



POTENCIAL DA Palygorskita NOS PROCESSOS DE ADSORÇÃO PARA A REMOÇÃO DE CÁDMIO E DE COBRE

BERTOLINO, L.C.¹, SIMÕES, K.M.A.^{1,2}, FURLANETTO, R.P.P.^{1,2}, NOVO, B.L.^{1,2}, TEIXEIRA, V. G.²,
SILVA, F.A.N.G.².

¹Centro de Tecnologia Mineral (CETEM-MCTIC), Setor de Caracterização Tecnológica,
Laboratório de Argilas Aplicadas. e-mail: lcbertolino@cetem.gov.br

²Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), Instituto de Química.

RESUMO

Neste trabalho foi estudado o potencial de aplicação do argilomineral palygorskita proveniente do município de Guadalupe-PI/Brasil, visando a remoção de metais cádmio e cobre, por meio dos processos de adsorção em sistema de batelada (AP) e em coluna de leito fixo utilizando a palygorskita pelletizada (PP). Desse modo, as amostras de palygorskita foram previamente beneficiadas e caracterizadas por difratometria de raios X (DRX), espectrometria de fluorescência de raios X (FRX), capacidade de troca catiônica (CTC), determinação das propriedades texturais (método BET) e medidas de carga superficial por potencial Zeta (PZ). Assim, estas amostras são essencialmente compostas por palygorskita e impurezas como quartzo, caulinita e goethita. A CTC foi de 35,5 meq/100 g e 31,0 meq/100 g para as amostras AP e PP, respectivamente. Ambas as amostras apresentaram elevada área superficial e carga superficial negativa em toda a faixa de pH estudada. Pelos resultados, conclui-se que a palygorskita apresenta elevado potencial adsorptivo que viabiliza a sua aplicação no que tange à remoção de íons metálicos de cádmio e de cobre.

PALAVRAS-CHAVE: Palygorskita, Adsorção, Pelotização, Cádmio, Cobre

ABSTRACT

In this work the potential of the application of palygorskite from Guadalupe-PI/Brazil was studied aiming the removal of metals cadmium and copper through adsorption processes in batch system (AP) and in a column of fixed bed using pelletized palygorskite (PP). AP and PP samples were previously benefited and characterized by X-ray diffraction (XRD), X-ray fluorescence (XRF), cation exchange capacity (CEC), determination of textural properties (BET method) and surface charge by zeta potential (ZP). Thus, they are essentially composed by palygorskite and impurities such as quartz, kaolinite and goethite. CEC's values were 35.5 meq/100 g and 31.0 meq/100 g for AP and PP samples, respectively. Both samples presented high surface area and negative surface charge throughout the pH range studied. From the results, it can be concluded that palygorskite has high adsorptive potential that enables its application in the removal of cadmium and copper metal ions.

KEYWORDS: Palygorskite, Adsorption, Pelletizing, Metal ions, Cadmium, Copper

1. INTRODUÇÃO

Um dos problemas que causam a preocupação em relação à poluição ambiental é a contaminação das águas por meio de efluentes industriais com concentrações de metais acima do estabelecido pela legislação vigente de cada país. Quando essa concentração excede o valor permitido, podem ocorrer vários efeitos toxicológicos para o meio ambiente, inclusive à saúde humana. Por este motivo é importante a utilização de processos de tratamento que propõem reduzir ou eliminar metais como mercúrio, chumbo, cádmio, níquel, cromo, entre outros, presentes em efluentes industriais (LINS, 2003).

Atualmente, os métodos de adsorção são amplamente estudados devido à eficácia e aos baixos custos operacionais, intensificando as pesquisas com o uso de adsorventes naturais. Neste contexto, estudos com a aplicação de argilominerais na remediação da contaminação ambiental por metais estão sendo realizados recomendando-se métodos eficientes e menos custosos (SIMÕES et al., 2017). Nos últimos anos, estudos mais detalhados das propriedades das palygorskitas vêm despertando interesse crescente para a sua utilização como materiais sorventes alternativos (CHEN, 2007). A utilização deste argilomineral se dá em virtude da disponibilidade mundial, da fácil obtenção, do baixo custo e da possibilidade de reutilização.

A estrutura cristalina da palygorskita resulta em uma morfologia fibrosa com canais e microporos, que apresenta elevada capacidade adsorptiva, alta área superficial (125 a 210 m² g⁻¹), capacidade de troca catiônica de 20 a 40 meq/100 g e propriedades tixotrópicas na presença de eletrólitos, quando comparada a outros argilominerais (HUGGINS et al., 1962).

A aplicação como adsorvedor ocorre devido às substituições isomórficas que podem existir em sua estrutura cristalina. As substituições mais comuns são as de Si⁴⁺, dos tetraedros, por cátions trivalentes (Al³⁺ ou Fe³⁺) e as de Al³⁺, dos octaedros, por cátions divalentes (Mg²⁺ ou Fe²⁺), levando a uma deficiência de cargas positivas e a um potencial negativo na superfície do argilomineral, tornando-o um material alternativo para a remoção de íons metálicos em efluentes. As fibras deste argilomineral apresentam sítios ativos para adsorção, sendo o grupo silanol (SiO-H) o sítio predominante. Esses sítios dos grupos silanóis podem interagir por meio de ligações de hidrogênio para adsorver espécies catiônicas ou moléculas acumuladas nas interfaces.

A utilização da palygorskita no processo de adsorção, embora seja bastante eficaz, possui uma limitação quando aplicada em escala industrial. A granulometria fina do argilomineral é um fator limitante na etapa de filtração presente no processo de adsorção, inviabilizando a sua aplicação. Além disso, os ensaios realizados em sistema de batelada são limitados ao tratamento de pequenos volumes de efluente, além de não fornecer dados para a dimensão exata dos sistemas contínuos de tratamento (GUPTA et al., 1997; GASPAR, 2003; SOUSA et al., 2007).

Dessa forma, o intuito da presente pesquisa consistiu no estudo do potencial de aplicação do argilomineral palygorskita proveniente do município de Guadalupe-PI, visando a remoção dos metais cádmio e cobre.

2. MATERIAL E MÉTODOS

Duas amostras de palygorskita (AP e PP) oriundas da mina Coimbra localizada no município de Guadalupe, no estado do Piauí, foram previamente beneficiadas e

caracterizadas com o intuito de promover maior pureza e aprimorar as características adsorptivas do material. O beneficiamento consistiu das seguintes etapas: britagem, moagem, classificação granulométrica à úmido, separação magnética à úmido, filtragem e secagem.

As frações abaixo de 20 μm e de 44 μm , denominadas amostras AP e PP, respectivamente, foram caracterizadas por meio das técnicas de difratometria de raios X (DRX), de espectrometria de fluorescência de raios X (FRX), das medidas de carga superficial (potencial Zeta), da capacidade de troca catiônica (CTC) e da determinação das propriedades texturais.

Os difratogramas de raios X das amostras, obtidos pelo método do pó, foram coletados em um equipamento Bruker-D4 Endeavor. As análises de FRX foram realizadas em espectrômetro por fluorescência de raios X, (WDS-1), modelo AXIOS MAX (Panalytical). As cargas superficiais das amostras foram avaliadas no equipamento Zetasizer Nano ZS da Malvern. A CTC foi determinada segundo o método de titulação com azul de metileno, de acordo com a norma da *American Society for Testing and Materials* - ASTM C837-09, 2009. A determinação das propriedades texturais foi realizada mediante a fisissorção de nitrogênio (N_2) a -196°C (77 K). As análises foram efetuadas no equipamento ASAP modelo 2000 (Micrometrics®).

A amostra de palygorskita em pó (AP) foi submetida aos ensaios de adsorção em sistema de batelada. Os ensaios foram realizados utilizando 2 g de palygorskita, 40 mL da solução de $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ que variou de 6,8 a 1.448,4 mg L^{-1} , tempo de ultrassom de 3 min, tempo de contato de 1 h com 250 r.p.m, pH = 5 em temperatura ambiente. O tempo de equilíbrio foi determinado em estudo anterior nas mesmas condições (SIMÕES, 2017). Após o período de agitação, as amostras foram centrifugadas e, posteriormente, o sobrenadante foi filtrado e encaminhado para a análise por espectrometria de absorção atômica por chama (FAES) para a quantificação dos íons de Cd^{2+} .

As pelotas foram produzidas em um disco de pelotização da MXI MOTOR modelo SRK 63 L, contendo um disco rígido de 35 cm de diâmetro com rotação de 50 r.p.m, inclinação de 45° , o tempo de empelotamento variou de 20 a 30 minutos. O procedimento utilizado para a pelotização da palygorskita seguiu o descrito por Campos e Fonseca, 2010, com ajustes (FURLANETTO, 2016), visto que os procedimentos são descritos para finos de minério de ferro. Após este processo, as pelotas foram dispostas em bandejas e submetidas a secagem por 24 h a temperatura ambiente e, posteriormente, em estufa a uma temperatura de, aproximadamente, 60°C .

A amostra de palygorskita pelotizada na faixa de 4,75 à 2,8 mm (PP) foi utilizada nos ensaios de adsorção em sistema de leito fixo. Os ensaios foram realizados em coluna de vidro de 125 mL, com leito de quartzo de, aproximadamente, 5316 μm na base e 60 g de palygorskita pelotizada, até altura de 10 cm. A fim de avaliar o mecanismo que controla o processo adsorptivo, soluções de 33,10, 78,30, 111,0, 309,0 e 729,0 mg L^{-1} de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ foram preparadas e percoladas com auxílio de uma bomba peristáltica de vazão 2,4 L/h por 120 min, pH = 6 em temperatura ambiente. O tempo de equilíbrio foi determinado em estudo anterior nas mesmas condições (FURLANETTO, 2018). Após este período a solução percolada foi retirada da coluna e alíquotas foram coletadas e encaminhadas para a determinação da concentração de Cu^{2+} por FAES em espectrômetro da marca Varian, modelo 50B, com chama de acetileno.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

As fases mineralógicas que compõem as amostras de palygorskita foram identificadas por meio da DRX, assim, foram observadas a presença de picos característicos dos minerais, palygorskita $((Mg,Al)_5Si_8O_{20}(OH)_2(OH_2)_4 \cdot 4H_2O)$ em $9,77^\circ$ (2θ), caulinita $(Al_4(Si_4O_{10})(OH)_8)$, quartzo (SiO_2) e goethita ($FeOOH$) em $14,33^\circ$, $31,05^\circ$ e $4,18^\circ$ (2θ), respectivamente, sendo estes três minerais considerados impurezas contidas nas amostras. Por meio dos difratogramas foi possível observar um decréscimo do pico referente ao quartzo após a classificação granulométrica das amostras, evidenciando que as etapas de beneficiamento foram eficientes no que tange a remoção de impurezas, proporcionando uma maior pureza a amostra mais fina.

A composição química elementar da AP e da PP, convertida em teores de óxidos foi determinada por meio da FRX. A Tabela 1 apresenta os teores expressos em % m/m que foram determinados por análise semiquantitativa.

Tabela 1. Composição química elementar das amostras AP e PP.

AMOSTRAS	ÓXIDOS (% m/m)								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	PPC
AP	50,5	15,5	7,1	4,5	2,2	0,25	0,62	0,33	18,6
PP	54,70	15,15	8,41	5,69	2,6	0,27	0,66	0,27	9,94

Os resultados das concentrações (% m/m) dos óxidos presentes nas amostras indicam que a amostra de palygorskita proveniente da região de Guadalupe-PI/Brasil é composta majoritariamente pelos elementos silício, alumínio, ferro e magnésio referentes aos minerais palygorskita, quartzo, caulinita, e goethita, que corroboram com os resultados obtidos por meio da DRX.

O magnésio e o silício são elementos presentes na estrutura da palygorskita. O silício (Si^{4+}) também está presente no quartzo, impureza da amostra. Já o alumínio (Al^{3+}) e o ferro (Fe^{3+}) são os cátions presentes, provavelmente, na camada octaédrica da argila e podem estar como impurezas nos canais ou na forma de óxidos e/ou hidróxidos. A presença de CaO pode estar relacionada às impurezas como carbonatos, por exemplo. O potássio (K^+) funciona como cátion de compensação da rede da palygorskita e o titânio (Ti^{4+}) seria uma impureza presente (BALTAR et al., 2009).

Os resultados de composição química e mineralógica das amostras AP e PP estão de acordo com os resultados obtidos por Galan e Singer (2011), onde os teores dos óxidos de silício, alumínio e magnésio variam de 42,1 a 75,3, 2,41 a 24,4 e 2,33 a 22,9% em massa, respectivamente.

A capacidade de troca catiônica (CTC) para as amostras AP e PP foi de 35,5 e 31,0 meq/100 g de amostra, respectivamente. A amostra AP apresentou uma CTC maior devido à menor granulometria adquirida na etapa de classificação granulométrica, promovendo um maior grau de pureza. No entanto, a CTC de ambas as amostras estão dentro do previsto pela literatura, visto que para a palygorskita a CTC abrange uma faixa entre 20 a 50 meq/100g de amostra.

A determinação das propriedades texturais obtida pelo método BET para as amostras AP e PP podem ser observadas por meio dos resultados apresentados na Tabela 2.

Tabela 2. propriedades texturais obtida pelo método BET para as amostras AP e PP.

Amostras	Área Superficial ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	Volume de poro ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	Tamanho médio de poro (nm)
AP	71,29	0,230	13,54
PP	12,82	0,046	4,89

O decréscimo dos parâmetros texturais para a amostra PP pode estar associado à redução da superfície de contato proveniente do processo de pelotização. O tamanho médio dos poros de ambas as amostras caracteriza a palygorskita como sendo um material mesoporoso, de acordo com as normas da IUPAC (1982), que abrange poro de largura interna entre 2 e 50 nm.

Pela análise dos resultados da carga superficial por meio do potencial Zeta, para ambas as amostras, a carga superficial foi negativa em toda a faixa de pH estudada (1,5 a 11). A carga superficial negativa e a presença de sítios ativos da palygorskita torna essa amostra uma excelente adsorvedora de cátions, podendo ser aplicada no processo adsorvente de íons metálicos, como cádmio e cobre, testados nessa pesquisa (SIMÕES et al., 2017).

O estudo da adsorção em batelada se faz importante e necessário, pois fornece informações sobre a dinâmica de adsorção e os parâmetros de equilíbrio usados também no estudo da adsorção em coluna de leito fixo, além de possibilitar a avaliação da capacidade adsorvente do material adsorvente (OLIVEIRA, 2014). Geralmente, este tipo de processo é realizado em escala laboratorial para a determinação de propriedades adsorventes do material adsorvente como, por exemplo, as isotermas de adsorção.

Neste contexto, a Tabela 3 apresenta as concentrações de cádmio de cada experimento estudado, bem como o percentual de adsorção utilizando como adsorvente a amostra AP.

Tabela 3. Resultados de adsorção para o cádmio pela amostra AP.

Concentração inicial da solução de Cd^{2+} (ppm)	% de Adsorção	C_e (mg L^{-1})	q_e (mg g^{-1})
6,8	90,74	0,63	0,12
21,6	88,89	2,40	0,38
24,6	86,99	3,20	0,43
27,3	87,55	3,40	0,48
31,3	87,54	3,90	0,55
35,7	88,24	4,20	0,63
53,0	85,28	7,80	0,90
70,4	84,38	11,00	1,19
85,5	82,22	15,20	1,41
106	82,83	18,20	1,76
125	79,76	25,3	1,99
140	82,00	25,2	2,30

Concentração inicial da solução de Cd ²⁺ (ppm)	% de Adsorção	C _e (mg L ⁻¹)	q _e (mg g ⁻¹)
150	76,20	35,7	2,29
171	75,32	42,2	2,58
936	47,38	492,4	8,87
1.112	43,79	625,2	9,74
1.289	39,06	785,4	10,07
1.448,4	33,53	962,8	9,71

Os resultados do processo adsorptivo de cádmio pela amostra AP indicam porcentagem máxima de adsorção de 90,74% atingindo porcentagem de 75,32% com o aumento da concentração do metal (6,8 – 171 ppm). O decréscimo da porcentagem de adsorção a partir da concentração de 936 ppm pode ser atribuído a saturação dos sítios ativos do argilomineral.

Estudos de adsorção de diferentes concentrações de íons Cu²⁺ por meio da amostra de palygorskita pelotizada (PP) foram realizados e os resultados podem ser observados na Tabela 4. De acordo com os resultados, observa-se porcentagens de adsorção entre 99,52 e 84,77%. Estes demonstram uma maior capacidade de adsorção de íons Cu²⁺, mesmo com uma menor área superficial da amostra PP, evidenciando uma possível interação preferencial do cobre com a palygorskita.

Tabela 4. Resultados de adsorção para cobre pela amostra PP.

Concentração inicial da solução de Cu ²⁺ (ppm)	% de Adsorção	C _e (mg/L)	q _e (mg/g)
33,10	99,52	0,16	98,82
78,70	99,39	0,48	234,66
111,00	97,21	3,10	323,70
309,00	99,69	0,96	924,12
729,00	84,77	111,00	1854,00

A Tabela 5 apresenta os parâmetros dos modelos lineares de Langmuir e Freundlich para a adsorção de íons Cd²⁺ e Cu²⁺ pelas amostras AP e PP, respectivamente.

Tabela 5. Parâmetros das equações lineares dos modelos de Langmuir e Freundlich para adsorção de Cd^{2+} e Cu^{2+} pela palygorskita, AP e PP, respectivamente.

Íon	Modelo	Parâmetros
Cd^{2+}	Langmuir	$K_L = 0,040 \text{ (L g}^{-1}\text{)}$ $Q_{\text{máx}} = 4,12 \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$ $R^2 = 0,9941$
	Freundlich	$K_f = 5,20$ $n = 1,34$ $R^2 = 0,9746$
Cu^{2+}	Langmuir	$K_L = 0,4098 \text{ (L g}^{-1}\text{)}$ $Q_{\text{máx}} = 1,895 \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$ $R^2 = 0,9997$
	Freundlich	$K_f = 0,3624 \text{ (L g}^{-1}\text{)}$ $n = 2,5195$ $R^2 = 0,7501$

K_L = constante de Langmuir ; $Q_{\text{máx}}$ = capacidade máxima; K_f = constante de Freundlich ; n = expoente adimensional de Freundlich

De acordo com os resultados experimentais para a adsorção de íons Cd^{2+} o modelo linear de Langmuir apresentou maior correlação ($R^2 = 0,9941$) com os dados experimentais e capacidade máxima de adsorção de $4,12 \text{ mg g}^{-1}$ de Cd^{2+} . Os resultados para os íons Cu^{2+} também apresentaram maior coeficiente de correlação ($R^2 = 0,9997$) com o modelo linear de Langmuir e capacidade máxima de adsorção de $1,895 \text{ mg}$ de Cu^{2+} para um grama da amostra PP.

Por meio do parâmetro k_L foi possível calcular a energia livre de Gibbs (ΔG) para adsorção de Cu^{2+} e Cd^{2+} , as quais apresentaram valores de $-28,025$ e $-17,67 \text{ kJ mol}^{-1}$, respectivamente. Os valores negativos para a energia livre de Gibbs evidenciam a espontaneidade do processo adsorptivo. A maior espontaneidade do íon Cu^{2+} pode ser explicada pela teoria de Pearson, sendo este um cátion menor e menos polarizável que o cátion Cd^{2+} , assim possui maior interação com os radicais hidroxilas, bases duras, presentes no argilomineral.

4. CONCLUSÕES

A caracterização química e mineralógica da palygorskita do município de Guadalupe-PI/Brasil indicaram que as amostras estudadas são constituídas prioritariamente por silício, alumínio, ferro e magnésio referentes aos minerais palygorskita, quartzo, caulinita e goethita.

Os resultados obtidos pela CTC, pelas propriedades texturais por método BET e pela medida de carga superficial por meio do potencial Zeta, associados aos ensaios de adsorção, evidenciam a capacidade adsorptiva da palygorskita, possibilitando a sua utilização na remoção de metais.

Por meio dos ensaios de adsorção, pode-se evidenciar o potencial de ambas as amostras de palygorskita estudadas no que tange a remoção de metais cádmio e cobre. Com base nos parâmetros lineares obtidos de Langmuir e de Freundlich obtidos, nota-se que para ambas as amostras o modelo de isoterma de Langmuir demonstrou ser o mais adequado para o ajuste dos dados, uma vez que o R^2 foi superior ao obtido pelo modelo de Freundlich. A interação preferencial da palygorskita com os íons de Cu^{2+} que pode ser atribuída à Teoria de Pearson.

Por fim, destaca-se que mesmo com uma menor área superficial e utilizando o processo de adsorção em coluna de leito fixo, a amostra PP obteve um maior percentual de remoção em relação a amostra AP quando comparados soluções com concentrações similares. Estes resultados possibilitam maiores estudos visando à aplicação industrial da palygorskita.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem aos **coautores** desse trabalho e colaboradores nesta pesquisa, uma vez que sem a ajuda e a contribuição o mesmo não seria desenvolvido, MSc. Vitor Schwenck Brandão bolsista PCI/CNPq do CETEM e a Giullia Bertrand Marçano aluna de Iniciação. Os agradecimentos se estendem à CAPES e ao CNPq pelo auxílio financeiro, a COAM-SCT/CETEM, ao IQ-UFRJ e a EQ/UFRJ pela infraestrutura laboratorial.

6. REFERÊNCIAS

ASTM C 837: Standard Test Method for Methylene Blue Index of Clay. Annual Book of ASTM Standards. Philadelphia, 2009.

Baltar, C. A. M., Luz, A. B., Baltar, L. M., Oliveira, C. H., Bezerra, F. J. Influence of morphology and surface charge on the suitability of palygorskite as drilling fluid. *Applied Clay Science* 2009, (42), 597-600.

Chen, H., Wang, A. Kinetic and isothermal studies of lead ion adsorption onto palygorskite clay. *J. Colloid. Interface Sci* 2007, (307), 309-316.

Furlanetto, R. P. P.; Bertolino, L. C.; Brandao, V. S. 2016. Remoção de mercúrio em efluente sintético utilizando palygorskita pelotizada. In: XXIV Jornada de Iniciação Científica – CETEM. Anais da XXIV Jornada de Iniciação Científica - CETEM, 2016. p. 205-210. Rio de Janeiro.

Galan, E.; Singer, A. Developments in Palygorskite-Sepiolite Research: A new outlook on these Nanomaterials. *Developments in Clay Science*: Elsevier, 2011.

Gaspar, A. T. F. S. Bioadsorção de cromo em algas marinhas utilizando coluna extratora. [Dissertação de Mestrado]. Programa de Pós Graduação em Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2003.

Gupta, V. K. et al. Design parameters for fixed bed reactors of activated carbon developed from fertilizer waste for the removal of some heavy metal ions. *Waste management* 1997, (17), p. 517-522.

Huggins, C. W.; Denny, M. V.; Shell, H. R. Properties of palygorskite, an Asbestiform mineral. Washington, Bureau of Mines (Report of Investigations, no 6071), 1962.

Lins, F. A. Remoção de níquel e zinco utilizando zeólita natural estabilizada através do processo de troca iônica. [Dissertação de Mestrado]. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Recife, 2003.

Oliveira, L. R. Remoção de alumínio em sistema contínuo por adsorção em coluna de leito fixo com carvão ativado. [Dissertação de Mestrado]. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia, 2014.

Simões, K. M. A. Caracterização tecnológica e beneficiamento da palygorskita do piauí para aplicação como adsorvedor de chumbo e cádmio em efluentes. (Dissertação de Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2017.

Simões, K. M. A et al. Ore Dressing and Technological Characterization of Palygorskite from Piauí/Brazil for Application as Adsorbent of Heavy Metals. *The Minerals, Metals & Materials Series*. 7ª. ed.: Springer International Publishing, 2017, p. 261-267.

Sousa, F. W. et al. Uso da casca de coco verde como adsorbente na remoção de metais tóxicos. *Química Nova*, São Paulo 2007, (30)5, p. 1153-1157.