Varian, modelo AA 275. Como este aparelho sempre apresentava problemas, passou-se a

utilizar um outro espectrofotômetro da marca Perkin Elmer, modelo 2380.

Além dos testes realizados com concentrações de 2,5 mg/l de amostras sintéticas dos metais, também se procedeu a um teste com outras concentrações maiores para se analisar a influência da concentração de saturação na capacidade adsortiva. Neste teste utilizou-se apenas o cromo a concentrações de 10, 50, 100, 200 e 500 mg/l.

2.4 - Testes em Colunas de Adsorção

Os ensaios eram feitos em colunas de 2 metros de altura por 5,2 cm de diâmetro interno. Estas colunas tinham pontos de amostragem a cada 50 cm para se avaliar o avanço da zona de transferência de massa. O leito suporte do adsorvente era constituído de uma camada de 40 cm de brita fina e areia. Sobre este leito suporte era colocada uma camada de 1,20 m de altura do adsorvente. A carga sobre o leito era de 20 cm regulada por um vertedor lateral. O controle da vazão era feito por rotâmetro colocado na base da coluna. Apenas fluxo descendente foi testado. As vazões testadas foram 25, 50 e 100 ml/min correspondendo a taxas de aplicação de 20, 40 e 80 m³/m²/dia respectivamente.

O afluyente sintético às colunas tinha uma concentração média de 2,0 mg/l. Era preparado "in loco" e bombeado a um reservatório superior donde fluía por gravidade às colunas. Tanto o reservatório superior quanto o reservatório inferior de preparo de amostras, eram equipados com misturadores. A capacidade dos reservatórios era de 200 litros.

Nos testes em coluna foram testadas apenas as melhores condições de adsorção a partir dos testes das isotermas. Provas em branco eram realizadas para identificar possíveis interferências

dos materiais e equipamentos utilizados no processo de adsorção.

As granulometrias de teste foram reduzidas para 0,42-0,60 mm e 0,84-1,00 mm. O pH das soluções era em torno de 4,0. A temperatura não foi controlada pois verificou-se a partir dos testes de isotermas não haver influência da temperatura a um nível de significância de 5%.

Para atender o segundo objetivo, testou-se um efluente de uma metalúrgica contendo uma concentração de 122 mg/l de cromo (VI) e um pH de 6,5. Corrigiu-se o pH para 4,0 com HCl 6 N e testou-se uma taxa de aplicação de $20 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{dia}$. O intervalo de coleta que nos testes com efluentes sintéticos era de 4 horas até atingir a saturação, neste último teste foram reduzidos para 1 hora e 30 minutos.

Após a coleta as amostras eram preservadas para posterior análise por Espectrofotometria de Absorção Atômica (2).

2.5 - Recuperação do Cromo Adsorvido

O adsorvente contendo cromo adsorvido no teste de efluente real foi tratado com três soluções testes para recuperação do mesmo: NaOH 0,1 N; HCl 0,1 N e H_2SO_4 0,1 N. Em alguns testes de adsorção utilizou-se o EDTA para verificar a influência na desorção (17).

Posteriormente foram realizados seis ciclos de recuperação usando a mesma solução e diferentes amostras de coque com cromo adsorvido. A solução usada nestes ciclos foi H_2SO_4 0,1 N.

Nesta etapa as espécies cromo (III) e cromo (VI) foram determinadas por método colorimétrico segundo Standard Methods (2).

3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

A maior capacidade adsortiva nos testes de isotermas

foi a pH 4,0, temperatura de 40°C, granulometria do adsorvente de 0,42-0,60 mm. Verificou-se que para valores de pH básicos, o cromo (VI) era adsorvido com pouca eficiência, independentemente da temperatura e granulometria. A valores de pH 7,0, verificou-se uma adsorção mais eficiente do que a valores de pH básicos mas os resultados obtidos eram muito variáveis não se ajustando a nenhum modelo de adsorção. A pH 2,0 o cromo (VI) é adsorvido com uma eficiência muito menor que a pH 4,0. Dever-se-ia esperar que a valores de pH extremamente ácidos houvesse uma maior adsorção que a pHs maiores. Huang (9) comprovou que em valores muito baixos de pH (2,0 ou menores) ocorre a redução do cromo (VI) a cromo III, sendo este adsorvido com muito menor eficiência em qualquer faixa de pH que o cromo (VI). A figura 1 abaixo mostra o efeito da temperatura e de duas granulometrias na adsorção do cromo. Como era de se esperar a menor granulometria tem um poder adsortivo maior devido à maior área superficial para adsorção.

À medida que aumenta a temperatura as isotermas sugerem um aumento da capacidade adsortiva. Mas isto não é significativo a 5% de intervalo de confiança.

Nos testes realizados com maiores concentrações de cromo, verificou-se um aumento da capacidade adsortiva à medida que aumenta a concentração de saturação, conforme quadro 1 abaixo.

QUADRO 1 - Efeito da concentração na capacidade adsortiva

Conc. de Saturação (mg/l)	X/M (µg ads./g adsorvente)
10	200
50	376
100	556
200	834
500	1.390

Os testes em coluna revelam que a granulometria é um fator de influência na adsorção. As taxas de adsorção com a menor granulometria são maiores que as taxas obtidas com a maior granulometria. A taxa de aplicação influencia sobremaneira a adsorção conforme pode ser verificado na figura 2. As colunas levam 245, 90 e 40 horas para atingir a saturação para as respectivas taxas de aplicação de 20, 40 e 80 m³/m²/dia.

Para se certificar que realmente a uma menor taxa de aplicação corresponde uma maior taxa de adsorção, verificou-se os volumes tratados conforme mostra a figura 3. Como era de se esperar uma menor taxa de aplicação oferece melhores condições de adsorção, devido principalmente ao maior tempo de contato.

Teste em coluna de um efluente real

O efluente contendo cromo (VI) da metalúrgica apresentava condições de pH e concentração de cromo (VI) que já foram mencionadas.

Os resultados obtidos encontram-se na figura 4.

Pode-se verificar que devido à alta concentração do efluente a ser tratado a coluna de coque saturou nas primeiras 4 horas de operação, o que era por nós esperado, pois a concentração deste efluente era aproximadamente 61 vezes maior que a concentração do efluente simulado anteriormente testado e, portanto, a razão entre os tempos de saturação deveria ser da mesma ordem.

Recuperação de Cromo

Verificou-se diferenças insignificantes entre as eficiências de recuperação das três soluções testadas. A presença de EDTA não influenciou em nada esta recuperação. Pode-se dizer que a recuperação de cromo aproxima-se de 100%.

As soluções ácidas recuperam o cromo somente sob a forma trivalente, o que está de acordo com Huang (8) enquanto a solução de NaOH o recupera como uma mistura entre as formas tri e hexavalente.

Realizando seis ciclos de recuperação com a solução de H_2SO_4 1,0 N que sugere uma eficiência levemente superior e além disso conterà em solução, após a recuperação, o sal $Cr_2(SO_4)_3$ que é usado pelos curtumes, verificou-se que a cada ciclo obtemos uma solução mais concentrada de cromo sem que isso altere a eficiência de recuperação. Estes resultados são mostrados no quadro 2 abaixo:

QUADRO 2 - Recuperação de Cromo

Nº do Ciclo	Taxa de Recuperação ($\mu g/g$)	Conc. de Cromo na Solução de Recuperação ($\mu g/ml$)
1º Ciclo	214,83	21,49
2º Ciclo	214,83	42,97
3º Ciclo	214,16	64,25
4º Ciclo	216,66	86,66
5º Ciclo	217,20	108,60
6º Ciclo	212,51	127,51

CONCLUSÕES

Em primeiro lugar podemos afirmar que o coque é efetivo no polimento final de efluentes após um processo prévio de precipitação química, pois se analisarmos os gráficos obtidos nos testes com efluente simulado podemos verificar que usando uma vazão de 25 ml/min obtemos um efluente com concentração inferior a concentração padrão de efluente nas primeiras vinte horas de operação.

Quanto a recuperação do cromo(VI) adsorvido usando uma solução de H_2SO_4 1,0 N verificou-se que esta recuperação é praticamente de 100% e que é possível usar a mesma solução de recuperação

em sucessivos ciclos sem que esta solução perca o seu poder de recuperação, ao mesmo tempo que torna-se cada vez mais concentrada após cada ciclo.

Se fizermos uma extrapolação e imaginarmos que é possível usar o mesmo coque e a mesma solução recuperadora durante 100 ciclos consecutivos (17), podemos traçar um paralelo entre os custos da precipitação química e os custos deste processo de adsorção e recuperação de cromo usando o efluente real da metalúrgica Jackwal como referência. Ver esquemas na Figura 5 e 6.

Precipitação Química

- Investimento Inicial: Cr\$ 6.751.751,00
- Custo Diário de Operação: Cr\$ 6.044,06

Adsorção em Coque e Recuperação

- Investimento Inicial: Cr\$ 6.328.000,00
- Custo Diário de Operação: Cr\$ 6.307,81

Obs.: Estes custos são referentes ao mês de Outubro de 1983 (ORTN = Cr\$ 5.897,00)

Como podemos perceber, os custos diários de operação são praticamente equivalentes, enquanto o investimento inicial para instalação de uma unidade de precipitação química é cerca de Cr\$ 400.000,00 maior do que o investimento para instalação da unidade de adsorção em coque.

Deve ser ressaltado, no entanto, que ao se recuperar o cromo adsorvido no coque se tem possibilidades de, ao vendê-lo, abater o custo de operação do processo.

Cabe ainda salientar que ao usarmos uma solução ácida como solução recuperadora, ao invés de uma solução alcalina, eliminamos a necessidade de lavarmos o coque com uma solução ácida após

cada regeneração para o restabelecimento do pH do coque. Somente se faz necessária uma lavagem com água para eliminar vestígios da solução ácida. Isto constitui uma grande vantagem em relação ao uso de soluções alcalinas.

BIBLIOGRAFIA

01. AMARAL, S.T. Remoção de Metais Pesados de Efluentes Industriais por Adsorção em Coque Poroso. Tese de Mestrado em andamento.
02. APWA, WPCF, AWWA. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, Washington, 15th Ed., 1981.
03. ARGMAN, Y. e WYDLE, C.L. Fate of Heavy Metals in Physical-chemical Treatment Processes, Water-1973, AICHE, Symp. Series, 70, 123:400.
04. BRAILE, P.M. e CAVALCANTI, J. Manual de Tratamento de Águas Residuárias Industriais, S. Paulo, CETESB, 1979.
05. DEAN, J.G. e LANOUILLE, K.H. Remaining Heavy Metals from Wastewaters, Env. Sci. & Tech., 6(6):518-522, 1972.
06. FEIGENBAUM, H.N. Removing Heavy Metals in Textile Wastewaters, Ind. Wastes, 23(2):32-34, 1977.
07. GOMES, J.R. Doenças causadas por chumbo e seus compostos, em: Curso de Medicina do Trabalho, Fundacentro, Vol. 4, São Paulo, 1979, pág. 1045-1051.
08. HUANG, C.P. e BOWERS, A.R. Activated Carbon Processes for Treatment of Wastewaters Containing Hexavalent Chromium", EPA-600/2-79-130, 1979.
09. HUANG, C.P. e WU, M.H. Chromium Removal by Carbon Adsorption, Jour. Water Poll. Cont. Fed., 47(10):2437-2447, 1975.
10. KRUPP, M.A. & CHATTON, M.J. Current Medical Diagnosis & Treatment, Lange Medical Publication, Califórnia, 1977.
11. LANOUILLE, J.H. Heavy Metals Removal, Chem. Eng., 84(22):73-80, 1977.
12. LANOUILLE, K.H. e PAULON, E.G. Treatment of Heavy Metals in Waste Waters, Poll. Eng., 8(10):55-57, 1977.
13. MARUYAMA, J. et al. Metal Removal by Physical and Chemical Treatment Process, Jour. Wat. Poll. Cont. Fed., 47(5):962-975, 1975.

14. NASCIMENTO FILHO, O.B. Doenças causadas pelo Berílio, Tálho, Cádmio, Níquel e outros metais tóxicos, em: Curso de Medicina do Trabalho, Fundacentro, Vol.4, São Paulo, pág. 1065-1074, 1979.
15. ROUSE, J.V. Removal of Heavy Metals from Industrial Effluents, Jour. Env. Eng. Div., ASCE, 102(5):929-936, 1976.
16. SKRYLEVA, L.G. Extraction of Heavy Metals Ions from Industrial Waste Waters, Jour. App. Chem., USSR, 44(4):754-759, 1971.
17. SMITHSON, G.R. Regeneration of Activated Carbon: Thermal, Chemical, Solvent, Vacuum and Miscellaneous Regeneration Techniques, em Carbon Adsorption Handbook, Cheremisinoff e Ellerbusch Editores, Ann Arbor Science, 1978, 879-903.
18. WEBER, J.W. Physicochemical Processes for Water Quality Control, John Wiley & Sons, New York, 1972.

12 pag.

FIGURA 1 - ISOTERMAS DE FREUNDLICH DE ADSORÇÃO DE CROMO-
INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA E DA GRANULOMETRIA
(CE = Concentração de equilíbrio)

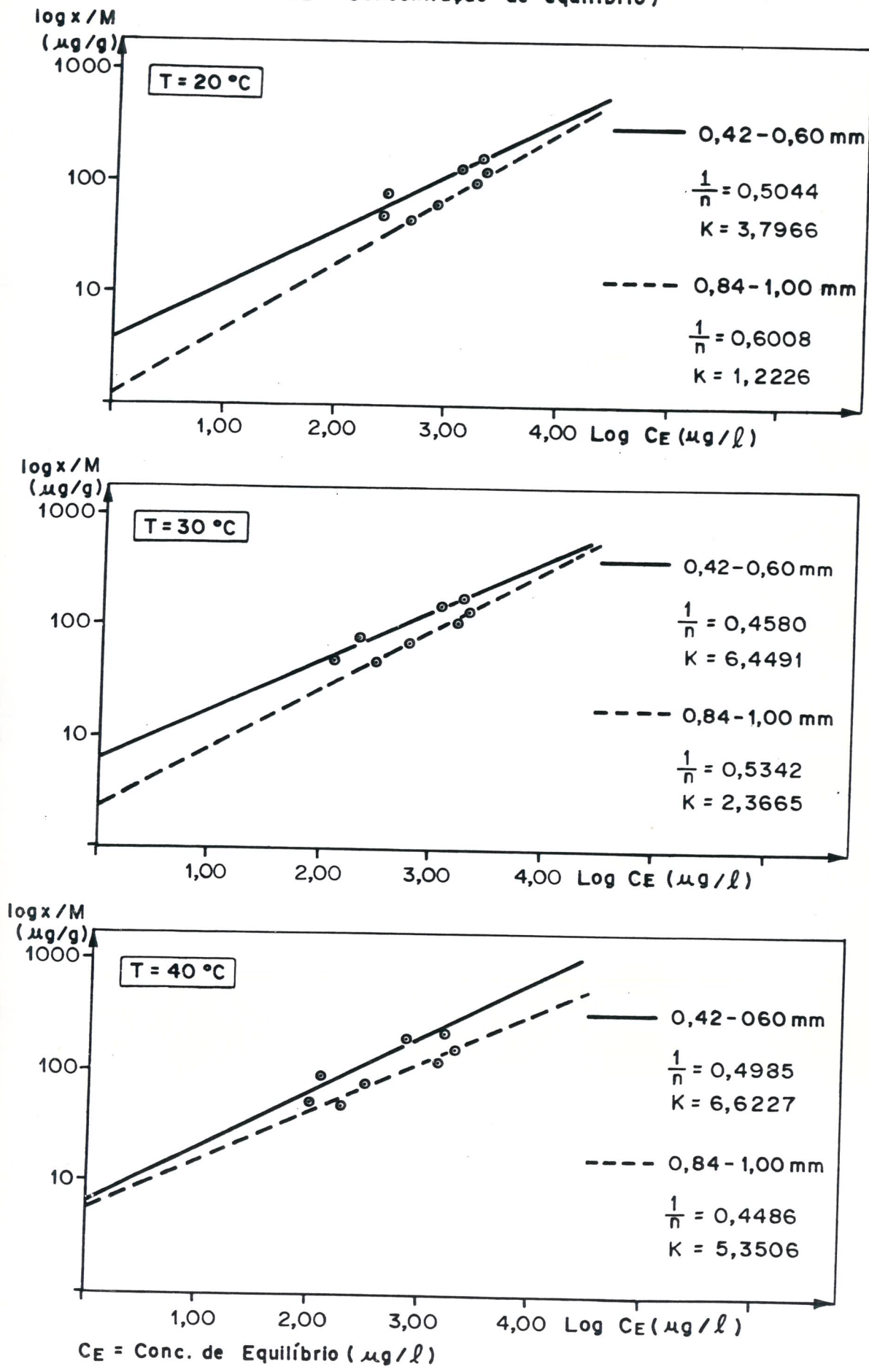


FIGURA 2 - TESTES EM COLUNA DE ADSORÇÃO DE CROMO - INFLUÊNCIA DAS TAXAS DE APLICAÇÃO NO TEMPO DE SATURAÇÃO - GRANULOMETRIA DO COQUE - 0,42 - 0,60 mm

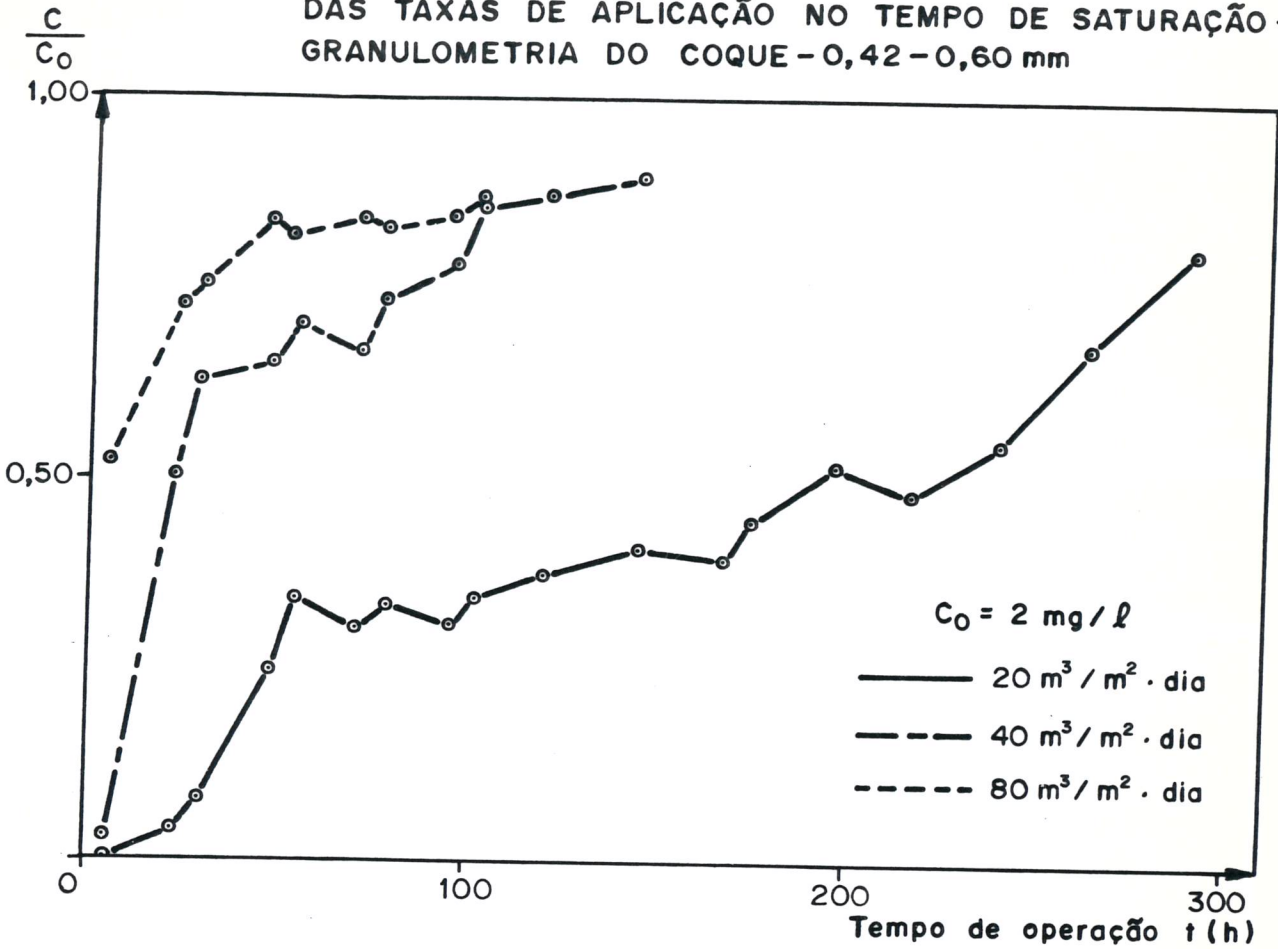


FIGURA 3 - TESTES EM COLUNA DE ADSORÇÃO DE CROMO - INFLUÊNCIA DAS TAXAS DE APLICAÇÃO NO VOLUME DE SATURAÇÃO - GRANULOMETRIA DO COQUE - 0,42 - 0,60 mm

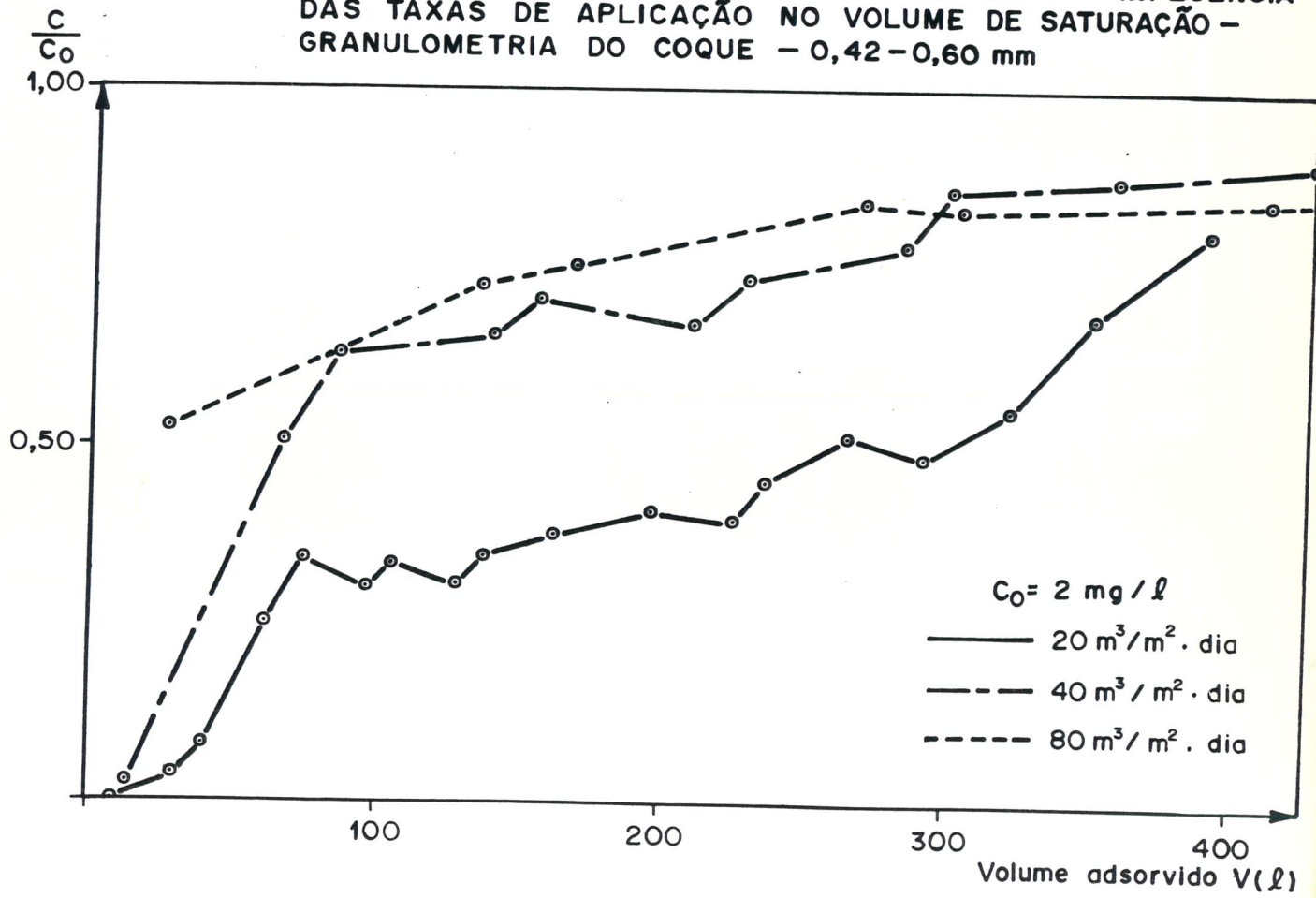


FIGURA 4 - CURVA DE SATURAÇÃO DE ADSORÇÃO DE CROMO -
TESTE EM COLUNA - EFLUENTE DE UMA METALÚRGICA

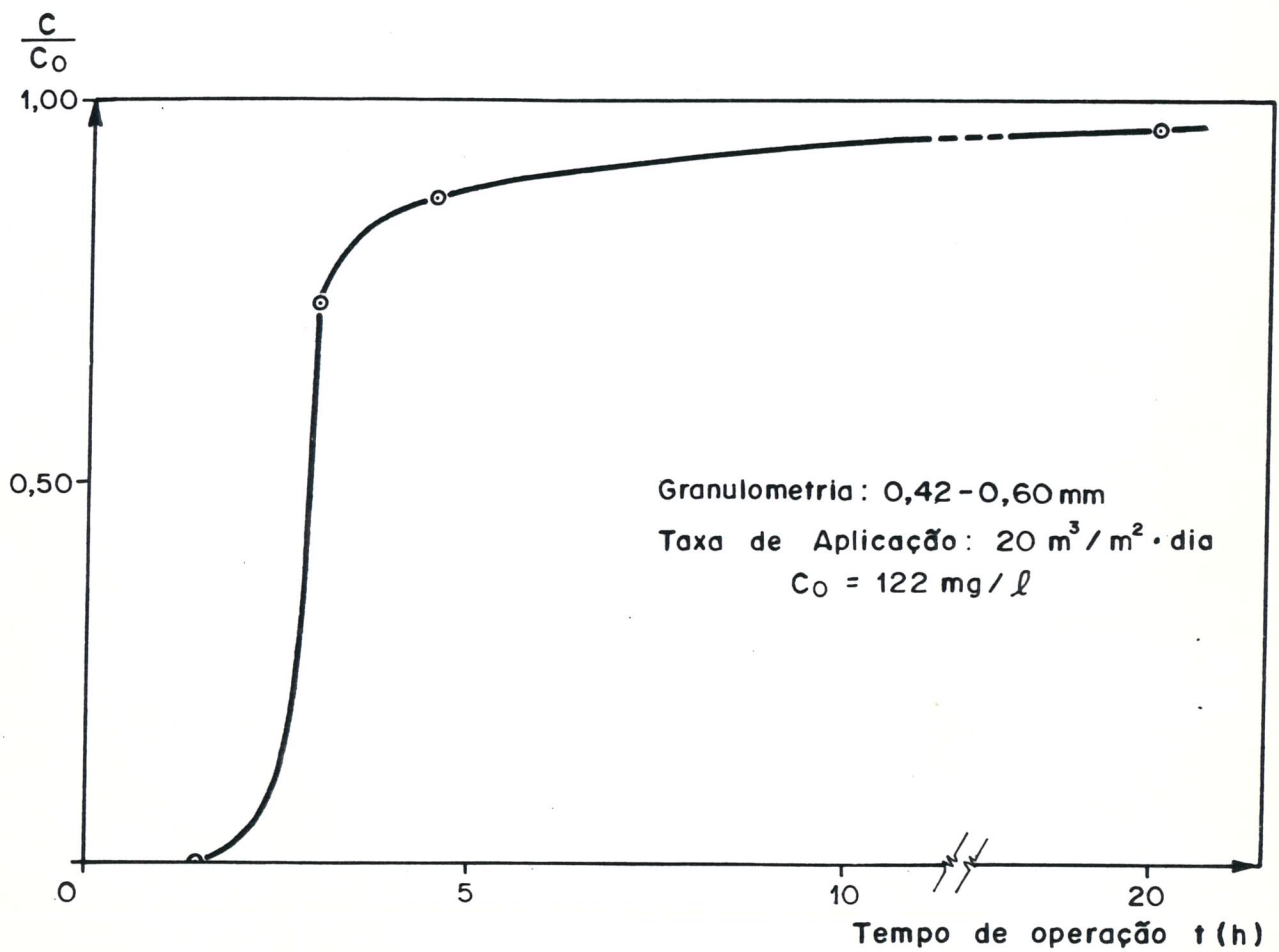


FIGURA 5 - PRECIPITAÇÃO QUÍMICA COM SODA

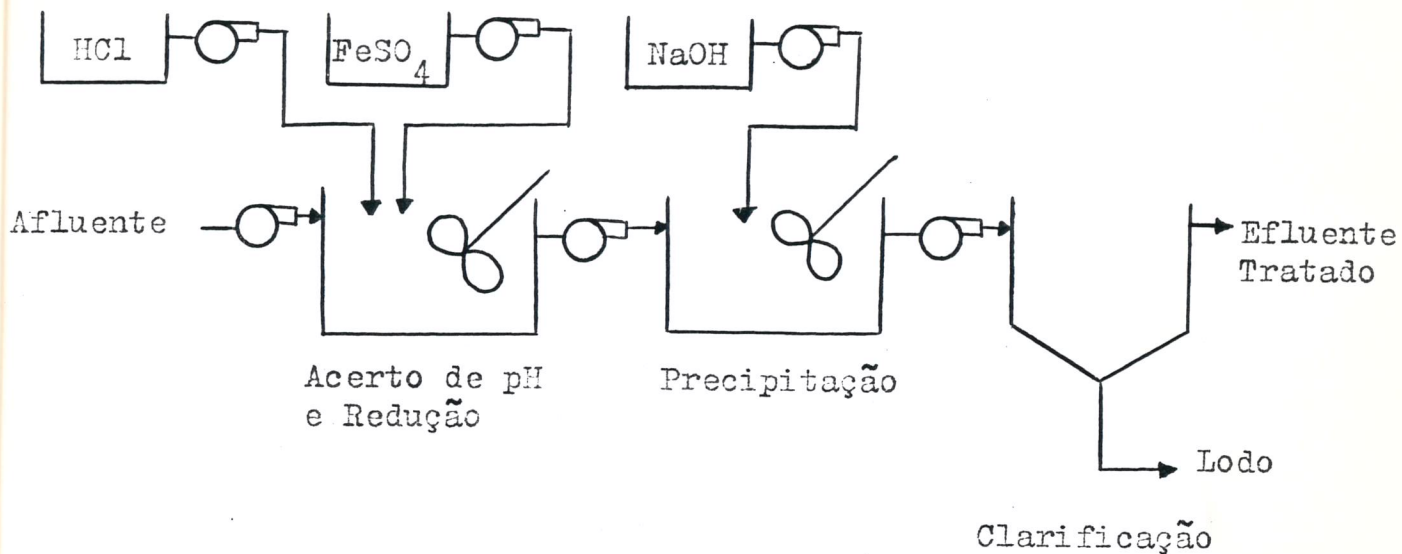
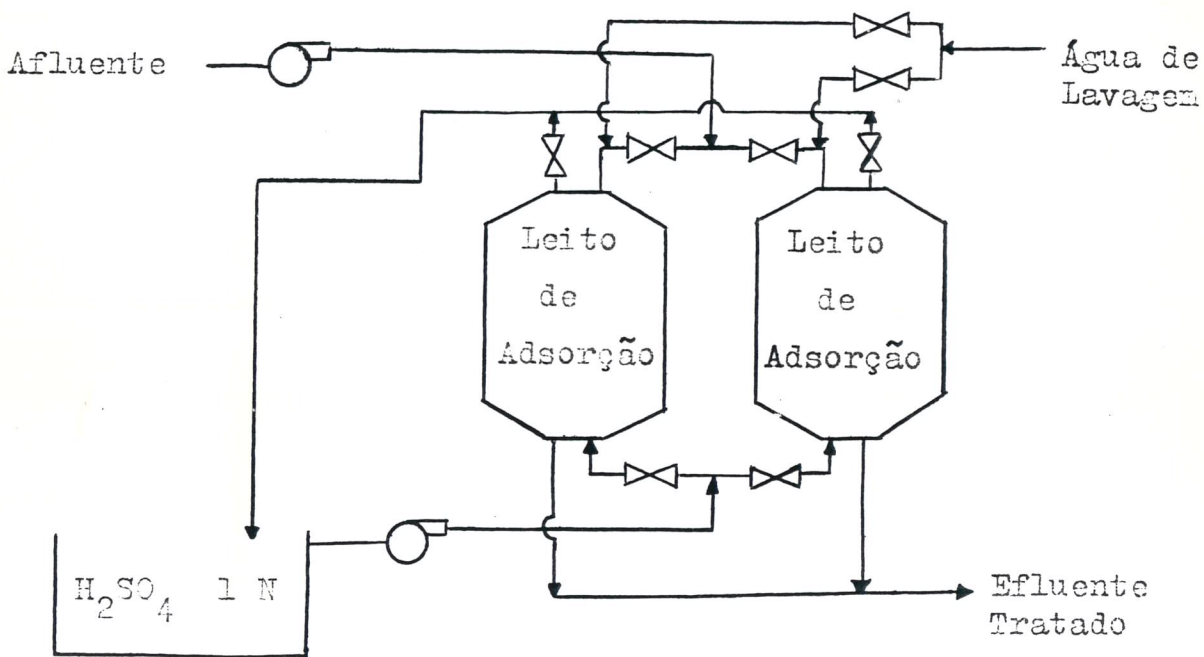


FIGURA 6 - ADSORÇÃO EM COQUE E RECUPERAÇÃO



Data Aquis. :
Indic. :
Livraria: <i>doacad</i>
Preço: Cr\$ <i>4,00</i>
Data Tomba: <i>13.02.84.</i>



CETESB

Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental
Av. Prof. Frederico Hermann Jr., 345 - Pinheiros
Fone: 210.1100 - Telex (011) 222-46 - CTS - BR
CEP 05459 - São Paulo - SP - Brasil