

ATIVÇÃO TÉRMICA E CARACTERIZAÇÃO DA ARGILA VISANDO SUA A UTILIZAÇÃO COMO ADSORVENTE EM COLUNAS DE LEITO FIXO PARA A REMOÇÃO DE CÁDMIO

M. M. da Silva⁽¹⁾, M. L. P. Silva⁽²⁾, S. J. Kleinübing⁽³⁾, M. G. C. Silva⁽³⁾; M. G. F. Rodrigues⁽¹⁾.

(1) Universidade Federal de Campina Grande; (2) Universidade Federal Rural do Semi-Árido; (3) Universidade Estadual de Campinas;

Av. Aprígio Veloso, 882, Bodocongó, Campina Grande – PB CEP 58.109-970 Brasil
E-mail: marciliomaximo@yahoo.com.br

RESUMO

Neste trabalho estudou-se a remoção do cádmio num efluente sintético usando-se argila de Pernambuco, em sistemas de coluna de leito fixo. A argila de Pernambuco na sua forma "in natura" foi ativada termicamente a 500 °C. Os materiais foram caracterizados usando Fluorescência de Raios X (FRX), Difração de Raios X (DRX) e Adsorção Física de Nitrogênio (Método de BET). Nos ensaios realizados em coluna de leito fixo, foi aplicado um planejamento fatorial do tipo 2² e verificou-se que o aumento da vazão influencia negativamente o processo de remoção de cádmio enquanto que a concentração atua de forma positiva. Os estudos realizados apontaram estes materiais como promissores na remoção de íons Cd²⁺ em efluentes sintéticos contendo baixos teores deste metal.

Palavras-chave: Cádmio, adsorção, argila, coluna de leito fixo.

INTRODUÇÃO

A poluição e conseqüente contaminação por metais pesados de ecossistemas aquáticos ou terrestres ocorrem de maneira lenta e, por este motivo, pode-se considerar erroneamente que não traz graves efeitos. Porém os metais pesados se acumulam nos organismos e seus efeitos, muitas vezes, só serão sentidos quando

toda a cadeia alimentar estiver com níveis acima dos suportáveis. Assim, procede a preocupação com estes elementos e, cada vez mais, as pesquisas no tratamento de efluentes contaminados devem ser incentivadas.

O cádmio foi descoberto, em 1817, por F. Strohmeyer, professor de metalurgia em Goettingen, na Alemanha. É um elemento relativamente raro, encontrado em traços (2 a 3 partes por mil) na maioria dos minérios de zinco. É extraído na forma de sulfato de cádmio, contido como impureza no sulfato de zinco⁽¹⁾.

A maior parte do cádmio produzido é empregada na proteção do aço contra corrosão, na fabricação de baterias Ni/Cd, como pigmento principalmente em plásticos, estabilizador na indústria de plásticos, em ligas, pesticidas, detectores de fumaça, em telas fosforescentes entre outros^{(1),(2)}.

É tóxico mesmo em pequenas concentrações. Depois de ingerido, o Cádmio é transportado para todas as partes do corpo pela corrente sanguínea. As maiores concentrações são sempre encontradas nos rins e no fígado, sendo que 1/3 e 1/6 de todo o cádmio encontrado no corpo, é acumulado, respectivamente, nesses órgãos. Após longo período de exposição a baixos teores, a maior parte deste metal é encontrada nos músculos.

A eficiência de absorção pelo intestino é de cerca de 5%, porém a deficiência de ferro e cálcio pode elevar o percentual de absorção para 10 a 20%. Para o pulmão, esse valor pode variar de 10 a 60%. Ao fumar um cigarro, inala-se cerca de 0,1 a 0,2µg de Cádmio.

O cádmio não penetra na placenta, portanto, não envenena o feto como o mercúrio. Uma das maiores causas de envenenamento por cádmio ingerido está relacionada com o seu período de meia-vida no corpo humano, que é de 16 a 33 anos⁽²⁾.

O uso de argilas para adsorção ou eliminação de metais pesados nos efluentes tem sido objeto de estudo em uma grande quantidade de trabalhos devido às suas várias vantagens econômicas^{(3),(4),(5),(6)}. O custo destes adsorventes é relativamente baixo quando comparado a outros adsorventes alternativos, incluindo o carvão ativado, zeólitas naturais e sintéticas, resinas de troca iônica entre outros.

Argilas e minerais como montmorilonita, vermiculita, illita, caulinita e bentonita são alguns materiais naturais que estão sendo estudados como adsorventes de metais pesados^{(7),(8)}. Outra vantagem da utilização de argilas como adsorventes está relacionada às suas propriedades intrínsecas tais como: grande área superficial

específica, excelente estabilidade física e química e de várias outras propriedades estruturais⁽⁹⁾.

Alguns tipos de argila (especialmente bentonita e montmorilonita) também são amplamente utilizados como barreiras para evitar contaminação de águas subterrâneas e do solo em aterros, como resultado de lixiviação de metais pesados. Abollino et al. (2003)⁽¹⁰⁾, observaram que o montmorilonita sódica adsorve Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb e Zn, mesmo quando as substâncias orgânicas estão presentes. Em Covelo et al. (2008)⁽¹¹⁾, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn foram adsorvidos nas argilas simultaneamente a partir de soluções com várias concentrações.

MATERIAIS E MÉTODOS

A argila bentonítica proveniente do município de Toritama, estado de Pernambuco foi moída e peneirada, sendo utilizada na faixa granulométrica 35 – 48 mesh, com diâmetros de partícula médios de 0,358 mm.

Observou-se que quando em solução aquosa a argila de Pernambuco se dissolvia parcialmente, desta forma foi realizado um tratamento térmico na argila visando torná-la mecanicamente mais estável. A amostra foi submetida ao processo de calcinação em mufla a diferentes temperaturas entre 100 e 500 °C por períodos de 24 horas, sendo que a argila de Pernambuco tornou-se mecanicamente mais estável (não apresentou dissolução), após a calcinação a 500°C.

A análise química foi realizada em um Espectrômetro de Raios-X por Energia dispersiva EDX-700 Shimadzu.

A difração de raios-X foi realizada em um aparelho da marca Philips X'PERT MPD com radiação $K\alpha$ do cobre, tensão de 40 kV e corrente de 40 mA.

A área superficial foi determinada através da fisissorção de nitrogênio, pelo método de BET. A análise foi realizada em um equipamento BET Gemini III 2375 Surface Area Analyser da Micromeritics.

As soluções nas concentrações definidas para os ensaios foram preparadas a partir da diluição de uma solução de Nitrato de Cádmio, $Cd(NO_3)_2$, a uma concentração de 1000 ppm, preparada com água destilada e $Cd(NO_3)_2$.

Os ensaios foram realizados em um sistema de leito fixo, composto por uma coluna de acrílico com dimensões de 12 cm de comprimento e 1,4 cm de diâmetro, uma bomba peristáltica e mangueiras de silicone.

Para avaliar a influência da vazão de alimentação da coluna e da concentração de cádmio no processo de remoção foi realizado um planejamento experimental. O modelo Fatorial foi do tipo 2^2 , com ponto central, tendo como respostas o efeito de duas variáveis sobre a capacidade e a percentagem de remoção de cádmio da argila de Pernambuco. Os valores do planejamento para os níveis (+) e (-) e do ponto central (0) estão mostrados na Tabela 1.

Tabela 1- Valores para os Níveis escolhidos

Variáveis	Níveis		
	-	+	0
Concentração (ppm)	150	300	225
Vazão (ml/min)	5	9	7

A matriz do planejamento é mostrada a seguir, na Tabela 2.

Tabela 2 – Matriz de planejamento

Ensaio	Concentração	Vazão
1	-	-
2	+	-
3	-	+
4	+	+
5	0	0
6	0	0

Os resultados de interesse, a percentagem e a capacidade de remoção do cádmio, foram calculadas pelas equações (A) e (B) respectivamente. A influência das variáveis sobre as respostas foi analisada com o auxílio do software STATISTICA 5.0, fornecendo um modelo matemático para representar o processo de remoção.

$$\% Rem = \left(\frac{C_o - C}{C_o} \right) * 100 \quad (A)$$

$$q_{eq} = \frac{C_o Q}{1000m} \int_0^t \left(1 - \frac{C}{C_o} \right) dt \quad (B)$$

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Caracterização do adsorvente

A Tabela 3 apresenta os resultados obtidos para a composição química da argila de Pernambuco.

Tabela 3 – Composição química da argila de Pernambuco

Elemento	Pernambuco Natural (%)	Pernambuco Calcinação (500°C) (%)
SiO ₂	49,140	49,375
Al ₂ O ₃	26,179	27,242
Fe ₂ O ₃	10,662	9,787
K ₂ O	6,222	5,914
MgO	3,011	2,637
CaO	2,083	1,799
Na ₂ O	1,283	1,735
Impurezas	1,420	1,511

A análise de composição química da argila de Pernambuco natural indica a presença de óxidos de silício (SiO₂) e alumínio (Al₂O₃) como principais constituintes dos materiais, além da presença dos óxidos de ferro (Fe₂O₃), potássio (K₂O), cálcio (CaO) e magnésio (MgO), característicos dos argilominerais nas suas formas naturais. Estes resultados concordam com aqueles encontrados na literatura para argilas brasileiras⁽¹²⁾. Com relação ao processo de calcinação a 500°C para a argila de Pernambuco não foram observadas variações significativas na sua composição.

A Figura 1 apresenta os difratogramas da argila de Pernambuco natural e calcinadas a 100°C, 200°C, 300°C, 400°C e 500°C respectivamente.

Observa-se que o difratograma da argila de Pernambuco natural apresenta os picos característicos da montmorilonita (M) e do quartzo (Q), principais componentes das argilas bentoníticas⁽¹²⁾. Verifica-se também que o processo de calcinação não provoca a destruição da estrutura da argila de Pernambuco, ocorrendo apenas a diminuição dos picos característicos. Desta forma pode-se utilizar a argila de Pernambuco calcinada à temperatura de 500°C como adsorvente no processo de remoção de cádmio, visto que a estrutura da mesma foi preservada.

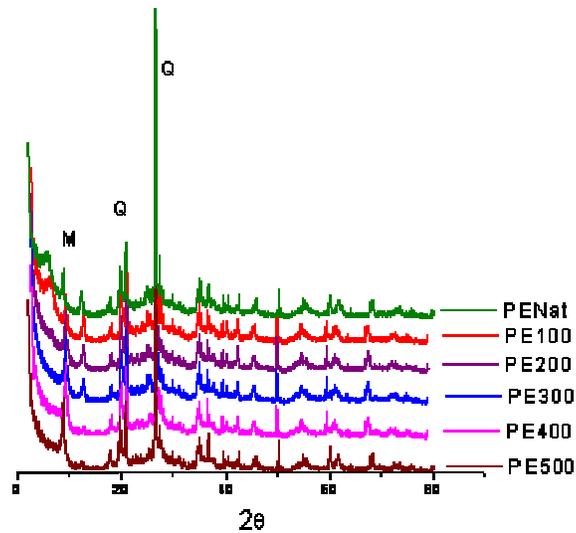


Figura 1 – Difratoograma das argilas de Pernambuco natural e calcinadas a 100°C, 200°C, 300°C, 400°C e 500°C.

Os resultados obtidos para a área superficial específica das amostras tanto in natura quanto calcinadas encontram-se na Tabela 4.

Tabela 4 – Área superficial das amostras pelo método BET

Argila	Área Superficial (m²/g)
Argila de Pernambuco in natura	63,08
Argila de Pernambuco Calcinada	58,73

Observa-se que, apesar da calcinação, o valor da área superficial da argila de Pernambuco calcinada a 500°C, apresentou uma diminuição na área de aproximadamente 6,9% em relação à argila natural.

As isotermas de fisissorção de N₂ para as argilas de Pernambuco natural e calcinada encontram-se na Figura 2.

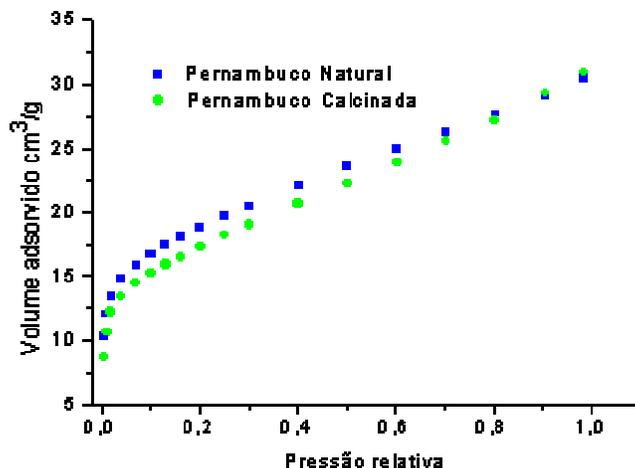


Figura 2 – Isotermas de fisissorção de N₂ das Argilas de Pernambuco Natural e Calcinação (500°C).

Através dos resultados encontrados verifica-se que tanto as isotermas das argilas in natura como as amostras calcinadas seguem o comportamento de isoterma do tipo I da classificação BET, que é típica de sólidos microporosos⁽¹³⁾.

Avaliação do potencial de remoção de cádmio pela argila de Pernambuco

As Figuras 3 a 5 apresentam as curvas de ruptura da remoção de cádmio para a argila de Pernambuco calcinada a 500°C, segundo as condições de operação definidas para o planejamento experimental.

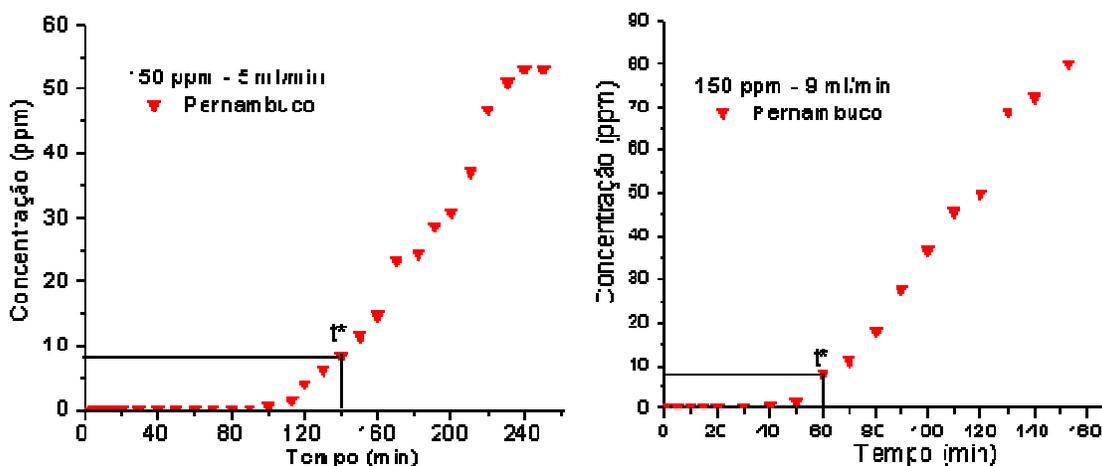


Figura 3 – Curva de ruptura para concentração de 150 ppm e vazão de 5 e 9 ml/min.

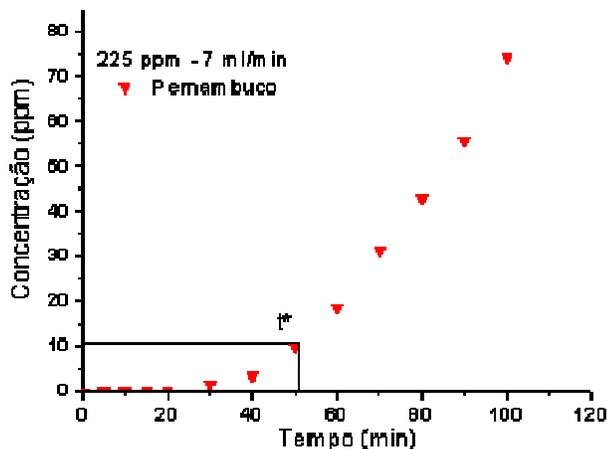


Figura 4 – Curva de ruptura para concentração de 225 ppm e vazão de 7 ml/min.

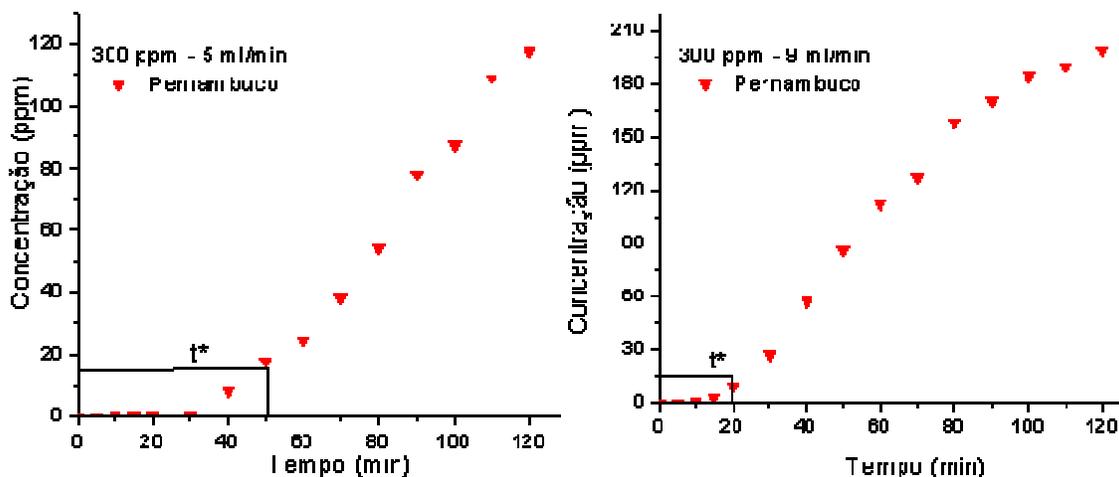


Figura 5 – Curva de ruptura para concentração de 300 ppm e vazão de 5 e 9 ml/min.

Pode-se observar através das figuras 3 a 5 que o processo de remoção de cádmio em coluna de leito fixo apresenta comportamento cinético esperado segundo a literatura⁽¹⁴⁾, onde no início a concentração de metal na saída da coluna é nula, aumentando ao longo do tempo e tendendo à saturação total do leito.

Os resultados obtidos para a porcentagem e a capacidade de remoção, através do planejamento fatorial 2² para o sistema de remoção de Cd⁺² de efluentes sintéticos pela argila de Pernambuco calcinada a 500°C, são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 – Resultados obtidos a partir do Planejamento Fatorial 2² para Argila de Pernambuco.

Ensaio	Vazão	Concentração	Capacidade de remoção	% Removida Cd ⁺²
1	-1	-1	1,20	99,98
2	1	-1	1,46	99,97
3	-1	1	2,35	98,10
4	1	1	2,49	96,74
5	0	0	1,99	99,85
6	0	0	1,77	99,83

Partindo-se da análise realizada com o STATISTICA 5.0, foi proposto um modelo que relaciona a capacidade e a porcentagem de remoção de Cd⁺² pela argila de Pernambuco, com os fatores estudados, os quais são representados pelas equações (C) e (D).

Estes modelos usam valores codificados (-1, e 1) para as variáveis.

$$\%REM = 99,08 - 0,34 * \text{vazão} - 1,28 * \text{conc} - 0,34 * \text{vazão} * \text{conc} \quad (R^2 = 0,8107) \quad (C)$$

$$q_{eq} = 1,88 + 0,10 * \text{vazão} + 0,54 * \text{conc} - 0,03 * \text{vazão} * \text{conc} \quad (R^2 = 0,9807) \quad (D)$$

Observa-se que o modelo proposto para a capacidade de remoção apresenta coeficiente de correlação elevado, indicando que o mesmo pode representar o processo, considerando um nível de confiança de 95%, entretanto para a resposta porcentagem de remoção, não foram obtidos modelos representativos ao nível de 95% confiança.

A influência das variáveis vazão e concentração sobre a capacidade e a porcentagem de remoção de cádmio pode ser vista através dos gráficos de Pareto, onde a variável apresenta uma influência estatisticamente significativa, quando seu efeito ultrapassa a linha de $p = 0,05$.

As Figuras 6 e 7 apresentam o gráfico de Pareto para o processo de adsorção do cádmio pela Argila de Pernambuco.

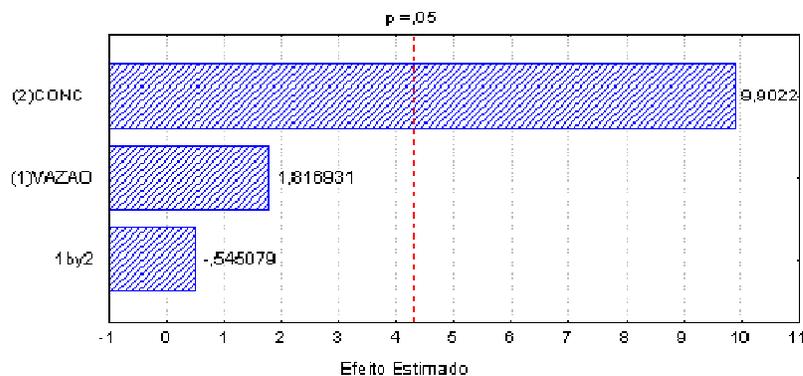


Figura 6 – Gráfico de Pareto para capacidade de remoção da Argila de Pernambuco.

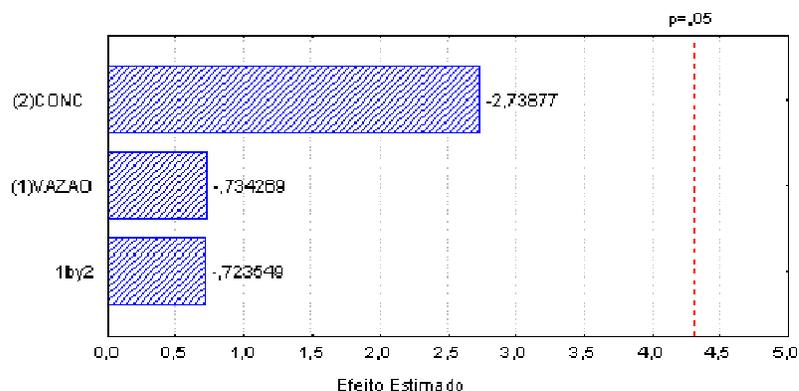


Figura 7 – Gráfico de Pareto para percentagem de remoção da Argila de Pernambuco.

Com relação à capacidade de remoção da argila de Pernambuco calcinada a 500°C, a concentração apresenta uma influência positiva, ou seja, quando se aumenta a concentração de 150 ppm (nível -1) para 300 ppm (nível +1), obtém-se um valor superior para a capacidade de remoção. A variável vazão não apresentou influência estatisticamente significativa, ao nível de 95% de confiança, sobre a capacidade de remoção de cádmio.

Considerando a influência sobre a percentagem de remoção, verifica-se que nenhuma das variáveis, dentro da faixa em estudo, apresenta influência significativa ao nível de 95% de confiança.

De acordo com os resultados obtidos com o planejamento experimental fatorial 2², quanto maior a concentração de cádmio na solução, maior a capacidade de remoção da argila. Com relação à percentagem de remoção, o aumento da vazão

implica na diminuição da eficiência do processo, verificando-se que o melhor valor a ser utilizado é o de 5 ml/min.

CONCLUSÕES

A partir do estudo realizado pode-se concluir que o tratamento térmico realizado não destruiu a estrutura da argila. O processo de remoção do cádmio pela argila de Pernambuco é eficiente. No sistema de coluna de leito fixo, o aumento da concentração de cádmio interfere significativa e positivamente na percentagem de remoção do cádmio, enquanto que a vazão não possui influência significativa na capacidade de remoção nem na percentagem de íons removidos, portanto deve-se alimentar o sistema com baixas vazões de efluentes.

REFERÊNCIAS

- (1) LEE, J. D., **Química inorgânica não tão concisa**, tradução da 4a edição inglesa, ed. Edgar Blücher LTDA, p.363-370, 1997.
- (2) LAWS, E. A., **Aquatic Pollution: an introductory text**, ed. John Wiley & Sons, Inc., p. 388 – 389, 1993.
- (3) BABEL, S.; KURNIAWAN, T.A., Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review, **J. Hazard. Mater. B** 97, pag 219–243, 2003.
- (4) OUHADI, V.R.; YONG, R.N.; SEDIGHI, M., Desorption response and degradation of buffering capability of bentonite, subjected to heavy metal contaminants, **Eng. Geol.** 85 (1–2), pag 102–110, 2006.
- (5) NOVAKOVIC, T.; ROZIC, L.; PETROVIC, S.; ROSIC, A., Synthesis and characterization of acid-activated Serbian smectite clays obtained by statistically designed experiments, **Chem. Eng. J.** 137 (2), pag 436–442, 2008.
- (6) STATHI, P.; LITINA, K.; GOURNIS, D.; GIANNOPOULOS, T. S.; DELIGIANNAKIS, Y.; Physicochemical study of novel organoclays as heavy metal ion adsorbents for environmental remediation, **J. Colloid Interface Sci.** 316 (2) pag 298–309, 2007.
- (7) Bhattacharyya, K.G.; Gupta, S.S.; Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: a review, **Adv. Colloid Interface** 140 (2) pag 114–131, 2008.

- (8) SAJIDU, S. M. I.; PERSSON, I.; MASAMBA, W. R. L.; HENRY, E.M.T., Mechanisms of heavy metal sorption on alkaline clays from Tundulu in Malawi as determined by EXAFS, **J. Hazard. Mater.** 158 (2–3), pag 401–409, 2008.
- (9) CHEN, W.J.; HSIAO, L. C.; CHEN, K. K. Y., Metal desorption from copper(II)/nickel(II)- spiked kaolin as a soil component using plant-derived saponin biosurfactant, **Process Biochem.** 43 (5), pag 488–498, 2008.
- (10) ABOLLINO, O.; ACETO, M.; MALANDRINO, M.; SARZANINI, C.; MENTASTI, E., Adsorption of heavy metals on Na-montmorillonite. Effect of pH and organic substances, **Water Res.** 37 (7), pag 1619–1627, 2003.
- (11) COVELO, E. F.; VEGA, F. A.; ANDRADE, M. L., Sorption and desorption of Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn by a fibric histosol and its organo-mineral fraction, **J. Hazard. Mater.** 159 (2–3), pag 342–347, 2008.
- (12) SOUZA SANTOS, P., **Ciência e Tecnologia de Argilas**, v. 3, Ed. Edgard Blücher Ltda., São Paulo-SP, 2ª ed., 1992.
- (13) GREGG, S. J.; Sing, K. S. W.; **Adsorption, Surface Área and Porosity**; Academic Press; London, p 41,1982.
- (14) MCCABE, W. L, SMITH, J. C., HARRIOT, P., **Unit Operations of Chemical Engineering**, 6ª edição, McGraw-Hill Book Company, p. 816-817, 2000.

THERMAL ACTIVATION AND CHARACTERIZATION OF CLAY AIMING THEIR USE AS SORBENT IN FIXED BED COLUMNS TO REMOVE CADMIUM

ABSTRACT

In this work we studied the removal of cadmium in a synthetic wastewater using clay of Pernambuco - Brazil, in systems of fixed bed column. Clay was thermally activated at 500 °C. The materials were characterized using X-ray Fluorescence (XRF), X-ray Diffraction (XRD) and nitrogen adsorption (BET method). For tests in fixed bed column, we applied a factorial design 2² and found that increasing the flow adversely affects the process of removing cadmium concentration while acting positively. The studies showed these materials as promising for the removal of Cd²⁺ ions in synthetic wastewater containing low levels of this metal.

Keywords: Cadmium, adsorption, clay, fixed bed column.