

REMOÇÃO DE METAL PESADO (Cd) UTILIZANDO COMO ADSORVENTES ARGILA CHOCOBOFE

José Vanderley do Nascimento Silva ¹
Antonielly dos Santos Barbosa ²
Meiry Glauca Freire Rodrigues ³

RESUMO

O aumento da produção industrial tem proporcionado à geração de efluentes aquosos contaminados com metais pesados. Esses devem ser tratados antes de serem descartados no meio ambiente. Dentre os vários processos existentes, a adsorção apresenta grande eficiência. As argilas têm apresentado ótimos resultados em processos de adsorção de metais. Neste trabalho a argila chocobofofe foi investigada com o objetivo de avaliar sua afinidade e capacidade para remoção de cádmio. Realizou-se, inicialmente, a caracterização da argila pelas técnicas: Difração de Raios X; Análises químicas; Adsorção Física de Nitrogênio e capacidade de troca de cátions. A argila foi avaliada quanto a sua capacidade e seu percentual de remoção, através de sistema de banho finito. De forma a se obter uma maior eficiência na remoção, foi realizado um planejamento fatorial 2^2 avaliando duas variáveis de entrada: concentração inicial de metais pesados e pH, para determinar as melhores condições de trabalho, no qual se verificou que o pH 5 e concentração inicial de 50 mg/g foram as condições que apresentaram melhores resultados. A partir desses dados foram desenvolvidos estudos cinéticos que serviram de dados para avaliar a capacidade de adsorção da argila. A capacidade máxima de adsorção obtida pela argila foi 18,35 -21,88 mg. g⁻¹ para o Pb²⁺. Assim, os resultados experimentais indicaram que a argila pode ser utilizada como adsorvente para a eliminação do metal cádmio de águas e efluentes contaminados por meio do mecanismo de adsorção.

Palavras-chave: Chocobofofe; Metais Pesados; Adsorção.

INTRODUÇÃO

A água é um recurso valioso em crescente demanda no Mundo todo e que é exposta a numerosas fontes de poluição. Com o rápido desenvolvimento industrial e o surgimento de novas tecnologias ocorrido nas últimas décadas, uma enorme quantidade de águas residuais industriais e domésticas tem sido produzida e descartada diretamente sem tratamento contribuindo substancialmente para a degradação do ambiente aquático (AHMARUZZAMAN, 2011). Estes efluentes normalmente contêm muitos poluentes que tem efeitos tóxicos aos ecossistemas e comprometem significativamente a qualidade dos corpos d'água (WANG e PENG, 2010).

¹ Assistente Administrativo da Universidade Estadual da Paraíba - UEPB, jvnsilva@ccts.uepb.edu.br;

² Pesquisadora do Instituto Nacional do Semiárido - INSA, antonielly.barbosa@insa.gov.br;

³ Professor do Curso de Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande - UFCG, meirygfr@gmail.com;

Dentre as várias formas de contaminação do meio ambiente resultante das diversas atividades industriais e agrícolas, a contaminação das águas com metais pesados tem sido uma das que têm trazido maiores preocupações aos pesquisadores e órgãos governamentais envolvidos no controle de poluição. Os metais pesados tem causado diminuição na qualidade da água, trazendo efeitos nocivos para a flora e a fauna e, conseqüentemente, prejudicando a saúde humana, pela sua acumulação na cadeia alimentar e persistência na natureza (OPEOLU *et al.*, 2010).

Várias tecnologias estão disponíveis para a remoção de metais pesados de águas poluídas, envolvendo processos físicos, químicos e bioquímicos, tais como oxidação, troca iônica, osmose reversa, eletrólise, evaporação, precipitação química e adsorção com adsorventes comerciais. No entanto, a aplicação desses processos apresenta restrições técnicas e financeiras devido a reportarem baixa eficiência de remoção de poluentes, serem processos caros, pois demandam o uso de grandes quantidades de reagentes químicos, entre outros custos que os tornam economicamente inviáveis (FENG *et al.*, 2011; YILMAZER e SARACOGLU, 2009). Dessa forma, faz-se necessário o desenvolvimento de métodos alternativos que possam contribuir na redução de poluentes contendo metais pesados em níveis ambientalmente aceitáveis e oferecer baixo custo (UCUN *et al.*, 2009).

Dentre os vários processos, a adsorção é uma das tecnologias promissoras neste propósito, especialmente utilizando adsorventes de baixo custo, como materiais argilosos (KOKAOBA *et al.*, 2009). A adsorção tem as vantagens adicionais da aplicabilidade em concentrações muito baixas, a adequação para utilização de lote e processos contínuos, facilidade de operação, pouca geração de lodo, possibilidade de regeneração e reutilização, do adsorvente e do baixo custo (OZDES *et al.*, 2011).

Argilominerais tem um grande potencial como adsorvente eficiente devido grande área superficial específica, estabilidade química e física em suas camadas estruturais, alta disponibilidade, baixo custo e alta capacidade de troca catiônica (OZDES *et al.*, 2011).

Este trabalho faz parte de uma série de pesquisas, que se propõe a estudar a remoção de metais pesados, que estão sendo desenvolvidas no Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais (LABNOV), e representa uma contribuição para compreender o comportamento da argila Chocobofe como adsorventes com diferentes características. O objetivo geral deste trabalho de pesquisa é analisar e avaliar a argila do tipo Chocobofe como adsorvente na remoção de metal pesado (Zn) em sistema de banho finito.

METODOLOGIA

Adsorvente - Foi utilizada como adsorvente a argila Chocobofoe provenientes da cidade de Boa Vista, no Estado da Paraíba, cedida pela empresa DOLOMIL Industrial Ltda.

Adsorbato - A solução do metal cádmio foi preparada pela dissolução dos sais nitrato de cádmio $Cd(NO_3)_2$ em água deionizada. Foi preparada uma solução com uma concentração de 1500 ppm de metal, tendo sido preparadas por diluição desta, as soluções nas concentrações definidas para os ensaios: 10,30 e 50 ppm.

Solução sintética - Para o ajuste do pH da solução contendo metal (cádmio) em contato com o adsorvente foram preparadas soluções de ácido clorídrico (HCl) e hidróxido de sódio (NaOH) a 0,1M, com a finalidade de ajustar o pH para 3, 4 e 5, sendo o pH uma das variáveis do planejamento fatorial.

TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DAS ARGILAS

Difração de Raios X (DRX) - Difração de Raios X (DRX) - Os materiais sintetizados foram passados em peneira ABNT nº 200 (0,074mm) e prensados manualmente em porta amostra de alumínio para análise por difração de raios X, em equipamento XRD 6000 da Shimadzu. A radiação utilizada foi $K\alpha$ do cobre (40kV/30mA); o modo de operação foi o de tempo contínuo e passo de 0,020. A interpretação foi efetuada por comparação com padrões contidos no PDF 02 (ICDD, 2003).

Espectrometria de Raios-X por Energia Dispersiva (EDX) - O equipamento utilizado foi um espectrômetro de raios X por energia dispersiva - EDX-700 Shimadzu.

Capacidade de Troca de Cátions (CTC) - Para determinação da Capacidade de Troca de Cátions (CTC) foi utilizado um destilador de Kjeldahl modelo MA-036Plus.

Adsorção Física de Nitrogênio - Na obtenção das isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio a $-196^\circ C$ foi utilizado um aparelho ASAP 2020 da Micromeritics.

Planejamento experimental fatorial - O planejamento fatorial teve como objetivo verificar se existe efeito significativo entre a concentração e o pH, além das interações entre estes fatores sobre as variáveis resposta percentagem de remoção (%Rem) e capacidade de remoção (q_{eq}), através da análise de variância (ANOVA) utilizando o *Software Minitab 15.0* (MINITAB, 2006).

Foi adotado um planejamento fatorial 2^2 com triplicata no ponto central. A matriz de entrada de dados e os sinais para os efeitos fatoriais estão apresentados na Tabela 1, totalizando 7 experimentos. A partir do planejamento, foi possível identificar as melhores respostas dos fatores.

Tabela 1 - Matriz de ensaios do planejamento fatorial 2^2 incluindo o ponto central.

Ensaio	Nível do fator concentração (ppm)	Nível do fator pH	Fator concentração (ppm)	Fator pH	Variável resposta
1	10	3	-1	-1	Y_1
2	50	3	+1	-1	Y_2
3	50	5	+1	+1	Y_3
4	10	5	-1	+1	Y_4
5	30	4	0	0	Y_5
6	30	4	0	0	Y_6
7	30	4	0	0	Y_7

Testes em Sistema de Banho Finito (Ensaio de adsorção) - O estudo da adsorção do metal cádmio, em argila esmectita natural foi realizado pelo método de imersão em volume finito de um líquido, também conhecido como banho finito ou simplesmente *batch*. A metodologia encontra-se descrita em (Patrício, 2012).

Estudo Cinético do Processo de Adsorção do Metal - Foi utilizado sistema de banho finito na realização dos testes cinéticos, com as condições de pH e concentração que apresentaram os melhores resultados no planejamento experimental (pH = 5 e $C_0 = 50$ ppm). O experimento consistiu em manter sob agitação constante 16 frascos de erlenmeyer com 50 mL de solução de metal (cádmio), a temperatura constante de 25°C e pH de 5,0, uma mistura na proporção de 1/100 massa argila/ volume da solução.

Para a obtenção da cinética de remoção, foram coletadas alíquotas de solução contendo o metal, em intervalos de tempos de 1; 1,5 ; 2; 2,5 3; 4; 5; 8; 12; 16; 20; 30; 40; 50; 60 minutos, para a obtenção da curva de concentração dos metais em função do tempo de remoção, a fim de se avaliar o tempo de equilíbrio.

DESENVOLVIMENTO

As argilas esmectíticas são amplamente utilizadas para fins industriais, tanto em sua forma natural ou após as modificações apropriadas (HELLER-KALLAI, 2001). Elas possuem características específicas, tais como uma elevada área de superfície específica, capacidade de troca catiônica e propriedades de hidratação (LANTENOIS *et al.*, 2008).

Os metais pesados constituem um importante grupo de contaminantes que afeta as águas, o solo e os alimentos. O termo metal pesado tem sido frequentemente utilizado como o nome de um grupo que inclui os metais e os metaloides que estariam relacionados com toxicidade e ecotoxicidade. Os metais pesados são introduzidos no ambiente como resultado das atividades industriais e desenvolvimento tecnológico (CHOJNACKA, 2010; OPEOLU *et al.*, 2010), e tem causado diminuição na qualidade da água, trazendo efeitos nocivos para a flora e fauna e, conseqüentemente, prejudicando a saúde humana, pela sua acumulação na cadeia alimentar e persistência na natureza.

A remoção de íons metálicos tóxicos de poluentes de efluentes industriais vem se tornando uma preocupação constante devido os efeitos tóxicos que esses metais causam ao meio ambiente poluindo as águas e o solo (VINODH *et al.*, 2011). A presença desses íons nos efluentes representa formas de contaminação de recursos hídricos, cuja qualidade das águas torna-se cada vez mais comprometida, uma vez que esses podem ser disseminados via cadeia alimentar (VELI; ALYÜZ, 2007).

Na indústria, o objetivo do controle da poluição de águas é remover ou minimizar geração de contaminantes tóxicos como os metais pesados. Muitos processos industriais envolvem utilização de metais pesados para chegar ao produto final e seus efluentes devem ser tratados para posterior descarte (KURNIAWAN *et al.*, 2006).

As principais técnicas utilizadas para redução da quantidade de íons de metais pesados em efluentes são a precipitação química, troca iônica (colunas e resinas), adsorção com carvão ativado, separação por membrana, osmose reversa e métodos eletrolíticos. Entretanto a aplicação desses métodos é limitada, pois envolvem altos custos de implantação e operação. Isso incentivou a pesquisa exigindo tecnologias de baixo custo, e uma variedade de técnicas para o tratamento de águas residuais industriais tem sido desenvolvida nas últimas décadas (VIEIRA *et al.*, 2010).

Dentre os vários processos, a adsorção é uma das tecnologias promissoras neste propósito, especialmente utilizando adsorventes de baixo custo, como resíduos agrícolas,

materiais argilosos, zeólitas, biomassa e resíduos industriais. O interesse da pesquisa por materiais adsorventes de baixo custo com capacidade de remoção de metais tem sido intensificado (AHMARUZZAMAN, 2011).

As argilas têm sido extensamente empregadas como adsorventes na remoção de metais pesados, por possuírem características adequadas, baixo custo, alta disponibilidade e necessidade de pouco processamento.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Tabela 2 estão apresentados os resultados de composição química da argila Chocobofe.

Tabela 2 - Composição química da argila Chocobofe.

Argila	Componentes (%)				
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO
Chocobofe	71,79	14,25	8,23	1,05	2,18

A análise de composição química da argila Chocobofe indica a presença de óxidos de silício (SiO₂) e alumínio (Al₂O₃) como principais constituintes dos minerais da argila, totalizando percentagem acima de 84%, além da presença dos óxidos de ferro (Fe₂O₃), potássio (K₂O), cálcio (CaO) e magnésio (MgO), característicos dos argilominerais nas suas formas naturais. A presença do Al₂O₃ em quantidade significativa nas amostras (14,25%) resulta, na sua maior parte, do Al que está combinado na estrutura como cátion trocável, derivado dos minerais argilosos presentes nas amostras (SOUZA SANTOS, 1989). De acordo com a análise da composição química a argila pode ser classificada como uma bentonita policatiônica, devido à presença dos cátions Ca²⁺ e Mg²⁺ que são relevantes para o processo de adsorção. Esse tipo de argila é frequentemente a mais encontrada no Brasil (VIEIRA *et al.*, 2010).

Na Figura 1 está apresentado o difratograma de Raios-X da argila chocobofe.

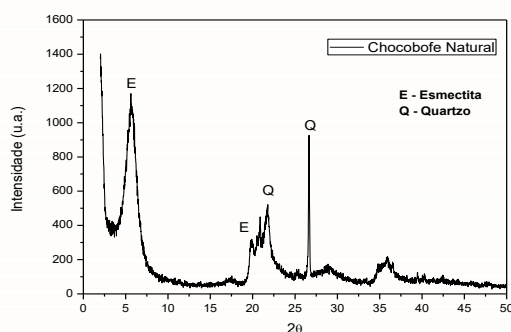


Figura 1 - Difratoograma de Raios-X da argila chocobofoe.

Analisando o difratograma apresentado na Figura 1, observa-se a presença de picos característicos da esmectita (E) e do quartzo (Q), principais componentes do argilomineral esmectítico, caracterizado pela distância interplanar $d_{001} = 15,61\text{Å}$ e $3,35\text{Å}$, característicos das argilas esmectitas (SOUZA SANTOS, 1989). A identificação por difração de Raios-X mostrou que a argila Chocobofoe é constituída por uma mistura de argilominerais do grupo das esmectitas. As argilas esmectitas, por exibirem extensas substituições isomórficas tanto nas folhas tetraédricas quanto nas folhas octaédricas, confere a essas argilas elevadas capacidade de troca catiônica, que as tornam excelentes materiais adsorventes em processos de adsorção. Caglar *et al.*, 2009

Na Tabela 3 é apresentado o resultado da Capacidade de Troca de Cátions (CTC) da argila Chocobofoe.

Tabela 3 - Capacidade de troca catiônica da argila ChocobofoeB.

AMOSTRA	CTC (meq/100g de argila)
Argila Chocobofoe	66,00

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 3, o valor obtido da capacidade de troca catiônica da argila Chocobofoe (66 meq/100g de argila), está de acordo com a faixa esperada para argilas esmectitas da Paraíba (VIEIRA *et al.*, 2010; CAGLAR *et al.*, 2009).

Na Figura 2 está apresentada a isoterma de adsorção e dessorção de N_2 a -196°C referente à argila Chocobofoe.

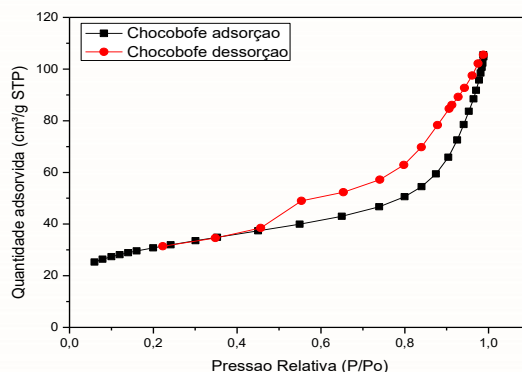


Figura 2 - Isotermas de fisissorção de N₂ da argila Chocobofe.

Ao analisar o comportamento da isoterma obtida, é possível classificá-las, de acordo com Brunauer *et al.* (1938), como isotermas BET tipo IV. A forma da isoterma é típica de sólidos mesoporosos com baixa microporosidade.

A determinação da área superficial específica, volume e diâmetros de poros da argila, foram realizados a partir das isotermas de fisissorção de nitrogênio. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 - Propriedades texturais da argila Chocobofe.

ARGILA	S _{BET} (m ² .g ⁻¹)	V _{tp} (cm ³ .g ⁻¹)	V _{micro} (cm ³ .g ⁻¹)	V _{meso}	D _p
				(cm ³ .g ⁻¹)	(nm)
Chocobofe	109	0,155	0,0129	0,1378	5,70

S_{BET}=área específica; V_{tp}=volume total de poros; V_{micro}=volume de microporos; V_{meso}=volume de mesoporos; D_p=diâmetro de poros.

A argila Chocobofe apresentou valores de área superficial específica de 109 m².g⁻¹, que indica a capacidade de superfície disponível para certas reações por unidade de massa e volume total de poros de 0,155 cm³.g⁻¹, valores típicos encontrados na literatura para argilas do grupo das esmectitas (RODRIGUES, 2003).

Na Tabela 5 está apresentado os resultados da adsorção para o metal cádmio obtidos para a percentagem de remoção (%Rem) e capacidade de remoção (q_{eq}), através do planejamento fatorial 2² com triplicata no ponto central, obtidos com os ensaios em sistema de banho finito com a argila Chocobofe.

Tabela 5 - Resultados obtidos para a percentagem e a capacidade de remoção de cádmio para a argila Chocobofe.

ENSAIO	VARIÁVEIS	CÁDMIO
--------	-----------	--------

	C_i (mg.L ⁻¹)	pH	%Rem	q_{eq} (mg.g ⁻¹)
1	10	3	64,22	0,53
2	50	3	81,94	4,10
3	50	5	88,54	4,43
4	10	5	97,95	0,81
5	30	4	89,47	2,68
6	30	4	92,50	2,78
7	30	4	93,00	2,79

Analisando o comportamento do conjunto de dados obtidos (Tabela 5), observa-se que o maior percentual de remoção de foi no ensaio 4, com um percentual de 97,95%, para uma concentração inicial de 10 mg.L⁻¹ e pH de 5. Enquanto a melhor capacidade de remoção foi alcançada no ensaio 3 com valor de 4,43 mg de metal/g de argila para os maiores valores de concentração e pH, 50 mg.L⁻¹ e 5, respectivamente. Observa-se que, os melhores resultados de percentagem de remoção (%Rem) e capacidade de remoção (q_{eq}) foram atingidos nos níveis mais altos de pH com valor 5 e concentração inicial (C_i) com valor de 50 ppm.

Na Figura 3 é apresentada a curva da cinética de adsorção de cádmio em solução, na concentração inicial de 130 mg.L⁻¹. O estudo teve como objetivo à obtenção do tempo de equilíbrio e a determinação do comportamento cinético do processo.

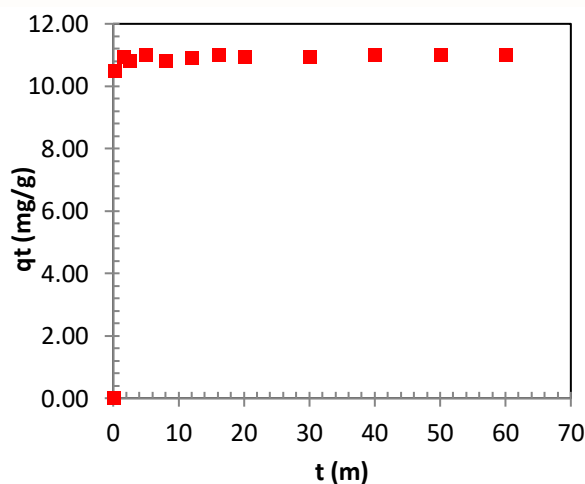


Figura 3 - Cinética de adsorção para a argila chocobofo.

Observa-se por meio da Figura 3 que em 10 minutos o sistema argila/íon metálico entra em equilíbrio, indicando a rapidez do processo. Este comportamento se deve ao fato de que, no início há uma grande quantidade de sítios vazios disponíveis na superfície da argila para a adsorção, com o decorrer do tempo essa quantidade diminui devida uma etapa lenta de adsorção

na superfície interna do adsorvente, o que dificulta o processo de adsorção nos sítios restantes (WU *et al.*, 2009).

CONSIDERAÇÕES FINAIS

O espectro de difração de raios X confirma que a argila natural é amostra de bentonita, composta por argilominerais do grupo da esmectita. Através da análise de EDX verificou-se que a argila chocobofo apresentara em sua composição basicamente Si e Al característicos de argilas da Paraíba, traços de Mg, Ca e K; apresenta também em sua composição o Fe. Em relação à capacidade de adsorção do metal Cd^{2+} , observou-se pelos resultados que a argila Chocobofo apresentou boa capacidade de remoção. Os resultados dos testes cinéticos indicaram que o processo de remoção do íon Cd^{2+} pela argila é rápida, sendo necessário um tempo de 10 minutos para alcançar o equilíbrio.

REFERÊNCIAS

- AHMARUZZAMAN, M. Industrial wastes as low-cost potential adsorbents for the treatment of wastewater laden with heavy metals. *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 166, p. 36–59, 2011.
- OPEOLU, B. O.; BAMGBOSE, O.; AROWOLO, T. A. AND ADETUNJI, M. T. Utilization of biomaterials as adsorbents for heavy metals' removal from aqueous matrices. *Scientific Research and Essays*, v. 5, pp. 1780–1787, 2010.
- FENG, N; GUO, X.; LIANG, S.; ZHU, Y.; LIU, J. Biosorption of heavy metals from aqueous solutions by chemically modified Orange peel. *Journal of Hazardous Materials*, v. 185, p. 49 – 54, 2011.
- YILMAZER, P.; SARACOGLU, N. Bioaccumulation and bisorption of copper (II) and Chromium (III) from aqueous solutions by *Pichia stiptis* yeast. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*; v. 84, p. 604 – 610, 2009.
- UCUN, H.; AKSAKALB, O.; YILDIZ, E. Copper (II) and zinc (II) bisorption on *Pinus sylvestris* L. *Journal of Hazardous Materials*; v. 161, p. 1040 – 1045, 2009.
- KOKAOBA, S. Adsorption of Cd (II), Cr (III) and Mn (II) on natural sepiolite. *Desalination*, p. 24 – 30, 2009.

OZDES, D.; DURAN, C.; SENTURK, H.B. Adsorptive removal of Cd (II) and Pb (II) ions from aqueous solutions by using Turkish illitic clay. *Journal of Environmental Management* v.92 (2011) p. 3082 e 3090 2011.

PATRÍCIO, A. C. L. Remoção de Metais Pesados (Zn, Pb, Zn/Pb) Utilizando Como Adsorvente a Argila Brasgel Organofilizada. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química, Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande, 2012.

HELLER-KALLAI, L. Protonation–deprotonation of dioctahedral smectites. *Applied Clay Science*, v. 20, p. 27 - 38, 2001.

LANTENOIS, S.; CHAMPALLIER, R.; BÉNY, J. M.; MULLER, F. Hydrothermal synthesis and characterization of dioctahedral smectites: A montmorillonites series. *Applied Clay Science*, v. 38, p. 165 - 178, 2008.

CHOJNACKA, K. Biosorption and bioaccumulation – the prospects for practical applications. *Environment International*, v.36, p. 299-307, 2010.

VINODH, R.; PADMAVATHI, R.; SANGEETHA, D. Separation of heavy metals from water samples using anion exchange polymers by adsorption process. *Desalination*, v. 267, p. 267–276, 2011.

VELI, S.; ALYÜZ, B. Adsorption of copper and zinc from aqueous solutions by using natural clay. *Journal of Hazardous Materials*, v. 149, p. 226-233, 2007.

KURNIAWAN, T.A.; CHAN G.Y.S.; WAI-HUNG LO; BABEL, S. Physico-chemical treatment techniques for wastewater laden with heavy metals, *Chemical Engineering Journal*, v. 118, p. 83-98, 2006.

VIEIRA, M. G. A.; ALMEIDA NETO, A. F.; GIMENES, M. L.; DA SILVA, M. G. C. Removal of nickel on Bofe bentonite calcined clay in porous bed. *Journal of Hazardous Materials*, v. 176, p. 109–118, 2010.

SOUZA SANTOS, P. *Ciência e Tecnologia de Argilas*, v. 1, 2a Ed., Ed. Edgard Blücher Ltda, 1989.

CAGLAR, B; AFSIN, B; TABAK, A; EREN, E. Characterization of the cation-exchanged bentonites by XRPD, ATR, DTA/TG analyses and BET measurement. *B. Chemical Engineering Journal*, v. 149, p. 242–248, 2009.

RODRIGUES M. G. F. Physical and catalytic characterization of smectites from Boa-Vista, Paraíba, Brazil. *Cerâmica* v. 49, p. 146-150, 2003.