

# ESTUDO DA ADSORÇÃO DE CÁDMIO PRESENTE EM EFLUENTES DE INDÚSTRIAS SIDERÚRGICAS EM ARGILAS BENTONÍTIICAS NATURAIS<sup>1</sup>

Henrique Lara Diniz<sup>2</sup>  
Angela Mello Ferreira Guimarães<sup>3</sup>  
Virgínia Sampaio Teixeira Ciminelli<sup>4</sup>  
Wander Luiz Vasconcelos<sup>4</sup>

## Resumo

Este trabalho tem como objetivo caracterizar alguns tipos de argila bentonítica da região de Campina Grande, Paraíba, e avaliar seu potencial como material adsorvente para íon  $\text{Cd}^{2+}$  em meio aquoso. As amostras de argila foram submetidas à caracterização através das técnicas de difratometria de raios X, distribuição granulométrica através de granulômetro a laser, capacidade de troca catiônica pelo método do acetato de amônio e microscopia eletrônica de varredura com espectrometria dispersiva de energia (EDS) acoplada. Os ensaios de adsorção foram realizados pelo método de batelada em frascos de 250 mL agitados com controle de temperatura. Foram utilizadas soluções sintéticas contendo íon  $\text{Cd}^{2+}$  com concentrações que variaram entre 10 ppm a 100 ppm. Foi feito um estudo do pH para se evitar problemas com a precipitação dos íons durante os ensaios de adsorção. Através dos difratogramas de raios X foi verificada a presença de montmorilonita como principal argilomineral presente na amostra e também foi verificada a presença de impurezas como quartzo, feldspato e cristobalita. O diâmetro médio das partículas encontrado foi de 6,5  $\mu\text{m}$  para a bentonita naturalmente cálcica e 5,4  $\mu\text{m}$  para a bentonita sódio ativada. Para a capacidade de troca catiônica (CTC) foi encontrado o valor de 77 meq/100 g de argila. Este resultado de CTC mostra que a argila bentonítica analisada possui alto teor de montmorilonita e apresenta uma boa capacidade para adsorver cátions. Através do modelo de Langmuir encontrou-se a capacidade máxima de adsorção para o íon  $\text{Cd}(\text{II})$  de 17,2 mg/g para a Bent-Ca e 15,0 mg/g para a Bent-Na, portanto um bom potencial para ser utilizada como material adsorvente.

**Palavras-chave:** Bentonita, Caracterização, Adsorção, Cádmio.

1- 6º Encontro Nacional dos Estudantes de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 24 a 28 de julho de 2006, Rio de Janeiro – RJ.

2- Engenharia Metalúrgica e de Materiais – Escola de Engenharia – Universidade Federal de Minas Gerais. Rua Espírito Santo, 35, Centro, Belo Horizonte – MG. CEP 30160 030., e-mail: hldiniz@eng-met.grad.ufmg.br

3- Departamento de Ensino Superior – Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais. Av. Amazonas, 7675, Nova Gameleira, Belo Horizonte –MG. CEP 30510 000. E-mail: angelamello@des.cefetmg.br

4- Departamento de Engenharia Metalúrgica e Materiais – Universidade Federal de Minas Gerais. Rua Espírito Santo, 35, Centro, Belo Horizonte – MG. CEP 30160 030., e-mail: ciminelli@demet.ufmg.br, wlv@demet.ufmg.br.

## Introdução

As argilas podem conter um ou uma mistura de vários argilominerais além de impurezas como quartzo, cristobalita, feldspato, pirita, carbonatos dentre outros minerais residuais (Kaufhold *et al.* 2002). Bentonita é o nome dado a uma argila composta predominantemente pelo argilomineral montmorilonita, do grupo das esmectitas, que possui diferentes propriedades como elevada capacidade de expansão, dimensões coloidais, tixotropia em meio aquoso, agente aglomerante, capacidade de absorver e adsorver íons (Santos, 1989). São classificadas como silicatos 2:1 constituídos de uma folha octaédrica contendo íon Al entre duas folhas tetraédricas (Valzone *et al.* 2001). Ocorrem substituições isomórficas, de até 15% aproximadamente, de  $\text{Al}^{3+}$  em lugar de  $\text{Si}^{4+}$  nas posições tetraédricas e de  $\text{Mg}^{2+}$  em lugar de  $\text{Al}^{3+}$  na folha octaédrica. Essas substituições fazem com que ocorra o desequilíbrio elétrico da estrutura das camadas 2:1, o que é compensado pelos cátions hidratados intercalados entre as camadas, normalmente  $\text{Na}^+$  e  $\text{Ca}^{2+}$ . Esse desequilíbrio ou falta de cátions gera a Capacidade de Troca Catiônica (CTC) elevada das esmectitas, da ordem de 100 miliequivalentes por 100 gramas de argila seca a 110 °C (Hanna *et al.* 2003). Estas características tornam a bentonita um material atraente para ser utilizado como adsorvente natural.

A qualidade da bentonita depende de parâmetros como propriedades reológicas e capacidade de expansão. Esses parâmetros são influenciados pela composição mineralógica da bentonita e a química cristalina (composição da folha octaédrica, tipo de íon, carga superficial) assim como parâmetros morfológicos (tamanho e forma) da montmorilonita (Kaufhold *et al.* 2002). São empregadas, por exemplo, na agricultura, construção civil, indústria de papel e tintas, ligantes para moldes de fundição, barreira para líquidos, agentes de descoloração na produção de óleo vegetal e de bebidas, agentes tixotrópicos na perfuração de poços, indústria farmacêutica e de cosméticos (Gonçalves, 2002).

Existem relativamente poucos trabalhos de pesquisa na área de adsorção envolvendo a bentonita nacional. A grande maioria de publicações trata das argilas americanas e argentinas que já estão muito bem caracterizadas e com propriedades conhecidas. Segundo o estudo feito por Ciminelli (2002), as bentonitas estão entre os seis minerais industriais brasileiros com maior potencial de agregação de valor e maior urgência de investimentos para ampliação do conhecimento tecnológico e otimização de aproveitamento de reservas disponíveis. Este mesmo estudo ressalta que os produtores e consumidores da bentonita brasileira carecem de conhecimentos mais aprofundados das propriedades dessa argila que orientam a sua utilização e otimização nas aplicações diversas.

Alguns metais pesados são substâncias altamente tóxicas e não são compatíveis com a maioria dos tratamentos biológicos existentes. O Cádmiu apresenta grande toxicidade mesmo em baixas concentrações, quando ingerido pode se acumular no fígado e nos tecidos dos rins, com um tempo de meia vida de 20 a 30 anos (Pinto *et al.* 2005). Os métodos de precipitação não são eficientes para íons metálicos em baixa concentração. Assim, varias pesquisas vem sendo desenvolvidas com o objetivo de se empregar trocadores iônicos naturais, como por exemplo as argilas para se eliminar estes íons metálicos.

Este trabalho tem como objetivo a identificação e caracterização da bentonita da região de Campina Grande, Paraíba e avaliar seu potencial como material adsorvente para íon  $\text{Cd}^{2+}$  em meio aquoso.

## Material e Métodos

As amostras de argilas foram fornecidas pela Bentonit União Nordeste S.A. com os nomes comerciais de Argila In Natura e Brasgel-PA (Bent-Na). A Argila In Natura é naturalmente cálcica (Bent-Ca) e a Brasgel é uma argila sódio ativada (Bent-Na). As duas amostras são originárias da região de Campina Grande, Paraíba.

As soluções sintéticas dos íons foram preparadas com sais de nitrato ou cloreto fornecidos pela Merck. Para cada um dos íons foram preparadas uma solução estoque de 1000 mg/L. No caso do íon  $\text{Cd}(\text{II})$  foi obtido solução estoque padrão Merck certificada com  $1,001 \pm 0,002$  g/L. Nos ensaios de homoionização das argilas foi utilizado cloreto de magnésio.

O ajuste de pH foi realizado com solução de NaOH e HCl 0,1 mol/L preparadas com reagentes grau analítico. Todas as soluções aquosas foram preparadas com água deionizada de 18 m $\Omega$  do Mili-Qplus – ultra-pure water system.

### Difratometria de Raios X

A caracterização mineralógica da argila foi realizada por difratometria de raios X em equipamento Philips, modelo PW-3710 (radiação  $\text{CuK}\alpha$ , no comprimento de onda  $\lambda = 1,542$  Å, corrente de 30 mA e tensão de 40 kV, varredura com passo de 0,060 graus/seg. Na identificação dos picos, os valores de  $d_{001}$  (distâncias interplanares basais) foram consideradas com aproximação de  $\pm 0,01$  Å, conforme recomendado por Cullity (1956).

### Análise Granulométrica

A análise de distribuição granulométrica foi realizada em granulômetro a laser Cilas, modelo 1060. As argilas foram previamente dispersas em água na concentração de 5% e mantidas sob agitação mecânica durante 30 minutos e logo em seguida as amostras foram analisadas para evitar aglomeração das partículas.

### Capacidade de Troca Catiônica

Primeiramente as argilas foram homoionizadas com solução de cloreto de magnésio 2 mol/L. Para isso as amostras foram mantidas nas soluções durante 24 horas a temperatura ambiente e agitação de 200 rpm.

A capacidade de troca catiônica das argilas foi determinada pelo método do acetato de amônia em pH 7 conforme descrito em Manual de Métodos de Análise de Solo da Embrapa (1997) e por Volzone *et al.*, (2001) modificando o pH de 8 para 7.

### Espectrometria Dispersiva de Energia

A análise química elementar das amostras foi realizada através do espectômetro dispersivo em energia, Thermo Noran, modelo Quest acoplado ao microscópio eletrônico de varredura, marca JEOL, modelo JSM-6360LV.

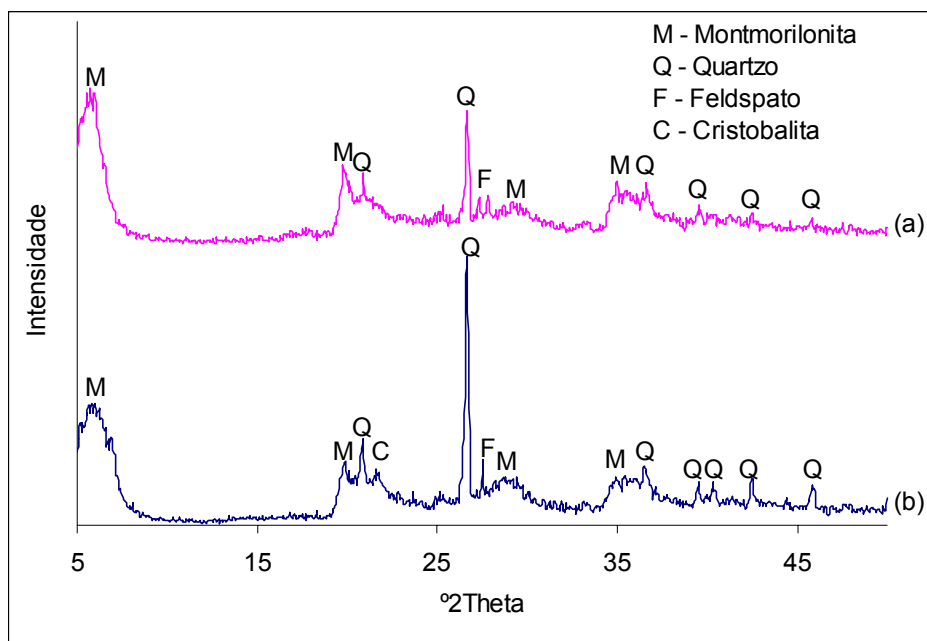
## Ensaio de Adsorção

Os ensaios de adsorção foram realizados em frascos erlenmeyers de 250 mL de capacidade, devidamente vedados, contendo 100 mL de solução do íon metálico  $\text{Cd}^{2+}$  e 200 mg de argila. A concentração das soluções variou no intervalo de 0 a 100 ppm. O estudo de adsorção foi feito com pH entre 5,5 e 6,0 para evitar problemas com a precipitação, levando em consideração o diagrama de especiação ( $\log \text{conc.} \times \text{pH}$ ). Foi feito o estudo cinético utilizando soluções a 50 ppm do íon  $\text{Cd}^{2+}$  variando o tempo de adsorção de 1 hora a 72 horas para definir o tempo de equilíbrio cinético. Os testes de adsorção foram, então, realizados mantendo as suspensões sob agitação a 200 rpm e 25 °C durante 24 horas. As soluções sobrenadantes foram analisadas via adsorção atômica (espectrômetro de adsorção atômica, modelo AANALYST 300, Perkin-Elmer, modo chama).

## Resultados e Discussão

### Difratometria de Raios X

Na amostra Bent-Ca foram identificados os picos característicos da montmorilonita, quartzo e feldspato, como mostra a Figura 1. Pode-se observar também maior intensidade no pico  $d_{001}$  da montmorilonita em relação aos demais constituintes, e que o quartzo é a impureza presente em maior quantidade.



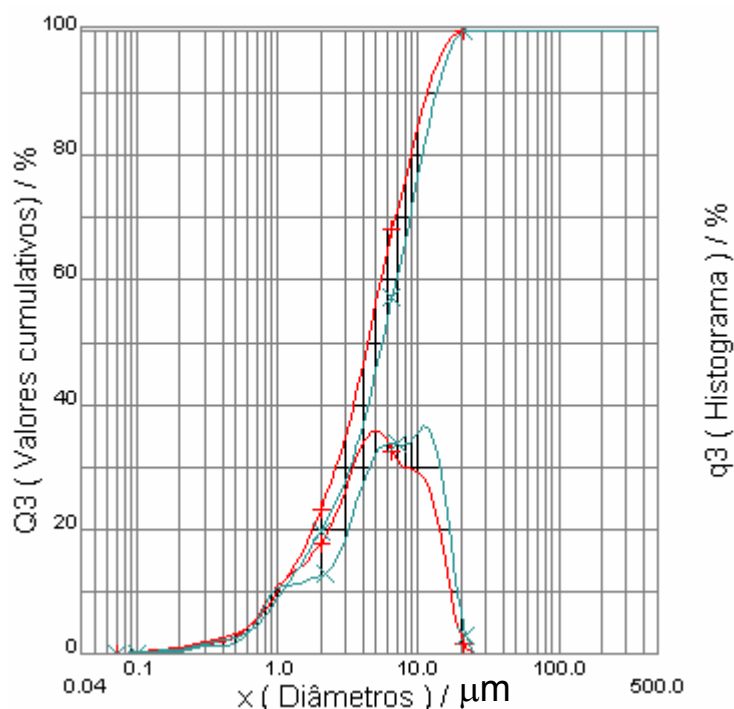
**Figura 1:** Difratograma da argila Bent-Ca (a) e Bent-Na (b).

Na argila Bent-Na foram identificados os picos característicos da montmorilonita, quartzo, feldspato e cristobalita, Figura 1, muito semelhante à Bent-Ca. O quartzo, neste caso, apresenta o pico com intensidade maior, sugerindo que a argila Bent-Na apresenta maior quantidade desta impureza em relação à argila Bent-Ca.

A composição mineralógica obtida através destes difratogramas está coerentes com os resultados obtidos por Leite *et al.* (2000) e Rodrigues (2003) em seus trabalhos de caracterização de argilas bentoníticas desta mesma região.

## Análise Granulométrica

Como pode ser observado na Figura 2 as amostras de Bent-Ca e Bent-Na possuem distribuição granulométrica muito próximas, com um diâmetro médio de partícula de 6,5  $\mu\text{m}$  e 5,4  $\mu\text{m}$ , respectivamente. Em trabalho anterior Guimarães *et al.* (2005), apresenta o diâmetro médio de partícula de 5,7  $\mu\text{m}$  de uma argila bentonita natural da Paraíba. Pode-se dizer, que a Bent-Na possui  $d_{\text{médio}}$  menor devida a maior facilidade de dispersão em água comparada a Bent-Ca.



Amostra	D <sub>10%</sub> ( $\mu\text{m}$ )	D <sub>50%</sub> ( $\mu\text{m}$ )	D <sub>90%</sub> ( $\mu\text{m}$ )	$d_{\text{médio}}$ ( $\mu\text{m}$ )
Bent-Ca	1,1	5,5	13,5	6,5
Bent-Na	1,0	4,4	11,6	5,4

**Figura 2:** Sobreposição da distribuição granulométrica (% passante x abertura/micrometro) e histograma da Bent-Ca e Bent-Na.

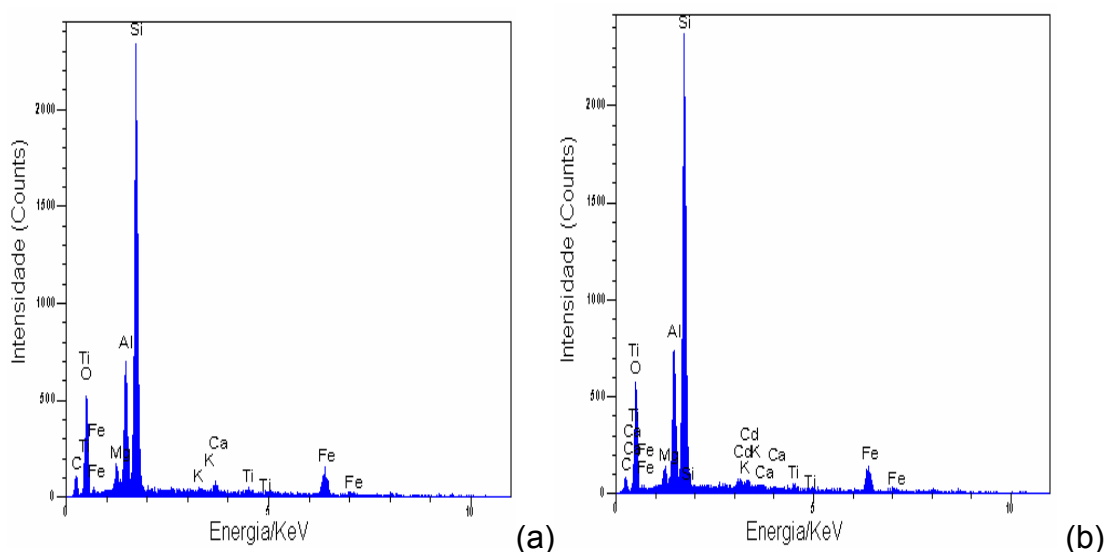
### Capacidade de Troca Catiônica

Os valores de capacidade de troca catiônica (CTC) foram próximos de 70 meq/100g de argila para a Bent-Ca e para a Bent-Na. Valores, estes, dentro da faixa encontrada de 51 meq/100g de argila a 89 meq/100g de argila para bentonitas estudadas por Kaufhold (2002) em amostras da Bavária, Slovakia e Milos.

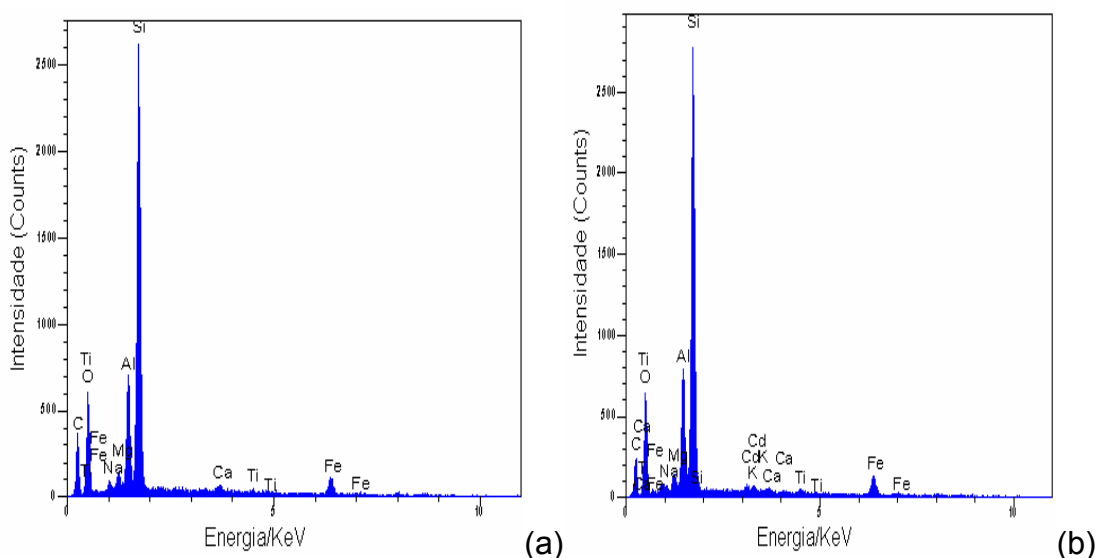
### Espectrometria Dispersivos de Energia

Pela análise química elementar semiquantitativa obtida via espectrometria dispersiva de energia (EDS), observa-se a alta intensidade nos picos de silício, oxigênio e alumínio, além de outros elementos que também compõe este tipo de argila como ferro, potássio, titânio, cálcio e magnésio. A Bent-Na apresentou o pico

do sódio, que não aparece na Bent-Ca, pois apenas a primeira foi feita ativação sódica. Resultados próximos aos encontrados por Guimarães *et al.* (2005). Já Leite *et al.* (2000) encontrou, além destes elementos, o cobre e traços de outros metais pesados.



**Figura 3:** Análise química elementar obtida via EDS da Bent-Ca. (a) sem adsorção de cádmio; (b) após adsorção de cádmio.



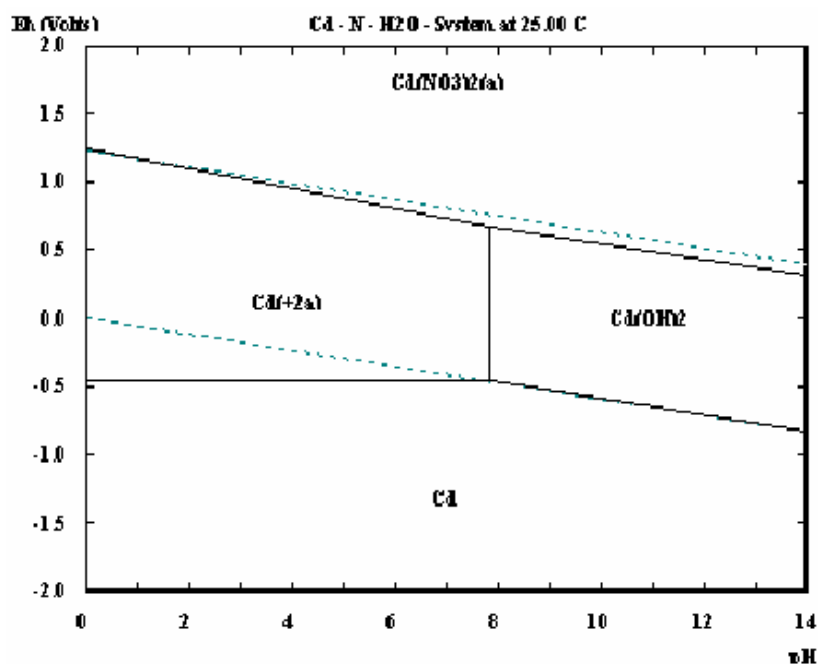
**Figura 4:** Análise química elementar obtida via EDS da Bent-Na. (a) sem adsorção de cádmio; (b) após adsorção de cádmio.

As amostras analisadas após a adsorção apresentam o pico do cádmio, comprovando a adsorção de metal pela argila. As análises de EDS foram muito similares para a Bent-Ca e Bent-Na, como pode ser observado nas Figuras 3 e 4.

#### Ensaio de Adsorção

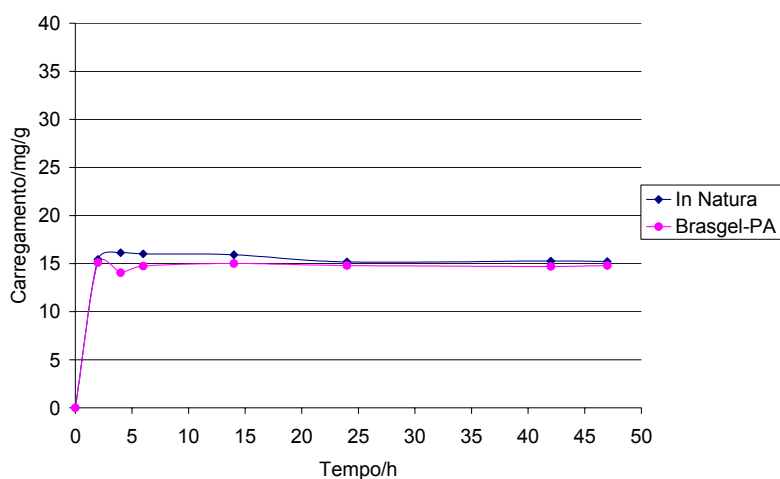
Através do diagrama de especiação do íon cádmio em meio aquoso em função do pH, mostrado na Figura 5, verifica-se que a região de estabilidade do íon

$\text{Cd}^{2+}$  se estande até pH 8. Como os ensaios de adsorção foram conduzidos em pH de 5,5, acreditamos que não houve problemas de precipitação do cádmio durante os ensaios.



**Figura 5:** Diagrama de estabilidade do íon cádmio em solução aquosa de nitrato de Cd(II) a  $10^{-2}$  mol/L, a 25 °C obtido pelo software HSC-Chemistry ver 4.0.

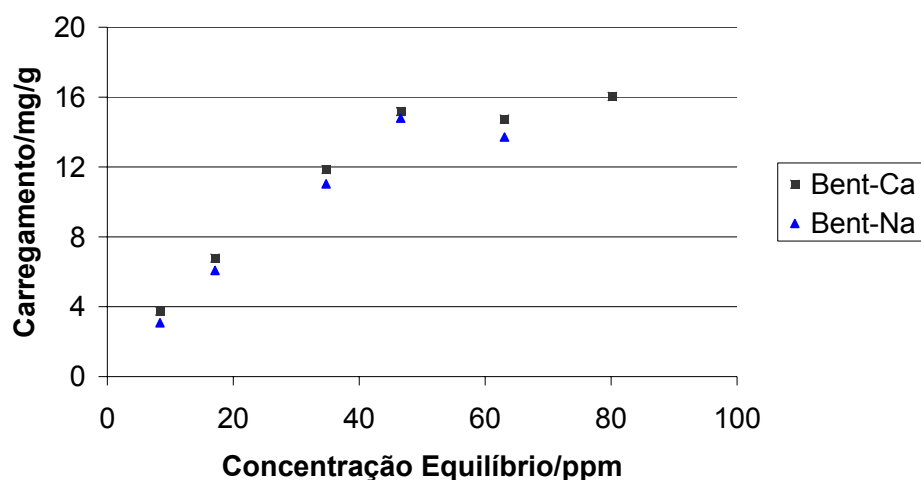
A Figura 6 mostra o resultado do estudo cinético de adsorção. A partir deste resultado observou-se que com 2 horas de adsorção a concentração final já era próxima da concentração de equilíbrio, apresentando pequenas flutuações. A partir das 24 horas o equilíbrio já havia sido atingido.



**Figura 6:** Estudo da cinética da adsorção da Bent-Ca e Bent-Na.

Através das isotermas de adsorção, Figura 7, percebe-se que o equilíbrio é atingido em torno de 15 mg/g.

Foi avaliada a adequação da aplicação da Equação de Langmuir para determinar a capacidade máxima de adsorção. Os valores obtidos estão resumidos na Tabela1 e a linearização é mostrada na Figura 8.



**Figura 7:** Adsorção do íon Cd(II) nas argilas Bent-Ca e Bent-Na.

Modelo de adsorção de Langmuir.

$$Q = KQ_{\max}C / (1 + KC) \quad (1)$$

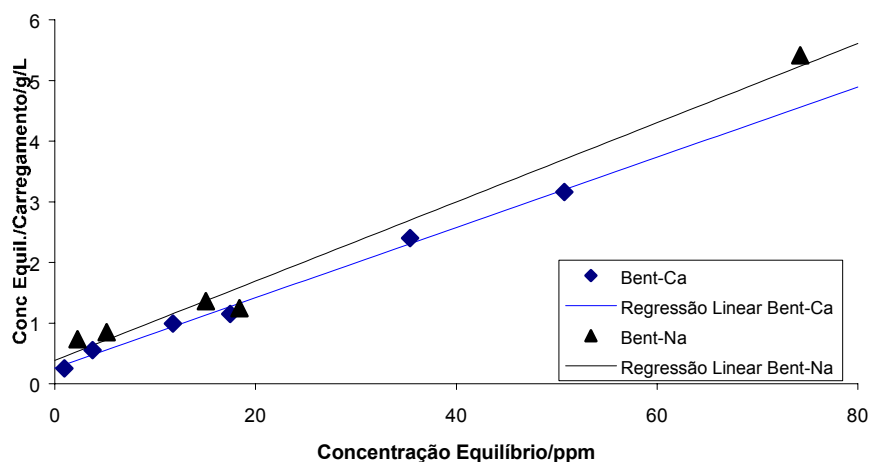
Para a forma linearizada da equação 1, temos (Sodré et al. 2001):

$$C/Q = 1 / KQ_{\max} + C / Q_{\max} \quad (2)$$

Onde  $Q_{\max}$  é a capacidade máxima de adsorção e K indica a energia de ligação.

**Tabela 1:** Constantes de Langmuir para Bent-Ca e Bent-Na.

	Bent-Ca	Bent-Na
Qmax (mg/g)	17,3	15,0
K	0,22	0,17
R <sup>2</sup>	0,99	0,99



**Figura 8:** Regressão linear da equação de Langmuir aplicada a Bent-Ca e Bent-Na.



Aplicando o modelo de Langmuir, obteve-se para capacidade máxima de adsorção ( $Q_{max}$ ) para a Bent-Ca e Bent-Na de 17,26 mg/g e 15,06 mg/g, respectivamente. A capacidade de adsorção das argilas para o íon Cd(II), estão muito próximas e coerentes com o carregamento da bentonita natural de 17 mg/g encontrado por Guimarães *et al.* (2005).

### **Conclusão**

As argilas Bent-Ca e Bent-Na apresentam grande semelhança na composição e propriedades, demonstraram apreciável CTC e capacidade de adsorção. Os resultados obtidos neste trabalho mostram a bentonita como um material atraente para ser utilizado como adsorvente natural.

### **Agradecimentos**

Os autores agradecem à FAPEMIG e ao CNPq pelo suporte financeiro e à Bentonit União Nordeste S.A pelo fornecimento das amostras.

### **Referencias Bibliográficas**

Ciminelli, R. (2002). Estudo do mercado dos minerais industriais. Brasil Mineral, Ano XIX, n. 206, p. 10.

Cullity, B. D. Elements of X-Ray Diffraction. 2ed. London: Addison-Wesley Publishing Company, 1956. 511p.

EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos (Rio de Janeiro, RJ). Manual de Métodos de análise de solo / Centro Nacional de Pesquisa de Solos. – 2. ed. ver. atual. – Rio de Janeiro, 1997. 212p. : il. (EMBRAPA-CNPS. Documentos ; 1).

Gonçalves, M. A. (2002). Caracterização Estrutural de Argilas Cauliníticas, Desenvolvimento e Caracterização de Compostos de intercalação de Algumas Caulinitas Purificadas. Belo Horizonte: Escola de Engenharia da UFMG, 2002. 260p. (tese, doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Minas, área de concentração: Ciência e Engenharia de Materiais).

Guimarães, A. M. F., Ciminelli, V. S. T., Vasconcelos, W. L. (2005). Adsorção de cádmio em argila bentonítica funcionalizada. XXI ENTMME, p. 617-624.

Hanna, R. A., Santos, P. S., Coelho, A. C. V. (2003). Argilas esmectitas da Região de Franca – São Paulo. Brasil Mineral, n. 220, p. 76-84.

Kaufhold, S., Dorhrmann, R., Ufer, K., Meyer, F. M. (2002). Comparison of methods for the quantification of montmorillonite in bentonites. Applied Clay Science, no 22, p. 145-151.

Leite, S. Q. M., Colodete, C. H. A., Dieguez, L. C. (2000). Extração de ferro de esmectita brasileira com emprego do método ditionito-citrato-bicarbonato. *Química Nova*, v.23, n.3, p. 297-302.

Pinto, F. G., Rey, U. V., Ansaloni, L. M. S., Andrada, D., Silva, J. B. B. (2005). Determinação de cádmio em amostras de urina e soro humano por espectrometria de absorção atômica em forno de grafite usando irídio como modificador permanente. Vol 30, no 4, p. 59-65.

Rodrigues, M. G. F. (2003). Physical and catalytic characterization of smectites from Boa-Vista, Paraíba, Brazil. *Cerâmica*, no. 49, p. 146-150.

Santos, P.S. Tecnologia de Argilas. Vol1, 2ed. São Paulo: Editora Edgard Bucher Ltda., 1989. 408p.

Sodré, F. F., Lenzi, E. (2001). Utilização de modelos físico-químicos de adsorção no estudo de comportamento do cobre em solos argilosos. *Química Nova*, v. 24, n.3, p.324-330.

Valzone, C., Garrido, L. B. (2001). Changes in suspension properties of structural modified montmorillonites. *Cerâmica*, vol 47, no. 301, p. 4-8.

### **Abstract**

This work has the objective of characterizing a bentonitic clay from Campina Grande, Paraíba and of evaluating its potential as adsorbent material for  $\text{Cd}^{2+}$  ions in aqueous media. The clay samples were submitted to characterization through techniques such X-ray diffraction, granulometric analysis using laser diffraction, cation exchange capacity (CEC) by the ammonium acetate method and scanning electron microscopy (SEM) with EDS coupled. The adsorption experiments were carried out at constant temperature using 250 mL flasks under agitation in a shaker. Synthetic solutions were used containing  $\text{Cd}^{2+}$  ion with a concentration of 10 mg/L to 100 mg/L. We made a study of pH to avoid problems with precipitation of the ions during the adsorption experiments. Through the X ray analyses the montmorillonite was observed to be the main present clay mineral and we observed also the presence of the contaminants quartz, feldspar and cristobalite. The average diameter of the particles were of 6.5  $\mu\text{m}$  for the calcic bentonite and of 5.4  $\mu\text{m}$  for the sodium activated bentonite. For the CEC we found the value of 77 meq/100g clay. This result of CEC shows that the clay analyzed possesses high montmorillonite content and it presents a good capacity for adsorbing cations. We obtained 17.2 mg/g as maximum adsorption capacity to Cd(II) ion to Bent-Ca and 15.0 mg/g to Bent-Na using the Langmuir model, which results in a good potential to be used as adsorbent material.

**Key-word:** Bentonites, Characterization, Adsorption, Cadmium.