

RECUPERAÇÃO DE CÁDMIO DE EFLUENTES INDUSTRIAIS (1)

Aida Espinola (2)

Rupem Adamian (3)

Lôla Maria Braga Gomes (4)

RESUMO

A descontaminação de soluções aquosas contendo ions cádmio com o uso de fibras de coco *in natura* foi investigada em escala de laboratório. O cádmio foi selecionado para estudo por se tratar de poluente seriamente prejudicial, de meia vida longa no organismo. É um metal muito comum nos efluentes industriais provenientes de galvanoplastias, produção de baterias, etc.

Os métodos usuais mundialmente empregados são a precipitação, a adsorção e os processos eletrolíticos. No caso do cádmio a precipitação não é efetiva devido aos elevados valores de K_{ps} para hidróxido e carbonato. Diversos rejeitos vegetais têm sido experimentados para a remoção do ion cádmio de soluções. Os autores utilizaram a fibra do coco da Bahia (*Cocos nucifera*) visando o aproveitamento deste rejeito vegetal abundante em toda costa brasileira e sem valor comercial.

A casca do coco é rica em componentes químicos capazes de reter o ion cádmio; verifica-se adicionalmente que há compostos hidrossolúveis que podem interferir retendo o ion cádmio em solução. Neste trabalho foram estabelecidas as condições ótimas de tratamento da fibra, ajuste de pH e razão da massa de fibra por volume de solução. Nessas condições foi obtida eficiência superior a 99% de remoção de cádmio da solução, atendendo à exigência da FEEMA para teor de Cd(II) em soluções a serem descartadas em meios aquosos.

Palavras-chaves : cádmio - tratamento de efluentes

(1) - Contribuição técnica submetida ao Corpo Editorial do XVII Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa e I Seminário de Química de Colóides Aplicada à Tecnologia Mineral, 23 a 26 de agosto de 1998 - Águas de São Pedro - SP

(2) - Professor Titular - UFRJ

(3) - Professor Titular - UFRJ

(4) - Professor Assistente - UFRJ

INTRODUÇÃO

Com o crescimento das atividades industriais tem havido um aumento das fontes de contaminação do meio ambiente por cádmio. O cádmio é um componente de matéria prima de várias indústrias como galvanoplastia, baterias e corantes; é, também, subproduto da metalurgia do zinco. É um metal pesado tóxico a microorganismos e formas superiores de vida. Nos seres humanos a inalação prolongada pode determinar aparição de enfisema pulmonar, enfermidade nos tubos renais, anemia e alterações hepáticas, em altas concentrações pode causar morte (1).

Indústrias químicas, metalúrgicas e de processamento de minérios devem, portanto, tratar seus efluentes antes do descarte, evitando, assim, que o metal venha a ser absorvido por seres vivos. O tratamento deve ser feito, não apenas para adequar-se aos limites legais de controle de poluição mas também para oferecer a possibilidade de operação industrial com ambiente limpo, associada a um possível retorno econômico pela recuperação do metal.

Os métodos de tratamento mais usuais para efluentes de processos minero-metalúrgicos são a precipitação química por álcalis, oxidação, filtração e, mais modernamente, os eletroquímicos e a retenção de substâncias poluentes na superfície de rejeitos vegetais e animais. O processo de precipitação por álcalis não é eficiente para o cádmio devido ao alto Kps do hidróxido de cádmio, que faz com que seja necessário um pH muito elevado. Nos processos de adsorção de metais pesados destaca-se a utilização de materiais de origem vegetal, como carvão de rejeitos vegetais (2,3), cascas de árvores (4,5), biomassa (6,7) e turfa (8,9).

OBJETIVO

Aproveitar o rejeito vegetal de casca de coco, abundante no Brasil em toda a zona costeira, e sem valor econômico, para a remoção do cádmio em solução.

O processo consiste em um primeiro estágio de concentração do íon cádmio na superfície da fibra, seguido da reextração do mesmo íon com ácido nítrico para recuperação do cádmio. A vantagem do processo apresentado não é apenas a alta eficiência da remoção do íon cádmio do efluente industrial mas a possibilidade de recuperação do cádmio em uma forma comercializável.

MATERIAIS E MÉTODOS

Materiais

- Casca de coco - O coco verde (*Cocos nucifera*) foi descascado e a parte fibrosa cortada em pedaços de aproximadamente 3 cm. Os pedaços foram triturados a úmido com lâminas metálicas e posteriormente secos em estufa a 50 °C por 48 horas. O

material triturado conservou a forma das fibras, que têm até 3 cm de comprimento. Para alguns ensaios a fibra foi previamente lavada com água destilada.

- Solução de cádmio - As soluções de cádmio foram preparadas a partir do sal: $3\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ - P.A. Carlo Erba.

Métodos

Ensaio de Remoção - Os ensaios de remoção foram realizados colocando-se a fibra em contato com a solução de cádmio em um agitador de disco giratório por 2 h, à temperatura ambiente e separando-se a fibra da solução por filtração. A concentração final de cádmio na solução foi determinada por espectrofotometria de absorção atômica.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A remoção dos metais deve ser avaliada em condições de equilíbrio. Estudos preliminares (10) demonstraram que este equilíbrio, entre os íons cádmio retidos na fibra e em solução, ocorre em cerca de 1 hora, sendo esse, portanto, o tempo mínimo de contato entre a fibra e a solução de cádmio.

Na figura 1 estão apresentados os resultados da influência da massa de fibra na eficiência de remoção de cádmio, para a fibra ao natural e para a fibra previamente lavada, em $\text{pH} = 5,5$ (água destilada exposta ao ar) e em $\text{pH} = 7$ ajustado com NaOH , valor compreendido na faixa ideal para remoção, determinada previamente (10), o que atende ao estabelecido pela FEEMA para descarte de efluentes líquidos(11).

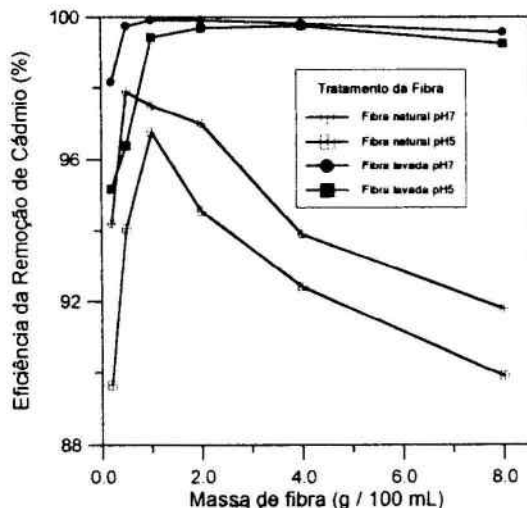


Figura 1 - Variação da eficiência da remoção de cádmio com a massa de fibra natural e lavada, em $\text{pH} = 5$ e $\text{pH} = 7$.

O par de curvas correspondentes às fibras não lavadas apresenta um aumento nos valores da eficiência, com máximo em 0,5 g / 100 mL para pH = 7 e 1,0 g / 100 mL para pH = 5,5. Este aumento da eficiência se justifica, uma vez que uma maior quantidade de fibra corresponde a um acréscimo de sítios disponíveis para a adsorção. Os autores atribuem a queda da eficiência a compostos hidrossolúveis da superfície da fibra que estabilizariam os íons cádmio em solução.

Para confirmar esta proposição foram realizados ensaios com as fibras pré-lavadas com água destilada. As duas curvas que representam o mesmo tratamento aplicado a fibras pré-lavadas, mostram que, eliminados estes compostos, a queda de eficiência não mais se apresentou. Isto confirmou a interferência dos compostos hidrossolúveis na retenção do íon cádmio na fibra. Com essas fibras pré-lavadas a eficiência da remoção atingiu valores próximos a 100 %.

O melhor resultado de recuperação foi obtido com fibra pré-lavada, em pH = 7 e com a razão de 10 g de fibra / litro de solução de cádmio. Nestas condições foi determinada a capacidade máxima de remoção, representada pelo patamar da curva da figura 2.

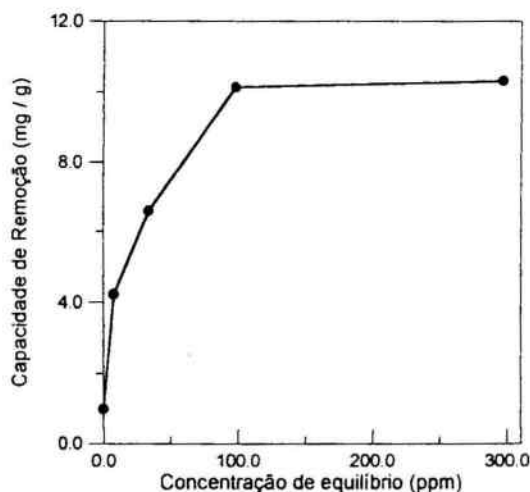


Figura 2 - Variação da capacidade de remoção da fibra com a concentração de equilíbrio (inicial) de cádmio. Massa de fibra 1,0 g ; volume de solução de cádmio 10 mL; pH = 7.

Rejeitos vegetais têm sido experimentados por diversos autores para a remoção de metais pesados. A tabela 1 apresenta dados de capacidade e/ou eficiência de remoção de cádmio para diversos rejeitos vegetais.

Tabela 1 - Capacidade e/ou eficiência de remoção de cádmio por rejeitos vegetais

ADSORVENTE	CONC. INICIAL	EFICI- ÊNCIA	CAPACIDADE DE REMOÇÃO		Ref .
	ppm	%	mg /g	mmol / g	
Fibra de coco (<i>Cocos Nucifera</i>)	10	99.9	1,0	0,01	(*)
Fibra de coco (<i>Cocos Nucifera</i>)	200	50.7	10,1	0,09	(*)
Casca de <i>Quercus spp</i>	N. D.	___	25,8	0,23	5
Casca de <i>Sequoia sempervirens</i>	N. D.	___	32,0	0,28	5
Casca de <i>Pinus sylvestris</i>	1000	___	47,0	0,42	5
Carvão ativo comercial	___	___	7,3	0,06	3
Carvão de fibra de coco	___	___	119	1,06	3
Casca de <i>Tsuga heterophylla</i>	56	11	___	___	5
Casca de <i>Sequoia sempervirens</i>	56	85	___	___	5
<i>Cryptomeria japonica</i>	85,6	33	___	___	5
Casca de <i>Pinus sylvestris</i>	10	98	___	___	5

(*) presente trabalho

Os valores de eficiência mostram que, para baixas concentrações, a fibra de coco é comparável à casca de *Pinus sylvestris*. Com o aumento da concentração, a eficiência cai, mas ainda é superior a da *Tsuga heterophylla* e a da casca de *Pinus sylvestris* principalmente, se for levada em consideração a maior concentração de Cd(II) na solução inicial. Na comparação da capacidade de remoção que é desfavorável à fibra de coco nas condições utilizadas pelos autores, exceção feita ao do carvão ativo comercial, deve-se levar em consideração que esta fibra foi utilizada *in natura*, portanto com custo inferior.

O cádmio retido na fibra pode ser reextraído por lixiviação com ácido nítrico. Para a solução resultante há duas possibilidades: utilização direta da solução de grau técnico ou recuperação do metal por eletrodeposição. Ensaio preliminares demonstraram que a etapa de reextração (lixiviação com ácido nítrico) é rápida (cerca de 10 minutos para retirar completamente o cádmio retido de uma fibra com 1 mg de cádmio / g de fibra).

CONCLUSÕES

1. A fibra de coco é um adsorvente eficaz para remover cádmio de soluções aquosas. A eficiência do processo para concentrações iniciais de 10 ppm de Cd(II), atinge valores superiores a 99%, que resulta em concentrações remanescentes inferiores a 0,1 ppm, portanto, adequadas aos limites estabelecidos pela FEEMA (10) para descarte de efluentes líquidos.

2. Variáveis importantes que devem ser perfeitamente ajustadas para uma maior eficiência deste processo são: a razão massa de fibra por volume de solução de cádmio e o pH.

3. A pré-lavagem da fibra para a remoção de compostos hidrossolúveis, responsáveis pela estabilização do cádmio em solução, proporciona uma maior eficiência na remoção do cádmio.

BIBLIOGRAFIA

- 1- Schvartsman, S. "Metais, ametais e semimetais", In: Intoxicações agudas. Ed. Sarvier, 3ª edição, São Paulo, 1985.
- 2-Periasamy, K., Namasivayam, C., "Process development for removal and recovery of cadmium from wastewater by a low-cost adsorbent: adsorption rates and equilibrium studies", *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol.33, pp 317-320, 1994.
- 3- Arulanantham, A., Balasubramanian, N., Ramakrishna, T. V., "Coconut shell carbon for treatment of cadmium and lead containing wastewater" *Metal Finishing*, pp. 51-55, 1989.
- 4- Masri, M.S., Reuter, F.W., Friedman, M., "Binding of metal cations by natural substances", *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 18, pp. 675-681, 1974.
- 5- Gaballah, I., Goy, D., Kilbertus, G., Thauront, J., "A new process for the decontamination of industrial effluent containing cations". EPD Congress 1994, Ed. G. Warren, pp. 43-52, 1994.
- 6- Özer, D., Aksu, Z., Kutsal, T., Çağlar, A., "Adsorption isotherms of lead(II) and chromium (VI) on *Cladophora crispata*", *Environmental Technology*, vol. 15, pp. 439-448, 1994.
- 7- Mattuschka, B., Straube, G., "Biosorption of metals by a waste biomass" *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, vol. 58, pp. 57-63, 1993.
- 8- Couillard, D., "The use of peat in wastewater treatment". *Water Res.*, vol.28(6), pp. 1261-1274, 1994.
- 9- D'Ávila, J.S., Matos, C.M., Cavalcanti, M. R. "Heavy metals removal from wastewater by using activated peat" *Wat.Sci. Technol.* vol. 26, pp. 2309-2312, 1992.
- 10- Espinola, A., Adamian, R. and Gomes, L. M. B.. "Coconut shell in removal of cadmium ions from industrial effluents, EPDCongress 1998, Ed. Brajenfra Mishra, pp39-46, 1998.
- 11- "Manual do Meio Ambiente", Ed. Fundação Estadual de Engenharia do Meio Ambiente - FEEMA, Rio de Janeiro, 1983.

CADMIUM RECOVERY FROM INDUSTRIAL EFFLUENTS

Aida Espínola
Rupem Adamian
Lôla Maria Braga Gomes

ABSTRACT

Decontamination of aqueous solutions containing cadmium ions with the use of coconut fibers *in natura* was investigated in bench scale in our laboratory. Cadmium ions, a serious pollutant of water ways, is detrimental to the environment and has long half-life in the organism. Cadmium is a common constituent of effluents from electroplating, as well as batteries industries.

The most usual method of purification is chemical precipitation by hydroxide and carbonate into sludge, which is not effective for cadmium because of the high K_{ps} of cadmium hydroxide.

Cadmium ions may be adsorbed by vegetable wastes. The authors employ coconut shell fiber from *Cocos nucifera*, which is extremely abundant all over the coast of Brazil, a vegetable waste without commercial value.

This fiber is rich in chemical compounds that retain the Cd(II) ions; also that there are additionally some water soluble compounds that may interfere by retaining the cadmium ions in solution.

We have established the optimum conditions for the treatment of the fiber, the conditioning of the medium, as pH, and the ratio mass of fiber / volume of solution. In these conditions, efficiency of above 99% has been obtained for cadmium ions removal, which is in accordance to the upper limit of FEEMA, which is 0.1 ppm of cadmium in the effluent to be discarded in waterways, in the state of Rio de Janeiro.

Key-Words : cadmium - effluent decontamination