



REMOÇÃO DE CÁDMIO E CHUMBO A PARTIR DE EFLUENTES SINTÉTICOS UTILIZANDO A ARGILA ESMECTITICA

J. V. do N. Silva^{1*}; M.G. F. Rodrigues¹

¹ Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, Unidade Acadêmica de Engenharia Química, Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais, Av. Aprígio Veloso 882, Bloco CX, Campina Grande - PB, CEP: 58429-970, Contato: 55 83 2101-1488, Brasil, jvnsilva@ibest.com.br, meiry@deq.ufcg.edu.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 e chumbo utilizando-se um sistema de banho finito. A argila foi caracterizada por meio de Difração de Raios X (DRX), Espectroscopia de Raios X por Energia Dispersiva (EDX) e Capacidade de Troca Catiônica (CTC) e adsorção física de nitrogênio (Método de BET). Um planejamento fatorial 2^2 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 64,23 – 99,26% de percentagem de remoção e 4,43-3,36 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 Cd^{2+} e Pb^{2+} .

PALAVRAS-CHAVE: Argila Chocobofe, Cádmio, Chumbo, Banho finito.

ABSTRACT: In this work the smectite clays from Chocobofe the state of Paraíba was investigated in order to assess their affinity and capacity for removal of cadmium and lead using a finite bath system. The clay was characterized by means of X-ray Diffraction (XRD) spectroscopy, X-ray energy dispersive (EDX) and Cation Exchange Capacity (CEC) and nitrogen adsorption (BET method). A 2^2 factorial design was conducted with three center points in a finite bath system to determine the percentage removal (% Rem) and removal capability (q_{eq}) of the clay. Values from 64,23 – 99,26% and the percentage removal of 4.43 to 3.36 mg / g of removal capacity were achieved in experiments, indicating that the use of clay Chocobofe appears as a promising alternative to remove ions Cd^{2+} + and Pb^{2+} .

KEYWORDS: Chocobofe clay, Cadmium, Lead, Bath finite.

1. INTRODUÇÃO.

A poluição ambiental causada pela disposição de metais pesados nos ecossistemas aquáticos tem sido motivo de grande preocupação nos últimos anos. Os metais são introduzidos no ambiente como resultado das atividades industriais e desenvolvimento tecnológico (Chojnacka, 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 (Espinoza-Quinones et al., 2009).

Diversos efluentes industriais contendo metais pesados tóxicos têm sido descartados 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, produção de combustíveis, curtumes, baterias, indústrias de papel, pesticidas, fotografia, eletrodomésticos, entre



outros (Fu & Wang, 2011; Papageorgiou et al., 2009).

Os principais íons metálicos que têm recebido atenção especial no tratamento de efluentes industriais devido a sua acumulação nos solos, plantas, rios e nas águas subterrâneas são chumbo (Pb), cádmio (Cd), cobre (Cu), zinco (Zn), níquel (Ni), cromo (Cr) e mercúrio (Hg) (Fu & Wang, 2011).

O cádmio e o chumbo estão na lista dos mais preocupantes devido a sua alta toxicidade e larga utilização (Farooq et al., 2010).

A remoção de cátions de metais pesados de soluções pode ser realizada por vários processos tais como: precipitação química, adsorção, extração por solvente ou troca iônica (Feng et al., 2011). O interesse, a pesquisa por materiais adsorventes de baixo custo com capacidade de remoção de metais tem sido intensificada (Ahmaruzzaman, 2011). As argilas têm sido extensamente empregadas como adsorventes na remoção de metais pesados, por possuir características adequadas, baixo custo, alta disponibilidade e necessidade de pouco processamento (Ozdes et al., 2011). Portanto, este trabalho tem como objetivo avaliar a remoção de chumbo e cádmio em efluente líquido, através do processo de adsorção utilizando-se sistema de banho finito e tendo como adsorvente a argila Chocobofe natural.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

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

2.1. Caracterização da argila

2.1.1. Difração de Raios X (DRX) A amostra foi analisada através do método do pó empregando-se um difratômetro Shimadzu XRD-6000 com tubos de raios X de alvo de Cobre ($\lambda = 1,5418\text{Å}$), 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° .

2.1.2. Espectroscopia de Raios X por Energia Dispersiva (EDX) A composição química da argila foi analisada em um espectrômetro EDX-700 Shimadzu com tubos de raios X de alvo de Ródio (Rh) nas seguintes condições: tensão de 40KV, corrente de 30mA e resfriamento por ar.

2.1.3. Capacidade de troca de cátions (CTC) Na determinação da capacidade de troca catiônica (CTC), a argila Chocobofe foi submetida ao procedimento de troca catiônica, Através do método do acetato de amônio realizado em equipamento de destilação Kjeldahl.

Inicialmente, pesou-se 5,0g da amostra de argila e colocando-a em contato com 200 mL de acetato de amônio 3M sob agitação por 12 horas. Após este procedimento, centrifugou-se para obter a amostra, que foi lavada com álcool etílico com objetivo de retirar o excesso de acetato de amônio. A argila recolhida foi transferida para um vidro de relógio e permaneceu em estufa à $60^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$ por 24 horas para secagem.

Pesou-se 1,5g da argila seca, que foi transferida para um frasco de Kjeldahl adicionando-se 50 mL de água destilada e 3 gotas de fenolftaleína e hidróxido de sódio a 50% até que a solução contida no frasco de Kjeldahl tornar-se rósea e acoplou-se o frasco no aparelho de destilação Kjeldahl.

O NH_3 desprendido é recebido em um erlenmeyer com 50 mL de solução de ácido bórico a 4% com indicador misto (vermelho de metila a 0,50% e verde de bromocresol a 0,75% em álcool etílico). O tempo de destilação foi de aproximadamente 10 minutos, tempo necessário para receber $\frac{3}{4}$ do volume inicial do frasco receptor. O ácido bórico com indicador que, no início apresentava coloração vermelha adquire cor verde à medida que vai recebendo NH_3 .

Encerrada a destilação, retirou-se o erlenmeyer do sistema e procedeu-se a titulação da solução com ácido clorídrico 0,1N até viragem da coloração, obteve-se novamente a coloração vermelha. Anotou-se então o volume (mL) gasto na titulação. Para



determina o valor da CTC utiliza-se a Equação 1:

$$CTC = \frac{N \times f \times V_{HCl} \times 100}{M} \quad (1)$$

Em que, CTC é a capacidade de troca catiônica (meq/g); N é a normalidade do HCl = 1N; f é o fator de correção do ácido (f=1); V_{HCl} é o volume de HCl gasto na titulação (mL); M é a massa da amostra (g).

2.1.4. Adsorção de Nitrogênio (método de BET) A área superficial da argila foi obtida por fisissorção de nitrogênio (método BET). Utilizou-se um aparelho ASAP 2020 da Micromeritics.

2.1.5. Preparação dos Efluentes Sintéticos Foi preparada uma solução de nitrato de cádmio e nitrato de chumbo contendo uma concentração de 1500 ppm de Cd^{2+} e Pb^{2+} utilizando o sal nitrato de cádmio $Cd(NO_3)_2$ e nitrato de chumbo $Pb(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ tendo sido preparadas por diluição desta, as soluções nas concentrações definidas para os ensaios: 10, 30 e 50 ppm.

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 experimental fatorial 2^2 com 3 experimentos no ponto central.

2.1.6. 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 (efeitos de curvatura) (Montgomery & Runger, 2003).

Tabela 1. Matriz de ensaios do planejamento fatorial 2^2 .

Ensaios	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

2.1.7. Ensaios de Banho Finito A capacidade de remoção (q_{eq}) e a Percentagem de remoção (%Rem) dos metais cádmio e chumbo foram avaliadas por meio de ensaios em banho finito, utilizando a argila Chocobofe natural. Os ensaios foram realizados simultaneamente, seguiu-se a matriz de planejamento experimental

Pesou-se 0,5 g de argila e colocou-a em contato com 50 ml da solução contendo cádmio e chumbo 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 conforme e apresentado (tabela 4) 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). Ao final deste período, foi realizada uma filtração e o filtrado foi analisado para a determinação do teor de cádmio e chumbo no efluente tratado.

2.1.8. 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 2 e 3, respectivamente:

$$\% Rem = \left(\frac{C_o - C_{eq}}{C_o} \right) * 100 \quad (2)$$



Em que, %Rem é a percentagem de metal removido; C_0 é a concentração inicial (mg/L); C_{eq} é a concentração final (mg/L).

$$q_{eq} = \frac{V}{m} (C_0 - C_{eq}) \quad (3)$$

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_0 = concentração inicial (mg/L); C_{eq} = concentração no equilíbrio (mg/L).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O valor da capacidade de troca catiônica da argila Chocobofe (66 meq/100g) está de acordo com a faixa esperada para argilas esmectíticas da Paraíba, conforme a literatura (Santos, 1992), 50 a 90 meq/100g de argila.

A Figura 1 apresenta o difratograma da argila Chocobofe.

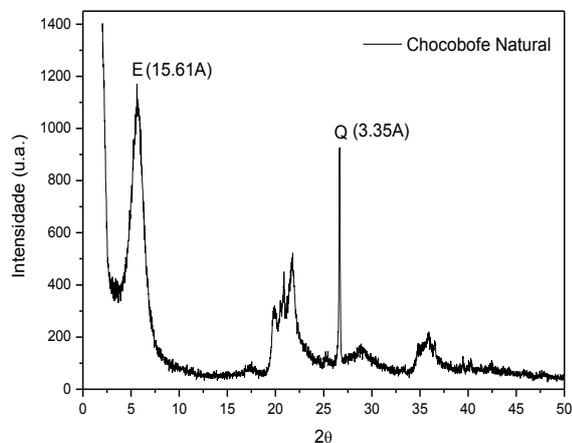


Figura 1. Difratograma da argila Chocobofe.

Analisando o difratograma da argila Chocobofe, observa-se a presença de picos característicos da esmectita (E) e do quartzo (Q), principais componentes do argilomineral esmectítico, caracterizado pela distância interplanar de 15,61Å e 3,35Å característico das argilas esmectitas (Santos, 1992).

A Tabela 2 apresenta os resultados obtidos para a Composição química da argila Chocobofe.

Tabela 2. Constituição química da argila Chocobofe.

Composição Química	Chocobofe (%)
SiO ₂	71,79
Al ₂ O ₃	14,25
Fe ₂ O ₃	8,23
CaO	1,05
MgO	2,18
K ₂ O	0,24
Outros	2,21

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 85% , além da presença dos óxidos de ferro (Fe₂O₃), potássio (K₂O), cálcio (CaO) e magnésio (MgO), característicos dos argilominerais nas suas formas naturais (Santos, 1992; Lima, et al., 2011). O magnésio, o cálcio e o potássio, estão presentes na amostra, geralmente, como óxidos de cátions trocáveis, adequados para o processo de adsorção (Bertagnolli, et al., 2011).

Os resultados obtidos para as propriedades texturais da argila Chocobofe encontram-se na Tabela 3.

Tabela 3. Propriedades texturais da argila Chocobofe.

Argila	S _{BET} (m ² /g)	V _{Ptotal} (cm ³ /g)	V _{micro} (cm ³ /g)	V _{meso} (cm ³ /g)	Dp (nm)
	109	0,155	0,013	0,137	5,7

A argila Chocobofe apresentou um valor de área superficial específica de 109 m²/g e volume total de poros de 0,155 cm³/g, valores típicos encontrados na literatura para argilas esmectíticas da Paraíba (Rodrigues, 2003).

A Figura 3 apresenta as isotermas de adsorção e desorção de N₂ a -196 °C referente à argila Chocobofe.

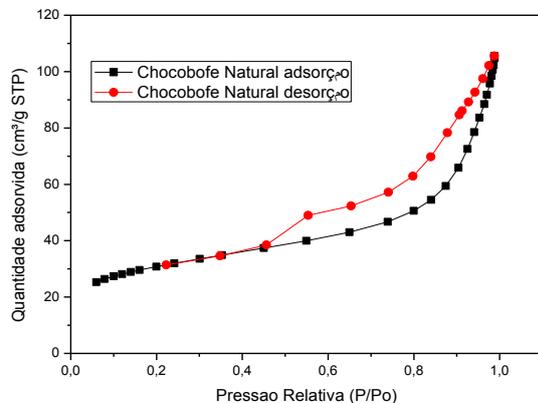


Figura 2. Isotermas de fisissorção de N₂ da argila Chocobofo.

A Figura 2 apresenta a forma clássica de uma isoterma de adsorção. Na região de baixa pressão, de $P/P_0 = 0$ a $0,2$, a adsorção ocorre na superfície externa das partículas e a superfície de microporos, se tais poros (diâmetro 0-2 nm) existem. Em altas pressões relativas ($0,4 < P/P_0 < 0,95$), a adsorção da segunda e terceira camada ocorre acompanhada pela condensação em mesoporos (4-40 nm). Por fim, às pressões relativas $> 0,95$, a condensação em macroporos (40 nm) ocorre ((Bergaya, *et al.* 2006)).

3.1. Avaliação do potencial da Argila Chocobofo na remoção de cádmio e chumbo em sistema de banho finito.

Tabela 4. Resultados obtidos do planejamento experimental 2² + 3 pontos centrais para a argila Chocobofo.

Teste	Variáveis		cádmio		chumbo	
	C _i (mg/L)	pH	%Rem	q _{eq} (mg/g)	%Rem	q _{eq} (mg/g)
1	10	3	64,22	0,53	89,13	0,44
2	50	3	81,94	4,10	88,76	3,00
3	50	5	88,54	4,43	99,26	3,36
4	10	5	97,95	0,81	97,99	0,49
5	30	4	89,47	2,68	98,90	2,08
6	30	4	92,50	2,78	98,14	2,06
7	30	4	93,00	2,79	99,10	2,08

De acordo com os resultados obtidos com os ensaios de banho finito, os melhores resultados de remoção (% Rem) para chumbo foi 99,26% e capacidade de remoção (q_{eq}) atingindo 3,36 mg de metal removido/g de argila (pH 5 e concentração 50 ppm). Para o cádmio a argila Chocobofo apresentou os melhores resultados com capacidade de remoção (q_{eq}) de 4,43mg /g de argila e percentual de remoção de 97,95% com pH igual a 5 e concentrações de 10 e 50 ppm. Nesta faixa de pH (3-5), os efeitos da precipitação dos metais são reduzidos, a remoção se dá por troca iônica e adsorção (Lima *et al.*, 2012 e Bhattacharyya *et al.*, 2008).

Os bons resultados são explicados pela alta capacidade de adsorção e a afinidade da argila esmectítica pelos metais chumbo e cádmio, que de acordo com Bergaya (Bergaya, *et al.* 2006), as argilas apresentam uma relativa afinidade com os cátions divalentes, no caso da montmorilonita, a afinidade segue a seguinte seqüência: Ca²⁺ > Pb²⁺ > Cu²⁺ > Mg²⁺ > Cd²⁺ > Zn²⁺.

4. CONCLUSÃO

O processo de adsorção no sistema de banho finito, utilizando a argila Chocobofo apresentou valores de 64,22 - 99,26% de percentagem de remoção e 3,36 - 4,43 mg/g de capacidade de remoção foram atingidos nos experimentos, indicando que o uso da argila Chocobofo apresenta-se como uma alternativa promissora na remoção de íons Cd²⁺ e Pb²⁺.

Através do tratamento estatístico realizado para o processo de remoção de Cádmio e Chumbo em sistema de banho finito, observou-se que os dois fatores analisados (pH e concentração inicial) e a interação entre eles apresentaram influência nos resultados obtidos para as variáveis de respostas: percentagem de remoção de Cádmio/Chumbo (%Rem) e capacidade de remoção de Cádmio/Chumbo (q_{eq}). Havendo máxima remoção nas seguintes



condições: pH 5,0 e concentração inicial de 50 ppm.

Agradecimentos

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

5. REFERÊNCIAS

AHMARUZZAMAN, M. *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 166, p.36-59, 2011.

BERGAYA, F.; THENG, B. K. G.; LAGALY, G. *Handbook of Clay Science*. Elsevier, v. 1, p. 965, 2006.

BERTAGNOLLI, C.; KLEINÜBING, S. J.; GURGEL, M. C. S. Preparation and characterization of a Brazilian bentonite clay *Applied Clay Science* v. 53, p. 73-79, 2011

BHATTACHARYYA, K. G., GUPTA, S. S.) *Adv. Colloid Interface Sci*, v. 140, p. 114, 2008.

CHOJNACKA, K. *Environment International*, v. 36, p. 299-307, 2010.

ESPINOZA-QUINONES, F. R.; MODENES, A. N.; THOME, L. P.; PALACIO, S. M.; TRIGUEROS, D. E. G.; OLIVEIRA, A. P. *Chemical Engineering Journal*, v. 150, p. 2-3, 2009.

FAROOQ, U.; KOZINSKI, J.A.; KHANM, A.; *Athar Bioresource Technology*, v. 101, p. 5043, 2010.

FENG, N.; GUO, X.; LIANG, S.; ZHU, Y.; J. LIU, J. *Journal of Hazardous Materials*. V. 185, p. 49- 54, 2011

FU, F.; WANG, Q. A Review. *Journal of Environmental Management*, v. 92, p. 407-418, 2011.

LIMA, W. S.; RODRIGUES, M. G. F. *Scientia Plena*, v. 8, p. 04990-1, 2012.

LIMA, W.S.; RODRIGUES; M.G.F.; BRITO, A.L.F. in *anais do 16º Congresso Brasileiro de Catálise, Campos do Jordão, SP, 2011.*

MONTGOMERY, D.C. *Estatística Aplicada e probabilidade para engenheiros*. Rio de Janeiro: Editora; S. A. 2003.

OZDES, D.; DURAN, C.; SENTURK, H. B. *Journal of Environmental Management*, v. 92, p. 3082-90, 2011.

PAPAGEORGIOU S. K., KATSAROS F. K., KOUVELOU E. P., KANELLOPOULOS N. K. *Journal of Hazard Mater*, v. 162, p. 1347 -1354, 2009.

RODRIGUES, M. G. F. *Cerâmica*, v. 49, p. 146-150, 2003.

SANTOS, P.S *Ciência e Tecnologia de Argilas*. São Paulo: editora Edgard Blücher, 1992.