



## Caracterização Físico-química de um Rejeito Experimental de Cd para fins de Descontaminação

Virgínia Sanches Coelho de Oliveira<sup>1</sup>, Inácio Abreu Pestana<sup>2</sup>, Cristina Maria Magalhães de Souza<sup>3</sup>

1. Instituto Federal Fluminense *campus* Guarus – Graduanda em Engenharia Ambiental – [v.coelho23@hotmail.com](mailto:v.coelho23@hotmail.com)

2. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro – Doutorando em Ecologia e Recursos Naturais (LCA/CBB)

3. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro – Professora Associada do Laboratório de Ciências Ambientais (CBB)

### INTRODUÇÃO

A contaminação por cádmio nos corpos hídricos, proveniente principalmente do lançamento de efluentes indevidamente tratados, uso de agroquímicos ou acidentes ambientais, é um grande problema ambiental da atualidade, uma vez que esse elemento causa inúmeros danos aos ecossistemas e à saúde humana. Níveis inadequados de Cd no ambiente são preocupantes e muitas vezes as medidas tomadas para a remediação dos danos ambientais causados são ineficazes ou onerosas, prolongando assim o tempo de residência desse no ecossistema. Portanto, é de extrema importância o desenvolvimento de métodos baratos e eficazes para a remoção desse metal de corpos hídricos, priorizando não só a qualidade quanto a potencialidade de uso desse recurso natural (Ramalho *et al.*, 2000; Baird e Cann, 2011; Salvato *et al.*, 2003; Tchounwou *et al.*, 2012).

A utilização de matrizes orgânicas e inorgânicas como superfícies adsorventes tem sido estudada como opções baratas e eficientes na remoção de Cd. A casca de coco e a vermiculita são materiais com alta capacidade de adsorver íons metálicos, pois são porosos, possuem alta superfície de contato, alta capacidade de inchaço e de troca de cátions (Han, 1998; Bhatnagara, e Sillanpää. 2010; Amirnia, 2015; Bhatnagar *et al.*, 2015).

A eficiência do processo de adsorção depende de algumas variáveis que caracterizam o rejeito a ser tratado, como a temperatura, pH, matéria orgânica e a concentração de poluentes. Nesse contexto, o objetivo desse trabalho é caracterizar um rejeito de Cd no que tange seus parâmetros físico-químicos, a concentração do metal e o conteúdo da matéria orgânica, visando, em uma etapa posterior, o uso potencial de superfícies de adsorção (matrizes orgânica e inorgânica) para sua descontaminação.

### METODOLOGIA

A solução de Cd caracterizada como rejeito foi produzida durante a realização de um ensaio toxicológico em macrófitas aquáticas (Pestana, 2013) e está armazenado há 4 anos no Laboratório de Ciências Ambientais (CBB/UENF) em 14 recipientes de plástico de diferentes tamanhos e volumes.

A aferição dos parâmetros físico-químicos (pH, condutividade elétrica e potencial redox), foi

conduzida a partir de uma alíquota de 50mL de cada um dos recipientes contendo o rejeito utilizando-se potenciômetros digitais (DIGIMED Cond 3110 e pH 3110).

A concentração de Cd foi determinada em 3 alíquotas de 50mL coletadas de cada um desses recipientes e imediatamente acondicionados em tubos de ensaio. A solubilização do metal seguiu o seguinte protocolo de análise: 2mL HNO<sub>3</sub> 65% e 1 mL de HCl 37% em cada tubo, que foram aquecidos em bloco digestor à 80°C por 3 horas (EPA, 2007). O extrato foi filtrado utilizando-se papel de filtro Whatman 40 e a determinação de Cd foi realizada por meio de espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente (ICP-AES), utilizando-se o equipamento Varian Liberty Series II, com limite de detecção para Cd de 0,004 µg.mL<sup>-1</sup>.

O teor do carbono orgânico dissolvido (COD) foi determinado a partir da filtração à vácuo de 1L de cada recipiente usando filtro GF/F (0,7µm). Desse filtrado, uma alíquota de 40mL foi acondicionada em frascos âmbar com 3mL de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 10%. Essas amostras foram mantidas refrigeradas até a determinação de Carbono e Nitrogênio Orgânico Total em um analisador elementar TOC-VCPH (Total Organic Carbon Analyzer, Shimadzu) (Carmouze, 1994).

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os valores de pH (Figura 1) mostraram que a maioria das soluções são ácidas (pH<sub>mín</sub> = 0,71 e pH<sub>máx</sub> = 6,46), com exceção do recipiente 1 (pH=7,27). A menor faixa de variabilidade de pH ácido foi observada em 6 recipientes (pH<sub>mín</sub> = 4,49 e pH<sub>máx</sub> = 6,46), enquanto os demais mostraram um intervalo com ampla variação (pH<sub>mín</sub>=0,71 e pH<sub>máx</sub>=3,94), caracterizando uma diferença na concentração de [H<sup>+</sup>] de até 1000 vezes, aproximadamente. Tendo em vista a procedência do rejeito, era de se esperar intervalos valores baixos de pH, decorrentes da decomposição da matéria orgânica vegetal (Bose et al., 2008).

Os teores de COD variaram na faixa de COD<sub>mín</sub>= 4,108 mg.L<sup>-1</sup> e COD<sub>máx</sub>= 107,54 mg.L<sup>-1</sup>. A mediana relativa a menor faixa de variação e correspondente a 8 dos 14 recipientes foi de 24,95 mg.L<sup>-1</sup>.

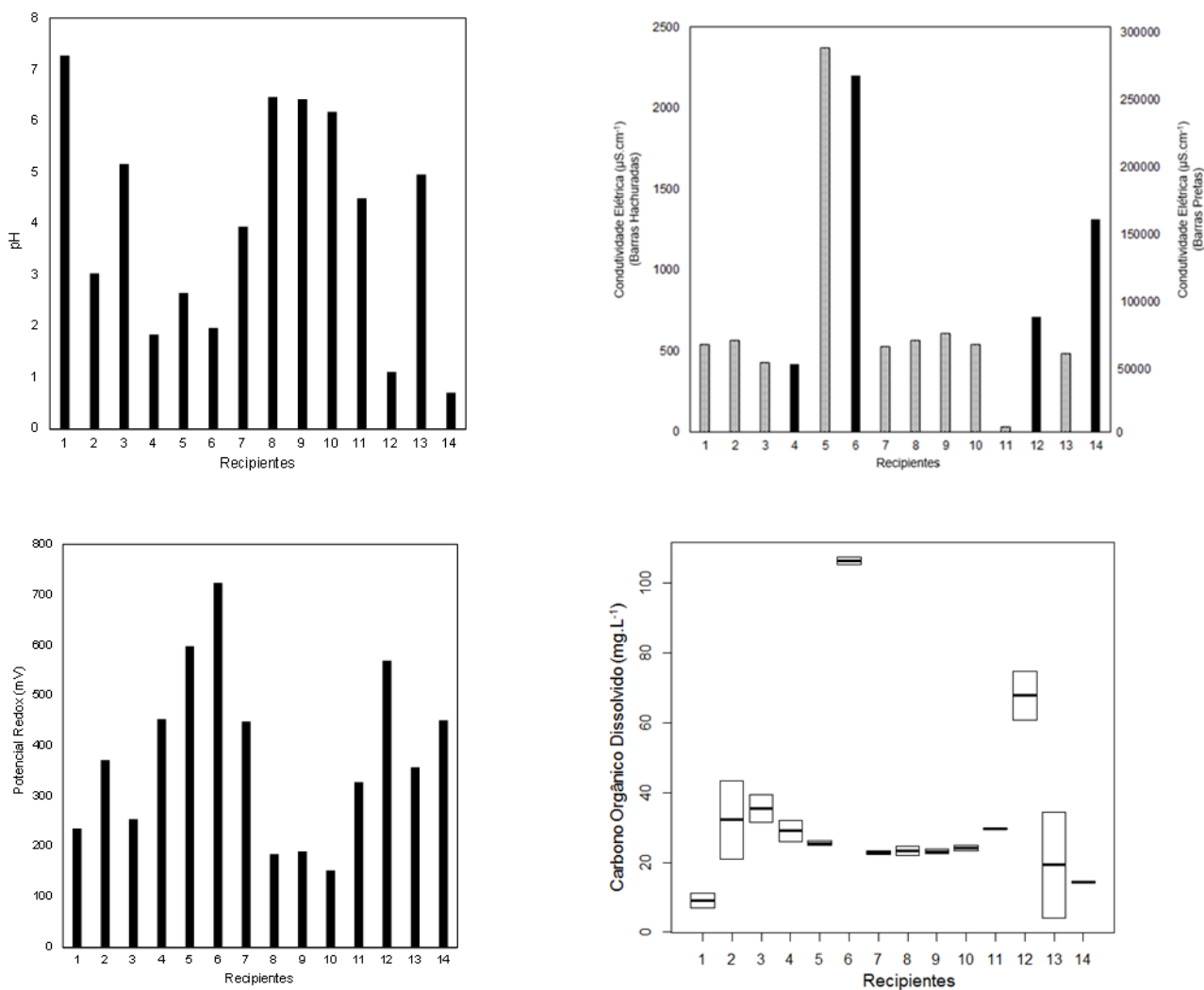


Figura 1: Valores de pH, Condutividade elétrica, Potencial Redox e Carbono Orgânico Dissolvido determinados nos 14 recipientes contendo o rejeito experimental de Cd.

Dentre os ânions disponíveis em solução o cloreto ( $\text{Cl}^-$ ) é um dos principais formadores de complexos inorgânicos diminuindo a disponibilidade dessas espécies químicas para os organismos (Laws, 1993). Tendo em vista que a contaminação por Cd foi introduzida no rejeito em questão por meio de uma solução de cloreto de cádmio (Padrão Tritisol, Merck), não se pode descartar a possibilidade de formação de complexo também por esse tipo de associação.

O intervalo mensurado da condutividade elétrica (CE) variou entre  $\text{CE}_{\text{mín}} = 29,7 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$  e  $\text{CE}_{\text{máx}} = 264000 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ . Comparativamente ao pH, apenas em 4 do mesmo conjunto de 6 recipientes foram observados os valores mais homogêneos com uma mediana de  $550,5 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ , enquanto nos demais recipientes a variação chegou a 111 vezes entre o menor e o maior valor.

Os valores de Potencial de Redução (PR) variaram entre  $\text{PR}_{\text{mín}} = 153 \text{ mV}$  e  $\text{PR}_{\text{máx}} = 723 \text{ mV}$ , observando-se sempre um valor positivo, característicos de sistemas oxidantes.

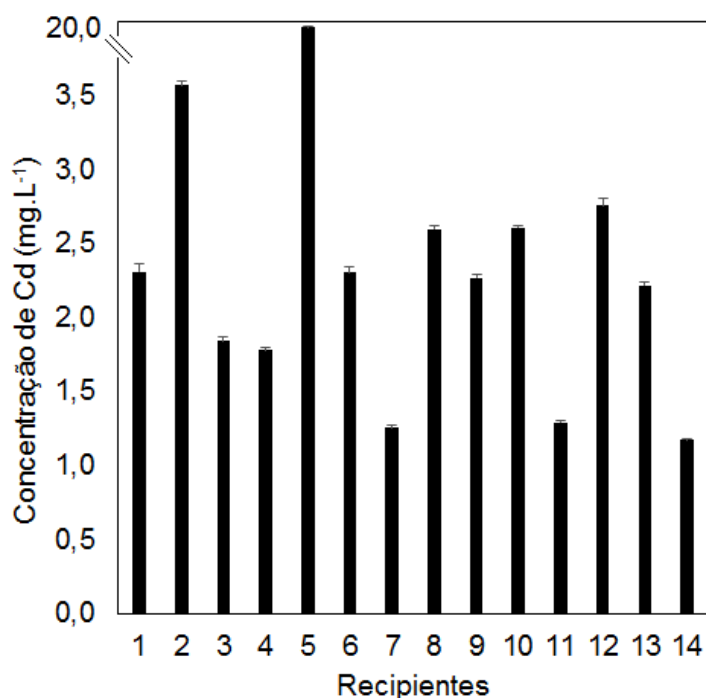


Figura 2: Concentrações de Cd determinadas em cada um dos 14 recipientes contendo o rejeito.

A concentração de Cd (Figura 2) variou muito entre os recipientes, sendo que o menor valor de  $1,16 \text{ mg.L}^{-1}$  foi encontrado no recipiente 14, e o maior valor de  $19,85 \text{ mg.L}^{-1}$  no recipiente 5. A concentração elevada no recipiente 5 provavelmente se deve a diferença no volume de solução em relação aos demais, devido a um processo de evaporação da água.

## CONSIDERAÇÕES FINAIS

A análise das variáveis físico-químicas e de COD será fundamental, pois são variáveis que influenciam o equilíbrio geoquímico e a solubilidade de metais pesados entre as diferentes frações da solução. O pH influencia a permanência de metais pesados na fase solúvel de uma mistura (Carvalho *et al.*, 2002). Em intervalos de  $\text{pH} < 5$ , os metais são mais facilmente solubilizados e assim potencializam a sua incorporação na matriz biológica de um corpo hídrico e conseqüentemente a toxicidade das águas naturais. Em valores mais elevados, os metais tendem a precipitar quimicamente sendo removidos da fase solúvel (Laws, 1993). Já a caracterização de COD leva a prováveis inferências sobre a formação de complexos orgânicos do metal, tanto de caráter solúvel quanto insolúvel. Íons orgânicos e inorgânicos podem afetar a disponibilidade dos metais induzindo a formação de precipitados e/ou viabilizando processos de adsorção (Demirak *et al.*, 2006).

É possível inferir que mecanismos de complexação entre o Cd e o COD vão dificultar a descontaminação dos rejeitos mencionados. Por outro lado, é possível pressupor que o processo de adsorção será mais eficiente nos efluentes presentes nos recipientes 1, 8, 9 e 10, uma vez que diversos estudos mostraram que a adsorção é otimizada quando o pH está próximo à neutralidade (Tabela 1).

A caracterização mostrou ampla variação físico-química entre os recipientes e uma menor variação nas concentrações de Cd. Em uma próxima etapa do projeto será considerado a partição do Cd entre a fase dissolvida e a particulada, integrando os dados obtidos para ajuste das técnicas de remoção do metal da fase aquosa por adsorção em matrizes inorgânica orgânicas.

Tabela 1: Parâmetros e resultados de experimentos controlados utilizando casca de coco e Vermiculita

para remoção de Cd de soluções aquosas.

Parâmetros	Referências Bibliográficas					
	Pino, 2005	Hasany & Ahmad, 2006	Eruola e Ogunyemi, 2014	Sousa <i>et al.</i> , 2006	Okafor <i>et al.</i> , 2012	Silva, 2010
Concentração na solução experimental (mg.L <sup>-1</sup> )	14,7	2,6	5	0,1	0,5	8
pH da solução experimental	7	7	7	7	10	5
Tempo máximo de exposição	120	20	300	1440	180	360
Rotações por minuto (rpm)	175	---	200	150	---	---
Concentração do adsorvente (g.L <sup>-1</sup> )	5	22,2	1	4	20	8
Superfície de adsorção	Fibra de Coco	Fibra de Coco	Fibra de Coco	Fibra de Coco	Fibra de Coco	Vermiculita
Tamanho da partícula (µm)	200-297	<400	<850	250-2000	<125	<70
Área de Superfície (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	---	1,97	---	---	---	6,48
Recuperação (%)	98,8	83,4	---	100,0	---	99,8
Concentração no adsorvente (mg.Kg <sup>-1</sup> )	2900	---	0,075	15694	---	798

## REFERÊNCIAS

Amirnia, S. 2015. Biosorption Processes for Removal of Toxic Metals from Wastewaters. Tese de doutorado - University of Western Ontario, Graduate Program in Chemical and Biochemical Engineering. Ontario/ Canadá. Orientação de: Argyrios Margaritis.

Baird, C.; Cann, M. 2011. Química Ambiental. 4ª edição, Porto Alegre, Bookman, pp. 844.

Bhatnagar, A. Sillanpää, 2010. Utilization of agro-industrial and municipal waste materials as potential adsorbents for water treatment—A review. Chemical Engineering Journal, vol.157, p. 77–296.

Bhatnagar, A. Sillanpää, M. Witek-Krowiak, A. 2015. Agricultural waste peels as versatile biomass for water purification – A review. Chemical Engineering Journal, vol.270, p. 244–271

Bose, S; Vedamati, J.; Rai, V.; Ramanathan, A.L. (2008). Metal uptake and transport by *Typha angustata* L. grown on metal contaminated waste amended soil: An implication of phytoremediation. Geoderma 145: 136-142.

Carvalho, C. E. V.; Salomão, M. S. M. B.; Molisani, M. M.; Rezende, C. E.; Lacerda, L. D. (2002) Contribution of a middle-sized tropical River to the particulate heavy-metals load for the South Atlantic. Ocean Science of Total Environmental 284: 85-93.

Carmouze, J.P (1994). O metabolismo dos ecossistemas aquáticos: fundamentos teóricos, métodos de estudo e análises químicas. Editora Edgard Blücher/FAPESP, São Paulo. 254 p.

Demirak A.; Yilmaz F.; Tuna A. L.; Ozdemir N. (2006). Heavy metals in water, sediment and tissues of *Leuciscus cephalus* from a stream in southwestern Turkey. Chemosphere 63, p. 1451–1458.

EPA (Environmental Protection Agency), 2007. Method 3015A, Microwave Assisted Acid Digestion of Aqueous Samples and Extracts. Revision 1. Washington, DC: EPA.

Eruola A.O.; Ogunyemi I.O. 2014. Evaluation of the Adsorption Capacity of the Coconut Shell and Palm-Kernel Shell Adsorbents Powder for the Sorption of Cadmium (II) Ions from Aqueous Solution. *Journal of Environmental Science, Toxicology and Food Technology*, vol 8, p.55-63.

Fu F.; Wang, Q. 2011. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. *Journal of Environmental Management*, v 92, p. 407-418.

Han J. S. 1998. Properties of non-wood fibers. Proceedings of the Korean Society of Wood Science and Technology Annual Meeting. Korea. Disponível em: <http://www.fpl.fs.fed.us/documnts/pdf1998/han98a.pdf>, acesso dia 21/03/2016.

Hasany, S. M.; Ahmad, R. 2006. The potential of cost-effective coconut husk for the removal of toxic metal ions for environmental protection. *Journal of Environmental Management*, vol 81, p.286–295.

Laws, E. A. (1993). Aquatic pollution – An introductory text. Second Edition. A wiley intercience series of texts and monographs. Intercience Publication. J.W. Jons, Inc. 639 p.

Okafor, P. C.; Okon, P. U.; Daniel, E. F.; Ebenso, E. E. 2012. Adsorption Capacity of Coconut (*Cocos nucifera* L.) Shell for Lead, Copper, Cadmium and Arsenic from Aqueous Solutions. *International Journal of Electrochemical Science*, vol.7, p.12354-2369.

Pestana, I. B. 2013. Absorção de cádmio pela macrófita aquática *Egeria densa* sob um gradiente de concentração de macronutrientes. 55f., il. Trabalho Monográfico - Bacharelado em Ciências Biológicas, Campos dos Goytacazes/Brasil. Orientação de: Cristina Maria Magalhães de Souza.

Pino, G. A. H. 2005, Biossorção de Metais Pesados Utilizando Pó da Casca de Coco Verde (*Cocos nucifera*). 113f., il. Dissertação de Mestrado - Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia, Rio de Janeiro/Brasil. Orientação de: Luciana Maria Souza de Mesquita, co-orientador: Mauricio Leonardo Torem.

Ramalho, J. F.; Sobrinho, N. M.; Velloso, A. C. X. 2000. Contaminação da Microbacia de Caetés com Metais Pesados pelo uso de agroquímicos. *Revista Pesquisa agropecuária brasileira*, v.35, no. 7 p. 1289-1303.

Salvato, J. A.; Nemerow, N. L.; AGARDY, F. J. 2003. Environmental Engineering. 5ª edição, USA, Wiley, pp.1584

Sousa, D. A.; Oliveira, E.; Nogueira M. C.; Espósito, B. P. 2010. Development of a heavymetal sorption system through the P=S functionalization, of coconut (*Cocos nucifera*) fibers, *Bioresource Technology*, São Paulo, vol.101 p.138–143.

Tchounwou, P. B.; Yedjou, C. G.; Patlolla, A. K.; Sutton, D. J. 2012. Heavy Metals Toxicity and the Environment. *National institute of Health*, Jackson,

### **AGRADECIMENTOS**

Os autores agradecem o Laboratório de Ciências Ambientais (CBB/UENF) pela determinação das concentrações de Cd no rejeito assim como pela determinação de matéria orgânica. Os autores agradecem à UENF pela infraestrutura para realização do projeto.