

Estudo da retenção de íons cromo por gibbsita e peneira molecular (Chrome retention study by gibbsite and molecular sieves)

L. C. Soares, E. Souza, M. I. Yoshida*

Departamento de Química – ICEX – Universidade Federal de Minas Gerais -Av. Antônio

Carlos 6627, Pampulha, CEP:31270.901, Belo Horizonte, MG

** edwards@netuno.lcc.ufmg.br*

RESUMO

Neste trabalho, relatamos o emprego de gibbsita e de uma peneira molecular comercial para a retenção de íons cromo. Os estudos envolveram, além destes materiais, soluções com diferentes concentrações do íon e variações na concentração e na temperatura das soluções e, também, do tempo de contato entre essas e as fases estacionárias. Os resultados desses experimentos e dos posteriores processos de lixiviação do íon indicam que tanto a gibbsita quanto a peneira molecular são materiais que apresentam alta capacidade de retenção deste íon e, além disso, são altamente resistentes aos processos de lixiviação.

Palavras chaves: cromo, retenção, gibbsita, peneira molecular

Introdução

Este trabalho teve por objetivo estudar e comparar a retenção de cromo por gibbsita e uma peneira molecular comercial em diferentes concentrações de cromo em solução, temperatura

e tempo de contato entre a solução e a fase estacionárias e, além disso, determinar as condições que propiciam o deslocamento ou a troca de íons cromo retidos nessas fases.

Encontram-se, na literatura, diferentes processos envolvendo tratamento de soluções contendo íons de metais pesados. Esses processos visam, em geral, a imobilização dos cátions metálicos, daí, a diminuição da concentração desses nas soluções o que, ao final, reduziria os danos potenciais causados pelo seu descarte.

O método mais empregado para a remoção de metais pesados de efluentes é a precipitação dos cátions metálicos pela adição de agentes precipitantes. Esses agentes devem gerar precipitados de baixa solubilidade e, geralmente, empregam-se soluções contendo sulfetos ou hidróxidos de metais alcalinos. Cita-se, por exemplo, o bom resultado obtido pelo emprego de soluções de hidróxidos no tratamento de resíduos ácidos, $\text{pH} \leq 2$, com altas concentrações de mercúrio, cromo, estanho, ferro e manganês [1].

No entanto, e apesar de muito eficiente, a precipitação é um método de tratamento sujeito a críticas porque gera um resíduo sólido e, assim, adia o problema em vez de solucioná-lo, seja pela natureza do precipitado, seja pelas limitações do seu emprego em grande escala. Ilustrando o primeiro ponto, o sulfeto de mercúrio ($K_{ps} \approx 10^{-53}$) pode se solubilizar através da formação de complexos solúveis, contaminando o meio aquático [2,3]. Nesta mesma linha, dependendo da densidade e do tipo de aglomeração, o sólido formado pode ficar em suspensão e não decantar. Quanto ao segundo ponto levantado, é possível imaginar as dificuldades inerentes ao emprego de grandes volumes do precipitante em grandes volumes do resíduo, principalmente se nesses os íons metálicos estiverem em baixas concentrações.

Como opção mais “limpa” e definitiva existem, e são desenvolvidos métodos baseados em processos eletroquímicos [4], adsorção e troca iônica. Em relação a estes dois últimos processos, foi descrito na literatura o emprego de compostos naturais na retenção significativa de metais pesados como: bentonitas e vermiculitas para a adsorção de íons de cobre [5]; bentonitas para a remoção de chumbo de soluções aquosas ácidas [6]; vermiculita *massapé paulistana* para adsorção de íons bivalentes [7]; zeólitas para remoção de cobre de soluções aquosas [8]; a zeólita natural *escolécita* para a remoção de metais pesados de efluentes industriais [9]; aluminossilicatos como *clinoptilolita*, cianita, bentonitas, montmorilonitas para a remoção de metais pesados [10]; cianita para a remoção de metais pesados de resíduos [11]; diatomitas para

a adsorção de íons de chumbo e manganês [12]; ácidos húmicos para adsorção de íons de cobre e de cádmio [13]; serragem para adsorção de metais pesados [14] e muitos outros.

Alguns desses materiais são classificados como peneiras moleculares, ou seja, são aluminossilicatos cristalinos que possuem estruturas abertas com poros de dimensões moleculares [15]. O nome “peneira molecular” foi dado pela observação de que esses materiais adsorvem somente moléculas menores do que as dimensões dos poros e, assim, podem ser empregadas para separar moléculas de tamanhos diferentes. Uma subclasse das peneiras moleculares são as zeólitas (aluminossilicatos com cátions tipicamente de metais alcalinos e alcalinos terrosos presos dentro de túneis ou gaiolos) que podem trocar seus íons por aqueles presentes em uma solução, além das propriedades de retenção esperadas nas peneiras moleculares típicas.

Quanto à sua natureza, os hidróxidos de alumínio existem como os polimorfos gibbsita, bayerita e nordstrandita. No que concerne à gibbsita, ela é constituída por camadas superpostas de hidroxilas no empacotamento denso hexagonal com o átomo de alumínio ocupando dois de cada três possíveis posições octaédricas.

Por sua vez, os hidróxidos de alumínio podem adsorver diversos cátions polivalentes e, no caso, a adsorção seria função do valor do pH do meio e variaria com a natureza do cátion, e, dessa maneira, diferentes cátions seriam adsorvidos em diferentes faixas de pH [17].

Infere-se, a princípio, que a capacidade de retenção de íons de metais de transição reportada para diferentes zeólitas, guardaria uma relação com a estrutura das mesmas. Entre as propriedades associadas à estrutura das zeólitas e pertinentes ao nosso estudo, as principais seriam: alto grau de hidratação; baixa densidade e um grande volume de espaços vazios quando desidratada; alta estabilidade da estrutura cristalina, mesmo quando desidratada; propriedades de troca catiônica; canais de dimensões uniformes nos cristais desidratados; propriedades catalíticas; adsorção seletiva de gases e vapores [10].

No entanto, alguns autores também falam em adsorção de metais quando se referem às zeólitas. Por exemplo, foram realizados estudos de adsorção de cobre por uma zeólita comercial NaX [8] e estudos de cinética de adsorção de diferentes pares de cátions metálicos por *escolécita*, [9]. Nestes estudos, os autores de cada um dos trabalhos tinham por objetivo remover metais de

efluentes industriais, e interpretaram que os mecanismos de imobilização, pelas zeólitas, seriam os de adsorção química e, principalmente, troca iônica. Sendo esta uma interpretação aceita por outros [16].

Em termos fundamentais, a adsorção ocorria através da formação de fortes ligações químicas entre os grupos funcionais (principalmente hidroxila) e o adsorvato, fora da esfera de hidratação [16]. Como o alumínio apresenta valência (3+) menor do que a do silício (4+), a estrutura do aluminossilicato apresentaria uma carga negativa para cada átomo de alumínio. Esta carga seria então balanceada por cátions alcalinos ou alcalino-terrosos, chamados de cátions de compensação, intersticiais ou trocáveis, normalmente íons sódio, potássio e cálcio. Ou seja, cátions que possuem liberdade de movimento nos canais da rede e que poderiam ser trocados por outros cátions em solução mediante o fenômeno de troca iônica [10].

Materiais e Métodos

A solução estoque de cromo (III) $100 \mu\text{g mL}^{-1}$ foi preparada a partir da dissolução do reagente PA cloreto de cromo (III) hexaidratado (Vetec) e esta solução foi empregada no preparo das soluções de cromo (III) 2, 5, 10, 15 e $20 \mu\text{g mL}^{-1}$.

A agitação mencionada nos experimentos foi promovida por um agitador rotativo, em velocidade de cerca de 80rpm, durante 30 minutos, em banho de água na temperatura especificada no experimento.

Sempre que possível, utilizou-se erlenmeyers e béqueres de poliestireno ao invés da vidraria comum, particularmente nos procedimentos que incluíam grandes períodos de repouso.

As análises dos cátions cromo e alumínio foram realizadas via espectrometria por absorção atômica nos espectrômetros GBC Avanta e Varian AA240FS. O alumínio foi analisado no comprimento de onda de 357,9 nm, empregando-se lâmpada com corrente de 6,0 mA. O cromo foi analisado no comprimento de onda de 309,3 nm, empregando-se lâmpada com corrente de 7,5 mA. Para análise de ambos os cátions, foi utilizada a chama de acetileno-óxido nitroso.

PARTE I: Experimentos com gibbsita

Foram empregadas amostras de gibbsita purificada da fração argila de uma amostra de bauxita, que recebeu um tratamento prévio para retirada de óxidos de ferro com a mistura citrato/ditionito [18], mas que continha caulinita.

Experimentos de retenção realizados nas temperaturas de 10 e 25°C, sem repouso

Pesou-se exatamente cerca de 1,0000 g da amostra de gibbsita e, em um balão de fundo redondo de 250 mL, adicionou-se 50,0 mL de solução de cromo $10,0 \mu\text{g mL}^{-1}$. O balão contendo a mistura foi submetido à agitação em temperatura de $(10,0 \pm 0,5)^\circ\text{C}$. Imediatamente depois, o sobrenadante foi separado e analisado via espectrofotometria por absorção atômica. Realizou-se o mesmo procedimento descrito acima, porém, em $(25,0 \pm 0,5)^\circ\text{C}$.

Experimentos de retenção realizados nas temperaturas de 10 e 25°C, com repouso de 24 horas

Pesou-se exatamente cerca de 1,0000 g da amostra de gibbsita e, em um balão de fundo redondo de 250 mL, adicionou-se 50,0 mL de solução de cromo $10,0 \mu\text{g mL}^{-1}$. O balão contendo a mistura foi submetido à agitação em temperatura de $(10,0 \pm 0,5)^\circ\text{C}$. O sistema foi transferido para um erlenmeyer de poliestireno e permaneceu em repouso durante 24 horas. Após esse período, o sobrenadante foi separado e analisado via espectrofotometria por absorção atômica. Realizou-se o mesmo procedimento descrito acima, porém, em $(25,0 \pm 0,5)^\circ\text{C}$.

PARTE II: Experimentos com peneira molecular

Empregou-se, nesses procedimentos, a Molecular Sieves, 4A, 1,6 mm pellets, um aluminossilicato de sódio do fabricante Sigma-Aldrich (334340 Sigma-Aldrich; CAS Number: 63231-69-6; Linear Formula: $\text{Na}_{86}[(\text{AlO}_2)_{86}(\text{SiO}_2)_{106}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$; MDL number: MFCD00131613).

Experimentos de retenção realizados com peneira molecular nas temperaturas de 10 e 25°C, sem repouso de 24 horas

Pesou-se exatamente cerca de 1,0000 g da amostra de peneira molecular e, em um balão de fundo redondo de 250 mL, adicionou-se 50,0 mL de solução de cromo (soluções de concentrações de 2,0; 5,0; 10,0; 15,0 e 20,0 $\mu\text{g mL}^{-1}$). O balão contendo a mistura foi submetido à agitação em temperatura de $(10,0 \pm 0,5)^\circ\text{C}$. Imediatamente depois, o sobrenadante foi separado e analisado via espectrofotometria por absorção atômica.

Realizou-se o mesmo procedimento descrito acima, porém, em temperatura de $(25,0 \pm 0,5)^\circ\text{C}$.

Experimentos de retenção realizados com peneira molecular nas temperaturas de 10 e 25°C, com repouso de 24 horas

Pesou-se exatamente cerca de 1,0000 g da amostra de peneira molecular e, em um balão de fundo redondo de 250 mL, adicionou-se 50,0 mL de solução de cromo (soluções de concentrações de 2,0; 5,0; 10,0; 15,0 e 20,0 $\mu\text{g mL}^{-1}$). O balão contendo a mistura foi submetido à agitação em temperatura de $(10,0 \pm 0,5)^\circ\text{C}$. O sistema foi transferido para um erlenmeyer de poliestireno e permaneceu em repouso durante 24 horas. Após esse período, o sobrenadante foi separado e analisado via espectrofotometria por absorção atômica.

Realizou-se o mesmo procedimento descrito acima, porém, em temperatura de $(25,0 \pm 0,5)^\circ\text{C}$.

Experimentos de solubilização realizados com peneira molecular empregando-se soluções de ácido clorídrico em diferentes concentrações

Pesou-se, em triplicata, exatamente cerca de 1,0000 g da amostra de peneira molecular e, em um balão de fundo redondo de 250mL, adicionou-se 50,0 mL de solução de ácido clorídrico, em diferentes concentrações ($1,0$, 10^{-1} , 10^{-2} , 10^{-3} , 10^{-4} , 10^{-5} , 10^{-6} mol L⁻¹). O balão contendo a mistura foi submetido à agitação em temperatura de $(25,0 \pm 0,5)^{\circ}\text{C}$. O sistema foi transferido para um erlenmeyer de poliestireno e permaneceu em repouso durante 24 horas. Após esse período, o sobrenadante foi separado e analisado via espectrofotometria por absorção atômica.

Experimentos de lixiviação realizados com peneira molecular saturada com solução de cromo empregando-se água destilada e solução de cloreto de potássio

Pesou-se exatamente cerca de 1,0000 g da amostra de peneira molecular e, em um balão de fundo redondo de 250 mL, adicionou-se 50,0 mL de solução de cromo $100 \mu\text{g mL}^{-1}$. O balão contendo a mistura foi submetido à agitação em temperatura de $(25,0 \pm 0,5)^{\circ}\text{C}$. Posteriormente, o sistema foi filtrado. Adicionou-se a 50,0 mL de água destilada ao sólido, em um balão de fundo redondo de 250 mL, e o sistema foi novamente submetido à agitação em temperatura de $(25,0 \pm 0,5)^{\circ}\text{C}$. Após esse período, o sistema foi filtrado e o sólido foi submetido ao mesmo procedimento por mais duas vezes. Os três sobrenadantes foram separados e analisados via espectrofotometria por absorção atômica.

Realizou-se o mesmo procedimento anterior, porém, empregando-se solução de cloreto de potássio $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ ao invés de água destilada na etapa de lixiviação.

Resultados e discussões

PARTE I: Experimentos com gibbsita

Experimentos de retenção realizados com gibbsita e caulinita nas temperaturas de 10 e 25°C, sem e com repouso de 24 horas

Na tabela 1, são mostrados os resultados de todos os experimentos realizados com as amostras de gibbsita. Na tabela, o nome da amostra é identificado pelo tipo de (GIB de gibbsita), temperatura (10 ou 25°C) e se a amostra permaneceu em contato durante 24 horas com a fase (sufixo R após o número 10 ou 25 que indica a temperatura).

Tabela 1: Resultados dos experimentos realizados com gibbsita nas temperaturas de 10 e 25°C sem e com repouso de 24 horas

| Amostra | Porcentagem de cromo retida por grama de gibbsita* |
|----------------|---|
| GIB-10 | 93,7(0,2) |
| GIB-10R | 95,5(0,2) |
| GIB-25 | 99(3) |
| GIB-25R | 99(3) |

*Os valores entre parênteses representam a incerteza da medida calculada pelo método de propagação de incertezas em medidas analíticas visto que este experimento não foi realizado em replicata.

Analisando-se os resultados mostrados na tabela 1, verifica-se que a taxa de retenção pela gibbsita é praticamente total.

PARTE II: Experimentos com peneira molecular

Foram determinadas as concentrações de cromo nas replicatas, antes e depois de submetidas ao tratamento com a peneira molecular, a 10 e a 25°C, com e sem repouso, a fim de se calcular a variação da concentração de cromo após o tratamento. Posteriormente, calculou-se a

percentagem média de cromo retida por grama de peneira molecular. Os resultados são mostrados nas tabelas 2 e 3.

Foi determinada, também, a concentração de alumínio no sobrenadante para avaliar-se a solubilização da peneira, a qual consiste num aluminossilicato (tabela 4). O branco foi realizado com água destilada coletada no dia do experimento.

O pH do sobrenadante foi medido e comparado com o pH da solução de cromo inicial para avaliar-se a variação do pH da solução com experimento (tabela 5).

Experimentos de retenção realizados com peneira molecular nas temperaturas de 10 e 25°C, com e sem repouso de 24 horas

Nas tabelas 2 e 3 são mostrados os resultados de percentagem de retenção de cromo pela peneira molecular nos experimentos em 10 e 25°C, com e sem repouso de 24 horas.

Tabela 2: Resultados dos experimentos de retenção realizados com peneira molecular nas temperaturas de 10 e 25°C, sem repouso de 24 horas

| Experimento em 10°C | | Experimento em 25°C | |
|----------------------------|--|----------------------------|--|
| Amostra | % média de cromo retida por grama de peneira* | Amostra | % média de cromo retida por grama de peneira* |
| PM10Cr2 | 45(1) | PM25Cr2 | 76(?) |
| PM10Cr5 | 91(4) | PM25Cr5 | 97(3) |
| PM10Cr10 | 98,4(0,4) | PM25Cr10 | 93(7) |
| PM10Cr15 | 97,8(0,5) | PM25Cr15 | 95(1) |
| PM10Cr20 | 98(1) | PM25Cr20 | 98(2) |

*Os valores entre parênteses representam o desvio padrão da média da triplicata. A interrogação significa que o desvio padrão é indeterminado porque foi necessário desprezar algumas replicatas.

Tabela 3: Resultados dos experimentos de retenção realizados com peneira molecular nas temperaturas de 10 e 25°C, com repouso de 24 horas

| Experimento em 10°C | | Experimento em 25°C | |
|---------------------|---|---------------------|---|
| Amostra | % média de cromo retida por grama de peneira* | Amostra | % média de cromo retida por grama de peneira* |
| RPM10Cr2 | 62(5) | RPM25Cr2 | 40(8) |
| RPM10Cr5 | 73(2) | RPM25Cr5 | 84(5) |
| RPM10Cr10 | 94(1) | RPM25Cr10 | 89,3(0,1) |
| RPM10Cr15 | 94(6) | RPM25Cr15 | 92(4) |
| RPM10Cr20 | 92(4) | RPM25Cr20 | 92(3) |

*Os valores entre parênteses representam o desvio padrão da média da triplicata. A interrogação significa que o desvio padrão é indeterminado porque foi necessário desprezar algumas replicatas.

Comparando-se os resultados das tabelas 2 e 3, verifica-se que a percentagem de retenção é quase total para todas as amostras, exceto para as soluções de cromo mais diluídas, independente da temperatura na qual foi realizado o experimento, ou se houve ou não o tempo de contato de 24 horas da solução de cromo com a peneira molecular.

Na tabela 4 são mostradas as concentrações de alumínio inicial e após o tratamento nos experimentos em 10 e 25°C. Esses resultados indicam que a solubilização da peneira molecular é muito pouco significativa durante os experimentos de retenção, e não é, aparentemente, afetada pelo tempo de contato.

Tabela 4: Resultados da análise da concentração de íons alumínio para os experimentos de retenção realizados com peneira molecular nas temperaturas de 10 e 25°C, sem e com repouso de 24 horas

| Experimento | Amostra | $C_i/\mu\text{g mL}^{-1}$ | $C_f/\mu\text{g mL}^{-1}$ |
|-------------|-----------|---------------------------|---------------------------|
| J e K | Branco | | <0,40(?) |
| J.1 | PM10Cr2 | | 0,6(0,1) |
| | PM10Cr5 | | 0,40(?) |
| | PM10Cr10 | | 1,00(?) |
| | PM10Cr15 | | <0,40(?) |
| | PM10Cr20 | | |
| J.2 | PM25Cr2 | | 1,1(0,3) |
| | PM25Cr5 | | 0,51(?) |
| | PM25Cr10 | <0,40(?) | <0,40(?) |
| | PM25Cr15 | | |
| | PM25Cr20 | | 0,19(?) |
| K.1 | RPM10Cr2 | | 0,6(0,2) |
| | RPM10Cr5 | | 0,46(?) |
| | RPM10Cr10 | | 0,86(?) |
| | RPM10Cr15 | | <0,40(?) |
| | RPM10Cr20 | | |
| K.2 | RPM25Cr2 | | 0,48(0,08) |
| | RPM25Cr5 | | |
| | RPM25Cr10 | | <0,40(?) |

| | | | |
|--|-----------|--|--|
| | RPM25Cr15 | | |
| | RPM25Cr20 | | |

*Os valores entre parênteses representam o desvio padrão da média da triplicata. A interrogação significa que o desvio padrão é indeterminado porque foi necessário desprezar algumas replicatas ou porque o resultado está abaixo do limite de detecção do aparelho.

Na tabela 5 são mostrados os valores iniciais e finais do pH durante os experimentos em 10 e 25°C na figura 1 é mostrada a variação média do pH das soluções de cromo após o tratamento com a peneira molecular.

Tabela 5: Valores iniciais e finais do pH durante os experimentos de retenção realizados com peneira molecular nas temperaturas de 10 e 25°C, sem e com repouso de 24 horas

| Amostra | pH_i | pH_f(médio) | Amostra | pH_i | pH_f(médio) |
|----------------|-----------------------|------------------------------|----------------|-----------------------|------------------------------|
| PM10Cr2 | 5,6 | 6,0 | PM25Cr2_ | 5,5 | 6,0 |
| PM10Cr5 | 5,5 | 5,9 | PM25Cr5 | 5,5 | 6,0 |
| PM10Cr10 | 5,5 | 5,9 | PM25Cr10 | 5,5 | 6,0 |
| PM10Cr15 | 5,5 | 5,9 | PM25Cr15 | 5,0 | 6,0 |
| PM10Cr20 | 5,0 | 5,6 | PM25Cr20 | 5,5 | 6,0 |
| RPM10Cr2 | 5,6 | 9,0 | RPM25Cr2 | 5,6 | 9,0 |
| RPM10Cr5 | 5,5 | 9,0 | RPM25Cr5 | 5,5 | 9,0 |
| RPM10Cr10 | 5,5 | 9,0 | RPM25Cr10 | 5,5 | 9,0 |
| RPM10Cr15 | 5,5 | 9,0 | RPM25Cr15 | 5,5 | 9,0 |
| RPM10Cr20 | 5,0 | 9,0 | RPM25Cr20 | 5,0 | 9,0 |

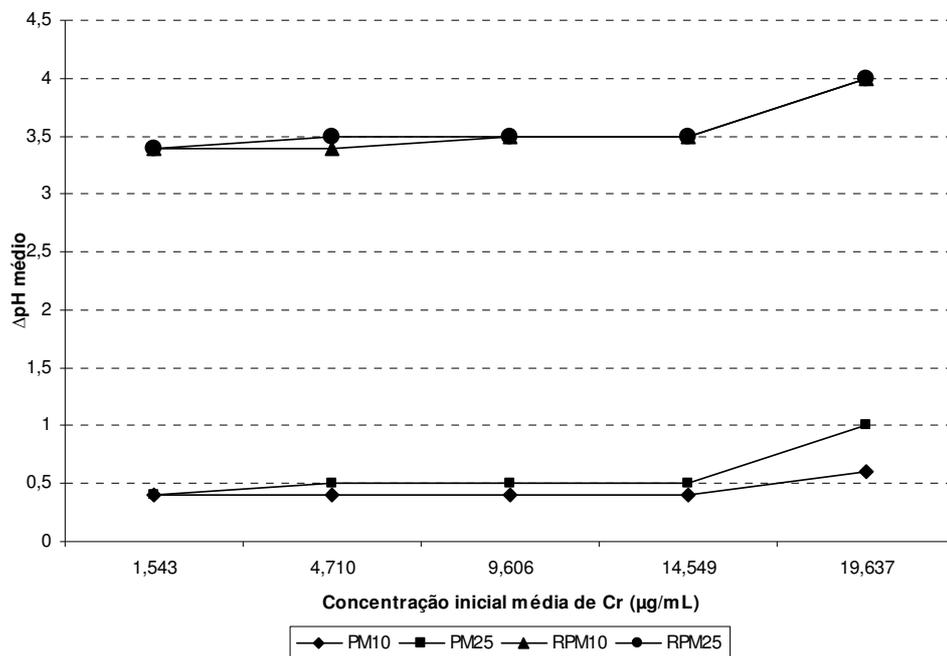


Figura 1: Variação média do pH das soluções de cromo após tratamento com a peneira molecular.

Observa-se que o comportamento das quatro curvas é idêntico e que a variação de pH é mais significativa para as amostras com concentrações iniciais de cromo mais altas já que o pH inicial dessas amostras é mais baixo.

Como dito, sabe-se que a capacidade de retenção de íons de metais de transição pelas zeólitas está relacionada à sua capacidade de troca iônica, apesar de alguns autores falarem em adsorção de metais quando se referem às zeólitas.

A elevação do pH das soluções de cromo tratadas com a peneira molecular (tabela 5) não exclui a possibilidade da retenção de cátions metálicos pela peneira molecular ocorrer, predominantemente, por adsorção química. O abaixamento ou não do pH depende do mecanismo de sorção. A diminuição do pH é observada quando ocorre a troca de um próton da superfície do aluminossilicato pelo íon metálico em solução. No entanto, se a superfície não estiver protonada

ou se a mesma não apresentar grupos hidroxila suficientemente ácidos, a liberação do próton pode não ocorrer e, portanto, não ser observado o abaixamento do pH.

Quando se comparam amostras que foram submetidas à agitação sob a mesma temperatura, aquelas que permaneceram em repouso durante 24 horas apresentaram maior variação de pH, embora, em ambos os casos, a percentagem retenção seja muito elevada. O aumento do pH pode ser explicado pelo consumo de próton da solução, que seria um fenômeno de cinética mais lenta em relação ao da sorção propriamente dita.

No processo de retenção do cromo (III), a quimiossorção supera a de troca iônica. Naturalmente, não é prudente afirmar que o mesmo comportamento ocorra para a zeólita sintética estudada [19]. Para se verificar se o fenômeno predominante trata-se de troca iônica ou adsorção química pode-se estudar a lixiviação ou dessorção do íon cromo por uma solução de um eletrólito como será testado a seguir.

Experimentos de solubilização realizados com peneira molecular empregando-se soluções de ácido clorídrico em diferentes concentrações

Na tabela 6 são mostrados os resultados dos experimentos L. O número após a letra “L” representa o valor absoluto da potência do valor da concentração da solução de ácido clorídrico, por exemplo, a amostra L4 representa a solução obtida pela lixiviação com solução de ácido clorídrico $10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$.

Tabela 6: Resultados da análise da concentração de íons alumínio para os experimentos de solubilização realizados com peneira molecular empregando-se soluções de ácido clorídrico em diferentes concentrações

| Amostra | Concentração média de alumínio/ $\mu\text{g mL}^{-1}$ | pH após 24 horas |
|---------|---|------------------|
| L0 | 2351(53) | 0,5 |
| L1 | 376(7) | 3,5 |
| L2 | 1,5(0,6) | 6,5 |
| L3 | 1,2(0,5) | 9,5 |
| L4 | 1,0(0,1) | 9,5 |
| L5 | 0,9(0,1) | 9,5 |
| L6 | 0,8(0,1) | 9,5 |

*Os valores entre parênteses representam o desvio padrão da média da triplicata.

Observou-se que as soluções de ácido clorídrico 1,0 e 10^{-1} mol L^{-1} , anteriormente límpidas, adquiriram colorações escuras, provocadas pela solubilização da peneira. Em meio fortemente ácido, ocorre o colapso da estrutura do aluminossilicato [10]. Ainda em meio ácido, porém na faixa de pH acima de dois, a solubilização não é significativa. Observa-se que, exceto para a solução mais ácida, ocorre a elevação do pH após o período de contato de 24 horas com a peneira. Esse resultado comprova que a elevação do pH não é ocasionada pela retenção do cromo, como questionado no experimento anterior. Após 24 horas, observou-se a elevação e a estabilização do meio para o pH 9,5 o que indica que a zeólita comporta-se como uma base.

Experimentos de lixiviação realizados com peneira molecular saturada com solução de cromo empregando-se água destilada e solução de cloreto de potássio

Na tabela 7 são mostradas as concentrações de cromo das águas de lixiviação da amostra de peneira molecular saturada com solução de cromo $100 \mu\text{g mL}^{-1}$.

Tabela 7: Resultados da análise da concentração de íons cromo para os experimentos de lixiviação realizados com peneira molecular saturada com solução de cromo empregando-se água destilada e solução de cloreto de potássio

| Amostra | Concentração de cromo/ $\mu\text{g mL}^{-1}$ * |
|---------|--|
| M.1.1 | 1,23(0,04) |
| M.1.2 | 0,46(0,05) |
| M.1.3 | 0,37(0,06) |
| M.2.1 | 0,37(0,05) |
| M.2.2 | 0,07(0,05) |

*Os valores entre parênteses representam o desvio padrão da média da triplicata.

Os resultados indicam que a lixiviação com água destilada ou com solução de cloreto de potássio não é significativa mesmo para a peneira submetida ao tratamento com solução concentrada de cromo (peneira saturada). Esses resultados evidenciam que a retenção do cromo não ocorre por troca iônica pois, se assim o fosse, seria esperado que o excesso de íons potássio da solução deslocasse os íons cromo retidos na estrutura da zeólita. No processo de retenção do cromo (III), a quimiossorção supera a de troca iônica, favorecendo a irreversibilidade do processo [19]. Esse fenômeno ocorre devido à forte influência da energia de adsorção do Cr^{3+} na estrutura da zeólita [16].

Conclusões

A gibbsita promove uma retenção quase total do cátion nas condições estudadas. Quanto à peneira molecular, verificou-se que a percentagem de retenção também é muito alta, quase total, para todas as amostras, independentemente da temperatura na qual foi realizado o experimento ou se houve ou não o tempo de contato de 24 horas da solução de cromo com a peneira molecular.

Em adição, observou-se que, em meio fortemente ácido, ocorre o colapso da estrutura do aluminossilicato; no entanto, na faixa de $\text{pH} > 2$ a solubilização não é significativa.

No experimento realizado com soluções de ácido clorídrico observou-se que ocorre a elevação do pH após o período de contato de 24 horas com a peneira. Esse resultado permite concluir que a elevação do pH das soluções de cromo tratadas com peneira molecular não é ocasionada pela retenção do cromo.

A lixiviação do cromo retido na peneira molecular, com água destilada, não é significativa, sendo ainda menos expressiva quando se emprega solução de cloreto de potássio, evidenciando que a retenção do cromo não ocorre por troca iônica.

Em suma, este trabalho permite concluir que a gibbsita e a peneira molecular comercial são altamente eficientes para a retenção de cromo em solução aquosa, apresentando capacidade de retenção de praticamente total. A retenção de cromo nesses materiais parece ocorrer predominantemente por adsorção química, podendo se tratar de diferentes processos associados, como adsorção química e física e troca iônica. No entanto, experimentos complementares devem ser realizados para comprovar-se a natureza do(s) processo(s) de retenção.

Referências

[1] E. Souza, L. C. Soares, C. O. B. Miranda-Pinto, C. C. Windmoller, *Revista Analytica* 31 (2007) 64.

- [2] R. S. Freire, R. Pelegrini, L. T. Kubota, N. Duran, P. Peralta-Zamora, *Quím. Nova* 23 (4) (2000) 504.
- [3] R. C. C. M. Micaroni, M. I. M. S. Bueno, W. F. Jardim, *Quím. Nova* 23 (4) (2000) 487.
- [4] S. Zhang, J. F. Rusling, *Environ. Sci. Technol.* 29 (5) (1995) 1195.
- [5] C. P. F. Santos; D. M. A. Mello, M. A. F. Melo, E. V. Sobrinho, *Cerâmica* 48 (308) (2002) 178.
- [6] R. Nasseem, S. S. Tahir, *Water Res.* 35 (16) (2001) 3982.
- [7] Q. S. H. Chui, *Eng., Sanit. Ambient.* 10 (1) (2005) 58-63.
- [8] S. B. C. Pergher; M. Caovilla, C. Detoni, N. R. C. F. Machado, *Quím. Nova* 28 (3) (2005) 397.
- [9] S. M. Dal Bosco, R. S Jimenez, W. A. Carvalho, *Eclet. Quím.* 29 (1) (2004) 47.
- [10] M. R. M. P. Aguiar, A. C. Novaes, A. W. C. Guarino, *Quím. Nova* 25 (6B) (2002) 1145.
- [11] M. Ajmal, R. A. K. Rao, R. Ahmad, J. Ahmad, L. A. K. J Rao. *Hazard. Mat.* 87 (1) (2001) 127.
- [12] Y. Al-Degs, M. A. M. Khraisheh, M. F. Tutunji, *Water Res.* 35 (15) (2001) 3724.
- [13] L. P. Canellas, G. A. S. Nelson, M. B. A. Sobrinho, A. A. Moraes, V. M. Rumjamek, *Ciência Rural* 29 (1) (1999) 21.
- [14] M. Sciban, B. Radetic, Z. Kevresan, M. Klasnja, *Bioresour. Technol.* 98 (2007) 402.
- [15] D. F. Shriver, P. W. Atkins, *Química Inorgânica*, Bookman, Porto Alegre, 3ª. Ed. 2006. 816p.
- [16] M. C. Shinzato, *Revista do Instituto Geológico* 27-28 (1/2) (2007) 65.
- [17] J. B. Dixon, S. B Weed, *Minerals in Soil Environments*, Wisconsin: Soil Science Society of America Madison, 2nded, 1989. 1244p.

[18] F. B. Egreja Filho. Extração seqüencial de metais pesados em solos altamente intemperizados: utilização de componentes-modelo e planejamentos com misturas ternárias na otimização do método. 2000. Tese (Pós-Graduação em Solos e Nutrição de Plantas) - Universidade Federal de Viçosa. 287f.

[19] W. Mozgawa, T. Bajda, Phys. Chem. Minerals 31 (2005) 706.

Abstract

Herein we report the employment of the gibbsite and a commercial sieves on the retention of the chromium ions on different concentrations, temperatures and lay times. The results of those experiments plus those of the lixiviation processes show that both stationary phases present a high ratio of retention and resistance against leaching.

Keywords: chrome, retention, gibbsite, molecular sieves