

Avaliação de argila bentonita do tipo chocobofe na adsorção de cádmio em sistema de banho finito

J. V. do N. Silva ^{1*}; A. C. L. Patrício¹; I. N. de Araujo ¹; M. G. F. Rodrigues¹

¹ Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia,
Unidade Acadêmica de Engenharia Química

Rua Aprígio Veloso, 882 – Bairro Universitário, CEP: 58429 - 140

* jvnsilva@ibest.com.br

RESUMO

Neste trabalho a argila esmectítica Chocobofe proveniente do estado da Paraíba foi investigada com o objetivo de avaliar sua afinidade e capacidade para remoção de cádmio, utilizando-se um sistema de banho finito. A argila foi caracterizada por meio de Difração de Raios X (DRX), Espectroscopia na Região do Infravermelho (IV) e Análise Térmica Diferencial e Gravimétrica (ATD/TG). Um planejamento fatorial 2² foi conduzido com três pontos centrais em sistema de banho finito para determinar a percentagem de remoção (%Rem) e capacidade de remoção (q_{eq}) da argila. Valores de 97,95% de percentagem de remoção e 4,43 mg/g de capacidade de remoção foram atingidos nos experimentos, indicando que o uso da argila Chocobofe apresenta-se como uma alternativa promissora na remoção de íons Cd²⁺.

Palavras-chave: Argila Chocobofe, Cádmio, Banho finito.

INTRODUÇÃO

A poluição ambiental causada pela disposição de metais pesados tem sido motivo de grande preocupação nos últimos anos. Os metais são introduzidos no meio ambiente como resultado das atividades industriais e desenvolvimento tecnológico ⁽¹⁻²⁾, 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 ⁽³⁾.

O cádmio é um dos poluentes metálicos mais comuns em águas residuais, devido o descarte no meio ambiente de forma direta ou indiretamente por diversos

segmentos industriais tais como de galvanização (tratamento de superfícies metálicas), operações de mineração e fundição, indústrias de fertilizantes, baterias entre outros ⁽⁴⁾.

É considerado elemento carcinogênico ou altamente indutor de carcinogênese em humanos tendo um tempo de permanência muito longo no corpo humano e exposição desse metal afeta negativamente a saúde ⁽⁵⁻⁶⁾.

O cádmio está na lista dos mais preocupantes devido a sua alta toxicidade e larga utilização e vem sendo descrito como um dos elementos mais perigosos de todos os metais contaminantes presentes no meio ambiente, não apenas pelos altos níveis de toxicidade, mas também devido sua ampla distribuição e aplicação industrial ⁽⁷⁻⁸⁾.

As principais técnicas utilizadas para redução da quantidade de íons de metais pesados de águas poluídas são: precipitação química, troca iônica, adsorção, separação por membrana e métodos eletrolíticos ⁽⁹⁻¹⁰⁾.

Como um processo de minimização de controle da poluição por metais pesados, a adsorção pode desempenhar um importante papel ambiental. Para tanto, muitos adsorventes podem ser usados como alternativas eficientes ⁽¹¹⁾.

Argilominerais tem um grande potencial como adsorvente eficiente devido à grande área superficial específica, estabilidade química e física em suas camadas estruturais, alta disponibilidade, baixo custo e alta capacidade de troca catiônica ⁽¹²⁾. Portanto, dentro deste contexto este trabalho faz parte de uma série ⁽¹³⁻¹⁸⁾ que tem o propósito de avaliar a remoção de cádmio em efluente líquido, através do processo de adsorção utilizando-se sistema de banho finito e tendo como adsorvente a argila Chocobofo natural.

MATERIAIS E MÉTODOS

Foi utilizada uma amostra de argila denominada Chocobofo proveniente do município de Boa-Vista/PB.

Caracterização da argila Chocobofo Natural

Difração de Raios X (DRX)

As amostras foram analisadas através do método do pó empregando-se um difratômetro Shimadzu XRD-6000 com tubos de raios X de alvo de Cobre ($\lambda = 1$,

5418Å), tensão de 40 KV, corrente de 30 mA, tamanho do passo de 0,02 em 2θ, tempo de exposição por passo de 1 s e numa faixa de ângulo 2θ de 2° a 50°.

Espectroscopia na Região do Infravermelho (IV)

As análises foram realizadas com pastilhas preparadas a partir de 0,0070 g de argila e 0,10 g de KBr prensadas a 5 T durante 30 s. As referidas amostras foram caracterizadas utilizando um espectrofotômetro de infravermelho (IV) da marca AVATAR TM 360 FT-IR E.S.P na região compreendida entre 4000 e 400 cm⁻¹.

Análise Térmica Diferencial e Termogravimétrica (ATD/TG)

As análises térmicas termogravimétrica (TG) e de diferencial (ATD) foram realizadas em um equipamento de marca TA Instruments e modelo SDT Q600, com uso de vazão de 100 mL/min. de ar, desde temperatura ambiente até 1000°C, utilizando razão de aquecimento de 10°C/min.

Capacidade de Adsorção

O teste de avaliação da capacidade de adsorção em solventes orgânicos foi baseado na norma ASTM F 726 – 99. Esse teste foi aplicado à argila Chocobofe sem tratamento (natural). Inicialmente, colocou-se em um recipiente Pyrex o solvente a ser testado até ocupar a altura de 2cm. Posteriormente, em uma cesta (fabricada manualmente a partir de tela de Aço Inoxidável com abertura de 0,044mm) adicionou-se 1,0g do material adsorvente (argila chocobofe) a ser testado. Em seguida, o sistema argila-cesta foi pesado e colocado no recipiente Pyrex com o solvente, onde permaneceu por 15 minutos. Após o tempo decorrido ergueu-se a cestinha e deixou-se escorrer o excesso de solvente orgânico por 15 segundos e, realizou-se uma nova pesagem. Esse procedimento foi repetido por três vezes visando obter resultados precisos. A quantidade adsorvida de solvente foi calculada a partir da Equação (A), mostrada abaixo.

$$Ad = \left(\frac{P_1 - P_2}{P_1} \right) \times 100 \quad (A)$$

Preparação dos Efluentes Sintéticos

Para a obtenção da concentração de cádmio a 10, 30 e 50 ppm foi preparada uma solução contendo 1500 ppm de Cd^{2+} utilizando o sal Nitrato de cádmio $Cd(NO_3)_2$.

Para o ajuste do pH das soluções contendo metal em contato com o adsorvente foram preparadas soluções de ácido clorídrico (HCl) e hidróxido de sódio (NaOH) diluídas a 3%, com a finalidade de ajustar o pH para 3, 4 e 5, sendo o pH uma das variáveis do planejamento fatorial 2^2 com 3 experimentos no ponto central.

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 esses fatores.

Foi realizado um planejamento fatorial 2^2 com 3 repetições no ponto central, como mostra a Tabela 1. A partir do planejamento, foi possível identificar as melhores respostas dos fatores. A adição de repetições no ponto central permite avaliar o erro experimental e não-linearidades ⁽¹⁹⁾.

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

Ensaio	Fator Concentração (mg/L)	Fator pH
1	-1	-1
2	+1	-1
3	+1	+1
4	-1	+1
5	0	0
6	0	0
7	0	0

Ensaio de Banho Finito

A capacidade de remoção (q_{eq}) e a Percentagem de remoção (%Rem) do metal cádmio foram avaliadas por meio de ensaios em banho finito, utilizando a argila Chocobofe. 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 zinco 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 e 5,0 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. observou-se a variação de pH, ajustando-se (quando necessário).

Determinação do teor de metal

A espectrofotometria de absorção atômica foi utilizada para a determinação do teor de metal presente na fase líquida das soluções preparadas e submetidas aos respectivos experimentos. A percentagem de remoção (%Rem), bem como a capacidade de remoção (q_{eq}) foram obtidas através das equações (B) e (C), respectivamente:

$$\% Rem = \left(\frac{C_o - C_{eq}}{C_o} \right) * 100 \quad (B)$$

Em que, %Rem é a percentagem de cádmio removido; C_o é a concentração inicial (mg/L); C_{eq} é a concentração final (mg/L).

$$q_{eq} = \frac{V}{m} (C_o - C_{eq}) \quad (C)$$

Em que, q_{eq} é a capacidade de remoção no equilíbrio (mg /g de adsorvente); V é o volume do adsorbato (mL); m é a massa de adsorvente (g); C_o = concentração inicial (mg/L); C_{eq} = concentração no equilíbrio (mg/L).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O valor da capacidade de troca catiônica da argila Chocobofoe (66 meq/100g) está de acordo com a faixa esperada para argilas esmectíticas da Paraíba, conforme a literatura ⁽²⁰⁾, 50 a 90 meq/100g de argila.

A Figura 1 apresenta o difratograma da argila Chocobofoe sem tratamento.

Analisando o difratograma da argila Chocobofoe, observa-se a presença de picos característicos da esmectita (E) e do quartzo (Q), principais componentes do argilomineral esmectítico, caracterizado pela distancia interplanar de 15,61Å e 3,35Å característico das argilas esmectitas ⁽²⁰⁾.

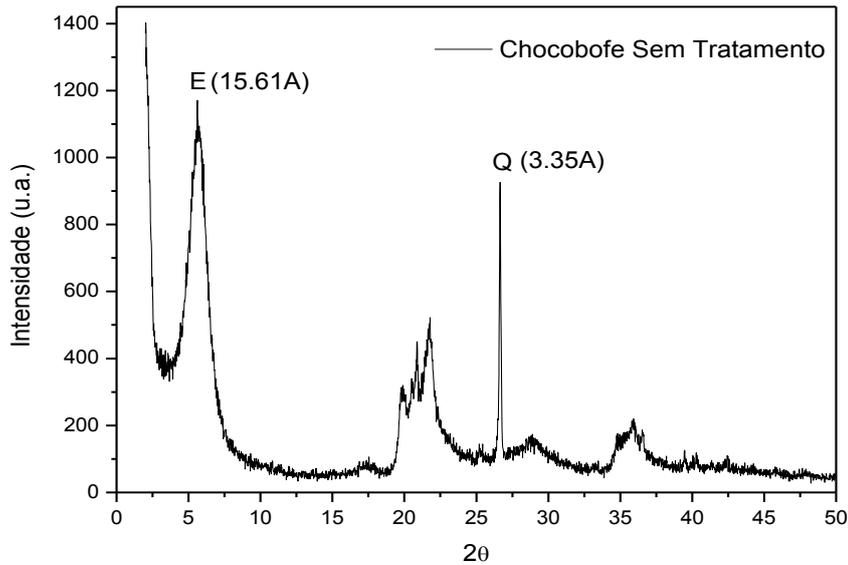


Figura 1. Difratoograma da argila Chocobofo sem tratamento.

A Figura 2 apresenta o espectro na região do infravermelho da argila Chocobofo sem tratamento.

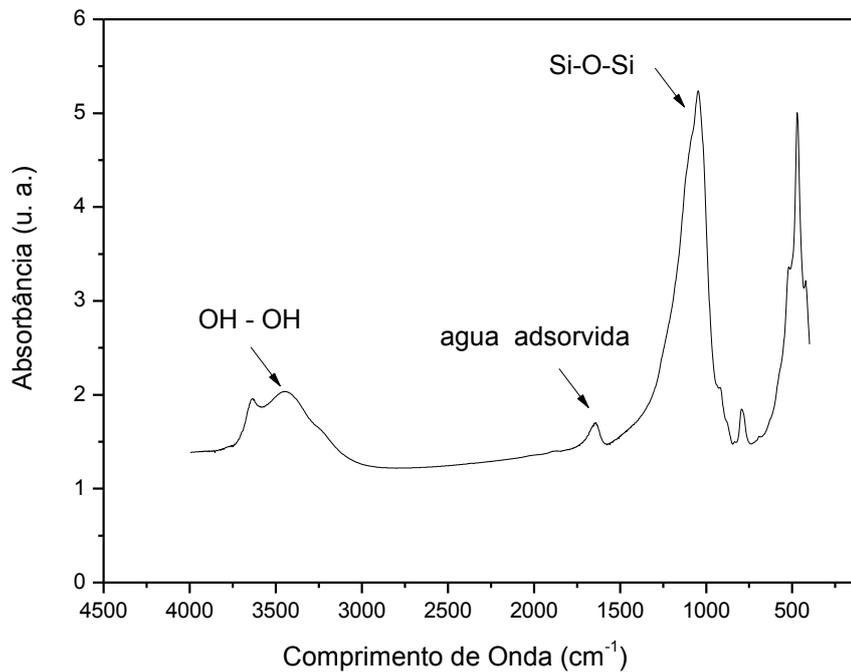


Figura 2. Infravermelho da argila Chocobofo sem tratamento

Com base no espectro apresentado na Figura 2 para a argila Chocobofo sem tratamento, apresenta bandas na região entre 3750 cm⁻¹ e 3500 cm⁻¹ às quais são atribuídas às vibrações do estiramento dos grupos hidroxilas e 1640 cm⁻¹ referente à

água adsorvida na estrutura do material. Bandas são observadas em torno de 1050 cm^{-1} relativas às vibrações dos grupos Si-O-Si das camadas tetraédricas de silicato, e bandas em torno de 920 cm^{-1} relativas aos grupos Al-OH-Al das camadas octaédricas de alumina ⁽²¹⁻²²⁾.

Na Figura 3 são mostradas as curvas de TG (termogravimétrica) e DTA (análise térmica diferencial) da argila chocobofo sem tratamento.

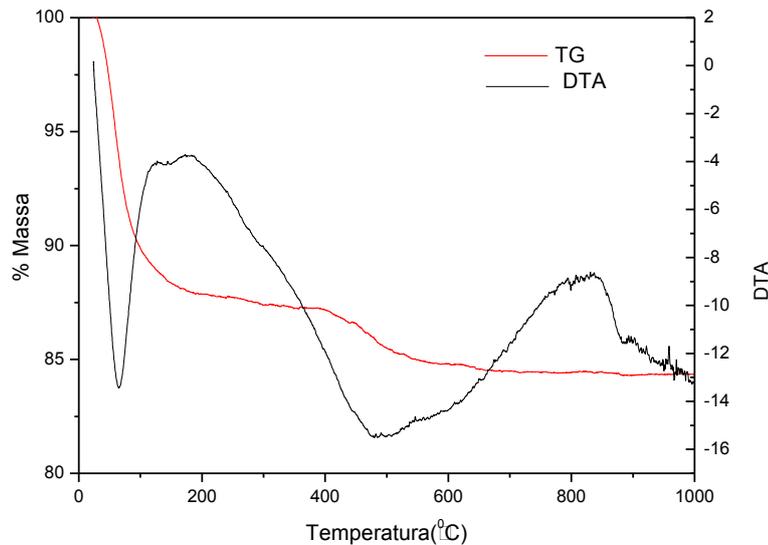


Figura 3. Curva de Análise Térmica Diferencial e Termogravimétrica da Argila Chocobofo sem tratamento.

Observa-se através da curva de TG da argila Chocobofo sem tratamento uma perda de massa de cerca de 11,87%, referente à perda de água livre e pela curva de DTA verifica-se o caráter endotérmico dessa perda que ocorre entre 19°C e 150°C , percebe-se também uma perda de massa de 0,93% entre 160°C e 344°C provavelmente devido à perda de matéria orgânica presentes na argila. Outra perda de massa de ordem de 2,43% é observada entre 400°C e 630°C devido à perda de hidroxila estrutural. Diante do exposto, a análise termogravimétrica para a amostra da argila Chocobofo sem tratamento, indica uma perda total de massa de 15,23% ⁽²³⁾.

Foi utilizada metodologia baseada na norma ASTM F 726-99 com o objetivo de obter a medida da capacidade de adsorção da argila Chocobofo sem tratamento e os resultados obtidos no teste estão apresentados na Tabela 3 e na Figura 4.

Tabela 2. Dados de adsorção para a argila Chocobofe sem tratamento

Solvente	Argila Chocobofe natural
Gasolina	3,16
Querosene	1,97
Diesel	3,76

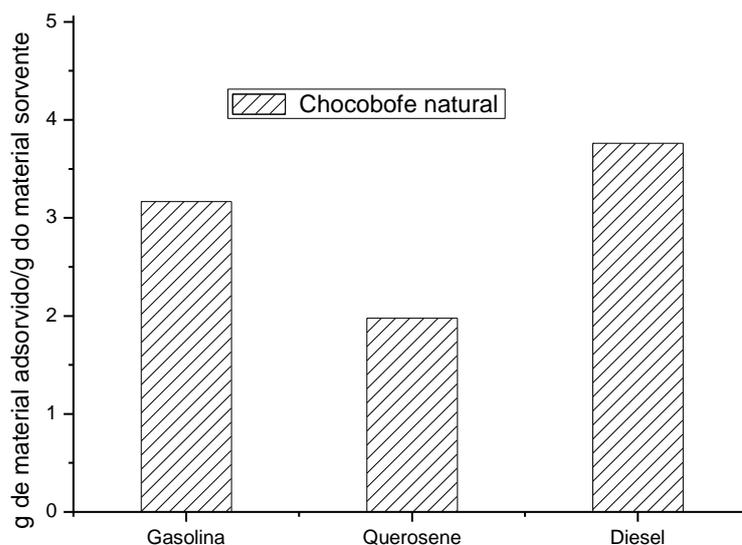


Figura 4. Capacidade de adsorção da argila Chocobofe sem tratamento

De acordo com os dados obtidos na Tabela 2 foi possível observar que a argila Chocobofe sem tratamento obteve um melhor desempenho no solvente Diesel (3,76) quando comparado com os solventes gasolina e querosene. Através dos resultados (Figura 4), verifica-se que a argila Chocobofe se tratamento adsorveu na seguinte ordem: diesel > gasolina > querosene.

Avaliação do potencial da Argila Chocobofe na remoção de cádmio em sistema de banho finito.

Os resultados obtidos no planejamento experimental para o sistema de remoção de cádmio em efluente líquido utilizando-se argila Chocobofe sem tratamento estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3. Resultados obtidos do planejamento experimental $2^2 + 3$ pontos centrais para a argila Chocobofo sem tratamento.

Ensaio	pH	C ₀ Teórica (mg/L)	% Rem	q _{eq} (mg/g)
1	3	10	64,22	0,53
2	3	50	81,94	4,10
3	5	50	88,54	4,43
4	5	10	97,95	0,81
5	4	30	89,47	2,68
6	4	30	92,50	2,78
7	4	30	93,03	2,79

Analisando o comportamento do conjunto de dados obtidos pela tabela 4 foi verificado que a argila Chocobofo sem tratamento apresentou para os ensaios 3 e 4 os melhores resultados com capacidade de remoção atingindo 4,43 mg de cádmio removido/g de argila (pH 5 e concentração 50 ppm), e percentual de remoção de 97,95%.

Nessa faixa de pH (3-5), os efeitos da precipitação do metal (Cd^{2+}) em forma de hidróxidos são reduzidos, ou seja, a remoção se dá potencialmente por adsorção. Para valores de pH > 6 há uma diminuição da solubilidade dos metais, favorecendo a precipitação ⁽²⁴⁾.

Os bons resultados são explicados pela alta capacidade de adsorção e a afinidade da argila esmectítica pelo metal cádmio, que de acordo com Bergaya ⁽²⁵⁾, as argilas apresentam uma relativa afinidade com os cátions divalentes, no caso da montmorilonita, a afinidade segue a seguinte seqüência: $\text{Ca}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$.

CONCLUSÕES

Através das técnicas de Difração de raios X foi possível verificar que a argila Chocobofo, é constituída por uma mistura de argilominerais do grupo da esmectítica.

O processo de adsorção para (Cd^{2+}), no sistema de banho finito, utilizando a argila Chocobofo apresentou boa percentagem de remoção (81,94-97,95%), levando em consideração que não houve precipitação do metal. Em relação à capacidade de adsorção, a argila apresentou um potencial de remoção (máximo de 4,43 mg metal/g de argila Chocobofo).

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a Petrobras pelo apoio financeiro, a CAPES pela bolsa concedida.

REFERÊNCIAS

1. SILVA M. L. P.; RODRIGUES M. G. F.; SILVA M. G. C.; Remoção de cádmio a partir da argila de Toritama (estado de Pernambuco) ativada termicamente em sistema de banho finito. *Cerâmica*, v. 55, p. 11-17, 2009.
2. CHOJNACKA, K.; Biosorption and bioaccumulation – the prospects for practical applications. *Environment International*, v.36, p. 299-307, 2010.
3. ESPINOZA-QUINONES, F. R.; MODENES, A. N.; THOME, L. P.; PALACIO, S. M.; TRIGUEROS, D. E. G.; OLIVEIRA, A. P.; Szymanski, N.; Study of the bioaccumulation kinetic of lead by living aquatic macrophyte *Salvinia auriculata*. *Chemical Engineering Journal*, v. 150, p. 2-3, 2009.
4. FAROOQ U.; KOZINSKI J. A.; KHAN M. A.; ATHAR M.; Biosorption of heavy metal ions using wheat based biosorbents - A review of the recent literature. *Bioresource Technology*, v. 101, p. 5043-5053, 2010.
5. JIANG, M.; JIN, X.; LU, X.; CHEN, Z.; Adsorption of Pb(II), Cd(II), Ni(II) and Cu(II) onto natural kaolinite clay. *Desalination*, v. 252, p. 33 - 39, 2010.
6. DING, Y.; JING, D.; GONG, H.; ZHOU, L.; YANG, X.; Biosorption of aquatic cadmium (II) by unmodified rice straw. *Bioresource Technology*, v. 114, p. 20–25, 2012
7. CELIK U.; CAKLI S.; OEHLENSCHLAGER J.; Determination of the lead and cadmium burden in some northeastern Atlantic and Mediterranean fish species by DPSAV. *European Food Research and Technology*, v. 218, p. 298 - 305, 2004.
8. FU F., WANG Q.; Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review. *Journal of Environmental Management*, v. 92, p. 407-418, 2011.
9. 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.
10. KUL, A. R.; KOYUNCUB, H.; Adsorption of Pb(II) ions from aqueous solution by native and activated bentonite: Kinetic, equilibrium and thermodynamic study. *Journal of Hazardous Materials*; v. 179; p. 332–339, 2010.
11. MIER, M.V.; CALLEJAS, R.L.; GEHR, R.; CISNEROS, B.E.J.; ALVAREZ, P.J.J: Heavy metal removal with Mexican clinoptilolite: multi-component ionic exchange. *Water Research*, v.35, p. 373-378, 2001.
12. 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 ,p. 3082-90, 2011.
13. SILVA, M. L. P. Remoção de cádmio de efluentes sintéticos pela argila bentonita. 2005. 83f. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química, Programa de Pós - Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande, 2005.
14. VILAR, W. C. T; Estudo da Remoção de Metal Pesado (níquel) de Efluentes Contaminados Utilizando Argila Nacional. Dissertação de Mestrado em

- Engenharia Química, Programa de Pós - Graduação em Engenharia Química Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande – PB, 2007.
15. ALMEIDA NETO, F. A. Desempenho de argilas bentoníticas na remoção de cátions de cádmio e cobre em colunas de leito fixo. Dissertação de mestrado em Engenharia Química, Programa de Pós - Graduação em Engenharia química da Universidade Federal de Campina Grande, 2007.
 16. VASCONCELOS, P. N. M. Estudo da Remoção de Metal Pesado (Zinco) de Efluente Sintético Utilizando Argilas Nacionais. Dissertação de mestrado em Engenharia Química, Programa de Pós - Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande, 2008.
 17. SOUSA, L. J. Remoção de Chumbo de Efluente Sintético e Tratamento do Resíduo Sólido Perigoso Gerado Utilizando a Estabilização por Solidificação. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química, Programa de Pós - Graduação em Engenharia Química Universidade Federal de Campina Grande, 2009.
 18. 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, Programa de Pós - Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande, 2011.
 19. MONTGOMERY, D. C.; RUNGER, G. C. Estatística Aplicada e Probabilidade para Engenheiros. São Paulo – SP, LTC Editora, 2ª Ed., 2003.
 20. SOUZA-SANTOS P.; Ciência e Tecnologia de Argilas, Edgard Blücher, Ed.; São Paulo, 1992.
 21. RODRIGUES, M. G. F.; PEREIRA K. R. O.; VALENZUELA-DIAZ F. R.; Obtenção e caracterização de materiais argilosos quimicamente ativados para utilização em catálise. Cerâmica v.52, p. 260-263, 2006.
 22. PATRÍCIO, A.C.L.; DA SILVA M.M.; LIMA W.S.; LABORDE, H.M.; RODRIGUES, M.G.F.; Tratamento e caracterização de argilas (brasgel e bentonita verde) visando o uso em testes de remoção de zinco de efluentes sintéticos. Anais do 55º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Porto de Galinhas, PE, 2011.
 23. 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, Programa de Pós - Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande, 2012.
 24. LIMA, W. S.; RODRIGUES, M. G. F.; Adsorção de zinco a partir de soluções aquosas usando argila Brasgel. Scientia Plena, v. 8, p. 01-13, 2012.
 25. BERGAYA, F.; THENG, B. K. G.; LAGALY, G.; Handbook of Clay Science. Developments in Clay Science, v.1, 2006.

EVALUATION OF CLAY BENTONITE CHOCOBOFE TYPE IN ADSORPTION OF CADMIUM IN BATH FINITE SYSTEM

ABSTRACT

In this work the smectite clays Chocobofe from the state of Paraíba was investigated in order to assess its affinity and ability to remove cadmium, using a finite bath system. The clay was characterized by X-ray Diffraction (XRD), Infrared Spectroscopy in the Region (IV) and Gravimetric and Differential Thermal Analysis (DTA/TG). A 2² factorial planning was conducted with three center points in finite bath system to determine the percentage removal (% Rem) and removal capability (qeq) of the clay. 97.95% Values of percent removal, and 4.43 mg / g of removal capability were achieved in experiments, indicating that the use of clay Chocobofe appears as a promising alternative for the removal of Cd²⁺ ions.

Keywords: Clay Chocobofe, Cadmium, Finite bath.