

CARACTERIZAÇÃO DE ADSORVENTE (ARGILA CHOCOLATE B) VISANDO A REMOÇÃO DE CÁDMIO

J. D. Mota, (UFCG); M. G. F Rodrigues, (UFCG); W. S. Lima, (UFCG); R. S. Souza, (UFCG).

Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia,
Unidade Acadêmica de Engenharia Química, Laboratório de Desenvolvimento de
Novos Materiais (LABNOV) Av. Aprígio Veloso 882, Bloco CM, Campina Grande-PB,
Brasil, CEP: 58109-970, Fone: (83) 3310-1115 Fax: (83) 3310-1114. e-mail:

wsl_20@yahoo.com.br, meiry@deq.ufcg.edu.br

RESUMO

As argilas esmectíticas, caracterizam-se por possuírem uma alta capacidade de troca catiônica e capacidade de remoção de íons metálicos. Possuem grande importância industrial, por sua abundância e baixo custo. A primeira parte deste trabalho foi caracterizar a argila denominada Chocolate B através das técnicas de Difração de Raios X, Espectrofotometria de Raios X por Energia Dispersiva e Adsorção Física de Nitrogênio. A segunda parte do trabalho visa avaliar a significância das variáveis: pH e concentração inicial na remoção de cádmio, num sistema em batelada. No planejamento experimental foi adotada uma análise fatorial 2^2 com adição no ponto central, sendo avaliado o percentual de remoção (%Rem) e a capacidade de remoção (q_{eq}). Os resultados de DRX corroborando com a análise química (EDX) caracterizam a Chocolate B como sendo uma argila esmectítica. A análise estatística mostrou uma grande influência da variável pH na remoção do cádmio.

Palavras-chave: Argila esmectítica; cádmio; adsorção; percentual de remoção; capacidade de remoção.

INTRODUÇÃO

A crescente busca por alternativas que visem melhorar e minimizar os grandes impactos provocados pela emissão de metais tóxicos por diversas indústrias vem causado questionamentos a cerca de toda essa problemática ambiental, pelo fato destes poluentes serem grandes agentes contaminantes principalmente das águas superficiais e do subsolo.

Os metais pesados são elementos químicos que possuem peso específico superior a 5 g/cm^3 , sendo considerados “elementos traço” por serem naturalmente encontrados em poucas partes por milhão (ppm) ⁽¹⁾⁽²⁾.

A toxicidade apresentada pelos metais pesados afeta de maneira direta o ser humano. A toxicidade de um metal ou de um composto metálico tem sido definida como a capacidade intrínseca de causar prejuízos a vida, incluindo o seu potencial cancerígeno, mutagênico e efeito teratogênico. Essa toxicidade pode ser manifestada de forma aguda ou crônica; aguda refere-se aos efeitos adversos produzidos por tóxicos administrados por uma dose múltipla num período menor ou igual a 24 horas. Verifica-se que a atividade crônica é difícil de se avaliar através das condições de laboratório e do tempo requerido ⁽³⁾.

Desta forma, o estudo de novas tecnologias e processos para remoção de metais pesados tem sido proposto. Dentre os processos voltados à recuperação de metais, a adsorção tem sido muito utilizada principalmente por sua eficiência, especificidade e ainda, pela possibilidade de se trabalhar em baixas concentrações. A adsorção é uma operação de transferência de massa onde, um sólido (adsorvente) tem a propriedade de assimilar em sua estrutura, determinadas moléculas (adsorbato) presente em um fluido ⁽⁴⁾.

Diante de toda essa problemática as legislações estão cada vez mais severas e assim, na tentativa de amenizar os impactos causados por estes metais, as argilas surgem de maneira eficiente para serem utilizadas como adsorvente.

A argila esmectita possui um alto potencial de adsorção, como também a possibilidade de ativação quando submetida a processos que promovam melhorias de suas propriedades ⁽⁵⁾. As esmectitas são largamente usadas numa gama de aplicações devido a sua capacidade de troca de cátions, capacidade de expansão, alta área específica e por possuírem fortes capacidades de adsorção/absorção ⁽⁶⁾.

Este estudo, assim como outros trabalhos que vem sendo desenvolvidos no Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais (LABNOV) na remoção de metais pesados ⁽⁷⁻¹⁰⁾, foi realizado para caracterizar a argila Chocolate B visando sua utilização como adsorvente no processo de remoção de cádmio através de banho finito com um planejamento fatorial 2^2 com triplicata no ponto central. A argila Chocolate B foi caracterizada por espectrometria de raios X por energia dispersiva, difração de raios X e adsorção física de nitrogênio (método BET).

MATERIAIS E MÉTODOS

Materiais

A argila utilizada neste trabalho foi a argila chocolate B do grupo das esmectitas proveniente do município de Boa-Vista/PB.

Caracterização

A argila Chocolate B foi caracterizada pelos seguintes métodos: difração de raios X (DRX), espectrometria de raios X por energia dispersiva e adsorção física de N_2 (método BET).

Difração de raios X (DRX)

Os dados foram coletados utilizando o método do pó empregando-se um difratômetro Shimadzu XRD-6000 com radiação $CuK\alpha$, tensão de 40 KV, corrente de 30 mA, tamanho do passo de 0,020 2θ e tempo por passo de 1,000s, com velocidade de varredura de $2^\circ(2\theta)/min$, com ângulo 2θ percorrido de 5° a 80° .

Espectrometria de raios X por Energia Dispersiva (EDX)

A análise foi realizada utilizando o equipamento Shimadzu 720 com tubos de raios X de alvo de Ródio (Rh) nas seguintes condições: tensão de 40KV, corrente de 30mA e resfriamento por ar.

Adsorção Física de N₂ (Método de BET)

A análise foi realizada com o equipamento da marca ASAP 2020 Micromeritics com taxa de aquecimento de 10°C/min, com uma temperatura máxima de 350°C; vácuo de 10 µmHg.

Planejamento experimental

Foi adotado o planejamento experimental fatorial, pois possibilita analisar os efeitos de dois tipos de fatores no experimento. O objetivo foi verificar se existe efeito significativo entre a concentração inicial e o pH, além das interações entre estes fatores, através da análise de variância – ANOVA utilizando o Software Minitab 15.0⁽¹¹⁾.

Na realização deste trabalho foi adotado o planejamento fatorial 2² com triplicata no ponto central. E os efeitos adotados foram concentração (10, 30 e 50 ppm) e pH (3, 4 e 5). 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 2² incluindo o ponto central.

Ensaio	Fator C _i (ppm)	Fator pH	Nível do fator C _i (ppm)	Nível do fator pH
1	10	3	-	-
2	50	3	+	-
3	50	5	+	+
4	10	5	-	+
5	30	4	0	0
6	30	4	0	0
7	30	4	0	0

A triplicata do ponto central (0) permite obter uma estimativa independente do erro a ser obtido, ou seja, não repercutem nas estimativas usuais dos efeitos em um planejamento fatorial 2²⁽¹²⁾.

Preparação das soluções e ensaios de Banho finito

Para a obtenção da concentração de cádmio (10, 30 e 50 ppm) foi utilizado o sal de nitrato de cádmio hexahidratado ($\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), e após a realização de cálculos obtive-se as concentrações iniciais de cádmio em solução.

Para o ajuste do pH das soluções contendo a solução de cádmio em contato com o a argila (adsorvente) foram preparadas soluções de ácido clorídrico (HCl) e hidróxido de sódio (NaOH) diluídas a 3%, com o intuito de ajustar o pH durante todo o ensaio para 3,0, 4,0 e 5,0.

Os ensaios foram realizados simultaneamente, seguiu-se a matriz de planejamento de ensaios. Pesou-se 0,5 g de argila e colocou-a em contato com 50 ml da solução contendo cádmio com concentrações de 10, 30 e 50 ppm. Quando colocados em contato, solução e argila, rapidamente ajustou-se o pH para 3,0; 4,0 ou 5,0; de acordo com a matriz de ensaios e colocou-se sob agitação mecânica constante de 200 rpm durante 5 horas de forma a garantir o equilíbrio do sistema, onde a cada 60 min. observava-se a variação de pH, ajustando-o, sempre que necessário).

Determinação da quantidade de Cádmio

Na determinação da quantidade de cádmio foi utilizado o método de espectrofotometria de absorção atômica para a determinação do teor de metal presente na fase líquida das soluções preparadas e submetidas aos respectivos experimentos. A tecnologia de espectrofotometria de absorção atômica foi usada por ser relativamente precisa rápida e ainda pelo fato de se utilizar pequenas quantidades de amostra.

A percentagem de remoção (%Rem), bem como a capacidade de remoção foram obtidas através das equações, 1 e 2, respectivamente:

$$\% \text{ Rem} = \left(\frac{C_i - C}{C_i} \right) * 100 \quad (1)$$

Em que:

%Rem é a percentagem de zinco removido;

C_i é a concentração inicial (mg/L);

C é a concentração final (mg/L).

$$q_{eq} = \frac{V}{m} (C_i - C_{eq}) \quad (2)$$

Em que:

q_{eq} é a capacidade de remoção no equilíbrio (mg de metal/g de adsorvente);

V é o volume do adsorbato (mL);

m é a massa de adsorvente (g);

C_{eq} é a concentração no equilíbrio (mg/L).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 apresenta o difratograma de raios X da argila Chocolate B natural.

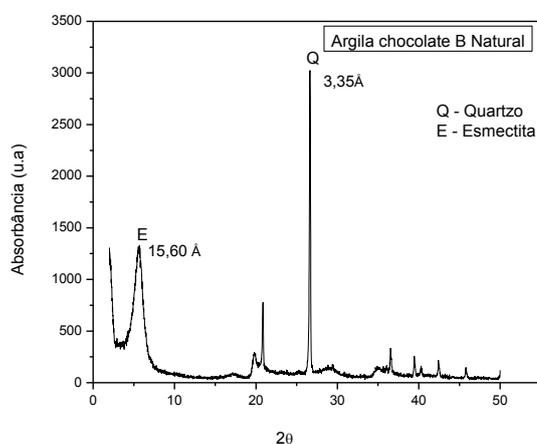


Figura 1: Difratograma de raios X da argila Chocolate B natural.

O difratograma de raios X da argila Chocolate B natural (Figura 1) apresenta os picos característicos da argila esmeclita chocolate B, onde esta apresenta uma distância interplanar em d_{001} 15,60 Å correspondente ao argilomineral da esmeclita⁽¹³⁾. O quartzo é caracterizado pela distância interplanar de 3,35 Å⁽¹⁴⁾.

A composição química da argila Chocolate B é apresentada na Tabela 2.

A Tabela 2 apresenta os resultados de Espectrometria de raios X por Energia Dispersiva (EDX). Esta análise visa à identificação dos componentes químicos presentes na amostra em forma de óxidos.

Tabela 2: Composição química da argila Chocolate B.

Composição Química	Argila Chocolate B Natural (%)
SiO ₂	69.39
Al ₂ O ₃	14.91
Fe ₂ O ₃	9.06
CaO	1.99
MgO	1.69
SO ₃	1.62
Outros	1.34

De acordo com a Tabela 2, percebe-se que a argila chocolate B é composta basicamente por óxidos de silício, alumínio e ferro provenientes possivelmente pela presença dos argilominerais quartzo, caulinita e esmectita, respectivamente ⁽¹⁵⁾.

Os demais óxidos (cálcio, magnésio, sulfato e outros) existem na amostra em percentuais inferiores a 2%. O magnésio e o cálcio estão presentes na amostra geralmente, como óxidos na forma de cátions trocáveis ⁽¹⁶⁾ ⁽¹⁷⁾.

A Figura 2 apresenta a isoterma de adsorção de N₂ da argila Chocolate B natural.

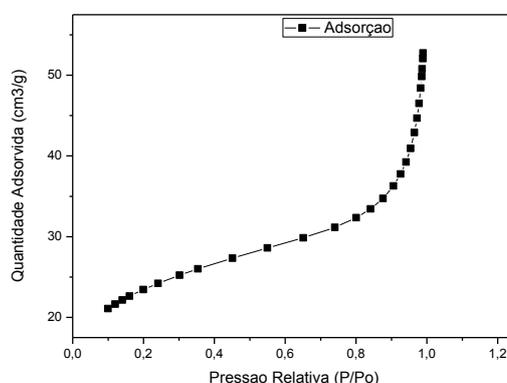


Figura 2: Adsorção Física de N₂ para argila Chocolate B natural.

O resultado obtido através de adsorção física de N₂ para a argila Chocolate B apresenta um valor de área superficial específica de 82 m²/g, valor típico de argila esmectítica ⁽¹⁰⁾.

A Tabela 3 apresenta os resultados do percentual de remoção (%Rem) e capacidade de remoção (q_{eq}), através do planejamento fatorial 2² com triplicata no ponto central para o sistema de remoção de cádmio pela argila Chocolate B.

Tabela 3: Resultados obtidos do planejamento experimental 2² para a argila Chocolate B.

Ensaio	Ci (ppm)	pH	(% Rem)	q _{eq} (mg/g)
1	10	3	53,01	0,44
2	50	3	50,00	2,50
3	50	5	73,60	3,68
4	10	5	83,13	0,69
5	30	4	71,90	2,16
6	30	4	70,30	2,11
7	30	4	80,77	2,42

Os valores obtidos para remoção e capacidade de remoção foram 83,13% e 3,68%, respectivamente. Observa-se que para os melhores resultados de remoção (%Rem) e capacidade de remoção (q_{eq}) foram atingidos no ensaio com pH 5, ou seja, no nível mais elevado de pH. Já as concentrações foram diferenciadas para estes dois resultados, onde para o %Rem esta foi igual a 10ppm e para a q_{eq} foi 50ppm. Estes valores são explicados pela alta capacidade de adsorção e a afinidade da argila esmectítica pelo metal cádmio, que de acordo com ⁽¹⁸⁾, as argilas apresentam uma relativa afinidade com os cátions divalentes, no caso da montmorilonita, a afinidade segue a seguinte sequência: Ca²⁺ > Pb²⁺ > Cu²⁺ > Mg²⁺ > Cd²⁺ > Zn²⁺. Nessa faixa de pH (3-5), os efeitos da precipitação de metais em forma de hidróxidos são reduzidos, ou seja, a remoção se dá potencialmente por adsorção ⁽¹⁹⁾. Para valores de pH > 6 há uma diminuição da solubilidade dos metais, favorecendo a precipitação ⁽²⁰⁾.

CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos de caracterização pôde-se perceber que as análises de difração de raios X e espectrometria de raios X por energia dispersiva demonstraram que a argila Chocolate B é formada basicamente pelo argilomineral esmectita. O valor de área superficial específica pelo método de BET foi um resultado tipicamente de uma argila esmectita.

Para os resultados relacionados à remoção e a capacidade de remoção de cádmio em argila natural em sistema de banho finito com o planejamento fatorial 2², as condições que apresentaram melhores resultados foram pH igual a 5 e

concentração inicial de 10 e 50ppm para remoção e capacidade de remoção, respectivamente. Onde se obteve 83,13% de remoção e para capacidade de remoção 3,68 miligrama de cádmio que são removidos em 1 grama de argila.

Assim, pode-se sugerir que a argila Chocolate B natural apresentou-se promissora como adsorvente para utilização em tratamento de efluentes sintéticos na remoção de cádmio.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a CAPES e ao CNPq pelas bolsas concedidas e a Petrobras pelo auxílio financeiro.

REFERÊNCIAS

- (1) MATTIAZZO–PREZOTTO, M. M., comportamento de cobre, cádmio e zinco adicionados a solos de clima tropical em diferentes valores de pH, Tese (livre docência) Escola Superior de Agricultura Luiz Queiroz, Piracicaba , Universidade de São Paulo p.197, 1994.
- (2) DEL RIO, D. T., Biossorção de cádmio por leveduras *Sacaromyces Cerevisiae*, Dissertação, Escola Superior de Agricultura Luiz Queiroz, Piracicaba , Universidade de São Paulo, 2004.
- (3) SILVA, M. L. P. Remoção de Cádmio de efluentes sintéticos pela argila bentonita. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química, Universidade Federal de Campina Grande – UFCG, Campina Grande – PB; 2005.
- (4) RUTHVEN, D. M., Principals of Adsorption and Adsorption Processes, John Wiley & Sons, p. 436, 1984.
- (5) ABREU, S. F. Recursos minerais do Brasil. (Edgard Blücher Ltda, Ed.) Vol.1 p 324. São Paulo, 1973.
- (6) ALTHER, G. R., Royal Soc. Chem. 259-277. Carmen Lúcia Vieira José, 2000.

- (7) LIMA, W. S. Estudo da aplicação de argilas para atenuação de metais pesados destinadas à aplicação em aterro de resíduo industrial. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química, Universidade Federal de Campina Grande – UFCG; Campina Grande – PB, 2011.
- (8) LIMA, W. S.; RODRIGUES, M. G. F.; BRITO, A. L. F.; PATRÍCIO, A. C. L.; MOTA, M. F. 26º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2011, Porto Alegre – RS, 2011.
- (9) MOTA, M. F.; Silva, J. A.; QUEIROZ, M. B.; LABORDE, H. M. y RODRIGUES, M. G. F. Brazilian Journal of Petroleum And Gas, p 097-107, 2011.
- (10) RODRIGUES, M. G. F. Physical and catalytic characterization of smectites from Boa-Vista, Paraíba, Brazil. Cerâmica. 49:146-150, 2003.
- (11) MINITAB Inc. Statistical Software Data Analysis Software. Version 15, 2006.
- (12) MONTGOMERY, D. C.; Design and Analysis of Experiments, John Wiley & Sons, New York, EUA, 1996.
- (13) CHOY, J.H.; KWAK, S.Y.; HAN, Y.S.; KIM, B.W. New organo-montmorillonite complexes with hydrophobic and hydrophilic functions. Materials Letters, 33: 143-147, 1997.
- (14) PATRÍCIO, A. C. L.; DA SILVA, M. M.; MOTA, M. F.; LIMA, W. S.; RODRIGUES, M. G. F. processo de obtenção de argila organofílica utilizando dois sais quaternários de amônio (Praepagen e Dodigen). Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2010.
- (15) SOUZA, S. P. Ciência e Tecnologia de Argilas, vol. 1, 2a Ed., Edgar Blücher, S. Paulo, SP, 1992.
- (16) MENEZES, R. R.; SOUTO, P. M.; SANTANA, L. N. L.; NEVES, G. A.; KIMINAMI, R. H. G. A.; FERREIRA, H. C. Argilas bentoníticas de Cubati, Paraíba, Brasil: Caracterização física-mineralógica. Cerâmica. 55: p. 163-169, 2009.
- (17) GRIM, R. E.; Clay Mineralogy, 2nd Ed., McGraw-Hill Book, New York, EUA, 1968.

¹⁸⁾ BERGAYA, F.; THENG, B. K. G.; LAGALY, G. Handbook of Clay Science. Elsevier, 2006, p. 965.

⁽¹⁹⁾ KAYA, A.; ÖREN, A. H.; ADSORPTION OF ZINC AQUEOUS SOLUTIONS TO BENTONITE. JOURNAL OF HAZARDOUS; V. B125, p. 183 – 189, 2005.

⁽²⁰⁾ GUPTA, S. S.; BHATTACHARYYA, K. G. Interaction of metal íons with clays: I. A case study with Pb (II). Applied Clay Science, v.30, p.199 – 208, 2005.

PLANNING OF EXPERIMENTAL REMOVAL OF CADMIUM IN FINITE BATH SYSTEM USING THE CHOCOLATE CLAY B AS ADSORBENT

ABSTRACT

The smectite clays are characterized by having a high cation exchange capacity and ability to remove metal ions. They have great industrial importance, for its abundance and low cost. The first part of this work was to characterize the clay called Chocolate B through the techniques of X-Ray Diffraction, X-Ray Spectroscopy and Energy Dispersive Physical Adsorption of Nitrogen. The second part of the work aims to evaluate the significance of the variables: pH and initial concentration on removal of cadmium in a batch system. In the experimental design used was a 22 factorial analysis with the addition at the central point, and evaluated the percentage of removal (Rem%) and removal capacity (EQF). XRD results corroborating the chemical analysis (EDX), characterized as a B Chocolate smectite clays. Statistical analysis showed a strong influence of variable pH on the removal of cadmium.

Keywords: smectite clay; cadmium adsorption, removal percentage; removal capacity.