

ADSORÇÃO DE METAIS EM ÁGUA DE PRODUÇÃO ATRAVÉS DE UM ARGILOMINERAL

Umberto Gomes da S. Junior (1); Hebertty Vieira Dantas(2); Marcelo Batista de Lima(3)

(1) Coordenação de Licenciatura em Química – CEFET-PB

Av. 1º de maio, 720 Jaguaribe, João Pessoa – PB, e-mail: umbertojunior@cefetpb.edu.br

(2) Coordenação de Licenciatura em Química – CEFET-PB, e-mail: heberttyvd@yahoo.com.br

(3) Coordenação de Licenciatura em Química – CEFET-PB, e-mail: marcelolima_bat@hotmail.com

RESUMO

O acentuado desenvolvimento industrial é um dos principais responsáveis pela contaminação das nossas águas, seja pela negligência no tratamento de seus rejeitos ou por acidentes cada vez mais freqüentes que acabam por lançar muitos poluentes nos ambientes aquáticos, contribuindo para que as águas naturais se tornem residuais. Este trabalho tem como objetivo estudar o poder de remoção dos íons de metais pesados como a prata e o cobre, os quais estão presentes nas águas de produção, utilizando como matriz um argilomineral: vermiculita, através de um processo de troca catiônica. Analisamos essa propriedade da vermiculita na sua forma bruta e expandida, classificadas na granulometria mesh 325, em soluções que apresentavam os íons de Ag^+ e Cu^{2+} , observando os fatores tempo e agitação mecânica. Os resultados foram obtidos por meio de métodos analíticos quantitativos. Constatou-se a eficiência na remoção dos íons estudados em período máximo de 3 horas, otimizando os resultados ao submetermos à agitação. Além disso, verificou-se uma troca catiônica mais eficiente no tratamento com a vermiculita bruta, o que permite a indústria reduzir gastos, viabilizando a utilização desse argilomineral no tratamento das águas poluídas por excesso de metais pesados.

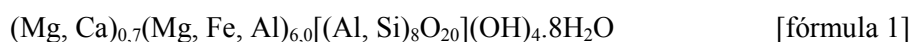
Palavras-chave: vermiculita, troca catiônica, metais pesados.

1. INTRODUÇÃO

O crescimento das atividades industriais é uma das principais contribuições para o aumento significativo da contaminação por íons metálicos no meio aquático. Uma vez que tais metais pesados como o cobre e a prata podem ser transmitidos, acumulados e bioamplificados ao longo da cadeia alimentar, constituindo perigo para a flora e fauna, incluindo o homem, pelo fato de terem elevado tempo de residência no solo.

Atualmente observa-se o crescente interesse pelo estudo das propriedades físicas e químicas dos argilominerais, os quais auxiliam no processo de remoção de íons de metais pesados, levando em consideração o baixo custo e a possibilidade de reutilização.

A vermiculita é uma argilomineral (mineral não-metálico) que pode existir na natureza na forma de macro e micro cristais (Martins e Fernandes, 1992). Esse argilomineral apresenta estrutura constituída por finas folhas de cristais, normalmente ligados face a face, originando a célula unitária, que é constituída de duas folhas tetraédricas separadas por uma octaédrica, como pode ser observado na figura 1, que dessa maneira, são unidos entre si por átomos de oxigênio através de ligação covalente, tornando-a estável e apresentando cátions trocáveis em posições interlamelares. Uma representação geral da sua célula unitária:



A descoberta de grandes reservas no Brasil central possibilitou ao mercado interno de vermiculita a criação de diversos produtos derivados dessa matéria-prima. A vermiculita é usada também em vários setores:

Na construção civil: é usada como agregado leve para concreto estrutural, funcionando como isolante térmico e acústico;

Na indústria: funciona como elemento filtrante, na produção de embalagens à prova de choques e fogo e como catalisador de reações orgânicas;

Na agricultura: ajuda no condicionamento do solo, funciona como veículo para nutrientes, inseticidas, herbicidas.

No meio ambiente: ajuda também na remediação de solos contaminados por petróleo.

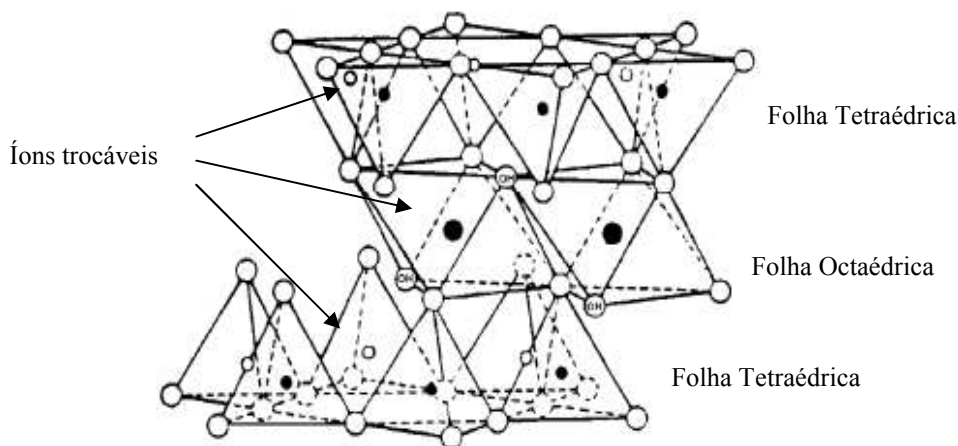


Figura 1 – Estrutura cristalina da vermiculita

A remoção de íons de metais pesados depende diretamente da capacidade de troca catiônica (CTC), do argilomineral. Segundo Aguiar e Novais o método mais usado para a determinação da CTC de aluminossilicatos envolve a saturação do material com uma solução de acetato de sódio ou potássio e posterior deslocamento com uma solução de acetato de amônio. A dosagem dos cátions deslocados Na^+ ou K^+ pelo NH_4^+ é medida por fotometria de chama.

A tabela 1 mostra a variação da capacidade de troca de íons para alguns argilominerais, determinadas pelo método de saturação com cátions amônio.

Tabela 1 – Capacidade de troca catiônica (CTC) de aluminossilicatos

| Argila | CTC (meq / 100g da argila) |
|-----------------------------|----------------------------|
| Caulinita | 3-15 |
| Haloisita 2H ₂ O | 5-10 |
| Haloisita 4H ₂ O | 10-40 |
| Ilita | 10-40 |
| Clorita | 10-40 |
| Sepiolita-Atapulgita | 20-35 |
| Esmectita | 80-150 |
| Montmorilonita | 80-200 |
| Vermiculita | 100-150 |

A diferença na capacidade de troca catiônica deve-se à natureza e localização dos sítios ativos na rede do argilomineral. Outra forma de causar diferença na CTC da vermiculita é desenvolver o processo de expansão, o qual aumenta os espaços interlamelares (ver figuras 2.a e 2.b). Esse fenômeno é chamado de esfoliação e faz com que a vermiculita expandida tenha uma baixa densidade (entre 0,15 g/cm³ e 0,25 g/cm³), uma grande área superficial específica, seja inerte, adsorvente, isolante térmico e acústico, resistente ao fogo e muito poroso. Essa característica faz com que este material tenha uma alta capacidade de troca catiônica, tendo o potássio (K) e o magnésio (Mg) como principais cátions trocadores (Ugarte e Oliveira).

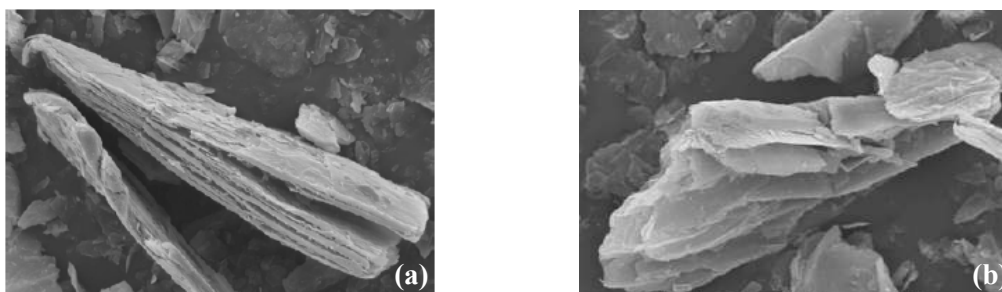


Figura 2 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) para amostras de vermiculita da Paraíba (a) crua; (b) expandida.

De acordo com a resolução nº20 do Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA), de junho de 1986, os teores máximos de prata e cobre em águas doces são de 0,01-0,05mg/L e 0,02-0,5mg/L, respectivamente, conforme se observa na tabela 2.

Tabela 2 – Concentrações de teores máximos de alguns metais em águas doces determinados pelo CONAMA

| Metais poluentes | Teores máximos (mg/L) |
|------------------|-----------------------|
| Prata | 0,01 - 0,05 |
| Mercúrio | 0,0002 – 0,002 |

| | |
|-----------|------------|
| Cobalto | 0,2 |
| Cobre | 0,02 – 0,5 |
| Vanádio | 0,1 |
| Manganês | 0,1 – 0,5 |
| Zinco | 0,18 – 5 |
| Chumbo | 0,03 – 0,5 |
| Níquel | 0,025 |
| Antimônio | 2,0 |
| Arsênio | 0,05 |

A prata e o cobre são metais amplamente utilizados nas indústrias e são também grandes vilões na contaminação das águas. O metal cobre, em pó, é combustível, se inalado pode provocar tosse, dor de cabeça e dor de garganta. Aproximadamente 30g de sulfato de cobre pode ser letal ao ser humano. A prata não é tóxica, no entanto a maior parte dos seus sais são venenosos devido à presença de ânions. Estes compostos são absorvidos pelo corpo e permanece no sangue até se depositarem nas membranas das mucosas, formando uma película acinzentada.

2. OBJETIVO

O trabalho realiza um estudo comparativo da propriedade de remoção dos cátions Cu^{2+} e Ag^+ pela vermiculita nas formas bruta e expandida, classificados na granulometria de 325 mesh, testado em solução, sem agitação e com agitação.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

As amostras de vermiculita trabalhadas foram provenientes do estado da Paraíba. UBM – União Brasileira de Mineração – Santa Luzia – PB. A caracterização química é apresentada na tabela 3 para amostras de vermiculita crua e expandida.

Tabela 3 – Resultado de análise química (via úmida) das amostras estudadas de vermiculita. (Ugarte e Monte, 2004)

| Compostos | Composição química % | |
|-------------------------|----------------------|-----------------------|
| | Vermiculita crua | Vermiculita expandida |
| MgO | 20,4 | 22,6 |
| Al_2O_3 | 11,6 | 11,8 |
| SiO_2 | 44,4 | 48,3 |
| H_2O | 0,67 | 0,78 |
| CaO | 0,48 | 0,48 |
| TiO_2 | 0,16 | 0,18 |
| Cr_2O_3 | 0,39 | 0,36 |

| | | |
|--------------------------------|------|------|
| MnO ₂ | 0,06 | 0,06 |
| Fe ₂ O ₃ | 7,40 | 8,30 |
| NiO | 0,21 | 0,19 |
| H ₂ O | 7,40 | 1,50 |
| PF (Perda ao fogo) | 9,60 | 3,40 |

3.1. Classificação

Através de um processo de cominuição mecânica, que consiste em moer a vermiculita bruta, reduziu-se o tamanho das partículas, no qual foi utilizado o moinho de facas, Teckal. Em seguida, através de métodos granulométricos, baseado na lei de Stokes (Vogel, 2002), as partículas foram classificadas por peneiras tyler em escala mesh. As amostras de vermiculita utilizadas no trabalho foram as classificadas em mesh 325.

Após a classificação granulométrica foi desenvolvido o método de expansão da vermiculita, que consistiu na vaporização das moléculas de água que se encontram entre as camadas, expandindo-se rapidamente em direção axial e aumentando seu volume em até 20 vezes. A perda de água coordenada pode ocorrer com um aquecimento de até 500°C, podendo ocorrer re-hidratação em condições favoráveis de umidade após o tratamento térmico a 500°C. Os grupos hidroxila (OH⁻) são eliminados em torno de 700°C (Gomes, 1986).

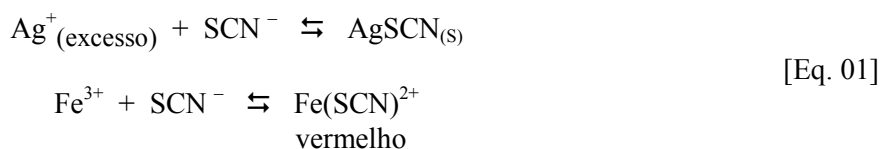
A amostra foi aquecida de 750-850°C, pois se verifica a perda de resistência mecânica ao ultrapassar esse limite de temperatura, devido a esfoliação do material que favorece a desintegração mecânica ao longo da partícula, durante a formação de vapor. (Umberto Gomes, 2002).

3.2. Experimental

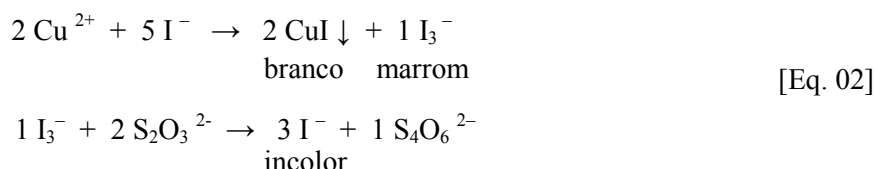
Os testes de remoção dos íons de cobre e prata foram feitas em solução de CuSO₄.5H₂O e AgNO₃, respectivamente, com e sem agitação, em intervalos de tempo de 60, 120, 180, 240, 300 minutos, além de testes com 24 e 48 horas. Os resultados foram obtidos através de testes analíticos, entretanto, mesmo alcançando índices de certeza confiáveis, as alíquotas poderão ser submetidas a testes espectroscópicos (absorção atômica, DRX e Infravermelho), os quais servirão para confirmação dos resultados.

Os testes analíticos usados para determinação de Ag⁺ e de Cu²⁺, foram os métodos de Volhard e o iodométrico, respectivamente. (Baccan, 2001).

O método de Volhard consiste na indicação, através da reação do Fe³⁺, presente no Fe(NH₄)(SO₄)₂.12H₂O, com o SCN⁻, formando o [FeSCN]²⁺ e determinando o ponto final da titulação pela formação desse complexo, que tem a cor avermelhada. Isso acontece, após todo o íon Ag⁺ reagir com o SCN⁻, formando, inicialmente, o AgSCN_(s), para que depois ocorra a formação do complexo, que só é possível, na presença do ácido nítrico que funciona no retardo da formação do complexo [FeSCN]²⁺, uma vez que ele evita a hidrólise do Fe³⁺ no sal de sulfato férrico amoniacal.



O método iodométrico consiste na determinação quantitativa do Cu²⁺ em solução através do iodo, a metodologia experimental realiza a titulação da solução contendo o íon cobre, no caso o sulfato de cobre pentahidratado (CuSO₄.5H₂O) com o iodeto de potássio (KI) em meio levemente ácido, tendo como titulante o tiosulfato de sódio (Na₂S₂O₃) que deve ser acrescentado ao analito (titulado) até se obter o ponto de viragem, que é indicado pela passagem da coloração marrom inicial, característica do íon triiodeto (I₃⁻) formado pela reação entre o cobre e o iodo, para a cor branca, devido a produção do íon iodeto (I⁻) que é incolor e permite a visualização do precipitado branco (o sal iodeto cuproso, CuI) formado antes do processo de titulação. As equações iônicas que descrevem as semi-reações da titulação se encontram abaixo:



4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os testes de remoção de metais pesados foram realizados com amostras de vermiculita bruta e expandida, classificadas com granulometria de 325 mesh (#325), em solução, com e sem agitação, afim de compararmos a eficiência da propriedade de remoção de íons metálicos por esse argilomineral.

Verificou-se que a vermiculita bruta tem uma capacidade de troca catiônica maior que a vermiculita expandida. Nos testes realizados, a vermiculita bruta conseguiu diminuir a concentração de Cu^{2+} em até 36%, que pode ser relacionada com a própria massa de vermiculita usada, ou seja, maior massa do argilomineral maior percentual de troca do metal. Para a Ag^{+} esse valor aumenta para 46%. Com a vermiculita expandida esses valores diminuíram para 10% do Cu^{2+} e 7,2% para a Ag^{+} .

Dois fatores foram importantes nas análises: o tempo de contato e a agitação do sistema. Através dos dados obtidos, verificou-se que, aproximadamente, 3 horas de contato entre a vermiculita e a solução do metal, é o bastante para que todo o metal, a ser removido, seja trocado, tornando-se constantes os resultados a partir desse ponto. É o que pode ser comprovado nos testes de 24 e 48 horas de contato da vermiculita com o metal.

Quanto ao fator agitação do sistema, verificou-se que os testes realizados sob agitação aumentaram a porcentagem de diminuição da concentração do íon Cu^{2+} para 69%, no ensaio com vermiculita bruta e 36%, no ensaio com vermiculita expandida. Para a Ag^{+} não existe uma diferença significativa nestas circunstâncias. Isso quer dizer que todo o metal trocável de Ag^{+} foi removido com a solução em repouso.

Um aspecto que atribuímos ser importante para obter estes resultados é a granulometria do argilomineral. Isso é explicado pelo aumento na área de superficial através da diminuição dos grãos da vermiculita.

5. CONCLUSÃO

Os testes de cobre em particular mostraram que ocorreu uma rápida remoção destes íons em solução aquosa o que demonstra a possibilidade de um tratamento da água num curto período de tempo, e que o processo de agitação mecânica otimiza a porcentagem de íons Cu^{2+} trocados com a vermiculita.

Para a prata, os resultados foram importantes, pois os testes realizados sem agitação mostraram resultados tão satisfatórios que não existe diferença significativa quando submetidos à agitação. Dessa forma todos os possíveis íons trocáveis foram retirados mesmo sem agitação, ou seja, existe a possibilidade de diminuição de gastos com tratamento de resíduos, uma vez que não será necessário agitar a solução. Vale ressaltar também que o tempo de tratamento gasto é pequeno.

O fato da vermiculita bruta, na granulometria utilizada, ter proporcionado melhor remoção dos íons metálicos trabalhados possibilita uma redução considerável dos gastos em seu tratamento de expansão, viabilizando melhor a utilização desse argilomineral no tratamento de águas poluídas por excesso de metais pesados.

6. REFERÊNCIAS

AGUIAR. Mônica Regina Marques Palermo de; NOVAES, Amanda Cardoso. **Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos**. Química Nova. v.25, n.6b, São Paulo, 2002.

BACCAN, Nivaldo; ANDRADE, João Carlos de. **Química Analítica Quantitativa Elementar**. São Paulo: Edgard Blücher, 2001.

BRASIL. Resolução CONAMA nº20, de 18 de junho de 1986. **D.O.U.**: Diário Oficial da União, 1986.

FRANÇA, Silvia Cristina Alves; ARRUDA, Gabriela M. **Utilização de vermiculita como adsorvente de metais pesados**. In: VIII Jornadas Argetinas de tratamiento de minerales, 2006, Rio de Janeiro. Anais.San Juani: EFU, 2006, p.545-553.

GOMES, C. F. **Argilas: o que são e para que servem**. p.28. Portugal: Fundação Calouste Gulbenkian, 1986.

GOMES, U. Y. **Tecnologia dos pós: fundamentos e aplicações**. p.31. Natal, Editora Universitária, 1995.

MENDHAM, J; DENNEY, R. C.; BARNES, J. D.; THOMAS, M. J. K. **Análise Química quantitativa**. Rio de Janeiro: LTC, 2002.

SANTOS, C. P. F.; MELO, D. M. A.; MELO, M. A. F.; SOBRINHO, E.V. **Caracterização e uso de argilas bentonitas e vermiculitas para absorção de cobre (II) em solução**. Cerâmica, Rio Grande do Norte, 2002.

SILVA. U. G. Jr. **Adsorção de óleo em água de produção sobre vermiculita hidrofobizada, em banho finito**. Natal, RN: PDCEM, 2002. Tese de doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

SILVA. U. G. Jr.; MELO, M. A. F.; MELO, D. M. A. **Modificações de propriedades físico-químicos de uma vermiculita para o uso como adsorvente de óleo em água**. IV Encontro Brasileiro Sobre Adsorção, Rio de Janeiro, 2002.

UGARTE, José Fernandes de Oliveira; OLIVEIRA, Lucas Santos Menezes. **Utilização de vermiculita como absorvente de óleo de industria petrolífera**. XII Jornada de Iniciação Científica - CETEM, 2004.

VOGEL, Arthur Israel. **Química Analítica Qualitativa**. São Paulo: Mestre Jou, 1981.

7. AGRADECIMENTOS

Agradecemos a UBM – União Brasileira de Mineração, a Mineração Pedra Lavrada LTDA, a CNPq pelas bolsas PIBIC e ao CEFET-PB.