

ESTUDO DO POTENCIAL ADSORTIVO DE ARGILA NATURAL NA REMOÇÃO DE CÁTIOS DIVALENTES (Cd^{2+} e Ni^{2+}) EM SOLUÇÃO AQUOSA

Joseane Damasceno Mota^{*}; Patrícia Noemia Mota de Vasconcelos; Rochelia Silva Souza Cunha; Meiry Glaucia Freire Rodrigues

¹Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais, Universidade Federal de Campina Grande, Av. Aprígio Veloso, 58109-970 Campina Grande, Brasil. email: *joseanemota2006@hotmail.com

RESUMO – A contínua necessidade de se controlar os níveis de poluentes emitidos pelas indústrias vem sendo foco de diversas pesquisas com objetivos de desenvolver processos que possibilitem a diminuição da concentração de contaminantes a níveis toleráveis. Dessa maneira, se torna cada vez maior a preocupação da população e dos órgãos ambientais com relação a contaminação de água por metais pesados provenientes de efluentes industriais. Assim, este trabalho visa estudar o potencial das principais propriedades da argila natural Brasgel, no intuito de utilizá-la na remoção de cátions divalentes de cádmio e níquel de efluentes sintéticos. Uma vez que as argilas apresentam boa capacidade de troca de cátions, seletividade e regenerabilidade e por este motivo tem despertado interesse no uso como adsorvente. A argila foi submetida a técnica de caracterização de difração de raios X. A difração de raios X permitiu informar que a argila Brasgel é pertencente ao grupo das argilas esmectíticas de camadas lamelares 2:1. Conforme ensaios de banho finito foi possível verificar que a argila Brasgel, removeu praticamente 90% dos metais divalentes (cádmio e níquel). Dessa forma, pode-se prever que a argila Brasgel pode ser utilizada como adsorvente para a eliminação de metais pesados provenientes de efluentes contaminados, tornando-se um material alternativo viável técnico e economicamente.

Palavras-chave: Adsorção; argila; metais pesados.

INTRODUÇÃO

O rápido crescimento da sociedade levou a um aumento significativo na demanda por água. No entanto, existem efluentes industriais tremendamente impactantes sobre o ambiente. Por exemplo, a disposição de águas poluídas tratadas inadequadamente pode causar contaminação do solo e de águas superficiais, especialmente aquelas contendo metais pesados, o que provoca graves danos ambientais. Galvanoplastia, bateria, placa de circuito impresso e metais de tratamento de revestimento de superfícies são as principais fontes de águas contaminadas com metais pesados (CHENG et al., 2012).

É cada vez maior a preocupação da população e dos órgãos ambientais com a contaminação da água por metais pesados provenientes de efluentes industriais. Em virtude dessa problemática, busca-se estudar e desenvolver processos de remoção de metais pesados mais eficientes. Conhecidos por sua toxicidade, seu vasto emprego e sua importância, alguns desses metais pesados são: níquel, cromo, cobre, chumbo, manganês, mercúrio, cádmio, zinco, antimônio (MOTA et al., 2016).

O grupo das argilas esmectíticas (quando comercializáveis são também denominadas bentonitas) é amplamente utilizado em vários setores como nas indústrias de perfuração de poços de petróleo, produção de minérios de ferro e manganês, fundições, construção civil, papel, bebidas, farmacêutica, tintas, vernizes e muitas outras (CIMINELLI, 2002).

A carga negativa sobre a estrutura de argilominerais é responsável pela argila capacidade de atrair íons de metal (KURNIAVAN et al., 2006). É comprovado que a argila é um adsorvente eficaz para alguns metais pesados, especialmente para o chumbo (NASEEM; TAHIR, 2001), cobre (EREN, 2008), cádmio (BARBIER et al., 2000), zinco (KAYA; ÖREN, 2005) e níquel (BHATTACHARYYA; GUPTA, 2007).

Dessa maneira, o processo de adsorção vem se tornando o melhor método para remoção de metais tóxicos, uma vez que atende efluentes com concentrações reduzidas de metais, tornando-se um processo eficaz e satisfatório. Além das diversas opções de utilização e reutilização de adsorventes, podendo este adsorvente possuir baixo custo, fator que pode aumentar ainda mais vantagem competitiva deste processo.

No tratamento de sistemas aquosos para a remoção de contaminantes, vários tipos de carvão ativado têm sido amplamente utilizados. Porém, os processos de remoção utilizando este adsorvente se tornam onerosos, viabilizando a busca por processos alternativos e mais econômicos, tais como adsorção utilizando argilas (VASCONCELOS, 2013). Assim, as argilas vêm surgindo como adsorventes de baixo custo, isso pelo fato de possuir características físico-químicas favoráveis na remoção de poluentes orgânicos e inorgânicos, além da ótima seletividade e regenerabilidade, motivos que vêm despertado interesse no seu uso como adsorvente.

Portanto, este estudo, assim como outros trabalhos que vêm sendo desenvolvidos no Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais (LABNOV) (Lima, 2011; Lima et al., 2011; Mota et al., 2011; Rodrigues, 2003; VASCONCELOS et al., 2013), visa estudar o potencial das principais propriedades da argila natural Brasgel, no intuito de utilizá-la na remoção de cátions divalentes de cádmio e níquel provenientes de efluentes sintéticos.

MATERIAIS E MÉTODOS

Neste trabalho foi utilizado a argila do tipo Brasgel, fornecida pela Empresa BENTONISA – Bentonita do Nordeste S.A., situada no município de Boa Vista/PB. A mesma foi caracterizada por meio da técnica de difração de raios X.

Difração de raios X (DRX)

Os dados foram coletados utilizando o método do pó empregando-se um difratômetro Shimadzu XRD-6000 com radiação $\text{CuK}\alpha$, 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 $2^\circ(2\theta)/\text{min}$, com ângulo 2θ percorrido de 5° a 50° .

Planejamento Experimental

Na realização deste trabalho foi usado 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 (Minitab, 2006). Foi adotado o planejamento fatorial 2^2 com triplicata no ponto central. 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 2^2 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	10	5	-	+
4	50	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 2^2 (Montgomery, 1996).

Preparação das soluções e ensaios de banho finito

As soluções de efluentes sintéticos foram preparadas a partir do reagente de nitrato de cádmio tetrahidratado $[\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ e nitrato de níquel hexahidratado $(\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ nas concentrações 10, 30 e 50 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$. Para ajustar o pH das soluções para os respectivos

valores estabelecidos (3, 4 e 5), foram utilizadas soluções diluídas a 3% de ácido clorídrico (HCl) e hidróxido de sódio (NaOH).

Na Figura 1 está apresentado o fluxograma da preparação dos ensaios de banho finito, para remoção de íons cádmio e níquel utilizando a argila Brasgel natural.

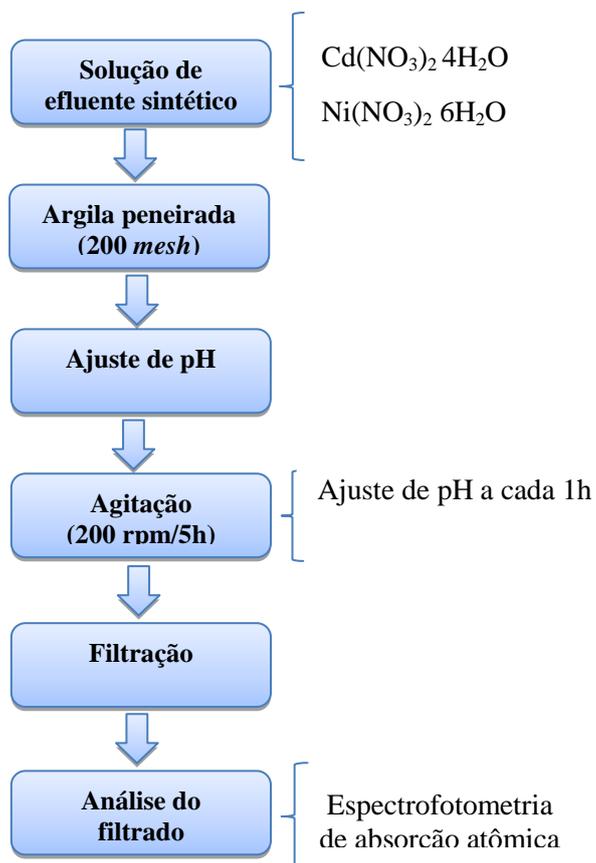


Figura 1. Fluxograma de ensaios de banho finito.

Os ensaios de banho finito, constaram da dispersão de 0,5 g de argila Brasgel (Figura 2) em 50 mL dos efluentes sintéticos com as concentrações de 10, 30 e 50 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e pH de 3, 4 e 5. O pH da solução foi controlado a cada hora e com agitação constante de 200 rpm durante 5 horas utilizando o equipamento *shaker* (Figura 3). Ao final deste período, foi realizada uma filtração e o filtrado seguiu para análise.



Figura 2. Argila Brasgel natural utilizada na remoção de metais pesados.



Figura 3. Equipamento *shaker* utilizado na realização dos ensaios de banho finito.

A determinação da quantidade de metal foi analisada pelo método de espectrofotometria de absorção atômica. Esta tecnologia 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, 01 e 02, respectivamente:

$$\% \text{ Rem} = \left(\frac{C_i - C}{C_i} \right) * 100 \quad (01)$$

em que:

%Rem é a percentagem de metal removido;

C_i é a concentração inicial (mg.L^{-1});

C é a concentração final (mg.L^{-1}).

$$q_{eq} = \frac{V}{m} (C_i - C_{eq}) \quad (02)$$

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^{-1}).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Figura 4 está apresentado o difratograma de raios X da argila Brasgel natural utilizada neste estudo.

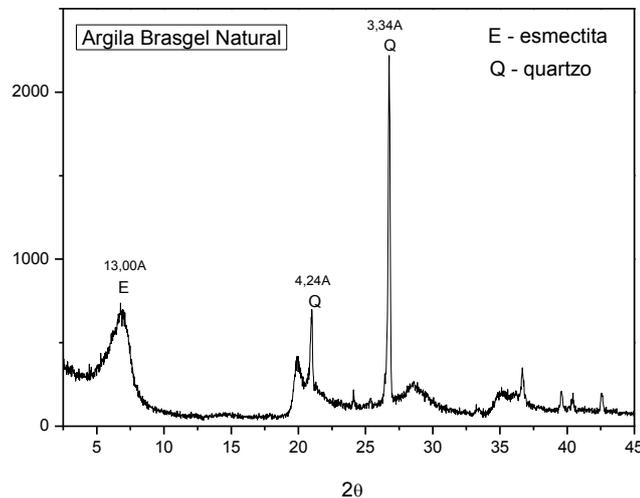


Figura 4. Difratograma de raios X da argila Brasgel natural.

O difratograma de raios X apresenta a composição mineralógica da argila Brasgel em que é possível observar o aparecimento do pico a uma distância interplanar de ($d=13,00 \text{ \AA}$), que segundo Souza Santos (1989) é característico do grupo da esmectita. Observou-se também a presença do quartzo, caracterizado pelas distâncias interplanares de $d=4,24 \text{ \AA}$ e $d=3,34 \text{ \AA}$ (SOUZA SANTOS, 1989).

Na Tabela 2 estão apresentados os resultados de percentagem de remoção e capacidade de remoção para o sistema de remoção dos íons de cádmio e níquel pela argila Brasgel natural.

Tabela 2: Resultados obtidos do planejamento experimental $2^2 + 3$ pontos centrais para o sistema de remoção de cádmio e níquel pela argila Brasgel natural.

Ensaio	Variáveis		% Rem		qe _q (mg/g)	
	C _i (mg/L)	pH	Cádmio	Níquel	Cádmio	Níquel
1	10	3	30,48	49,45	0,25	0,36
2	50	3	32,14	49,16	1,44	1,75
3	50	5	89,29	90,00	0,75	0,66
4	10	5	58,71	75,08	2,63	2,67
5	30	4	76,45	73,61	2,39	1,59
6	30	4	68,66	67,92	2,15	1,48
7	30	4	68,05	74,68	2,13	1,61

De acordo com as análises dos teores de cádmio e níquel (Tabela 2), verificou-se que os maiores percentuais de remoção de cádmio e níquel foram nos ensaios 3, com percentuais de 89,29 % e 90 %, para uma concentração inicial de 50 mg.L^{-1} e pH de 5. Enquanto que as melhores capacidades de remoção foram alcançadas nos ensaios 4 com valores de 2,63 mg e 2,67 de metal/g de argila para os menores valores de concentração de $10 \text{ (mg.L}^{-1})$ e pH 5.

Neste estudo, observa-se os melhores resultados de percentagem de remoção (%Rem) e capacidade de remoção (qeq) foram com os experimentos com valor de pH igual a 5. Nessa faixa de pH (3 – 5) os efeitos de precipitação dos metais (Cd^{2+} , Ni^{2+}) em forma de hidróxidos são reduzidos, ou seja, a remoção se dá potencialmente por adsorção (KAYA; ÖREN, 2005).

O pH, muitas vezes, tem uma forte influência sobre o grau de adsorção porque afeta a natureza do cátion do metal pesado. Geralmente, o pH elevado favorece a adsorção através da produção de cátions hidroxilas (JACKSON, 1998). Com o pH elevado também pode resultar em maior especificidade dos argilominerais dos íons de metais pesados em relação aos íons de metais alcalino-terrosos, provavelmente por causa da tendência muito maior dos íons de metais pesados para hidrolisar (McBRIDE, 1991).

Em resumo, pode-se dizer que as leis que regem a adsorção seletiva e liberação de íons de metais pesados por argilas e argilominerais são tão numerosas e diversas que provavelmente, não pode ser reduzida a uma fórmula preditiva universalmente aplicável (SWIFT; McLAREN, 1991). Além disso, o funcionamento de tais fatores como a variabilidade inerente dos argilominerais, a influência da superfície, a variedade de sítios de ligação superficiais, bem como a variabilidade das condições ambientais significa que existem controvérsias entre os resultados experimentais de diversos investigadores (JACKSON, 1998).

CONCLUSÕES

Sendo assim, conclui-se de acordo com o resultado caracterização de difração de raios X que a argila Brasgel é pertencente ao grupo das argilas esmectitas, possuindo a esmectita como argilomineral predominante com distância interplanar basal característico do grupo e ainda misturas de minerais de quartzo.

Os resultados relacionados a percentual de remoção e capacidade de remoção de cádmio e níquel para a argila Brasgel foram satisfatórios, tendo em vista que a mesma removeu cerca de 90% desses metais. As condições que apresentaram melhores percentuais de remoção foram os maiores níveis estudados de concentração inicial e pH (50 mg.L^{-1} e 5).

Sendo assim, infere-se que a argila Brasgel natural é promissora no processo de adsorção de metais pesados (cádmio e níquel) de efluentes sintéticos em sistema de banho finito, possuindo caráter que lhes conferem propriedades específicas e favoráveis frente aos processos adsorptivos.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a Petrobras pelo apoio financeiro e a CAPES pelas bolsas concedidas e a Bentonisa pelo fornecimento da argila.

REFERÊNCIAS

BARBIER, F.; DUC, G.; PETIT-RAMEL, M. “Adsorption of Lead and Cadmium Ions from Aqueous Solution to the Montmorillonite: Water Interface,” *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Vol. 166, No. 1-3, 2000, pp. 153-159.

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

BHATTACHARYYA, K. G.; GUPTA, S. S. “Adsorptive Accumulation of Cd (II), Co (II), Cu (II), Pb (II), and Ni (II) from Water on Montmorillonite: Influence of Acid Activation,” *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 310, No. 2, 2007, pp. 411-424.

CIMINELLI, R. “Estudo Aposta no Aumento da Produção - Estudo do Mercado dos Minerais Industriais”. *Brasil Mineral*, São Paulo, n.206, p.10, 2002.

CHENG, T. W.; LEE, M. L.; KO, M. S.; UENG, T. H.; YANG, S. F. The heavy metal adsorption characteristics on metakaolin-based geopolymer. *Applied Clay Science*, v. 56, p. 90 – 96, 2012.

EREN, E. “Removal of copper ions by modified Unye clay, Turkey,” *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 159, No. 2-3, 2008, pp. 235-244.

JACKSON, T. A. The biogeochemical and ecological significance of interactions between colloidal minerals and trace elements. In: PARKER, A.; RAE, J. E. (Eds.). *Environmental Interactions of Clays*. Berlin: Springer-Verlag, 1998. p. 93-205.

KAYA, A.; ÖREN, A. H. “Adsorption of Zinc From Aqueous Solutions to Bentonite,” *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 125, No. 1-3, 2005, pp. 183-189.

KURNIAVAN, T. A.; CHAN, G. Y. S.; LO, W. H.; BABEL, S. “Comparisons of Low-Cost Adsorbents for Treating Wastewaters Laden with Heavy Metals,” *Science of the Total Environment*, Vol. 366, No. 2-3, 2006, pp. 409-426.

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.

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.

McCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOT, P. Unit operations of chemical engineering. 6. ed. McGraw-Hill Book Company, 2000. p. 816-817.

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*, v. 55, p.163-169, 2009.

MINITAB Inc. Statistical Software Data Analysis Software. Version 15, 2006.

MONTGOMERY, D. C.; Design and Analysis of Experiments, *Jonh Wiley & Sons*, New York, EUA, 1996.

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.

MOTA, J. D.; CUNHA, R. S. S.; VASCONCELOS, P. N. M.; RODRIGUES, M. G. F. Modificação Térmica de Argila Bragel Visando Sua Utilização na Adsorção de Níquel em Sistema de Banho Finito. 11º Encontro Brasileiro Sobre Adsorção. Aracaju/SE, 2016.

NASEEM, R.; TAHIR, S. S. “Removal of Pb (II) from Aqueous/Acidic Solutions by Using Bentonite as an Ad- sorbent,” *Water Research*, Vol. 35, No. 16, 2001, pp. 3982-3986.

RODRIGUES, M. G. F. Physical and catalytic characterization of smectites from Boa-Vista, Paraíba, Brazil. *Cerâmica*, v.49, p 146-150, 2003.

RUTHVEN, D. M. Principals of adsorption and adsorption processes. John Wiley & Sons, 1984.

SDIRI A.; HIGASHI T.; HATTA T.; JAMOUSSESI F.; TASE N. Evaluating the adsorptive capacity of montmorillonitic and calcareous clays on the removal of several heavy metals in aqueous systems. *Chem Eng J* 172:37–46, 2011.

SOUZA SANTOS, P. *Ciência e Tecnologia de Argilas*. 2ª ed., Ed. Edgard Blücher Ltda., v. 1-3, 1992.

SOUZA SANTOS, P. *Ciência e tecnologia de argilas*. 2. ed. São Paulo, SP: Edgard Blücher, 1989. v. 1.

SWIFT, R.S., MCLAREN, R. G. Micronutrient adsorption by soils and soil colloids. In: Bolt, G.H., de Boodt, M.F., Hayes, M.H.B., McBride, M.B. (Eds.), *Interactions at the Soil Colloid–Soil Solution Interface*. Kluwer, Dordrecht, 1991. p. 257–292.

VASCONCELOS, P. N. M.; LIMA, W. S.; SILVA, M. L. P.; BRITO, A. L. F.; LABORDE, H. M.; RODRIGUES, M. G. F. "Adsorption of Zinc from Aqueous Solutions Using Modified Brazilian Gray Clay," *American Journal of Analytical Chemistry*, Vol. 4 No. 9, 2013, pp. 510-519.

VASCONCELOS, P. N. M. *Modificação e Caracterização de Argila Esmectita Brasgel Visando seu uso no Processo de Remoção de Metais Pesados (Cd, Ni e Cd/Ni)*. Tese de Doutorado em Engenharia Química, Universidade Federal de Campina Grande – UFCG; Campina Grande – PB, 2013.

VILAR, W. C. T.; BRITO, A. L. F.; LABORDE, H. M.; RODRIGUES, M. G. F.; FERREIRA, H. S. Ativação térmica e caracterização da argila chocolate visando sua aplicação como adsorvente na remoção de níquel. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v. 4, n.3, p. 39-47, 2009.