

Remoção de Cádmio e Cobalto de descartes químicos gerados nos laboratórios da UFRN

Maria Santana Bezerra de Lima¹, Larissa Sobral Hilário¹, Francisca Edvânia de Moraes¹, Robson Fernandes de Farias² e Francisco Claudece Pereira³

¹Aluno de IC voluntário, ²Professor Colaborador, ³Professor Orientador do Departamento de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

Resumo

O presente trabalho descreve um sistema alternativo para a remoção dos metais Cd^{+2} e Co^{+2} de descartes gerados em laboratórios químicos. O ensaio consiste no emprego de H_2S , gerado através da reação entre palha de aço e enxofre comercial, seguido de reação com ácido muriático (HCl impuro) para a geração da espécie volátil. Posteriormente, o H_2S é recepcionado em solução alcalina do metal para a sedimentação dos sulfetos metálicos. O trabalho mostrou ser possível remover Cd^{+2} em valores de $99,99\pm 0,4\%$ e Co^{+2} na ordem de $99,84\pm 0,5\%$.

Palavras-chave: Cádmio, Cobalto, Tratamento de resíduos químicos

Abstract

This work describes an alternative system to remove metals (Cd^{+2} and Co^{+2}) from discarded substances generated in chemical laboratories. The assay consists of using H_2S obtained from the reaction between steel wool and commercial sulfur, followed by a muriatic acid reaction (impure HCl) to generate volatile species. Later, H_2S is placed in an alkaline solution to sediment metallic sulfides. The work showed that is possible to remove $99.99\pm 0.4\%$ of Cd^{+2} and $99.84\pm 0.5\%$ of Co^{+2}

Keywords: Cadmium, Cobalt, Chemical residue treatment

Introdução

A UFRN situa-se sobre um dos principais lençóis freáticos que compreende o aquífero Dunas-Barreira, mais importante reservatório da bacia costeira do RN, responsável por 70% do abastecimento d'água de parte da cidade de Natal e região metropolitana (FONSECA, 2008).

Considerando que quase a totalidade das práticas realizadas nos laboratórios de ensino e pesquisa da UFRN finda pelo descarte de dejetos químicos diretamente nas pias existentes na universidade, este procedimento tem contribuído para a contaminação desta reserva aquífera. Dentre uma gama de poluentes descartados estão os metais pesados, espécies altamente recalcitrantes e nocivas ao ecossistema e aos seres vivos (LIMA et al., 2008).

O cádmio e seus compostos são considerados muito perigosos ao meio ambiente e ao homem. Apresentam caráter acumulativo na cadeia alimentar, portanto promovem danos irreversíveis à saúde humana. Provocam lesões no sistema renal, respiratório, cardiovascular, hematológico, esquelético, digestivo e hepático. São considerados uma espécie carcinogênica. O cádmio foi classificado pela International Register of Potentially Toxic Chemical of USA como espécie química altamente perigosa ao planeta e ocupa a 11ª posição, dentre 53 produtos químicos mais tóxicos, persistentes e acumulativos (CARDOSO e CBASIN, 2001).

Na literatura, alguns procedimentos descrevem remoção de Cd^{+2} contido em corpos d'água, através do emprego de plantas aquáticas do tipo aguapé [*Eichhornia crassipes* (Mart.) Solms] e salvínia (*Salvinia auriculata* Aubl.) (OLIVEIRA et al., 2001); bagaço de cana de açúcar e serragem (ALBERTINI et al., 2007); leveduras da classe *Saccharomyces cerevisiae* (SILVA e FILHO, 1999; ALBERTINI et al., 2001); vinhaça (SILVA e BASSO, 2004); microorganismos da família *Pseudomonas aeruginosa* (KUCd1, SINHA e MUKHERJEE, 2009; ADAMIS et al., 2003) dentre outros.

O Cobalto é encontrado na forma de minérios, tais como a cobaltita ($CoS_2.CoAs_2$), linneita (Co_3S_4), esmaltita ($CoAs_2$) e eritrita ($3CoO.As_2O_5.8H_2O$, ALVES e ROSA (2003).

Estima-se que o organismo humano contenha de 0,7 a 1,1 mg de Co, sendo 4,4% (0,09 a 0,22 mg) na forma de vitamina B₁₂. A concentração de Co é de 1,5 a 2 vezes maior nos glóbulos vermelhos do que no plasma. Altos valores do metal podem ser encontrados no fígado e, em menor extensão, nos rins, tireóide, glândulas adrenais, no coração, baço, pâncreas, cérebro e pulmões (ALVES e ROSA, 2003).

O mecanismo de toxicidade do cobalto inclui substituição do Zn pelo Co em enzimas dependentes de Zn, provocando deficiência de zinco; alterações no metabolismo de carboidratos, com diminuição na utilização de glicose, prejudicando a captação do oxigênio e, por conseguinte, a produção de energia. Outros efeitos incluem inativação de enzimas oxi-redutivas, levando à depressão na oxidação beta de ácidos graxos de cadeia longa; aumento da fração α -globulina e do ácido neuramínico, que é um constituinte desta proteína; inibição da tirosina iodinase, com diminuição na captação de iodo pela tireóide. Além disso, provoca danos às células α das ilhotas de Langerhans no pâncreas, gerando hiperglicemia; agride as células do epitélio dos túbulos proximais, provocando proteinúria e glicosúria; prejuízo das funções hepáticas, com infiltração gordurosa e alterações enzimáticas nos hepatócitos, resultando no aumento de enzimas hepáticas no soro (ALVES e ROSA, 2003).

Distintos processos experimentais são descritos para a remoção de Co⁺² em soluções, tais como uso do Cyanex 272 (ácido 2,4,4-trimetil-pentil fosfínico) em pH 7,2 (BARANDAS et al., 2007); emprego de plantas das classes *Erica andevalensis*, *Juncus acutus*, *Agrostis castellana* e *Nicotiana glauca* (FREITAS et al., 2009); zeólitas do tipo clinoptilolita e bactérias das famílias *Bacillus subtilis*, *Bacillus cereus*, *Bacillus firmus*, *Bacillus fusiformis*, *Bacillus macroides*, *Bacillus licheniformis*, *Pseudomonas spp.*, *Shewanella spp.*, *Acidithiobacillus caldus*, *Leptospirillum spp.*, *Ferropasma spp.*, e *Sulphobacillus spp.* (MAMBA et al., 2009); precipitação química (CITAK et al., 2009); extração em fase sólida, empregando nanotubos de carbono impregnados com o aminoácido tirosina (PACHECO et al., 2009); utilização de argilas (PAYNE et al., 2009); precipitação química (SOYLAK e BALGUNES, 2008) etc.

O presente trabalho descreve o desenvolvimento de uma metodologia analítica eficiente e de baixo custo capaz de remover os metais cádmio e cobalto existentes em descartes químicos gerados nos laboratórios da UFRN.

Metodologia

Equipamentos

Foram utilizados placa aquecedora (FANEM); aparelho de absorção atômica (VARIAN), modelo SpectrAA 110; lâmpadas de cátodo oco (VARIAN); balança analítica (TECNAL), modelo MARTE MICT e um pHmetro (MARCONI), modelo RS 232, com eletrodo de vidro combinado. Antes de seu uso, o mesmo foi calibrado com as soluções padrão fornecidas pelo fabricante.

Reagentes

Os reagentes convencionais utilizados foram ácido nítrico, bromo, cloreto de bário, hidróxido de sódio, soluções das amostras sintéticas dos metais cádmio e cobalto. Todos estes reagentes apresentavam alto grau de pureza. Os reagentes alternativos empregados foram ácido muriático, soda cáustica, palha de aço e enxofre comercial.

Todos os procedimentos experimentais foram realizados em conformidade com discussão prévia (LIMA et al., 2007; LIMA, 2008; HILÁRIO, 2008).

Amostras reais

As amostras reais de Cd^{+2} e Co^{+2} foram obtidas no laboratório de química analítica qualitativa da UFRN. Neste laboratório são coletados e armazenados os descartes gerados nas aulas práticas das disciplinas. Os resíduos analisados foram submetidos a prévio tratamento, através de filtração para a remoção de material sólido. Uma parte de cada amostra foi diluída várias vezes em conformidade com as exigências da técnica de absorção atômica. Outra parte foi submetida ao processo de precipitação da espécie e analisada após filtração dos seus respectivos sulfetos. Antes de cada avaliação as amostras tiveram seu pH ajustado conforme a necessidade. Maiores detalhes sobre a técnica de absorção atômica podem ser encontrados na literatura (HARRIS, 2001; SKOOG et al., 2008).

Resultados e discussão

Caracterização do sistema proposto

A fim de estabelecer a eficiência do sistema proposto (emprego de reagentes alternativos e a síntese do H_2S) foram utilizadas, como substâncias de referências, soluções dos metais Cd^{+2} e Co^{+2} na concentração de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de cada espécie. Os resultados obtidos são expostos e discutidos a seguir.

De acordo com a literatura (KING, 1981; SVEHLA, 1996), cádmio e cobalto podem ser precipitados através de reações com sulfetos, gerando CdS e CoS . Ambos compostos apresentam constante do produto de solubilidade (K_{ps}) muito pequeno, portanto baixíssima solubilidade (K_{ps} do $\text{CdS} = 1 \times 10^{-27}$ e $\text{CoS} = 5 \times 10^{-22}$). Esses valores de K_{ps} indicam que a fração solúvel do Cd^{+2} e Co^{+2} , proveniente dos CdS e CoS , são $3 \times 10^{-14} \text{ mol L}^{-1}$ e $2 \times 10^{-11} \text{ mol L}^{-1}$, respectivamente. Assim, a propriedade de pouca solubilidade destes compostos foi explorada para a remoção destes metais em matrizes aquáticas.

Os resultados experimentais obtidos para o resgate do metal cádmio são mostrados na Figura 1.

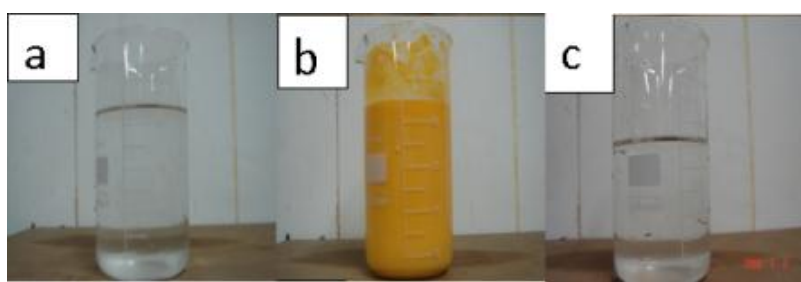


Figura 1: Fotos geradas através do processo de precipitação de cádmio por passagem de H_2S em solução. Fotos: (a)= solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de cádmio, (b)= após passagem de H_2S e (c)= após filtração de (b).

Na Figura 1a é mostrada a aparência da solução de cádmio. Esta solução foi obtida após a dissolução de sua forma salina diretamente em água, cuja concentração inicial correspondia a $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Em seguida, efetuou-se a passagem do agente precipitante, obtendo-se a solução mostrada na Figura 1b. O sulfeto de cádmio aparenta

uma coloração amarelada, conforme observado. O produto deste ensaio é submetido à filtração e à separação do precipitado de sua água-mãe. O resultado final é mostrado na Figura 1c. Conforme observado, a solução mostra as mesmas características de sua solução original (Figura 1a). Todavia, a concentração de Cd^{+2} foi reduzida a índices muito baixos através de sua precipitação na forma de CdS .

A quantificação residual de Cd^{+2} , na solução obtida após a passagem de H_2S , (Figura 1c) foi realizada através da aplicação da técnica de absorção atômica. Utilizando soluções padrão de Cd^{+2} , foi possível a construção de uma curva analítica representada pela expressão:

$$Y=2,65 \times 10^{-3} + 1,01 \times 10^4 [\text{Cd}^{+2}], R=0,9997, n=5 \quad (1)$$

Onde $[\text{Cd}^{+2}]$ = concentração do cádmio (mol L^{-1}), n = número de medidas e R = fator de correlação.

Uma vez obtida esta relação, a solução, mostrada na Figura 1c foi inserida no equipamento e obtida sua correspondente informação. A interpolação desses dados na equação (1) permitiu calcular o teor residual de Cd^{+2} (Figura 1c). Os resultados mostraram valores finais de concentração de $2,45 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. Esse valor representa uma recuperação de 99,992% ($\pm 0,4\%$) para o metal. Todo o tratamento estatístico foi efetuado de acordo com a literatura (HARRIS, 2001; SKOOG et al., 2008).

A seguir, repetiu-se o procedimento descrito para o metal cobalto. Tomando uma solução de Co^{+2} , com concentração inicial de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, esta solução foi submetida ao mesmo processo químico, conforme descrito para a espécie anterior. Os resultados são mostrados na Figura 2.

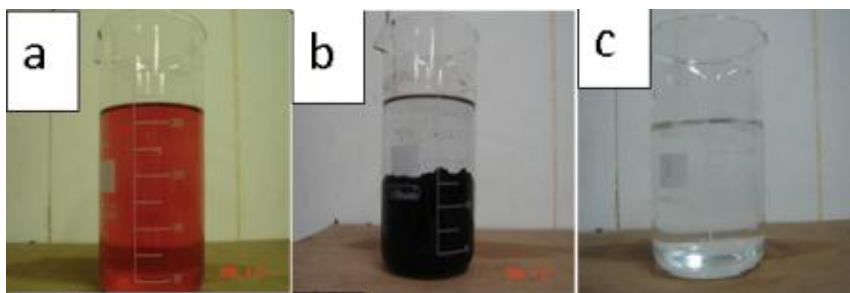


Figura 2: Fotos geradas através do processo de precipitação de cobalto por passagem de H_2S em solução. Fotos: (a)= solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de cobalto. (b)= após passagem de H_2S e (c)= após filtração de (b).

Na Figura 2a é mostrada uma solução original do Co^{+2} . Este metal apresenta a coloração observada devido à formação de um aquocomplexo $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+2}$. A

passagem repetitiva de H_2S nesta solução promove a precipitação do CoS (Figura 2b). Em seguida, promove-se a filtração desta solução e obtém-se a solução em (2c). Na comparação das respostas entre as Figuras 2a e 2c é possível observar que o Co^{+2} foi removido desta matriz através de sua precipitação na forma de CoS (Figura 2b). Todavia, uma fração deste metal passa para a forma iônica.

A fim de quantificar o teor residual de Co^{+2} na solução mostrada na Figura 2c foram utilizadas soluções padrão do metal no equipamento de absorção atômica. A regressão linear dos dados de absorbância, em função das concentrações dos padrões, permitiu gerar a equação da reta:

$$Y=2,35 \times 10^{-2} + 1,7 \times 10^3 [\text{Co}^{+2}], R=0,991, n=4 \quad (2)$$

Onde $[\text{Co}^{+2}]$ = concentração do cobalto (mol L^{-1}), n = número de medidas e R = fator de correlação.

Os sinais de absorbâncias da amostra (Figura 2c), em conjunto com os dados da equação (2), mostraram que a concentração remanescente de Co^{+2} é igual a $9,43 \times 10^{-3} \text{g L}^{-1}$. Assim, é possível depreender que o índice de recuperação do cobalto foi de 99,84% ($\pm 0,5\%$).

Aplicação do sistema proposto em amostras reais

Uma vez que o sistema descrito apresenta alta eficiência para a remoção de Cd^{+2} e Co^{+2} em matrizes aquosas, em seguida, aplicou-se a metodologia desenvolvida em amostras reais. A origem e o tratamento destas amostras foram descritos na parte experimental.

As características das amostras de Cd^{+2} e Co^{+2} , antes e após a passagem de H_2S , são similares àquelas mostradas nas Figuras 1 e 2.

Para esta avaliação foram utilizados os parâmetros das curvas analíticas mostradas nas equações (1) e (2). Os resultados apontaram índices de remoção para Cd^{+2} = 99,90 ($\pm 0,8\%$) e Co^{+2} = 99,10 ($\pm 0,9\%$). Para o tratamento estatístico dos dados utilizou-se a literatura (HARRIS, 2001; SKOOG et al. (2008).

Conclusões

Os dados obtidos do presente ensaio comprovam que a metodologia proposta apresenta alta eficiência para a remoção dos metais Cd^{+2} e Co^{+2} . Os resultados mostraram a viabilidade na síntese do sulfeto de hidrogênio e a utilização de reagentes alternativos, tais como palha de aço, enxofre comercial, ácido muriático e soda cáustica para a precipitação desses metais.

Os valores quantificados dos metais remanescentes mostraram-se muito pequenos, e as águas-mãe podem retornar ao seu fluxo normal após prévia neutralização.

Agradecimentos

Os autores agradecem à PROGRAD/UFRN e ao Banco do Nordeste do Brasil.

Referências bibliográficas

ADAMIS, P. D. B., PANEK, A. D., LEITE, S. G. F., ELEUTHERIO, E. C. A., Factors involved with cadmium absorption by a wild-type strain of *Saccharomyces cerevisiae*, **Brazilian Journal of Microbiology**, 34(1), 55-60, 2003.

ALBERTINI, S., CARMO, L. F. FILHO, L. G. P., Isotermas de adsorção de cádmio por *Saccharomyces cerevisiae*, **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, 21 (2), 134-138, 2001.

ALBERTINI, S., CARMO, L. F., FILHO, L. G. P., Utilização de serragem e bagaço de cana-de-açúcar para adsorção de cádmio, **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, 27(1), 113-118, 2007.

ALVES, A. N. L., ROSA, H. V. D. Exposição ocupacional ao cobalto: aspectos toxicológicos, **Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas**, 39(2), 129-139, 2003.

BARANDAS, A. P. M. G., AFONSO, J. C., MANTOVANO, J. L., CUNHA, J. W. S. D., Recuperação de cobalto de baterias de níquel metal-hidreto (Ni-MH) via extração seletiva com Cyanex 272, **Revista Matéria**, 12 (1), 215-225, 2007.

CARDOSO, L. M. N.; CBASIN, A. A. M. Ecotoxicologia do cádmio e seus compostos, **Caderno de referência ambiental**, v. 6, Centro de Recursos Ambientais,

Salvador, BA, 2001.

CITAK, D.; TUZEN, M.; SOYLAK, M. Simultaneous coprecipitation of lead, cobalt, copper, cadmium, iron and nickel in food samples with zirconium(IV) hydroxide prior

to their flame atomic absorption spectrometric determination, **Food and Chemical Toxicology**, 47, 2302 - 2307, 2009.

FONSECA, A., A. L. **Uso da tecnologia de troca iônica no tratamento de águas contaminadas com nitratos do aquífero Dunas – Barreira, Natal, RN, Brasil.** Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, UFRN, Natal, 2008.

FREITAS, M. C., PACHECO, A. M. G., ANAWAR, H. M., DIONÍSIO, I., DUNG, H. M., CANHA, N., BETTENCOURT, A., HENRIQUES, F., GOMES, C. J. P., CAPELO, S., Determination of phytoextraction potencial of plant species for toxic elements in soils of abandoned sulphide-mining areas, **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, 282, 21–27, 2009.

HARRIS, D. C. **Análise química quantitativa.** Rio de Janeiro, RJ: LTC, 2001.

HILÁRIO, L. S. **Remoção de metais níquel, zinco e manganês de efluentes industriais e descartes de laboratórios químicos da UFRN,** Monografia, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2008.

KING, E. J. **Análise qualitativa, reações, separações e experiências,** Interamericana, 1981.

LIMA, M. S. B. **Remoção dos metais, cádmio, chumbo, cobalto e cobre de descartes químicos gerados nos laboratórios da UFRN,** Monografia, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2007.

LIMA, M. S. B., MORAIS, F. E., HILÁRIO, L. S., PEREIRA, F.C. Remoção dos metais chumbo e cobre de descartes químicos gerados nos laboratórios da UFRN, **Química no Brasil**, 2(2), 29-38, 2008.

MAMBA, B. B., DLAMINI, N. P., NYEMBE, D. W., BAFUBIANDI, A. F. M., Metal adsorption capabilities of clinoptilolite and selected strains of bacteria from mine water, **Physics and Chemistry of the Earth**, 34, 830 - 840, 2009.

OLIVEIRA, J. A., CAMBRAIA, J., CANO, M. A. JORDÃO, C. P., Absorção e acúmulo de cádmio e seus efeitos sobre o crescimento relativo de plantas de aguapé e de salvínia, **Revista Brasileira de Fisiologia Vegetal.**, 13(3), 329-341, 2001.

PACHECO, P. H., SMICHOWSKI, P., POLLA, G., MARTINEZ, L. D., Solid phase extraction of Co ions using L-tyrosine immobilized on multiwall carbon nanotubes, **Talanta**, 79, 249 - 253, 2009.

- PAYNE, T. E., ITAKURA, T., COMARMOND, M. J., HARRISON, J. J., Environmental mobility of cobalt- Influence of solid phase characteristics and groundwater chemistry, **Applied Radiation and Isotopes**, 67, 1269 - 1276, 2009.
- SILVA, S. M., BASSO, L. C. Efeitos do cádmio sobre o crescimento das leveduras *Saccharomyces cerevisiae* PE-2 e *Saccharomyces cerevisiae* IZ-1904, e a capacidade da vinhaça em atenuar a toxicidade, **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, 24(1), 16-22, 2004.
- SILVA, S. M., FILHO, L. G. P. Acúmulo de cádmio por *Saccharomyces cerevisiae* em caldo de cana-de-açúcar contaminado com acetato de cádmio, **Scientia Agricola.**, 56(2), 407 - 411, 1999.
- SINHA, S., MUKHERJEE, S. K. *Pseudomonas aeruginosa* KUCd1, a possible candidate for cadmium bioremediation, **Brazilian Journal of Microbiology**, 40(3), 655 - 662, 2009.
- SKOOG, D. A., WEST, D. M., HOLLER, F. J., CROUCH, S. R. **Fundamentos de química analítica**. 8. ed. São Paulo: Cengage, 2008.
- SOYLAK, M., BALGUNES, H. Gadolinium hydroxide coprecipitation system for the separation-preconcentration of some heavy metals, **Journal of Hazardous Materials**, 155, 595 - 600, 2008.
- SVEHLA, G. Vogel's qualitative inorganic analysis, 7a edição, **Pearson Education Limited**, Singapore, 1996.

Maria Santana Bezerra de Lima

Endereço eletrônico: santana.federal@bol.com.br

Endereço postal: Departamento de Química, Centro de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Campus Universitário, Natal/RN 59078-970 – Brasil