

POTENCIAL DE ADSORÇÃO DE METAIS PESADOS POR CARVÃO DE OSSOS BOVINOS

T.S. Guedes , F. S. Magalhães, e S.D.F.Rocha

Departamento de Engenharia Química - Universidade Federal de Minas Gerais

Belo Horizonte, MG, Brasil,.

E-mail: sdrocha@deq.ufmg.br

RESUMO

São apresentados nesse trabalho os resultados obtidos na avaliação da adsorção de metais pesados, utilizando o carvão ativado de ossos bovinos produzido pela Bonechar - Carvão Ativado do Brasil. Os metais investigados foram: Zn, Cu, Cd, Co, Pb e Ni, comuns em efluentes da indústria minero-metalúrgica. Ensaios de adsorção em batelada foram realizados em temperatura ambiente (28°C) em erlenmeyers de 100ml, conforme a granulometria do carvão, (-6+16) mesh Tyler ou (-20+40) mesh Tyler, respectivamente, mantendo-se uma relação sólido-líquido inicial de 10mg/l. A concentração dos metais em solução foi determinada por espectrofotometria de absorção atômica. Os níveis de remoção observados para todos os metais avaliados (Zn, Cu, Cd, Co, Pb e Ni) foram satisfatórios comparados a outros carvões. O carvão de granulometria mais fina apresentou uma capacidade de remoção maior do que aquele de granulometria grosseira. Atingiu-se níveis de concentração próximos aos padrões de lançamento de efluentes contendo metais em cursos d'água, determinados pela DN 10/86 do COPAM-MG. Os resultados obtidos apontam numa perspectiva promissora de aplicação do adsorvente no tratamento de efluentes líquidos industriais contendo os metais pesados avaliados.

PALAVRAS-CHAVE: carvão de ossos bovinos, adsorção, tratamento de efluentes, metais pesados

1. INTRODUÇÃO

Incluída, finalmente, como uma etapa do processo industrial, a etapa de tratamento dos efluentes gerados nos processos industriais, assume seu merecido grau de destaque. A associação das etapas de tratamento de efluentes com o processo industrial decorre da necessidade de uma utilização racional dos recursos naturais, a água, no caso. Os padrões de lançamento de efluentes se tornam cada vez mais restritos, aliados à necessidade de reciclar a água, recurso limitado, preservando consequentemente mananciais e também propiciando uma efetiva utilização desse recurso. Revisada recentemente, a legislação brasileira (Resolução nº 357, CONAMA, 2005) no aspecto referente aos metais pesados ainda é menos restritiva do que a legislação estabelecida no estado de Minas Gerais (Deliberação 10/86 COPAM-MG).

Mais do que tratar efluentes, hoje, o projeto de processos passa pela concepção consciente, observadora, quando já se deve fazer opções visando a redução da geração de efluentes na fonte, a redução de sua complexidade, através da segregação de correntes e da substituição de matérias-primas e insumos. Entretanto, para alcançar elevadas taxas de reciclo de água nos processos, necessita-se de utilização de técnicas mais potentes, no que se refere às concentrações residuais dos elementos tóxicos no efluente tratado. Quando se trata de metais pesados, essas concentrações devem alcançar níveis extremamente baixos, para possibilitar um reciclo que não comprometa o desempenho das operações do processo.

O tratamento de efluentes industriais deve ser concebido de forma a propiciar a maior eficiência de remoção dos constituintes indesejáveis a um custo baixo. De forma geral, inclui etapas, denominadas de tratamento primário, secundário, terciário e quaternário (Belhatche, 1995). O tratamento primário envolve processos físicos para remover sólidos grosseiros e óleos. O secundário se destina à retirar materiais solúveis que não podem ser removidos por métodos mais simples. Numerosas são as técnicas aplicáveis, dependendo do tipo de contaminação. Tratamento terciário e quaternário são etapas de polimento do efluente, para remover contaminantes específicos não removidos nas etapas de tratamento primário e secundário, sendo que técnicas mais avançadas tais como adsorção, troca iônica, osmose reversa, ultrafiltração, eletrodialise podem ser empregadas (Sonume & Gathe, 2004).

Em se tratando de metais pesados, a sua remoção de efluentes se dá nas etapas de tratamento secundário e, muitas vezes, requer a adoção do tratamento terciário para o alcance dos padrões estabelecidos na legislação ambiental. Convencionalmente, a remoção de grande parte do conteúdo de metais dissolvidos se dá pela precipitação de hidróxidos metálicos, através da adição de um agente alcalino que eleva o pH do meio até valores nos quais os mesmos apresentam reduzida solubilidade. Entretanto, muitas vezes, dependendo do metal e das características químicas dos efluentes, não é possível alcançar os padrões de lançamento estabelecidos pela legislação. É exatamente nesses casos que a adsorção apresenta aplicação, uma vez que a concentração final do metal no efluente tratado depende da afinidade do adsorvente pelo metal, que varia enormemente de um material para outro. Adicionalmente ao tratamento de efluentes a adsorção também pode ser empregada como uma técnica para remediação na imobilização de espécies "in situ". Inúmeros estudos tem sido realizados utilizando diversos tipos de adsorventes, orgânicos (carvão ativado, biomassas) e inorgânicos (zeólitas, argilas) (Aklil et. al , 2004). É nesse contexto que se insere o presente trabalho, através da utilização de carvão de ossos bovinos na remoção de metais presentes em soluções aquosas. O objetivo desse trabalho é avaliar a utilização de um carvão produzido por empresa brasileira, a partir de resíduos da indústria frigorífica, na remoção de metais pesados presentes em soluções aquosas comuns na indústria minero-metalúrgica. Esse trabalho se insere em um projeto mais amplo que visa à aplicação do material tanto no processo de tratamento de efluentes como um todo, como também na remediação "in situ" de áreas contaminadas.

2- ADSORÇÃO EM CARVÃO DE OSSOS

A habilidade do carvão de ossos na remoção de cor na indústria do açúcar é conhecida desde o século XIX, tendo sido seu uso no refino e clarificação do caldo de açúcar patenteado por John Martineau em 1815, sendo atualmente

largamente usado com esse fim (Wilson et. al, 2003). Atualmente a expansão de sua utilização ao tratamento de efluentes líquidos contendo outras classes de contaminantes, como metais, por exemplo, vem sendo investigada. Muitos trabalhos têm sido publicados, com aplicações na remoção de diversos metais (Dahbi, et al., 1998, Wilson et. al, 2003; Choy et. al., 2003 e Ko et al., 2004).

O carvão de ossos bovinos é produzido a partir da pirólise dos ossos moídos a 800°C em atmosfera com concentração limitada de oxigênio. Ao passo em que os carvões ativados convencionais apresentam majoritariamente carbono, o carvão de osso apresenta somente cerca de 10% p/p de carbono. O restante é constituído, principalmente, de hidroxiapatita e quantidades menores de carbonato de cálcio. A presença do carbonato de cálcio confere uma característica alcalina ao carvão.

Wilson et. al (2003) avaliaram a adsorção de cobre e zinco por carvão de osso Brimac 216 20/60 (250-850 µm) utilizando 20 mg/ml de carvão em soluções contendo de 0-4000mg/l Cu e 0-2000 mg/l Zn preparadas a partir de seus nitratos, durante 120 minutos, sem ajuste do pH das soluções. Os autores observaram um bom ajuste da isoterma de Langmuir (eq.1) aos resultados obtidos para os dois metais, tendo sido determinadas capacidades máximas de adsorção de 27±1,3 mg/g e 24 ±3,0 mg/g para o cobre e zinco, respectivamente.

$$C_e/Q_e = (1/K_L) * Q_{max} + C_e/Q_{max} \quad (eq.1)$$

Onde:

C_e: concentração de equilíbrio (mg/l)

Q_e: quantidade adsorvida por massa de adsorvente (mg_{metal}/g_{adsorvente})

Q_{max}: quantidade máxima adsorvida por unidade de massa (mg/g)

K_L: Constante de Langmuir (considerada como uma medida da energia de adsorção)

Já Ko et. al. (2004), observaram um tempo de equilíbrio bastante elevado (72 horas) trabalhando com o mesmo carvão de osso (Brimac 216 20/60) em meio sulfúrico, pH 5 para os metais cádmio, cobre e zinco a partir de seus sulfatos. Concentrações dos metais em solução aquosa na faixa de 0-90 mg/l foram avaliadas. Nesse estudo utilizou-se 5 mg/ml de carvão a 20°C. O modelo de Langmuir representou bem os dados obtidos e determinou-se capacidades adsorptivas de 53,6 mg/g; 45,0 mg/g e 33,0 mg/g para os metais cádmio, cobre e zinco, respectivamente. Esses valores são bem mais altos do que aqueles encontrados por Wilson et. al (2003) que trabalharam em meio nitrato. Também, o tempo de alcance de equilíbrio foi substancialmente mais elevado (de 2 para 72 horas). Os dois trabalhos diferem basicamente na concentração sólido/líquido (20 mg/l no primeiro e 5 mg/l, no segundo) e também na característica do meio (nitrato no primeiro, sem controle de pH e sulfúrico no segundo e pH 5). Divergências são encontradas na literatura o que aponta na necessidade de estudos nessa área antes da viabilização de aplicações industriais.

3-METODOLOGIA

O carvão de osso em estudo foi fornecido pela Bonechar Carvão Ativado do Brasil- Maringá-PR em duas granulometrias distintas. As principais propriedades do material foram fornecidas pelo fabricante e são apresentadas próximas aos resultados para viabilizar um melhor entendimento do artigo. O carvão foi caracterizado quanto à sua densidade, morfologia (Microscópio Eletrônico de Varredura, marca JEOL, modelo 6360LV) e presença de fases cristalinas (Difratômetro de raios-X Philips-PANalytical PW 1710, equipado com câmara de textura). Ensaios de adsorção em batelada foram realizados em temperatura ambiente (28°C) em erlenmeyers de 100ml, conforme a granulometria do carvão, (-6+16) mesh Tyler ou (-20+40) mesh Tyler, respectivamente, mantendo-se uma relação sólido-líquido inicial de 10mg/l.

Inicialmente o carvão foi seco em estufa, a 120°C, durante 2 horas, para remoção da umidade. Nenhum pré-tratamento foi efetuado. A seguir, o carvão foi colocado em dessecador. As amostras de carvão foram pesadas e colocadas no erlenmeyer contendo o efluente sintético (solução aquosa do metal de pH=4,0). Foram utilizados sais p.A. no preparo das soluções (sulfatos, com exceção do Pb, para o qual foi utilizado o nitrato de chumbo). O pH foi ajustado com ácido sulfúrico e no caso do chumbo, com ácido nítrico. Os erlenmeyers foram colocados em sistema de agitação de frascos e amostras de 5 ml foram retiradas nos tempos de 15, 80, 100, 120 e 140 minutos. Ao final do ensaio a suspensão foi filtrada a vácuo utilizando um compressor (Compressor Aspirador, marca DIA-PUMP, modelo CA). A concentração dos metais em solução foi determinada por espectrofotometria de absorção atômica (GBC 932 plus). Ensaio em branco (solução isenta de metais e carvão) também foram realizados. A tabela I apresenta um resumo dos ensaios realizados para os metais Zn, Cu, Co e Cd. Pb e Ni.

Tabela I- Condições operacionais dos ensaios de adsorção

Variável	Níveis	
Concentração inicial do metal (mg/l)	100	300
Granulometria do carvão (mesh)	(-6+16)	(-20+40)
Tempo (minutos)	15, 80 100, 120 e 140.	

As isotermas de adsorção para o zinco nos carvões de duas granulometrias distintas foram determinadas utilizando-se um tempo de contato de 220 minutos, para garantir o alcance do equilíbrio. Os ensaios foram realizados em duplicata.

4- RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1- Caracterização do carvão de osso bovino

As amostras de carvão foram recebidas em duas granulometrias, denominadas carvão grosso (-6+16) mesh Tyler e fino (-20+40) mesh Tyler e apresentaram baixa umidade, 2,9 % e 1,3% respectivamente, coerentes com o valor da especificação fornecida pelo fabricante (<5%). Segundo o fabricante, o carvão possui as características descritas na Tabela II. Esses valores estão de acordo com valores típicos apresentados por Wilson et. al (2003), diferindo apenas por apresentar uma área superficial específica duas vezes maior do que a do carvão avaliado por esses pesquisadores.

Tabela II. Análise química do carvão de osso bovino 50 mesh Tyler.

Propriedade	Especificação
Carbono	9 – 11%
Cinza solúvel em ácido	<3%
Fosfato tricálcico	70 –76%
Carbonato de cálcio	7 – 9%
Sulfato de cálcio	0,1 – 0,2%
Área superficial específica total (BET)	200 m ² /g
Ferro	< 0,3%
Tamanho de poro	7,5 – 60000 nm
Volume de poro	0,225 cm ³ /g
Umidade	<5%

As figuras 1 (a) e (b) retratam a porosidade e a irregularidade da superfície do carvão grosso, respectivamente. As mesmas características podem ser observadas nas figuras 2 (a) e (b) para o carvão fino. Através das microfotografias, verificou-se visualmente que o carvão fino possui uma superfície mais irregular que o carvão de granulometria mais grossa. Partículas finas de carvão, aderidas à superfície do mesmo foram observadas, uma vez que o mesmo não sofreu nenhum tipo de pré-tratamento anterior à análise.

A identificação pontual de elementos químicos na superfície do carvão efetuada por EDS (figura 3) para diversas regiões do material evidenciou a presença de elevados teores de fósforo e cálcio. Isso é coerente com a origem do material (osso) e com a literatura. A difração de raios-X indicou que a fase portadora é a hidroxiapatita, mais uma vez confirmando o descrito pela literatura (Wilson et al., 2003).

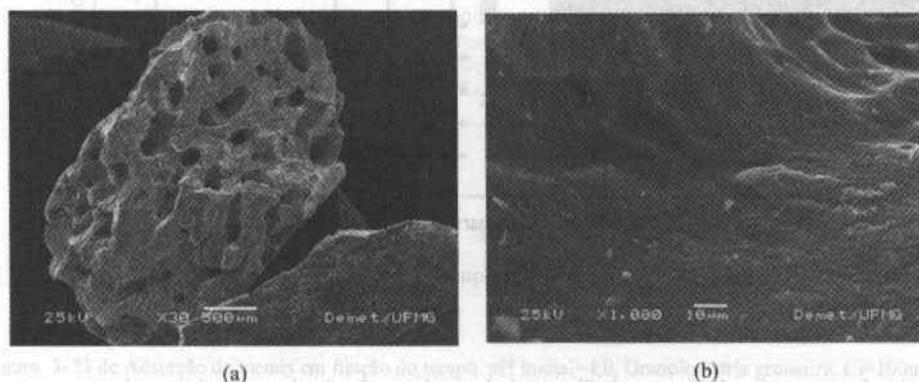


Figura 1- (a) e (b). Microfotografias do carvão grosso. Imagem de elétrons secundários.

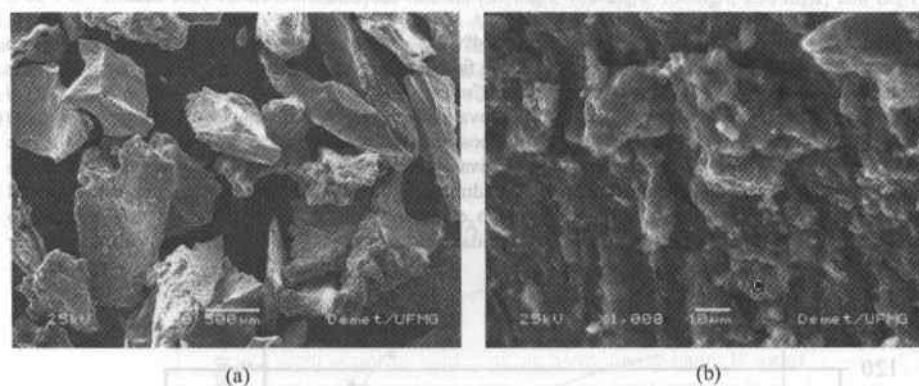
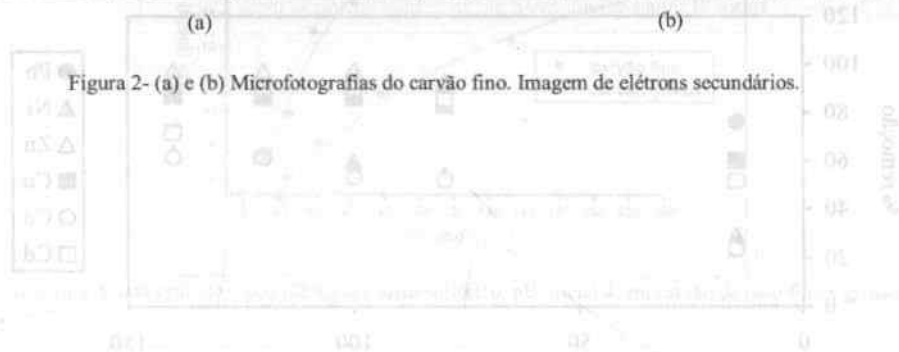


Figura 2- (a) e (b) Microfotografias do carvão fino. Imagem de elétrons secundários.



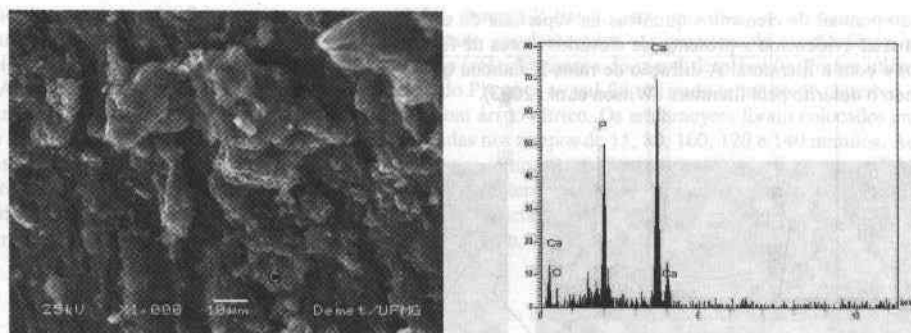


Figura 3. Análise de EDS do carvão fino na região C.

4.2- Ensaio de adsorção

As Figuras 4 e 5 apresentam a % de remoção do metal alcançada em função do tempo do experimento para a concentração inicial de 100mg/l do metal. Verifica-se que o tempo de 140 minutos é suficiente para o alcance do equilíbrio. Resultados similares em termos de tempo de equilíbrio foram obtidos para concentração inicial do metal de 300mg/l. De forma geral, os níveis de remoção de Pb, Zn, Cu e Cd foram superiores aos de Co e Ni.

Observou-se uma redução de massa do carvão da ordem de 4% nos experimentos, devido à dissolução de alguma fase presente no mesmo. O carvão de granulometria mais fina apresentou de forma geral uma capacidade de remoção maior do que aquele de granulometria grosseira. Concomitantemente, o pH das soluções subiu de 4,0 (valor inicial) para 6,1 (0,5g/50 ml) e para 8,2 (1g/100ml), provavelmente devido à dissolução do carbonato presente no carvão. Cabe ressaltar que essa elevação do pH do meio possibilita também a precipitação de alguns hidróxidos metálicos. Sabe-se que o pH no qual se tem uma significativa precipitação do Zn, Cu, Pb e Cd (variável com a concentração do metal) é inferior ao pH de precipitação do cádmio e do cobalto. Isso indica que a remoção do metal da solução ocorre através de uma combinação de adsorção e precipitação. A adsorção ocorre uma vez que o carbonato presente não é suficiente para gerar uma alcalinidade suficiente para haver uma remoção apenas por precipitação do metal.

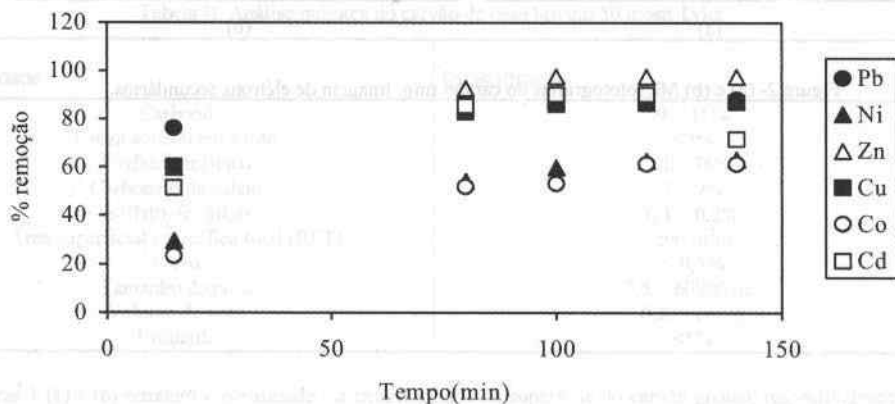


Figura 4- % de Adsorção de metais em função do tempo, pH inicial=4,0, Granulometria fina, Ci=100mg/l.

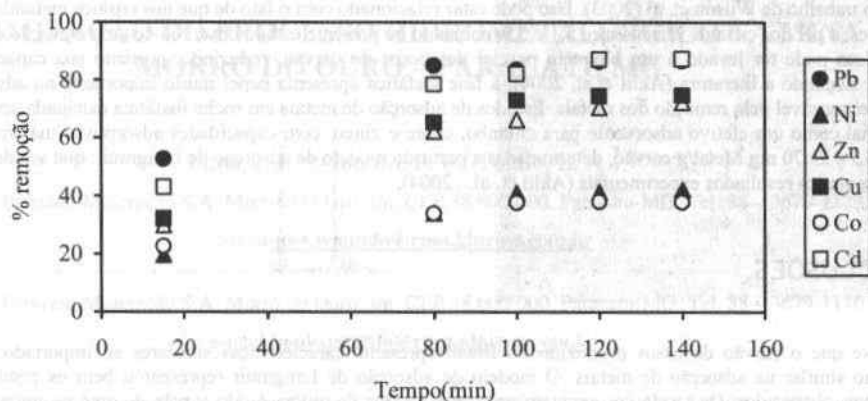


Figura 5- % de Adsorção de metais em função do tempo. pH inicial=4,0, Granulometria grossa, $C_i=100\text{mg/l}$.

Para gerar a isoterma de adsorção do zinco mostrada na figura 6, foram realizados experimentos de adsorção com tempo de 140 minutos com várias concentrações iniciais (50 mg/l, 100 mg/l, 150 mg/l, 200 mg/l, 250 mg/l e 300 mg/l) utilizando-se carvão de osso bovino fino e grosso. A figura 6 apresenta a quantidade de metal removida por unidade de massa do carvão em função da concentração de equilíbrio. Foi testada a adequação de dois modelos de adsorção: Freundlich e Langmuir. O modelo de Langmuir (eq.1) se adequou bem para representar os dados obtidos para a faixa de concentração de equilíbrio estudada (0-150 mg/l) assim como também observado por Wilson et. al (2003), que obtiveram um bom ajuste desse modelo.

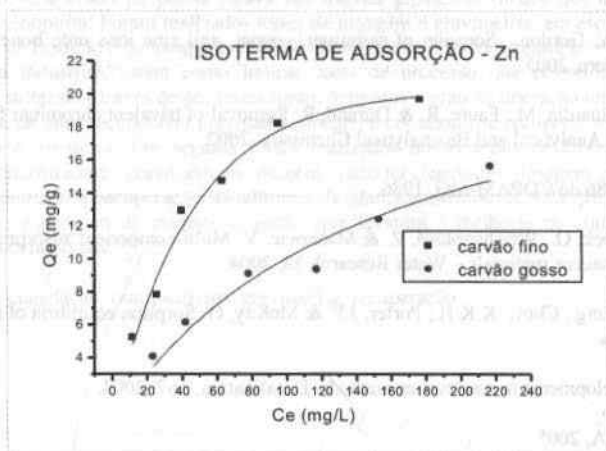


Figura 6- Isoterma de adsorção do zinco (28°C) em meio sulfúrico, pH inicial 4, em carvão de osso fino e grosso

A quantidade máxima de adsorção determinada pelo ajuste da isoterma de Langmuir foi de 25,3 mg/g (carvão fino) e 22,8 mg/g (carvão grosso). Esses valores também são coerentes com aqueles determinados pelos autores Wilson et. al (2003), igual a 24 ± 3 mg/g.

Ko et. al. (2004) obtiveram quantidades adsorvidas por massa de carvão mais elevadas do que no presente trabalho e também no trabalho de Wilson et. al.(2003). Isso pode estar relacionado com o fato de que nos ensaios efetuados por estes autores, o pH dos ensaios variou entre 5,1 e 5,5, enquanto no presente estudo observou-se uma elevação do pH do meio. Isso pode ter levado a um bloqueio parcial dos poros do carvão, reduzindo, portanto sua capacidade adsorptiva. Segundo a literatura (Aklil et.al, 2004), a fase fosfática apresenta papel muito importante na adsorção sendo co-responsável pela remoção dos metais. Estudos de adsorção de metais em rocha fosfática calcinada apontou esse material como um efetivo adsorvente para chumbo, cobre e zinco, com capacidades adsorptivas máximas de 89,29; 32,15 e 23,70 mg Metal/g carvão, determinadas a partir do modelo de adsorção de Langmuir, que se adequou para representar os resultados experimentais (Aklil et. al. , 2004).

5- CONCLUSÕES

Observou-se que o carvão de ossos produzido no Brasil apresenta características similares ao importado, com desempenho similar na adsorção de metais. O modelo de adsorção de Langmuir representou bem os resultados experimentais observados. Os resultados apontam numa perspectiva de utilização do carvão de osso no tratamento de efluentes líquidos industriais contendo metais. Observou-se uma remoção satisfatória dos metais Zn, Cu, Cd, Co, Pb e Ni, comumente presentes em efluentes da indústria minero-metalúrgica. A aplicação industrial ainda demanda estudos adicionais, principalmente para verificar a estabilidade de imobilização dos metais no carvão e o estabelecimento de parâmetros de processo em escala contínua.

6- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Aklil, A., Mouflih, M. & Sebti, S. Removal of metal ions from water by using calcined as a new adsorbent. *Journal of Hazardous Materials*, 2004.
- Belhateche, D.H. Choose appropriate wastewater treatment technologies. *Chemical Engineering Progress*, 1995.
- Choy, Keith K. H.; McKay, Gordon, Sorption of cadmium, cooper, and zinc ions onto bone char using Crank diffusion model. *Chemosphere*, 2005.
- Dahbi, S., Azzi, M., de la Guardia, M., Faure, R. & Durand, R. Removal of trivalent chromium from tannery waste waters using bone charcoal. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2002.
- Deliberação Normativa 10/86 do COPAM-MG, 1986.
- Hanzlík, J., Jehlička, J., Sebek, O., Weishauptová, Z. & Machovic, V. Multi-component adsorption of Ag(I), Cd(II) and Cu(II) by natural carbonaceous materials – *Water Research* 38, 2004.
- Ko, D.C.K., Chun Wai Cheung., Choy, K.K.H., Porter, J.F. & McKay, G. Sorption equilibria of metal ions on bone char. *Chemosphere*, 2003.
- Sonume, A., Ghate, R. Developments in wastewater methods. *Desalination*, 167, 2004.
- Resolução nº 357, CONAMA, 2005
- Wilson, J.A., Pulford, I.D. & Thomas, S. Sorption of Cu and Zn by bone charcoal. *Environment Geochemistry and Health*, 2002.