



ADSORÇÃO DO ÍON CÁDMIO EM COLUNAS DE LEITO FIXO UTILIZANDO O CARVÃO DE OSSO

J.G. Barbosa¹; C.H.J. Figueredo¹, A.K.A. Pereira¹; J.R.B. Neto¹, I. C. Ostroski¹

1-Instituto de Química – Universidade Federal de Goiás
Campus Samambaia – CEP: 74001-970– Goiânia-GO – Brasil
Telefone: (62) 352110-98– Email: indianara_ostroski@ufg.br

RESUMO: Este trabalho visa avaliar o efeito da vazão volumétrica para o íon Cd^{2+} e a construção da isoterma em colunas de leito fixo utilizando o carvão de osso de boi como adsorvente, o mesmo é considerado como rejeito por estar fora da especificação para fins de clarificação de xarope de açúcar. Foram realizados ensaios em fluxo ascendente com as vazões 2, 4, 6, 8, 10 e 12 mL/min para a concentração do íon cádmio de 4,34 meq L^{-1} . Na construção da isoterma foram realizados ensaios com concentrações de alimentação de 0,95 meq L^{-1} à 6,5 meq L^{-1} , a isoterma foi obtida por balanço de massa nas curvas de ruptura e ajustada aos modelos de Langmuir e Freundlich. O carvão se mostrou um bom adsorvente e obtiveram-se informações a respeito da capacidade de remoção do íon cádmio, essenciais para o projeto de processos de adsorção.

PALAVRAS-CHAVE: carvão ativado, cádmio, leito fixo

ABSTRACT: This study aims to evaluate the volumetric flow effect of the ion Cd^{2+} and the construction of the isotherm in fixed-bed columns using bone char as adsorbent, it is considered as waste to be out of specification for clarification syrup sugar. Assays with the upward flow 2, 4, 6, 8, 10 and 12 mL min^{-1} for cadmium ion concentration of 4.34 meq L^{-1} were performed. In the construction of the isotherm tests with concentrations of power of 0.95 meq L^{-1} to 6.5 meq L^{-1} were performed, the isotherm was obtained by mass balance in the breakthrough curves and adjusted to Langmuir and Freundlich models. The bone char proved to be a good adsorbent and information was obtained regarding the ability of removal of cadmium ion, essential for the adsorption processes project.

KEYWORDS: activated carbon, cadmium, fixed bed

1. INTRODUÇÃO

A poluição química é talvez o mais preocupante tipo de contaminação da água. No grupo de poluentes químicos, os metais pesados (Zn, Cd, Fe, Ni, Pb, Hg, Cr, Cu) são os mais estudados na atualidade, devido ao seu alto impacto em sistemas biológicos. O metal cádmio, objeto desse estudo, está presente em diferentes efluentes, como: de indústrias de fertilizantes, refino de petróleo, fundições que trabalham com aço, fábrica de reagentes orgânicos e inorgânicos.

Segundo Volesky (2001), devido à implantação progressiva de leis mais rigorosas com relação às descargas de efluentes contendo metais, as indústrias necessitam investir no desenvolvimento de técnicas para a remoção e recuperação de metais de suas águas residuárias.

No Brasil, a resolução nº 357 do CONAMA determina que a máxima concentração para o íon cádmio nos efluentes corresponde a 0,2 mg L^{-1} . Para atingir este nível permitido na legislação, vários métodos podem ser aplicados no tratamento de efluentes, dos quais pode-se citar precipitação



química, filtração por membrana, troca iônica/adsorção. Cada um desses processos apresentam vantagens e desvantagens, mas os métodos de adsorção e troca iônica se mostraram os mais efetivos para tratamento de águas (Ko *et al.*, 2001). Geralmente se apresentam como um processo complementar ao tratamento de efluentes.

Na busca de melhoramento do processo de adsorção e diminuição de custos operacionais, diversos estudos estão sendo feitos no desenvolvimento de adsorventes alternativos. O carvão de osso de boi atende a necessidade de baixo custo, pois este é produzido a partir dos resíduos da indústria frigorífica. Além disso, o carvão utilizado neste estudo é considerado rejeito de sua produção, pois possui granulometria fora da especificação para clarificação do xarope de açúcar.

Os carvões ativados convencionais são constituídos principalmente por carbono. Já o carvão de osso é composto em sua maior parte por hidroxiapatita e carbonato de cálcio, apenas 10% p/p é carbono (Guedes *et al.*, 2005). Por essa composição diferente dos carvões convencionais, existem muitos estudos a fim de analisar os mecanismos de adsorção e troca iônica nesse adsorvente.

A utilização de sistemas contínuos com colunas de leito fixo se mostra mais vantajosa em escala industrial por ocupar menor espaço físico, suportar grandes volumes de efluentes e diferentes concentrações na alimentação das colunas (Costa, 1998). Os parâmetros de transferência de massa necessários para projetar este processo são obtidos pelas curvas de ruptura. O conhecimento das zonas de transferência de massa (ZTM), variância dimensional de adsorção, razão operacional e capacidade dinâmica da coluna permite a otimização do processo obtendo-se a melhor vazão de trabalho. Também com as curvas de ruptura é obtido a isoterma dinâmica de adsorção, e por esta pode-se analisar a eficiência do adsorvente com relação à quantidade máxima retida no leito (Silva *et al.*, 2002).

Nesse contexto o presente trabalho visa o estudo do mecanismo de adsorção do íon cádmio (II) em carvão de osso bovino residual como adsorvente.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Composição do adsorvente

Segundo a empresa Bonechar carvão do Brasil Ltda, fornecedora do material estudado, a composição do carvão é apresentada na Tabela 1.

Tabela 1. Caracterização do carvão de osso bovino da empresa Bonechar do Brasil Ltda.

| Componente | Constituição em % |
|------------------------|-------------------|
| Carbono | 9-11% |
| Cinza solúvel em ácido | <3% |
| Fosfato tri cálcico | 70 – 76% |
| Carbonato de cálcio | 7 – 9% |
| Sulfato de cálcio | 0,1 – 0,2% |
| Ferro | <3 % |

2.2. Metodologia analítica

As soluções utilizadas neste trabalho foram preparadas a partir dos seguintes reagentes PA, marca Nuclear: $\text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (cloreto de cádmio hidratado), HNO_3 (ácido nítrico) e NaOH (hidróxido de sódio). O pH das soluções de cádmio foi fixado em 5,0.

Para a determinação da concentração das amostras foi utilizado o método de espectrometria de absorção atômica, com o equipamento Perquim Elmer Analyst 400.

2.3. Preparação e operação da coluna de leito fixo

Os ensaios foram realizados em duas colunas de vidro encamisadas, cada uma realizando uma diferente corrida. Os reservatórios de solução foram conectados a uma bomba peristáltica. Para manter a temperatura constante durante a operação, as



colunas foram conectadas a um banho termostático. Também foi acoplado ao sistema, um reservatório de água deionizada para a lavagem do leito e a regulação da vazão de trabalho. A Figura 1 apresenta a unidade experimental utilizada.

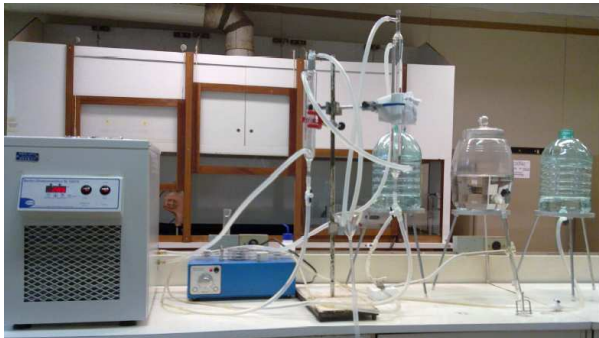


Figura 1. Unidade Experimental.

A coluna foi previamente preenchida com esferas de vidro e seguida de um chumaço de algodão bem prensado. Então elevou-se o nível de água deionizada para melhor acomodação do leito e remoção das bolhas de ar. O carvão então era adicionado lentamente e em seguida o leito era fixado com outro chumaço de algodão e a coluna era completada com esferas de vidro até o topo. Os ensaios foram realizados em fluxo ascendente.

A temperatura foi mantida constante a 30 °C. A altura do leito foi de 2,3 cm e a massa de carvão usada nos ensaios foi de 1 g. Após a regulação da temperatura e da vazão com água deionizada, fechava-se o reservatório de água e abria o de solução de alimentação e então se iniciava o ensaio.

2.4. Estudo da vazão ótima de operação

Para esta etapa foram utilizadas soluções de alimentação com concentração de 4,34 meq L⁻¹, e as vazões analisadas foram de 2, 4, 6, 8, 10 e 12 mL min⁻¹. Para a determinação da melhor vazão de trabalho, foram calculados os parâmetros de transferência de massa, a partir das curvas de ruptura (Geankoplis, 1993). O cálculo da ZTM necessita dos tempos útil (t_u) e

de saturação (t_t) do leito. O tempo útil é obtido com o cálculo até o ponto de ruptura de coordenada (C_b, t_b) em que C_b é a concentração da solução no tempo de ruptura t_b . Geralmente, o ponto de ruptura é considerado com 5% da concentração inicial do soluto ($C_b = 0,05C_0$) (McCabe *et al.*, 2001). O tempo de saturação é dado pela Equação 1, em que C_{out} é a concentração de saída e C_0 é a concentração de alimentação:

$$t_u = \int_0^{t_b} \left(1 - \frac{C_{out}}{C_0} \right) dt \quad (1)$$

Neste trabalho, o tempo de saturação considera os limites de integração de zero ao tempo final do ensaio. Este é dado pela Equação 2:

$$t_t = \int_0^{\infty} \left(1 - \frac{C_{out}}{C_0} \right) dt \quad (2)$$

Com o parâmetro τ representa a fração do comprimento útil do leito até o ponto de ruptura. Este é dado por $\tau = t_u/t_t$ e a partir dele é se obtém a quantitativamente o comprimento da ZTM. Dado pela Equação 3 (Geankoplis, 1993).

$$ZTM = (1 - \tau)H_t \quad (3)$$

Outro parâmetro pertinente a ser analisado é o tempo de resistência médio (\bar{t}), que representa o tempo médio que o contra-íon leva até ser retido na coluna. Como descrito em Barros (2003):

$$\bar{t} = \int_0^{\infty} tE(t)dt \quad (4)$$

Em que $E(t)$ é a distribuição do tempo de resistência do fluido, que é calculado pela derivação da curva de ruptura do processo de adsorção dada por $F(t)$ nas Equações 5 e 6:



$$E = \frac{dF}{dt} \quad (5)$$

$$F = \frac{C_{out}}{C_0} \quad (6)$$

O grau de dispersão do contra-íon é dado pela variância adimensional (σ^2), e pode ser estimado matematicamente como na distribuição do tempo de resistência em reatores reais (Barros, 2003):

$$\sigma^2 = \frac{\int_0^{\infty} t^2 E(t) dt - (\bar{t})^2}{(\bar{t})^2} \quad (7)$$

A relação entre a condição operacional ideal e a condição real é dada pela razão operacional (R_0). Valores mais próximos de zero indicam que a condição operacional se encontra mais próxima da ideal. Esta análise fornece as condições mínimas de resistências difusionais. A razão operacional é dada pela Equação 8 como mostrada em Barros (2003):

$$R_0 = \left| \frac{\bar{t} - t_u}{t_u} \right| \quad (8)$$

Completando esta etapa dos estudos, também analisou-se a capacidade dinâmica da coluna, que é a quantidade de metal retida no leito até o ponto de ruptura. A Equação 9 fornece este parâmetro (Gazola, 2006):

$$U_i^{tb} = \frac{C_0 \cdot \dot{Q}}{1000 \cdot m_s} \cdot t_u \quad (9)$$

2.5. Isoterma de adsorção

Após a análise da vazão ótima de trabalho, utilizou-se para a construção da isoterma de adsorção. Para este estudo, variou-se a concentração de alimentação de 0,95 meq L⁻¹ à 6,5 meq L⁻¹, e a temperatura foi fixada a

30 °C. Para descrever os dados de equilíbrio do sistema foram utilizados os modelos de Langmuir e Freundlich.

O cálculo da capacidade de adsorção em leito fixo pode ser calculado a partir da curva de ruptura, considerando a saturação do leito, com um balanço de massa e monitorando a concentração de saída em função do tempo. A Equação 10 fornece a capacidade de adsorção (q_{eq}) em que C_0 é a concentração de alimentação, C_{out} é a concentração na saída da coluna, Q é a vazão de operação e m_s é a massa de adsorvente.

$$q_{eq} = \frac{C_0 Q}{1000 m_s} \int_0^t (1 - C_{out} / C_0) dt \quad (10)$$

Com este dado é possível obter a isoterma dinâmica e os dados de equilíbrio são considerados como a concentração de alimentação (C_0) e a capacidade de adsorção (q_{eq}). O modelo da isoterma de Langmuir é representado pela Equação 11, em que b e q_m são as constantes relacionadas respectivamente com a energia livre de adsorção e a máxima adsorção possível. C_{eq} é a concentração no fluido:

$$q_{eq} = \frac{q_m b C_{eq}}{1 + b C_{eq}} \quad (11)$$

O modelo da isoterma de Freundlich é descrito pela Equação 12, em que a e n são as constantes e se relacionam com a distribuição dos sítios ativos e a capacidade de adsorção do adsorvente.

$$q_{eq} = a(C_{eq})^{1/n} \quad (12)$$

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Estudo do efeito da vazão volumétrica



A partir da leitura das concentrações foi possível montar as curvas de ruptura necessárias para a análise do efeito da vazão. Foi observado que os tempos de saturação do leito e do alcance do ponto de ruptura diminuíam com o aumento da vazão de operação. Isso comprova que o aumento da vazão gera alterações nas resistências intrapartícula e à transferência de massa no filme líquido, além de diminuir o tempo de contato do contra-íon com o adsorvente (Watson, 1999). As curvas de ruptura obtidas com as vazões de 2, 4, 6, 8, 10 e 12 mL/min são apresentadas na Figura 2.

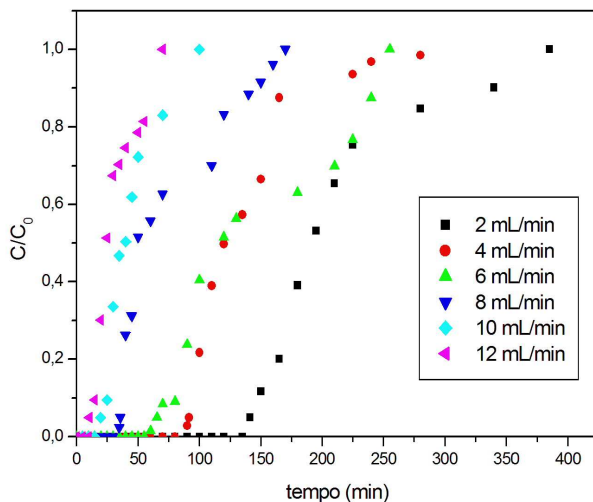


Figura 2. Curvas de ruptura em diferentes vazões.

Verifica-se que, acima de $C/C_0 = 0,9$, as curvas de ruptura para o Cd(II) são similares a uma curva degrau e parecem possuir menores problemas difusionais. Além disso, observa-se que o aumento da vazão promove o alcance do ponto de ruptura, bem como a saturação do leito, de maneira cada vez mais rápida. Segundo Watson (1999), o aumento da vazão promove alteração nas resistências tanto do filme quanto intrapartícula e o aumento da vazão pode diminuir significativamente o tempo de contato do íon com o adsorvente. Acredita-se que, nestas condições, as resistências

difusionais não são inversamente proporcionais ao aumento da vazão.

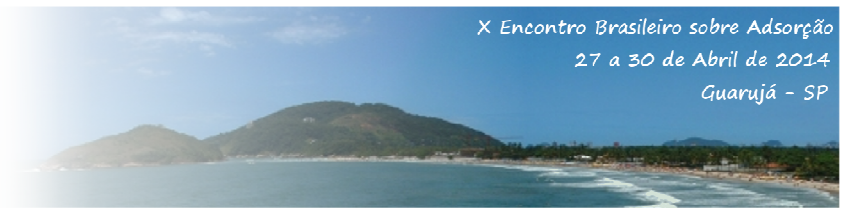
Na Tabela 2 são apresentados os valores calculados do comprimento da ZTM, as quantidades de cádmio retidas até o ponto de ruptura, considerado como o tempo equivalente à saída de 5% (McCABE *et al.*, 2001) da concentração da solução de alimentação, pela capacidade de troca do leito, U_{Cd}^{tb} , a razão operacional R_0 e a variância adimensional σ^2 .

Tabela 2. Valores dos parâmetros para adsorção de cádmio em carvão de osso de boi.

| Vazão mL min ⁻¹ | ZTM cm | U_{tb} meq g ⁻¹ | σ^2 | R_0 |
|-------------------------------|-----------|---------------------------------|------------|-------|
| 2 | 0,833 | 1,704 | 0,015 | 0,613 |
| 4 | 0,777 | 2,045 | 0,091 | 0,805 |
| 6 | 1,670 | 2,474 | 0,109 | 1,415 |
| 8 | 1,566 | 1,784 | 0,055 | 1,604 |
| 10 | 1,696 | 0,898 | 0,165 | 1,452 |
| 12 | 1,976 | 0,556 | 0,242 | 1,992 |

Concordando com Watson (1999) sobre a influência da vazão, Vijayaraghavan *et al.* (2005) explicam que o aumento da vazão resulta uma redução da resistência à transferência de massa. A partir de um determinado ponto este efeito não é significativo e, portanto, existe uma vazão ótima de trabalho que pode ser determinada. Assim, o aumento da vazão propicia a diminuição do comprimento de ZTM até a vazão ótima e a partir daí, o comprimento da ZTM volta a aumentar. Desta forma, observa-se que a vazão de 4 mL min⁻¹ promove o menor comprimento de ZTM.

A capacidade de adsorção do leito teve uma diferença perceptível na vazão de 4 e 6 mL min⁻¹ em relação às outras vazões. O valor de variância adimensional foi menor na vazão de 8 mL min⁻¹, mas também foi observado um valor baixo na vazão de 4 mL min⁻¹. Quanto ao valor da razão operacional, o que mais se aproximou de zero também foi na vazão de 2 e 4 mL min⁻¹, indicando que elas mais se



aproximam das condições ideais de operação. Analisando todos estes parâmetros, constatou-se que a vazão 4mL min^{-1} apresentou a melhor condição de trabalho, minimizando os efeitos difusionais no leito.

3.2. Isoterma dinâmica de adsorção

Com os dados experimentais, foram construídas as curvas de ruptura para cada concentração de alimentação na coluna e obtidos os valores da capacidade de adsorção pela Equação 10. Os modelos de isoterma de Langmuir e Freundlich foram ajustados aos pontos experimentais. As curvas obtidas pelas equações 11 e 12 são apresentadas na Figura 3.

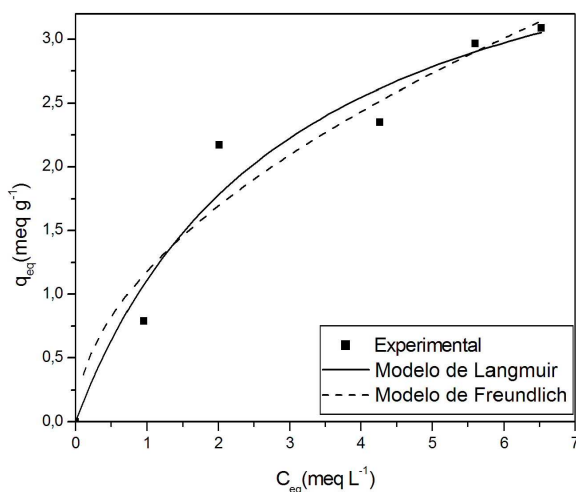


Figura 3. Isoterma dinâmica de adsorção do íon cádmio por carvão de osso de boi.

Na Figura 3, pode-se verificar que o modelo de isoterma de Langmuir e o modelo de Freundlich, para ambos os sistemas, representaram adequadamente os dados de adsorção de equilíbrio. A curva do modelo de Langmuir para o sistema contínuo mostrou um comportamento de isoterma do tipo favorável, em que grandes quantidades de espécies metálicas podem ser trocadas em baixas concentrações de soluto.

Os dados de equilíbrio foram utilizados para calcular os valores das constantes das isotermas de Langmuir (q_m e b) e de

Freundlich (a e n). Os valores dos parâmetros dos dois modelos são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3. Parâmetros das isotermas de adsorção

| Modelo de Langmuir | | |
|-----------------------------|------------------------|-------|
| q_m (meqg ⁻¹) | b Lmeq ⁻¹ | R^2 |
| $4,46 \pm 0,84$ | $0,33 \pm 0,15$ | 0,972 |
| Modelo de Freundlich | | |
| a (meqg ⁻¹) | n | R^2 |
| $1,18 \pm 0,26$ | $0,52 \pm 0,14$ | 0,962 |

Observa-se que o modelo de Langmuir possui um maior coeficiente de correlação ($R^2_{Cd} = 0,972$), quando comparado com o modelo de Freundlich ($R^2_{Cd} = 0,962$). Portanto, conclui-se pelos dados da Tabela 3, que o modelo de Langmuir representa melhor os dados de equilíbrio dos sistemas Cd-carvão.

A capacidade máxima de remoção (q_m), de acordo com o modelo de Langmuir, foi de $4,46 \pm 0,84$ meq g⁻¹ para o cádmio. Este resultado indica, portanto, que o íon cádmio é bem aceito pelo carvão. Utilizando o mesmo adsorvente, Oliveira (2012) obteve valores inferiores para diferentes metais, $q_m = 0,88\text{meqg}^{-1}$ para o manganês e $1,507$ meq g⁻¹ para o cromo. Ainda, Silva *et al.*, (2012) para o mesmo sistema (leito fixo com carvão ativado de osso de boi) obteve um valor de $q_m = 1,642$ meq g⁻¹ para o zinco. A explicação do cádmio ser preferencialmente retido no leito de carvão ativado provavelmente se deve às diferentes velocidades de difusão. O valor do raio hidratado do íon cádmio (4,26 Å) é menor do que dos íons citados (Mn, Cr, Zn), o que facilita a difusão do íon nos poros do carvão de osso.

É importante ressaltar ainda que a sorção em carvão de osso ocorre também por troca iônica, como foi sugerido por Suzuki *et al.* (1984), sendo que, em seguida à troca iônica, a



adsorção pode eventualmente ocorrer inclusive em multicamadas. Realmente, estudos prévios já demonstraram que mesmo os trocadores iônicos mais tradicionais como as zeólitas, a troca iônica é seguida por um processo de adsorção (Oliveira, 2012).

4. CONCLUSÕES

Os parâmetros obtidos pelas curvas de rupturas feitas em diferentes vazões indicaram que, para o sistema de adsorção Cd^{2+} a vazão ótima de operação é 4 mL min^{-1} .

Os modelos de isotermas de Freundlich e Langmuir representaram adequadamente os dados de equilíbrio de adsorção. Pelos valores de coeficiente correlação, a isoterma de Langmuir foi a que melhor se ajustou aos dados experimentais e apresentou um valor de capacidade máxima de remoção de $4,46 \pm 0,84 \text{ meq g}^{-1}$. Os dados obtidos pelo modelo foram satisfatórios, pois são úteis em estudos futuros de simulação e modelagem.

O carvão residual de osso de boi se mostrou um bom adsorvente neste sistema de estudo, obtendo-se valores satisfatórios de capacidade de remoção, podendo assim ser usado como processo alternativo para a remoção de cádmio de efluentes reais.

5. REFERÊNCIAS

BARROS, M. A. S. D. Avaliação do Mecanismo de Troca Iônica de Cromo em Sistemas Zeolíticos. Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Maringá - UEM, Maringá- PR, 2003.

COSTA, C. A., Sorção de íons Cobre, Níquel e Zinco com o Rejeito do Beneficiamento de Carvões e outros Materiais Alternativos. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre - RS, Brasil, 1998.

GAZOLA, F.C., PEREIRA, M.R., BARROS, M.A.S.D., et al., Removal of Cr in Fixed Bed Using Zeolite NaY, *J. Chem. Eng.*, 117, 253-261, 2006.

GEANKOPLIS, C.J., *Transport processes and Unit Operations*, 3ª edição, 1993.

GUEDES, T. S.; MAGALHÃES F. S.; ROCHA S. D. F. *Potencial de Adsorção de Metais Pesados por Carvão de Ossos Bovinos*. Universidade Federal de Minas Gerais - Belo Horizonte, MG, Brasil 2005.

KO, D. C. K., PORTER, J. F., McKAY, G., Film Pore Diffusion Model for Fixed-Bed Sorption of Copper and Cadmium Ions onto Bone Char. *Water Res.*, 35, 16, 387-3886, 2001.

McCABE, W.L., SMITH, J.C., HARRIOT, P., *Unit Operations of Chemical Engineering*, McGraw-Hill International Ed., 6th ed., 2001.

OLIVEIRA, C. M., *Remoção de Metais Pesados Utilizando Carvão de Osso*. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Maringá - UEM, Maringá- PR, 2012.

SILVA, E. A., COSSICH, E. S., TAVARES, C. R. Modeling of Copper (II) Biosorption by Marine Alga Sargassum sp. in Fixed Bed, *Process Biochem.*, 38, 791-799, 2002.

SUZUKI, T., ISHIGAKI, K. E MIYAKE, M., Synthetic Hydroxyapatites Employed as Inorganic Cation-Exchangers: Part 3-Exchange Characteristics of Lead Ions (Pb^{2+}). *J. Chem. Soc. Faraday Trans.I*, v. 80, p. 3157-3165, 1984.

VIJAYARAGHAVAN, K., JEGAN, J., PALANIVELEU, K., VELAN, M., Biosorption of Copper, Cobalt and Nickel by Marine Green Alga Ulva reticulata in a Packed Column, *Chemosphere*, 60, 419-426, 2005.

VOLESKY, B., Detoxification of Metal-Bearing Effluents: Biosorption for the next Century. *Hydrometallurgy*, 59, 203-216, 2001.

WATSON, J.S. *Separation Methods for waste and Environmental Applications*, Marcel Dekker Inc., EUA, 1999.