

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE MINERAÇÃO E GEOLOGIA
MESTRADO EM ENGENHARIA DE MINAS**

**REMOÇÃO DE CÁDMIO E CHUMBO POR ADSORÇÃO EM
MINERAIS MICÁCEOS**

SÉRGIO SANTANA SILVA

**CAMPINA GRANDE – PB
MARÇO/ 2005**

SERGIO SANTANA SILVA

**REMOÇÃO DE CÁDMIO E CHUMBO POR ADSORÇÃO EM
MINERAIS MICÁCEOS**

Dissertação apresentada à Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação em Engenharia de Minas da Universidade Federal de Campina Grande, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre.

Área de Concentração: Tratamento de Minérios.

Orientador: Prof. Dr. Elbert Valdiviezo Viera

CAMPINA GRANDE - PB

MARÇO /2005

UFMG - BIBLIOTECA - CAMPUS I	
1342	20-03-06



FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFGM

S586r Silva, Sérgio SantAna
 Remoção de cádmio e chumbo por adsorção em minerais micáceos / Sérgio SantAna Silva. — Campina Grande: UFGM, 2005.
 67f. : il. col.

Inclui bibliografia.

Dissertação (Mestrado em Engenharia de Minas) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia.

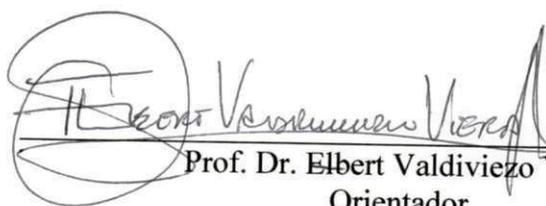
Orientador: Elbert Valdiviezo Viera.

1— Minério-Tratamento-Chumbo 2— Meio Ambiente-Metal Pesado-Remoção
 I— Título

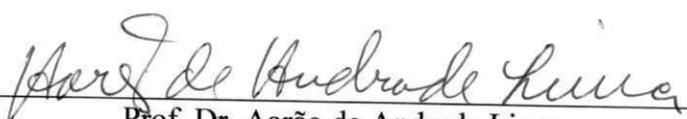
CDU 622.7-034.4

**REMOÇÃO DE CÁDMIO E CHUMBO POR ADSORÇÃO EM MINERAIS
MICÁCEOS**

BANCA EXAMINADORA


Prof. Dr. Elbert Valdiviezo Viera
Orientador


Prof. Dr. João Bosco de Araújo Paulo


Prof. Dr. Aarão de Andrade Lima

CAMPINA GRANDE – PB

MARÇO / 2005

DEDICATÓRIA

Aos meus pais Francisco Almeida da Silva e Severina Sant'Ana Silva, por toda a dedicação, compreensão e conselhos.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de primeiramente agradecer a Deus, por me dar força, saúde e paz no decorrer de toda essa jornada.

Ao Prof. Dr. Elbert Valdiviezo Viera, por toda dedicação e ensinamentos valiosos durante a minha pós-graduação.

À minha noiva Denise Alcântara Barbosa, pelo apoio, amor, compreensão e orientações durante esse período.

Ao Prof. Dr. Aarão de Andrade Lima, coordenador do Curso de Pós-Graduação em Engenharia de Minas.

Aos amigos, Dr. Elzivir Azevedo Guerra no seu curto período como co-orientador no curso de pós-graduação, a Marcondes Mendes de Souza e a Ted Johnson Vasconcelos Leitão pelo grande auxílio na realização dos ensaios.

A todos os funcionários do Departamento de Mineração e Geologia, em especial a secretária do curso de pós-graduação Maria do Carmelo Melo Coutinho.

Ao Centro de Tecnologia Mineral – CETEM/MCT, ao Departamento de Materiais (DeMA) da UFCG, a Empresa de Pesquisa Agropecuária do Rio Grande do Norte (EMPARN), a Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA), pela execução dos ensaios realizados, prestados ao Departamento de Mineração e Geologia da UFCG.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e a Fundação de Apoio à Pesquisa e Extensão (FUNAPE), pela bolsa de Mestrado concedida ao longo deste trabalho.

RESUMO

Este estudo, em escala de laboratório, objetivou a remoção de Pb^{2+} e Cd^{2+} contidos em efluentes líquidos, empregando-se como sorventes: vermiculita, biotita e moscovita na granulometria de (-0,5+0,3)mm. O material, em torno de 400 kg, de minério e concentrado, foi coletado na usina de beneficiamento da União Brasileira de Mineração (UBM), localizada no município de Santa Luzia – PB. Os ensaios de adsorção foram realizados em um béquer contendo uma solução sintética do metal, a qual era recirculada em um regime de fluxo contínuo através de uma coluna de percolação. No interior da coluna era adicionado o sorvente e as amostragens do efluente eram realizadas em tempos determinados. O controle de pH e temperatura, respectivamente, foram efetuados no béquer contendo a solução. As concentrações residuais foram analisadas por espectrofotometria de absorção atômica. Os resultados de sorção foram expressos através de dois parâmetros, que foram: (a) eficiência de remoção de metal, em porcentagem e (b) capacidade de carregamento, expressa em mg por grama de substrato. A intercalação iônica favoreceu a obtenção de maiores eficiências de remoção de ambos os metais, que dependeu do tipo de cátion ou cátions do eletrólito empregado, do tempo de percolação do efluente, do pH da solução e da concentração do metal da solução, entre outros fatores. As maiores eficiências foram observadas quando a vermiculita foi modificada com NaCl, comparando-se com $NaNO_3$ ou NaOH. Porém, em todos os casos os valores obtidos foram superiores aos alcançados com a vermiculita natural. Quanto aos resultados de sorção, foi observado que a vermiculita apresentou maior capacidade de carregamento para o Pb^{2+} do que para o Cd^{2+} . Em comparação a outros minerais, a vermiculita mostrou uma capacidade de carregamento para esses metais muito superior a da biotita e da moscovita. O mecanismo atuante na sorção de ambos os metais sobre a vermiculita foi identificado como sendo de troca iônica.

PALAVRAS-CHAVE: adsorção; vermiculita; metais pesados.

ABSTRACT

This study was done in laboratory scale and has the objective of removing Pb^{2+} and Cd^{2+} , from liquid effluents. The sorbers used were: vermiculite, biotite and moscovite in the grain size (-0,5+0,3)mm. The material used consisted of about 400 kg of ore and concentrate. It was collected in the mineral processing plant of União Brasileira de Mineração (UBM) that is located in Santa Luzia County, Paraíba. The adsorption tests were done using a becker with a synthetic solution of the metal. The solution was re-circulated in continuous flow regime through a percolation column. In the interior of the column the sorber was added as the samples of the effluent were taken at pre defined intervals of time. The control of pH and temperature were made in the becker containing the solution. The residual concentrations were analyzed using atomic absorption spectrophotometry. The sorption results were defined using the following parameters: (a) efficiency of metal removal, in percents and (b) loading capacity, in mg per gram of substratum. The ionic interaction favored higher efficiencies for removing both metals, depending on the type of cation or cations in the electrolyte used; on the time of percolation of the effluent; on the pH; and on the metal concentration in the solution, among other factors. Higher efficiencies were observed when the vermiculite was modified using NaCl, that when using $NaNO_3$ or NaOH. However, in all cases the results were superior, as compared with the vermiculite in the natural state. Regarding the sorption results, it has been observed that vermiculite showed higher capacity of loading for Pb^{2+} than for Cd^{2+} . In comparison with others minerals, vermiculite showed a loading capacity largely superior to biotite and moscovite. The mechanism acting in the sorption of both metals on vermiculite has been identified as ionic change.

KEYWORDS: adsorption; vermiculite; heavy metals.

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1 – CTC da vermiculita natural e tratada termicamente.....	40
Tabela 4.2 – CTC da biotita e moscovita tratadas a 200 °C.....	40
Tabela 4.3 – CTC da vermiculita natural, tratada quimicamente e após adsorção com metal.....	41
Tabela 4.4 – Parâmetros da regressão de ajuste linear e parâmetros da isoterma de Langmuir para Pb e Cd.....	54

LISTA DE ABREVIATURAS

ATD	Análise Termodiferencial
ATG	Análise Termogravimétrica
CIMM	Centro de Informação Metal Mecânica
CONAMA	Comissão de Normas do Meio Ambiente
CTC	Capacidade de Troca Catiônica
DNPM	Departamento Nacional de Produção Mineral
DRX	Difração de Raios-X
EMBRAPA	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
EMPARN	Empresa de Pesquisa Agropecuária do Rio Grande do Norte S/A
Eucatex	Mineração do Nordeste S/A
FRX	Fluorescência de RaiosX
FAD	Flotação por Ar Dissolvido
FPS	Flotação por Partículas Sorvente
kV	Kilovolts
meq	Miliequivalente
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MFA	Microscopia de Força Atômica
Minertec	Mineração e Comércio Ltda
N	Normal
POLIGRAN	Polimento de Granito S/A
ppm	Partes por milhão
t	Tonelada
T-O-T	Tetraédrica-Octaédrica-Tetraédrica
UBM	União Brasileira de Mineração
Vermic-nat	Vermiculita natural
Vermic-NaCl	vermiculita tratada com cloreto de sódio
W	Watts
Å	Angstron
µm	micrometro

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 -	Esquema do processo de adsorção por carvão ativado.....	8
Figura 2.2 -	Representação esquemática da estrutura da zeólita.....	9
Figura 2.3 -	Esquema ilustrando a estrutura de uma esmectita dioctaédrica.....	15
Figura 2.4 -	Esquema da estrutura cristalina da vermiculita.....	16
Figura 3.1 -	Fotografia mostrando o esquema de adaptação da mufla.....	26
Figura 3.2 -	Fotografia do esquema da coluna de percolação com seus acessórios usados nos ensaios de adsorção.....	31
Figura 4.1 -	Efeito da temperatura de tratamento térmico sobre a área superficial específica e área de microporos da vermiculita.....	33
Figura 4.2 -	Micrografia, com imagem tridimensional de parte de uma placa de vermiculita, no modo de contato, depois da adsorção do metal, obtida no MFA	35
Figura 4.3 -	Micrografia, de imagem tridimensional de parte de uma placa de vermiculita, no modo de contato, após a adsorção com o metal, obtida no MFA e recursos de análise de imagem.....	36
Figura 4.4 -	Difratograma de raios-x de uma amostra de vermiculita, obtido com intervalo de varredura de 2° a 70°	37
Figura 4.5 -	Micrografia mostrando a morfologia e textura de uma vermiculita, utilizada nos ensaios de adsorção.....	38
Figura 4.6 -	Eficiência de remoção de Pb ²⁺ em função do tempo de percolação, empregando-se vermiculita tratada a diferentes temperaturas. Concentração inicial de Pb = 100 mg.L ⁻¹ ; pH = 4,5; granulometria de (-0,5+0,3)mm.....	42
Figura 4.7 -	Eficiência de remoção de Cd ²⁺ em função do tempo de percolação, empregando-se vermiculita tratada a diferentes temperaturas. Concentração inicial de Cd = 100 mg.L ⁻¹ ; pH = 4,5; granulometria de (-0,5+0,3)mm.....	44
Figura 4.8 -	Eficiência de remoção de Pb ²⁺ em função do tempo de percolação, empregando-se biotita tratada a 6 e 24 horas. Concentração inicial de Pb = 100 mg.L ⁻¹ ; pH = 4,5; granulometria de (-0,2+0,074)mm.....	45
Figura 4.9 -	Eficiência de remoção de Cd ²⁺ em função do tempo de percolação, empregando-se biotita tratada a 6 e 24 horas. Concentração inicial de Cd = 100 mg.L ⁻¹ ; pH = 4,5; granulometria de (-0,2+0,074)mm.....	46
Figura 4.10 -	Eficiência de remoção de Pb ²⁺ em função do tempo de percolação, empregando-se moscovita tratada a 6 e 24 horas. Concentração inicial de Pb = 100 mg.L ⁻¹ ; pH = 4,5; granulometria de (-0,3+0,5)mm.....	47
Figura 4.11 -	Eficiência de remoção de Pb ²⁺ e Cd ²⁺ em função do tipo de sal intercalado com a vermiculita. Concentração inicial do metal de 200 mg.L ⁻¹ ; pH = 4,5; tempo de percolação de 2 horas.....	48
Figura 4.12 -	Eficiência de remoção de Pb ²⁺ e Cd ²⁺ em função do tempo de percolação, empregando-se vermiculita modificada com NaCl. Concentração inicial do metal de 200 mg.L ⁻¹ ; pH = 4,5.....	50

Figura 4.13 - Eficiência de remoção de Pb^{2+} e Cd^{2+} em função do pH, empregando-se vermiculita modificada com NaCl. Concentração inicial do metal de 200 mg.L^{-1} , tempo de percolação de 2 horas.....	51
Figura 4.14 - Diagrama de especiação de Pb^{2+} , em meio aquoso, 100 mg.L^{-1} . A área listrada representa a formação da espécie neutra $Pb(OH)_2$	51
Figura 4.15 - Efeito da concentração de equilíbrio sobre a C_c de Pb empregando-se vermic-NaCl. Tempo de percolação = 2h; pH = 4,5 e temperatura de $25\text{ }^\circ\text{C}$	52
Figura 4.16 - Efeito da concentração de equilíbrio sobre a C_c de Cd empregando-se vermic-NaCl. Tempo de percolação = 2h; pH = 4,5 e temperatura de $25\text{ }^\circ\text{C}$	53
Figura 4.17 - Eficiência de remoção do Pb^{2+} em função do tempo de percolação e do tipo de ânion associado ao metal, empregando-se vermiculita modificada com NaCl. Concentração inicial de Pb = 100 mg.L^{-1} ; pH = 4,5.....	54
Figura 4.18 - Efeito competitivo de Pb^{2+} e Cd^{2+} sobre a eficiência de remoção, empregando-se vermiculita modificada com NaCl. Concentração inicial de Pb de 50 mg.L^{-1} ; concentração inicial de Cd de 50 mg.L^{-1} ; pH = 4,5 ...	55
Figura 4.19 - Efeito do tempo de lixiviação sobre a dessorção de Pb^{2+} , empregando-se vermiculita modificada com NaCl saturada com 200 mg.L^{-1} de Pb. Solução lixiviante de acetato de amônio a 1N.....	56

SUMÁRIO

CAPÍTULO I – INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO II – ESTADO DA ARTE	4
2.1 Aspectos Gerais sobre os Metais Pesados e sua Remoção.....	4
2.1.1. Normas Ambientais Brasileiras.....	5
2.1.2. Principais Fontes de Contaminação.....	5
2.1.3. Métodos Empregados no Tratamento de Efluentes Líquidos.....	6
2.1.4. Sorventes Usados na Remoção de Metais Pesados.....	8
2.1.5. Adsorção com Zeólitas.....	9
2.2 Aspectos Gerais sobre os Metais Pesados e sua Remoção.....	10
2.2.1. Perfil da Vermiculita.....	10
2.2.2. Estrutura Cristalina da Vermiculita.....	13
2.2.3. Propriedas Físicas e Químicas da Vermiculita.....	16
2.2.4. Capacidade de Troca Catiônica (CTC) da Vermiculita.....	17
2.2.5. Aplicação no Tratamento de Efluentes.....	18
2.2.6. Perfil da Biotita.....	19
2.2.7. Perfil da Moscovita.....	20
2.3 Adsorção em Superfícies Sólidas.....	21
2.4 Modelos de Adsorção de Langmuir.....	22
CAPÍTULO III – MATERIAIS E MÉTODOS	24
3.1 Preparação das Amostras.....	24
3.1.1. Modificação Térmica.....	25
3.1.2. Modificação Química.....	27
3.2 Caracterização dos Materiais.....	28
3.2.1. Caracterização Física.....	28
3.2.2. Caracterização Mineralógica.....	29
3.2.3. Caracterização Química.....	29
3.3 Ensaio de Adsorção.....	30
CAPÍTULO IV – RESULTADOS E DISCUSSÃO	32
4.1 Caracterização.....	32
4.1.1. Área Superficial Específica.....	32
4.1.2. Microscopia de Força Atômica (MFA).....	34
4.1.3. Difração de Raios-X (DRX).....	36
4.1.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	37
4.1.5. Fluorescência de Raios-X (FRX).....	38
4.1.6. Capacidade de Troca Catiônica (CTC).....	39
4.2 Adsorção em Minerais Modificados Termicamente.....	42
4.2.1. Adsorção em Vermiculita.....	42
4.2.2. Adsorção em Biotita.....	44
4.2.3. Adsorção em Moscovita.....	47
4.3 Adsorção em Vermiculita Modificada Quimicamente.....	48

4.3.1. Efeito do Tipo de Eletrólito.....	48
4.3.2. Efeito do Tempo de Percolação.....	49
4.3.3. Efeito do pH.....	50
4.3.4. Efeito da Concentração.....	52
4.3.5. Efeito do Tipo de Ânion.....	54
4.3.6. Efeito Competitivo do Metal.....	55
4.4 Dessorção.....	56
CAPÍTULO V – CONCLUSÕES.....	58
CAPÍTULO VI – SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS.....	60
CAPÍTULO VII – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	61

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

S586r Silva, Sérgio SantAna
Remoção de cádmio e chumbo por adsorção em minerais micáceos / Sérgio
SantAna Silva. — Campina Grande: UFCG, 2005.
67f. : il. col.

Inclui bibliografia.

Dissertação (Mestrado em Engenharia de Minas) – Universidade Federal de
Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia.

Orientador: Elbert Valdiviezo Viera.

1— Minério-Tratamento-Chumbo 2— Meio Ambiente-Metal Pesado-Remoção
I — Título

CDU 622.7-034.4

CAPÍTULO I

1 – INTRODUÇÃO

A contaminação de corpos de água por metais pesados (Cd, Pb, As, Zn, Hg), vem recebendo uma grande atenção por parte dos ambientalistas em relação a sua toxicidade no meio aquático e à vida humana. A poluição por metais pesados resulta de diferentes atividades econômicas, a maioria delas industriais, muito embora fontes como atividades agrícolas e a disposição de rejeitos domésticos também contribuam para a liberação de metais pesados ao meio ambiente (Silva, 1991).

O controle da emissão de resíduos baseadas em normas definidas em Leis e Decretos, resulta da preocupação mundial com os efeitos nocivos do uso indiscriminado de produtos químicos tóxicos e de seu descarte para o meio ambiente. Os efluentes das indústrias do setor mineral e metal-mecânico, em particular os gerados pelas indústrias de galvanoplastia, contém alta concentração de metais dissolvidos. De acordo com a Organização Mundial de Saúde (1984), os metais alumínio, cromo, manganês, ferro, cobalto, níquel, cobre, zinco, cádmio, mercúrio e o chumbo, são os que mais preocupam (Costa et al., 1999), já que ao serem despejados como rejeitos industriais podem contaminar o solo, os corpos de água e por meio destes, podem alcançar lugares distantes ou águas oceânicas (CIMM, 2002).

O uso seguro desses metais e minerais implica na utilização de uma série de instrumentos científicos, envolvendo técnicas alternativas que operam dentro da seqüência do processo de tratamento como complemento das técnicas tradicionais. Essas técnicas procuram atingir parâmetros admissíveis de riscos ou a segurança absoluta, enquadrados dentro de limites aceitáveis para a sociedade e coerente com os princípios do desenvolvimento sustentável. Os minerais, metais e seus derivados podem ser produzidos, usados, reutilizados, reciclados e devolvidos ao meio ambiente de maneira compatível com o desenvolvimento sustentável (Barreto et al., 2002).

As principais fontes de contaminação por metais pesados das águas e do ar são os despejos industriais. As indústrias metalúrgicas, de tintas, de cloro, de pilhas e baterias, de plásticos, entre outras, utilizam diversos tipos de metais em suas linhas de produção, onde parte desses são liberados nos cursos de água (Oliveira e Luz, 2001). Outras fontes de

contaminação são os incineradores de lixo urbano e industrial que provocam a volatilização dos metais pesados e formam cinzas ricas em cádmio, chumbo e mercúrio (CIMM,2002).

Nas indústrias do setor mineral, o tratamento eficiente dos efluentes industriais gerados, acabou tornando-se indispensável, e estes procuram cada vez mais incorporar à aceitação de seus produtos, a conformidade em relação a legislação ambiental vigente. A reutilização das águas deste processo tornou-se necessária à realidade das indústrias, na medida que este procedimento possibilita a redução de custos gerais (Féris et al.,2001).

A preocupação crescente com o impacto das atividades de mineração sobre o meio ambiente tem acarretado estudos visando tanto a utilização racional dos recursos hídricos, quanto o tratamento das águas descartadas durante o processo de beneficiamento mineral (Oliveira e Luz, 2001).

Diversos métodos de tratamento de efluentes líquidos têm sido estudados visando atender às exigências ambientais já existentes, bem como se antecipar às restrições futuras (De Leon et al., 2001). Entre os principais métodos podem ser citados: precipitação-sedimentação, extração por solvente, separação por espuma, leito fixo com uso de zeólitas, troca iônica, aeração, tratamento biológico, separação sólido-líquido e adsorção (Féris et al., 2001).

Alguns métodos tradicionais, considerados de baixo custo, como o da precipitação química são considerados ineficientes na remoção de metais pesados em baixas concentrações. Diversos problemas técnicos, custos de operação e dos materiais utilizados inviabilizam economicamente outras alternativas (Costa et al., 1999).

No tratamento de efluentes, os processos de sorção com sorventes tradicionais como o carvão ativado e resinas de troca iônica, são considerados onerosos, fator decisivo que limita a sua utilização em escala industrial (De Leon et al., 2001).

Nos últimos anos, diversos materiais sorventes alternativos têm sido objeto de estudo na remoção de metais pesados. Alguns materiais de origem biológica, como os biossorventes, os microorganismos (bactérias, microalgas e fungos) e vegetais macroscópicos (algas, gramíneas, plantas aquáticas), apresentam a capacidade de acumular metais pesados (Costa et al., 1999; Schneider, 1995). Esses materiais alternativos vêm sendo investigados visando a melhoria da qualidade ambiental, a remoção de íons metálicos de soluções diluídas e a recuperação de compostos que possuam valor econômico (Casqueira e Torem, 2003).

Diversos materiais de origem mineral como zeólitas, bentonita, caulinita, diatomita, entre outros, possuem a capacidade de remover íons metálicos em meio aquoso, podendo ser utilizados no tratamento de águas. Os subprodutos industriais de origem mineral como as argilas, pirita, dolomita, arsenopirita, entre outros, também foram avaliados na remoção de íons metálicos tóxicos de soluções aquosas (Costa et al., 1999). Esses sorventes alternativos devem apresentar características essenciais para sua utilização em escala industrial, como: alta capacidade de sorção, abundância, baixo custo e capacidade de regeneração para reutilização, entre outras (De Leon et al., 2001; Costa et al., 1999; Bailey et al., 1999; Reed et al., 1997; Schneider e Rubio, 1999; Al-Haj Ali e El-Bishtawi, 1997).

O presente trabalho objetivou o estudo, em escala de laboratório, da remoção dos metais cádmio e chumbo, contidos em efluentes líquidos. Os ensaios foram realizados empregando-se colunas de percolação operando em regime de fluxo contínuo, utilizando-se como sorventes os minerais vermiculita, biotita e moscovita. Em uma etapa inicial foi estudada a capacidade de adsorção desses metais, preparando-se os materiais através de dois métodos de tratamento; um deles térmico e o outro químico. No térmico, o material foi submetido a uma determinada temperatura. No químico, o material foi submetido a homoionização com diferentes tipos de sais.

Com os materiais modificados termicamente foram estudadas as propriedades de adsorção desses, em relação ao tipo de adsorvente, visando se determinar aquele que apresenta maior capacidade na retenção desses metais. Com o material modificado quimicamente foi avaliado o tempo de percolação, o pH do efluente e a concentração do metal no efluente sobre a capacidade de adsorção do material.

CAPÍTULO II

2 – ESTADO DA ARTE

Neste capítulo serão abordados alguns tópicos referentes à área em estudo, destacando-se entre eles: metais pesados, normas ambientais, principais fontes de contaminação, métodos empregados no tratamento de efluentes e alguns minerais empregados como adsorventes no tratamento de efluentes líquidos.

2.1 - Aspectos Gerais sobre Metais Pesados e sua Remoção

A definição do termo metal pesado, varia de acordo com o ramo da ciência que o aborda. Em geral metais pesados são elementos metálicos que estão associados com poluição e toxicidade. No entanto alguns desses elementos são considerados essenciais para os seres vivos, quando presentes em baixas concentrações. A denominação de ‘metais tóxicos’ é uma alternativa ao termo metais pesados, sendo aplicável somente aos elementos não essenciais para a sobrevivência dos organismos vivos, como o chumbo, cádmio, mercúrio, arsênio, urânio, entre outros; e não é apropriado para os elementos que são considerados essenciais, como o cobalto, cobre, manganês, selênio e zinco. Esses metais também tornam-se tóxicos e perigosos, quando ultrapassam determinados valores permissíveis aos seres humanos. Os

outros metais são prejudiciais em organismos vivos em qualquer concentração. (CIMM, 2002).

Os metais tóxicos podem ser encontrados nos efluentes líquidos, principalmente na sua forma dissolvida, apresentando-se como íons simples ou complexos, quelatos organometálicos não ionizados ou complexados. Por outro lado, essas substâncias podem ser encontradas em suspensão constituindo compostos como hidróxidos, óxidos, silicatos e raramente, como metais individuais. Dentre os metais, considerados mais relevantes, em termos de contaminação, pelas elevadas taxas de introdução ao meio ambiente, podem ser mencionados: Ag, Cd, Cu, Hg, Ni, Pb, Sb, Sn e Zn (Torem et al.,2003).

A remoção de metais pesados de soluções aquosas tem recebido uma enorme atenção durante os últimos anos devido à natureza tóxica desses metais. Esses efluentes, contendo metais pesados, requerem o emprego de tecnologias eficientes para um descarte seguro, que previnam a contaminação das águas superficiais e subterrâneas, e conseqüentemente, a imobilização desses elementos tóxicos (Melamed et al.,2002). A adsorção sobre substratos sólidos tem sido estudada amplamente, destacando-se os substratos orgânicos, como as resinas de troca iônica, os componentes biológicos e os substratos inorgânicos que incluem os óxidos e os silicatos (Tápia et al.,2001).

2.1.1. Normas Ambientais Brasileiras

As normas da legislação ambiental brasileira (Resolução nº 20 do CONAMA) estabelecem os teores máximos de metais pesados em corpos d'água (mg.L^{-1}), como sendo de 0,05 para arsênio; 1,0 para bário; 0,001 para cádmio; 0,03 para chumbo; 0,02 para cobre; 0,5 e 0,05 para cromo trivalente e hexavalente; 0,1 para manganês; 0,0002 para mercúrio ; 0,025 para níquel; 0,01 para selênio e 0,18 para zinco (CIMM, 2002).

As concentrações limites de metais pesados (mg.L^{-1}) para os despejos industriais lançados em corpos d'água, estabelecidos pela legislação brasileira, são de 0,1 para cádmio; 0,5 para chumbo; 0,1 para arsênio; 1,0 para zinco; 0,5 para cobre; 0,005 para mercúrio; 5,0 para cromo; 1,0 para níquel; 0,02 para selênio e prata; 5,0 para bário e 1,0 para manganês (CIMM, 2002).

Entre os principais riscos à saúde, podem ser citados que o cádmio causa câncer de pulmão, de próstata e lesões nos rins, o chumbo provoca lesões renais e cerebrais, tremores (saturnismo), o cromo causa câncer e asma, o níquel provoca câncer de pulmão, o mercúrio

danifica o sistema nervoso central, o cobalto causa fibrose pulmonar e o arsênio é um elemento comprovadamente cancerígeno (CIMM, 2002).

2.1.2. Principais Fontes de Contaminação

As principais fontes de contaminação por metais pesados das águas e do ar são os despejos industriais. As indústrias metalúrgicas, de tintas, de cloro, de pilhas, de baterias, de plásticos, entre outras, utilizam diversos tipos de metais em suas linhas de produção, sendo que parte desses acabam despejados nos cursos de água (Oliveira e Luz, 2001). Outras fontes de contaminação são os incineradores de lixo urbano e industrial que provocam a volatilização dos metais pesados e formam cinzas ricas em cádmio, chumbo e mercúrio (CIMM,2002).

Os metais pesados, quando lançados na água como resíduos industriais, podem ser absorvidos posteriormente pelos tecidos de animais e vegetais. Além disso, os metais contidos nos tecidos dos organismos vivos acabam se depositando nos sedimentos e formando um ‘estoque’ de contaminação permanente para a fauna e flora aquáticas. Essas substâncias tóxicas também se depositam no solo ou em corpos d’água de regiões mais distantes, devido à movimentação das massas de ar. Assim, os metais pesados podem se acumular em todos os organismos que constituem a cadeia alimentar do homem (CIMM, 2002).

Com uma política ambiental cada vez mais severa, que procura estabelecer uma quantidade cada vez menor para os poluentes presentes nos efluentes líquidos, as indústrias têm sido levadas a ajustar os processos existentes através da implantação de procedimentos, visando a redução de elementos tóxicos dos efluentes industriais (Casqueira et al., 2003).

2.1.3. Métodos Empregados no Tratamento de Efluentes Líquidos

Os diversos métodos têm sido objeto de estudo no tratamento de efluentes líquidos. Entretanto, a escolha do melhor processo requer conhecimento das tecnologias disponíveis na área de atuação, dos custos envolvidos e dos índices de eficiência (Féris et al., 2001).

Entre os principais métodos utilizados na remoção de metais pesados, podem ser citados: precipitação-sedimentação, extração por solvente, troca iônica, aeração, separação por espuma, leito fixo com uso de zeólitas, separação sólido-líquido, tratamento biológico e a adsorção. O método convencional para a remoção de íons metálicos é a precipitação-sedimentação. Este processo envolve subseqüentes operações de espessamento e filtração do lodo formado. No entanto, o método apresenta como principais desvantagens o alto teor de água no lodo, instabilidade química e precipitação incompleta dos íons (Féris et al., 2001).

Nos processos não convencionais de separação sólido-líquido para a remoção de íons ou de metais pesados destaca-se a flotação. Esse processo apresenta várias alternativas que são: flotação de precipitados, flotação iônica, separação por espuma, flotação de partículas sorventes (FPS), a flotação por ar dissolvido (FAD), flotação com “*aphrons*” e a flotação de colóides sorventes. A flotação de partículas sorventes (FPS) aparece como um processo promissor na remoção de metais pesados. O essencial nesse processo é a seleção de um bom sorvente, ou seja, um material que apresente uma elevada área superficial e uma alta reatividade com o elemento ou metal (alta sorção). A principal vantagem da FPS, quando comparado aos demais processos, é a utilização de equipamentos que normalmente são empregados na flotação convencional (Rúbio e Tessele, 1997).

Outros métodos também podem ser utilizados na remoção de metais pesados de efluentes líquidos tais como: coagulação, floculação, extração por solvente, oxidação ou redução, tratamento eletroquímico, entre outros. Alguns desses métodos são muitas vezes restritos por inviabilidade técnica e/ou econômica, especialmente quando os metais estão dissolvidos em grandes volumes de água e em concentrações relativamente baixas (Rodrigues et al., 2003).

Diversas tecnologias consideradas emergentes vêm sendo desenvolvidas para a remoção dos metais pesados de efluentes industriais. Entre elas podem ser citadas: a eletroosmose, a troca iônica em resinas, a adsorção em carvão ativado e a biossorção. A eletroosmose ou osmose reversa apresenta como desvantagem os altos investimentos de capital envolvidos e os altos custos operacionais, apesar desta tecnologia já estar bem consolidada (Oliveira e Luz, 2001).

A biossorção também pode ser considerada um processo promissor na remoção de metais pesados. Nesse processo a adsorção ocorre na biomassa de organismos vivos ou mortos, denominados biossorventes, entre os quais podemos citar: microorganismos (fungos, bactérias e microalgas), macroalgas, subprodutos agrícolas entre outros. O principal interesse

na aplicação da biossorção está no baixo custo da matéria-prima e na sua relativa abundância (Rúbio e Tessele, 1997).

A adsorção de íons em carvão ativado apresenta eficiência variada e limitações quando se contempla a regeneração e a reutilização do carvão. Essa adsorção de componentes orgânicos e inorgânicos dissolvidos na água em carvão ativado, baseia-se na adesão desses compostos na superfície porosa do carvão ou na retenção física dentro desses poros. O material adsorvido pode ser removido sempre que necessário, permitindo a reutilização do carvão regenerado durante alguns ciclos de operação (Hansen e Davies, 1994). A Figura 2.1 apresenta um esquema simplificado do tratamento de água empregando-se o processo de adsorção em carvão ativado.

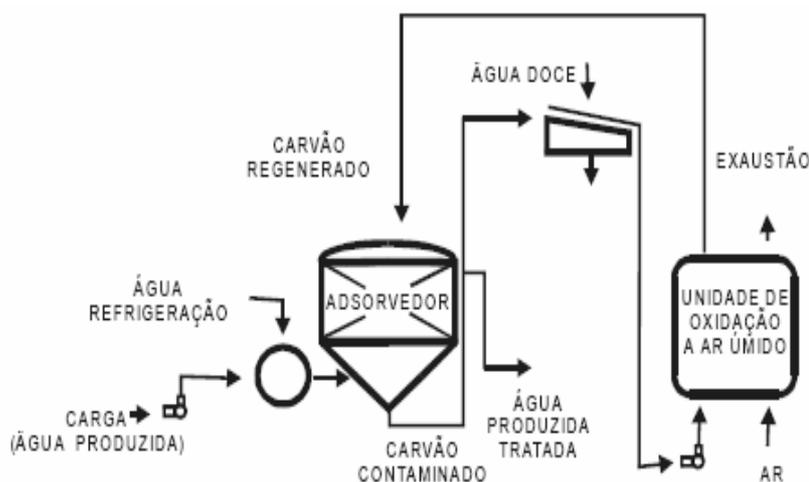


Figura 2.1 - Esquema simplificado do processo de adsorção por carvão ativado (Hansen e Davies, 1994).

2.1.4. Sorventes Usados na Remoção de Metais Pesados

As diversas pesquisas têm sido dirigidas na busca de processos e materiais alternativos, de baixo custo, que propiciem a remoção de elementos metálicos do meio aquoso através da adsorção (Costa et al., 1999). Os processos de tratamento de água devem ser economicamente viáveis, práticos e eficientes. Em alguns casos, os efluentes são descartados sem nenhum tratamento, ou podem ser tratados com a finalidade de recuperar elementos valiosos, reduzindo possíveis impactos ambientais (Feris et al., 2001).

No tratamento de efluentes, os processos de sorção com sorventes tradicionais, como o carvão ativado e as resinas de troca iônica, são considerados bastante onerosos, fator decisivo que limita a sua utilização em escala industrial. Contudo diversos materiais sorventes não convencionais têm sido objeto de estudo, havendo alguns deles sido recomendados para a remoção de metais contidos em soluções aquosas (Acemioglu et al., 2001; Alkan et al., 2001; Farquhar et al., 1997; Fuersteanu et al., 1997; Kleiv et al., 2000; Pelte et al., 2000).

Entre os materiais empregados nas pesquisas encontram-se: serragem de madeira, cascas de amendoim, de nozes, de avelãs e de amêndoas, sementes de pêssego, conchas e esqueletos de moluscos e borras de café. Entre os minerais têm-se bentonita natural e ativada, bentonita modificada, wollastonita, feldspato, pirita, dolomita, lodo vermelho, caulinita e outros argilominerálias, calcário, carvão mineral e cinzas provenientes de sua queima, quartzo e apatita (Pivovarov, 2001; Shinzato et al., 1999; Shinzato et al., 1994; Tapia et al., 2001). Sabe-se que cada material apresenta maior ou menor capacidade de remoção para determinados metais pesados. No entanto, esses materiais alternativos devem apresentar características essenciais para ser implementados em escala industrial que são: alta capacidade de sorção, baixo custo, encontrar-se em abundância e apresentar facilidade de recuperação para sua reutilização (De Leon et al., 2001).

2.1.5. Adsorção com Zeólitas

As zeólitas naturais são constituídas de aluminossilicatos de metais alcalinos e alcalino-terrosos que possuem capacidade de troca aniônica, catiônica e de adsorção. Esses fenômenos ocorrem devido a sua estrutura porosa com diâmetro de poros que variam entre 3 a 10 Å e à sua carga residual negativa. Essa última propriedade é resultado do isomorfismo presente na estrutura tetraédrica, que se encontra em desequilíbrio elétrico com excesso de cátions de Al^{3+} e Si^{4+} , sendo necessário adsorver íons para manter a sua neutralidade (Brigatti et al., 2000; Curkovic et al., 1997). Com base em suas propriedades, as zeólitas naturais podem ser amplamente empregadas no tratamento de efluentes e no condicionamento de solos, dentre outras aplicações (Hanson, 1995).

A estilbita é uma zeólita natural com elevado teor de cálcio e possui uma estrutura cristalina bem definida com quatro ou cinco tetraedros de SiO_4^{4-} . Esses tetraedros ligam-se estruturalmente entre si pelos átomos de oxigênio (Figura 2.2), sendo cada um deles comum a dois tetraedros vizinhos (Luz, 1995; Li et al., 2000). A composição química pode ser descrita como: $(CaO)_{3,4}(Na_2O)_{0,23}(K_2O)_{0,14}(Fe_2O_3)_{0,12}(Al_2O_3)_{3,08}(SiO_2)_{18,9}$ (Duarte et al., 2002).

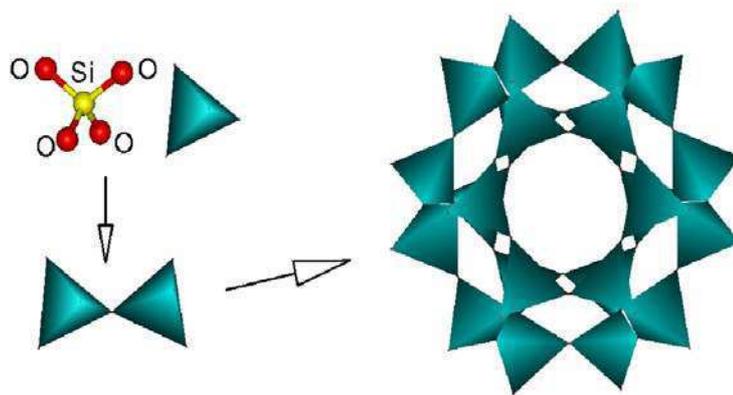


Figura 2.2 - Representação esquemática da estrutura tetraédrica de uma zeólita.

A zeólita em geral apresenta em sua estrutura vários cátions trocáveis tais como: Al^{3+} , Si^{4+} , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+} . Para que este material possa se tornar homoiônico, esta deve receber um tratamento visando a remoção de íons específicos de sua estrutura, por um lado, e por outro adicionar uma certa quantidade de um único íon, objetivando a minimização da competição entre eles (Duarte, 2002).

Uma das principais aplicações das zeólitas naturais, está relacionada com a sua capacidade de troca de íons, propriedade utilizada no processo de remoção e recuperação de metais pesados contidos nos efluentes industriais. Esses processos normalmente permitem a recuperação do metal e a regeneração da zeólita. A troca iônica é influenciada por diversos fatores, dentre eles: concentração e natureza dos íons em solução, temperatura, pH e estrutura cristalina de zeólita (Rodríguez-Iznaga et al., 2002).

2.2 - Aspectos Gerais sobre os Minerais Usados como Adsorventes

2.2.1. Perfil da Vermiculita

Aplicações Industriais

A maioria das aplicações da vermiculita é para o material esfoliado ou expandido. O produto esfoliado é inífungo, inodoro, não irrita a pele nem os pulmões, não é condutor de

eletricidade, é isolante térmico e absorvente acústico, não se decompõe, deteriora ou apodrece. Pode absorver até cinco vezes o seu peso em água, é lubrificante e tem as características necessárias aos materiais filtrantes (Parente e Oliveira, 1986). Essas propriedades tornam a vermiculita expandida um produto de larga aplicação nos seguintes setores (Minebra - Vermiculita, 2002):

- a) Na construção civil: isolante termo-acústico para lajes e paredes; agregado leve para concreto; proteção impermeabilizante em lajes de cobertura; miolo de divisórias de portas “corta-fogo”; câmaras a prova de som; câmaras a prova de fogo; forro decorativo e acústico; e proteção de estruturas metálicas contra fogo.
- b) Na indústria: tijolos e argamassas isolantes; isolante térmico e anticorrosivo; isolante termo-acústico para construção naval; embalagens à prova de choques e fogo; elemento filtrante e isolamento de câmaras frias.
- c) Na agricultura: condicionador de solos; veículos para nutrientes, inseticidas e herbicidas; fungicidas e fumigantes.
- d) Outros usos: como camada absorvente de esterco e fezes de animais e aves, absorvendo cheiro e facilitando a limpeza; como carga para alimentação de gado bovino; como agente de tratamento de águas poluídas; como absorvente de derrames de petróleo no mar; como elemento de proteção em embalagens de produtos frágeis; e como agente anti escorificante na produção de metais fundidos. A forma expandida também é usada para prevenir perda do fluido de perfuração de poços de petróleo, em formações permeáveis (Castelli, 1994).

Extração e Beneficiamento

A lavra das jazidas de vermiculita, independente da tipologia geológica do depósito, é geralmente realizada a céu aberto e com bancos de pequena altura. Os minérios, por suas características geológicas, encontram-se bastante alterados dispensando o uso de explosivos no desmonte (Machado, 2000).

O sistema adotado para extração da vermiculita consta de três operações: remoção da cobertura (o minério é lavrado com prévio desmonte mecânico usando trator de esteira para escarificação do estéril), extração e transporte (Hennies e Stellin Jr., 1978 e Sampaio et al., 2001).

Conforme Castro (1996) e Valdiviezo (2003), em geral, a concentração da vermiculita objetiva a obtenção de produtos classificados em diversas faixas granulométricas, limitando

ao máximo o conteúdo de impurezas não expansíveis, obtendo-se com isso um melhor rendimento dos fornos expansores. Em média, o teor de vermiculita em produtos comerciais é da ordem de 90 %.

O processo de beneficiamento da vermiculita pode ser realizado através de dois processos convencionais, um na via seca e outro combinando via úmida/seca. O processo de concentração a seco, consiste basicamente em moagem, peneiramento e classificação pneumática. Os processos via úmido ou úmido/seco variam em função do tipo da jazida, da composição do minério, da disponibilidade de água, do tamanho das reservas e da capacidade da planta de beneficiamento. O processo úmido/seco consiste basicamente das seguintes etapas: lavagem, moagem, peneiramento, classificação gravimétrica, secagem, peneiramento e classificação pneumática (Castro, 1996).

Reservas, Produção e Comercialização

As minas comerciais de vermiculita estão localizadas na África do Sul, EUA, China, Brasil, Austrália, Quênia e Zimbábue (The Vermiculite Association, 2002).

O total das reservas mundiais permaneceu inalterado nos últimos anos, sendo que 90 % estão localizadas nos Estados Unidos e África do Sul. Em 2002, a produção mundial estava estimada em 372 mil toneladas, fornecida em grande escala pela África do Sul. A produção norte-americana ficou estimada em 150 mil toneladas. Os preços por tonelada do concentrado, em 2002, variaram de US\$ 143 a US\$ 232 na África do Sul e de US\$ 143 a US\$ 220 nos Estados Unidos (Potter, 2000 e Cavalcanti, 2002).

No Brasil, as maiores reservas localizam-se nos Estados de Goiás, Paraíba, Bahia e Piauí. Os dados estatísticos sobre reservas e produção mundial indicaram que no Brasil, as reservas correspondem a 10,3 % do total e a produção brasileira, em 2002, contribuiu com 6,2 % desse total. Esses dados concedem ao país o quarto lugar, junto com a Rússia, na produção global de concentrado de vermiculita. As empresas mineradoras que contribuíram para totalidade da produção foram as seguintes: a Eucatex Mineração do Nordeste S.A., operando no Estado do Piauí; a Mineração Pedra Lavrada que opera no estado da Paraíba; a Mamoré Mineração e a Minertec-Mineração e Comércio Ltda., ambas em Goiás (Cavalcanti, 2002).

Em relação aos valores de comercialização no Brasil, os preços do concentrado de vermiculita, FOB-mina, variaram de R\$ 35,00 a R\$ 195,00/t. O valor comercial da vermiculita depende também do tipo, qualidade, forma do produto comercializado e do seu uso final proposto (Melo et al., 1998 e Cavalcanti, 2002).

No Brasil, utilizada basicamente para isolamento térmico e acústico, a produção é absorvida na sua maior parte pelo mercado interno (cerca de 76 % da quantidade produzida). Existem no mercado nacional, diversos produtos à base de vermiculita expandida, com suas denominações comerciais de acordo com cada empresa produtora (Cavalcanti, 2002).

Para sua comercialização, a vermiculita expandida deve atender algumas especificações técnicas quanto à granulometria, massa específica aparente (MEA), condutividade térmica, temperatura de amolecimento e umidade máxima. Essas especificações estão detalhadas nas normas da ABNT e NBR (Castro, 1996).

Panorama e Tendências Futuras

Para os próximos anos, espera-se que haja bastante incerteza quanto à evolução do mercado mundial de vermiculita, propiciada, entre outros fatores, pelo: (a) crescimento de sua substituição por outros materiais ou minerais; (b) contaminação com asbestos (tremolita); (c) decréscimo cada vez mais acentuado das frações nobres, denominadas no mercado de “Prêmio” (8-16 mm), “Grande” (4-8 mm) e “Médio” (2-4 mm); e (d) aumento das frações finas, denominadas de “Fina” (1-2 mm), “Superfina” (0,5-1 mm) e “Microfina” (0,3-0,5 mm), as quais apresentam preços relativamente inferiores (Valdiviezo, 2003).

O processamento do mineral conta com algumas vantagens, entre elas a facilidade de beneficiamento, que, rotineiramente, se limita à concentração na via seca (ou a úmido) das placas e à sua esfoliação. Essas vantagens influenciam diretamente na redução dos custos de processamento, favorecendo, com isso, a comercialização com preços mais competitivos (Parente e Oliveira, 1986 e Castro, 1996).

Conforme Hindman (1994) e Potter (1995), a possibilidade de troca dos cátions da vermiculita é uma de suas propriedades que podem ser usadas para a obtenção de vários produtos não convencionais, tais como: revestimentos intumescentes e vedação, entre outros. Por outro lado, novos produtos destinados ao tratamento e à disposição de rejeitos podem conduzir ao surgimento de novos mercados para a vermiculita. Outra aplicabilidade da vermiculita, na forma esfoliada e natural, é a utilização de suas propriedades catalíticas.

Possíveis novas aplicações para a vermiculita, em todas as suas formas, incluem descontaminação de águas e solos, confinamento e remoção de rejeitos nucleares e ainda confinamento e limpeza de despejos industriais (Potter, 1995).

O panorama futuro do consumo de vermiculita é bastante promissor, visto que, vêm aumentando as pesquisas sobre novas aplicações para esse mineral, tanto para o material esfoliado como para o produto natural, gerando, desta forma, novas áreas e segmentos de aplicação aliados aos novos interesses comerciais (Valdiviezo et al., 2002).

2.2.2. Estrutura Cristalina da Vermiculita

A vermiculita é um mineral pertencente a classe dos silicatos e a família dos filossilicatos. A origem do mineral é assumida como resultado da ação do intemperismo sobre os minerais biotita e flogopita (Walker, 1975; Grim, 1968; Basset, 1963). Entre suas principais características podem ser citadas sua clivagem basal paralela e sua propriedade de se esfoliar ou expandir na direção perpendicular ao plano basal das placas, quando submetida a elevadas temperaturas. Esta última propriedade deve-se à água que se encontra no espaço entre duas camadas T-O-T (tetraedro-octaedro-tetraedro), do mineral, que ao se evaporar, é bruscamente desalojada, produzindo um aumento do volume, que varia de 10 a 30 vezes o volume original. Esse aumento do volume gera um aumento da área superficial e diminuição da massa específica (Parente, 1989). A composição química da vermiculita, construída a partir de 65 análises de amostras com diferentes procedências, dada por Hindman (1994), é a seguinte:



Os componentes no primeiro termo representam a camada dos cátions trocáveis, os componentes no segundo termo compõe os cátions da folha octaédrica e os componentes entre colchetes compreendem a folha tetraédrica.

Em relação à estrutura cristalina, esse mineral possui uma cela unitária do tipo 2:1 (T-O-T), constituída por duas folhas tetraédricas e uma folha octaédrica entre elas (Figura 2.3). As folhas tetraédricas são compostas por tetraedros de silício (SiO_4), onde ocasionalmente o silício pode ser substituído isomorficamente pelo alumínio. As folhas octaédricas são formadas de átomos de alumínio, oxigênio e hidrogênio, compondo $\text{Al}(\text{OH})_3$, onde o Al^{3+} pode ser substituído por Mg^{2+} , Fe^{2+} ou por outros elementos. Entre as camadas T-O-T existem

duas ou mais folhas de moléculas de água arranjadas em um formato ou estrutura hexagonal onde os cátions trocáveis encontram-se localizados, principalmente Mg^{2+} , Ca^{2+} e Na^+ (Santos e Navajas, 1981; Machado, 2000).

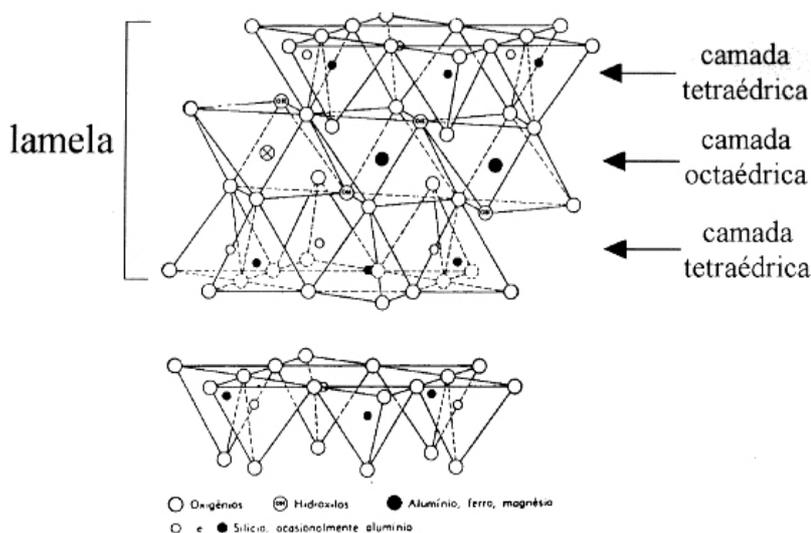


Figura 2.3 - Representação esquemática da estrutura de uma esmectita dioctaédrica que é muito semelhante à estrutura da vermiculita (Aranha et al., 2002).

As vermiculitas podem ser classificadas como di ou trioctaédricas. Nas dioctaédricas, duas das três posições da folha octaédrica estão preenchidas e nas do tipo trioctaédrico as três posições estão preenchidas por átomos (Souza Santos, 1975).

As vermiculitas podem ser encontradas em depósitos como macro e microvermiculitas. As macrovermiculitas estão constituídas de placas grandes, bem desenvolvidas, e são de estrutura cristalina trioctaédrica (Basset citado por Assunção, 1985). Estas vermiculitas possuem importância comercial. As microvermiculitas possuem dimensões microscópicas próprias dos argilominerais, apresentam uma maior variação de sua composição química, o que dificulta diferenciá-las das esmectitas, e podem ser tri ou dioctaédricas (Hennies e Stellin, 1978).

Devido às substituições isomórficas, o mineral apresenta um desequilíbrio de cargas na sua estrutura cristalina, que lhe permite possuir uma certa capacidade de troca de cátions. Esses cátions estão ligados à estrutura por forças eletrostáticas, geralmente em torno das arestas das partículas e nos planos basais. A troca catiônica é reversível e não traz modificações à estrutura cristalina (Maia, 1995).

Conforme Grim (1962), o desequilíbrio de cargas é balanceado pelos íons magnésio, entre outros, que se localizam entre duas folhas de tetraedros ou espaços interlamelar. Os íons magnésio são hidratados; isto é, são circundados por moléculas de água. De acordo com Assunção (1985), essas folhas de moléculas de água que separam as camadas T-O-T e ocupam um espaço de 4,98 Å, que é aproximadamente a espessura de duas moléculas de água, estão arranjadas em um formato ou estrutura hexagonal (Figura 2.4) e alojam os cátions trocáveis da vermiculita, principalmente o Mg^{2+} , mas também o Ca^{2+} e o Na^+ . Esses cátions localizam-se no plano entre as folhas de água.

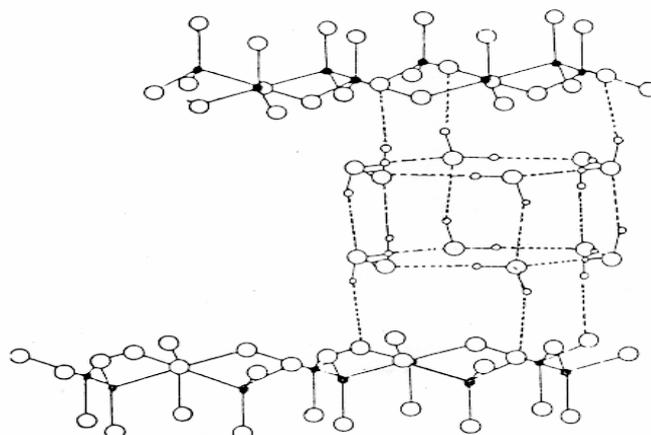


Figura 2.4 – Representação esquemática da estrutura cristalina da vermiculita, mostrando a rede hexagonal (em pontilhado) de moléculas de água. O cátion trocável está no centro da camada de água. Acima e abaixo da rede hexagonal estão as folhas tetraédricas SiO_4 . Esse espaço entre as folhas tetraédricas compreende o espaço interlamelar ou intercamada (Maia, 1995).

2.2.3. Propriedades Físicas e Químicas da Vermiculita (Hindman, 1994)

As principais propriedades da vermiculita natural são:

- a) Coloração: amarelo pardo, amarelo ouro, amarelo bronze, marrom, verde escuro e pardo;
- b) Brilho: nacarado;
- c) Dureza: 1 a 3, em escala de Mohs;
- d) Densidade relativa: 2,27 a 2,80;
- e) Clivagem: basal;
- f) Solubilidade: insolúvel em solventes orgânicos;

- g) Estabilidade: resistente a agentes de decomposição, não se alterando em contato com o ar e humidade;
- h) Esfoliação: a partir de 450 °C até 1000 °C;
- i) Ponto de fusão: 1150 a 1315 °C;
- j) pH em água: 6 a 9;
- k) CTC (Capacidade de Troca Catiônica): 50 a 250 meq.100 g⁻¹;
- l) Calor específico: 0,20 a 0,26 kcal/kg. °K;
- m) Condutividade térmica: 0,058 a 0,071 kcal m/m².h. °C a 25 °C.

As principais propriedades da vermiculita esfoliada são:

- a) Combustão: incombustível, pode ser usada a temperatura acima de 1100 °C.
- b) Massa específica aparente: 70 a 140 kg.m⁻³;
- c) Condutividade térmica: 0,070 kcal.m/m².h.°C a 25 °C;
- d) Temperatura de abrandamento: 1260 °C (início), 1350 °C (final);
- e) CTC (Capacidade de Troca Catiônica): 30 meq.100g⁻¹;
- e) Capacidade de retenção de água: 5 vezes o seu próprio volume.

2.2.4. Capacidade de Troca Catiônica (CTC) da Vermiculita

Conforme Machado (2000), a capacidade de troca catiônica (CTC) é a medida da capacidade do mineral de trocar cátions. A reação de troca é estequiométrica, rápida e reversível. A CTC é medida em miliequivalentes por grama (meq/g), ou mais frequentemente por 100 g do mineral (meq/100g).

A vermiculita apresenta capacidade de reagir quimicamente com cátions inorgânicos, orgânicos e organometálicos. A CTC permite ao mineral a troca de cátions, os quais pertencem a ela e se encontram associados nas camadas ou folhas de água de hidratação e que, devido a sua natureza, podem alterar algumas propriedades do mineral sem, no entanto, modificar a sua estrutura cristalina (Maia, 1995).

A propriedade de troca catiônica não é só exclusividade da vermiculita, e sim de todos os argilominerais. Por causa desta, a vermiculita e as argilas podem ser consideradas, como matéria prima extremamente versátil para um grande número de aplicações industriais. Na esmectita (principal componente da bentonita), a CTC varia de 80 a 150 meq por 100 g. Na

caulinita, a CTC varia de 10 a 40 meq por 100 g. A vermiculita possui elevada CTC, podendo alcançar valores de 300 meq por 100 g (Santos, 1989).

De acordo com Shinzato et al. (1999) e Sánchez et al. (2000), o valor da CTC pode variar em função de alguns parâmetros físicos ou químicos e os principais fatores que governam a eficiência da troca catiônica são: a forma, o tamanho e a valência do íon; a concentração do íon; o arranjo da estrutura cristalina e a densidade da carga superficial. A velocidade do mecanismo de troca depende também do tipo do cátion, da capacidade de hidratação, valência, do raio iônico e do pH, entre outros.

Os cátions trocáveis podem ser classificados, de maior a menor, em relação a sua facilidade de troca ou substituição, na respectiva seqüência: Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} e H_2O (Santos, 1989). Assim sendo, o Na^+ , um cátion monovalente, apresentaria uma maior facilidade de substituir outros íons, quando comparado a outros cátions divalentes como por exemplo Sr^{2+} , Ba^{2+} , Mg^{2+} e Ca^{2+} .

2.2.5. Aplicação no Tratamento de Efluentes

O estudo de materiais alternativos no tratamento de efluentes é crescente. O setor mineral brasileiro tem fornecido minerais que tem demonstrado uma capacidade de adsorver metais pesados, tanto em escala contínua como em escala de laboratório. Dentre estes minerais podem ser citados a vermiculita e a bentonita natural ou modificada, entre outros (Andrade et al., 2002).

Recentemente, a utilização da vermiculita expandida como material adsorvente tem se destacado devido à sua propriedade de troca catiônica, semelhante a das zeólitas e a de alguns argilominerais. A possibilidade de utilizar esses minerais no tratamento de efluentes líquidos vem aumentando ultimamente, tornando-se uma área de mercado promissor, principalmente para a vermiculita, que possui uma grande superfície específica (França, 2001).

A vermiculita, apesar de possuir uma destacável CTC, apresenta limitada capacidade de acumulação de metais pesados. No entanto, estudos realizados por outros autores têm revelado que, em alguns minerais como a bentonita, essa capacidade pode ser amplamente superada através de homoionização e intercalação com compostos inorgânicos ou orgânicos específicos (De Leon et al., 2001). Um estudo realizado por Santos et al.,(2001), com vermiculita, mostrou a sua eficiência na remoção de cobre por adsorção, uma vez que possui maior área específica e maior CTC, quando comparada a bentonita, favorecendo este tipo de comportamento.

As zeólitas também têm sido objeto de estudo em pesquisas que visam à remoção de metais pesados. Tapia et al.,(2001), avaliou a remoção de cobre em soluções sintéticas através de diferentes materiais como zeólita natural, bentonita, carvão ativado, entre outros. A bentonita obteve a maior taxa de remoção (98%) e a zeólita obteve a menor (29,22 %), após um tempo de contato de 5 min com a solução. Um estudo realizado por Duarte et al.,(2002), obteve resultados de 68% e 21% na remoção de chumbo e cobre com uma zeólita natural e de 99% (Pb) e 96% (Cu), para uma zeólita modificada quimicamente com NaOH. Estes resultados demonstram o potencial de adsorção das zeólitas na retenção de metais pesados.

2.2.6. Perfil da Biotita

A biotita é um mineral micáceo originado por alteração, devido a intemperização de piroxênios, anfibólios e olivinas. Esta mica se apresenta em tonalidades escuras, comum em pequenas palhetas nos granitos, gnaisses e xistos cristalinos e dificilmente se apresenta em placas grandes. O intemperismo influenciou para que os minerais das rochas se liberem por ação mecânica. Os minerais (entre eles a biotita) se transportam e se acumulam em determinados ambientes. Caso as condições geológicas se tornem favoráveis a biotita poderia se transformar em vermiculita (Santos, 1989).

A cela unitária da biotita é do tipo 2:1 (T-O-T), constituída por duas folhas tetraédricas e uma folha octaédrica entre elas. A sua composição química é: $K(Fe,Mg)_3(Al,Si_3O_{10})(OH)_2$. No primeiro e terceiro parênteses, aparecem os elementos que compõem a camada octaédrica. Os elementos que se encontram no segundo parêntesis correspondem a camada tetraédrica, constituída por silício e oxigênio, onde o silício pode ser substituído isomorficamente por alumínio. O potássio representa os íons trocáveis (Santos, 1989).

Este mineral possui uma estrutura cristalina semelhante à vermiculita. A diferença entre a biotita e a vermiculita, se encontra na sua composição química, possuindo a biotita um maior teor de ferro. Enquanto que a vermiculita apresenta maior teor de magnésio e contém uma significativa quantidade de água entre as camadas tetraédricas de seu retículo cristalino. Outra diferença está na CTC, menor na biotita, assim como o tipo e concentração de cátions trocáveis. Na vermiculita, os principais elementos trocáveis são o Mg^{2+} e o Ca^{2+} e na biotita é o K^+ , sendo que este não se hidrata facilmente, em virtude de suas camadas tetraédricas estarem bem próximas, umas das outras (Santos, 1989).

A biotita se encontra com relativa abundância em diversas regiões do Brasil, geralmente como componente de rochas ígneas. No estado da Paraíba, é muito freqüente

encontrá-la junto a rochas graníticas, que são lavradas para fins ornamentais. A biotita é considerada um rejeito das pedreiras que operam no estado. Não se conhece o uso da biotita para fins industriais e não existem dados a respeito de depósitos e reservas.

2.2.7. Perfil da Moscovita

A moscovita é uma mica pertencente à família dos aluminosilicatos. Entre as micas é a variedade mais largamente usada e a que se apresenta com melhor transparência, melhor resistência dielétrica, maior perfeição de clivagem e teor de ferro relativamente baixo. Pode ser facilmente separada em placas de dimensões distintas e não possui propriedade de expansão, quando comparada a vermiculita (Santos, 1989).

A cela unitária da moscovita também é do tipo 2:1 (T-O-T). A moscovita apresenta a seguinte fórmula química: $KAl_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2$. No primeiro parênteses encontram-se os elementos da camada tetraédrica, onde o silício é substituído freqüentemente pelo alumínio. Este elemento forma junto com o grupo $(OH)_2$, a camada octaédrica. Em alguns casos, o Al^{2+} é substituído isomorficamente por Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Na^+ e Li^+ . O potássio é o cátion trocável (Santos, 1989).

A mica moscovita é encontrada com relativa abundância no Brasil. Os principais estados responsáveis pela produção nacional são Paraíba, Rio Grande do Norte, Ceará, Minas Gerais, Bahia e Goiás. Este mineral é encontrado em depósitos de origem pegmatítica, associado a outros minerais como feldspato e quartzo. A produção nacional, incluindo-se dados de garimpo, foi da ordem de 4.000 toneladas, onde aproximadamente metade delas são exportadas, para a Suíça, Alemanha, França, Polônia e Estados Unidos (Sumário Mineral - DNPM, 2002).

Os maiores depósitos em termos mundiais encontram-se localizados na África do Sul, Brasil, Índia e Rússia. Os depósitos importantes, porém menores, encontram-se localizados na Argentina, Austrália e Zimbábue. A produção mundial em 2001 foi da ordem de 296.000 toneladas (Sumário Mineral - DNPM, 2002).

A moscovita possui uma enorme variação nas aplicações industriais. A principal delas está voltada para a indústria eletro-eletrônica, sendo utilizada na fabricação de secadores de cabelo, máquinas de lavar louças, coletores de motores como também aplicada na produção de tintas, eletrodos para solda, cerâmica e como aditivo lubrificante nas lamas de perfuração de poços de petróleo (Sumário Mineral - DNPM, 2002).

2.3 - Adsorção de Metais em Superfícies Sólidas

A adsorção geralmente ocorre na superfície de um sólido, onde os átomos localizados nessa superfície atraem e retém íons localizados externamente à superfície. Estas forças de interação entre as moléculas do adsorvente e o adsorvato, são mais conhecidas como forças de *van der Waals*. O adsorvente é o substrato em que ocorre a acumulação da substância adsorvida e o adsorvato é a substância que se adsorve. Nesse processo também pode ocorrer a atuação de outros tipos de forças, como forças hidrofóbicas, forças de atração elétrica entre o soluto e o adsorvente e também aquelas produzidas de uma reação química entre o soluto e o sorvente (Weber, 1972). As forças hidrofóbicas são interações que ocorrem entre os grupos hidrofóbicos de moléculas. A reação química entre o soluto e o sorvente pode ser descrito como uma adsorção química, em que as moléculas ou átomos ligam-se à superfície pela formação de um enlace químico, normalmente covalente (Braga, 2001).

Os processos de sorção ocorrem em três níveis: macrotransporte, microtransporte e a sorção propriamente dita (Metcalf e Eddy, 1991). No macrotransporte a sorção ocorre entre o contato do sólido com a solução aquosa, denominada interface sólido-líquido. Para o microtransporte, o mecanismo de sorção ocorre em regiões adequadas, denominadas zonas de adsorção, que se encontram na superfície ou interina do sólido (Braga, 2001). A capacidade de remoção do metal poluente está associada com a área superficial disponível e a cinética do processo com a velocidade de transporte do soluto para a interface (Costa et al., 1999).

Diversos fatores também podem influenciar na capacidade de remoção, de íons metálicos da solução. Entre eles estão: pH, temperatura, concentração do efluente, tempo de contato, entre outros (Pacheco et al., 2003). O pH, quando em meio extremamente ácido, exceto por um período muito curto de tempo, pode alterar o processo de adsorção. Entretanto, a troca de íons metálicos necessita de baixos valores de pH na solução (Aguiar et al., 2002). Em relação à temperatura, quando alta, geralmente ocorre uma redução na capacidade de adsorção. Para a concentração do efluente, a capacidade de adsorção é proporcional a concentração do adsorvato (em altas concentrações se originam forças de maior magnitude).

O tempo de contato é necessário, seu controle quando se deseja maximizar a eficiência de adsorção (Braga, 2001).

Entretanto, a escolha de um método correto, para utilização de equipamentos adequados para promover o contato do material sorvente com o líquido a ser tratado, é fundamental para a eficiência do tratamento (Costa et al., 1999).

2.4 - Modelos de Adsorção de Langmuir

A isoterma de adsorção é uma expressão matemática que relaciona a concentração do íon surfatante em uma determinada interface e sua concentração de equilíbrio na fase líquida. As equações de *Langmuir* e *Freundlich* têm sido utilizadas com frequência para descrever a adsorção de diferentes elementos químicos na interface sólido-líquido. A equação de *Langmuir* foi inicialmente utilizada para descrever a adsorção de gases em uma fase sólida. O modelo de *Langmuir* supõe que a superfície de adsorção é homogênea, isto é, a adsorção é constante e independente da área coberta da superfície. A adsorção ocorre em sítios específicos, sem interação com as moléculas do soluto, e se torna máxima quando uma camada monomolecular cobre totalmente a superfície do adsorvente. Esta equação permite estimar o valor da constante relacionada à energia da ligação entre o elemento ou composto e a interface sólido-líquido, além de estimar sua adsorção máxima (Dias et al., 2000). Na equação de *Freundlich*, a energia de adsorção decresce, em razão logarítmica, a medida que a superfície vai sendo coberta pelo soluto (Dias et al., 2000).

Neste estudo, a isoterma de adsorção, que descreve a relação entre a quantidade adsorvida do metal e sua quantidade remanescente na solução de equilíbrio, foi ajustada para o modelo de *Langmuir*. Esse modelo considera que não existe interação entre as moléculas adsorvidas, apenas entre estas e o adsorvente (Rodrigues et al., 2002). Portanto a interface adsorvente-adsorvato é homogênea e a adsorção acontece em monocamadas. Uma monocamada é um filme formado na superfície do sólido, durante o processo de adsorção (Hiemenz, 1986). Essa isoterma é representada através da equação (1).

$$C_c = \frac{a \cdot b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e} \quad (1)$$

Sendo:

C_c = Capacidade de carregamento, expressa em mg do metal por g do sorvente;

a = Carregamento máximo do metal, expressa em mg.g^{-1} ;
b = Constante relacionada com a afinidade entre o metal e o sorvente, expressa em L.mg^{-1} ;
 C_e = Concentração de equilíbrio ou concentração final do metal na solução, expressa em mg.L^{-1} .

A eficiência de remoção do metal (E_r), expressa em percentagem está representada na equação (2). A capacidade de carregamento (C_c), em miligramas do metal removido por g do substrato, mg.g^{-1} , se apresenta na equação (3).

$$E_r = (C - C_e) / C \times 100 \quad (2)$$

$$C_c = (C - C_e) / S_0 \quad (3)$$

Sendo:

C_c = Capacidade de carregamento, expressa em mg do metal por g do sorvente;
 C_e = Concentração de equilíbrio ou remanescente do metal na solução, em mg.L^{-1} ;
 S_0 = Concentração do substrato na suspensão, em mg.L^{-1} ;
C = Concentração inicial do metal na solução.

CAPÍTULO III

3 - MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão descritos os materiais e as metodologias utilizadas na preparação e caracterização das amostras, assim como nos ensaios de adsorção.

3.1 - Preparação das Amostras

As amostras, aproximadamente 50 kg de cada um dos minerais de vermiculita, biotita e moscovita, foram provenientes do estado da Paraíba. A vermiculita foi obtida a partir de um concentrado com granulometria de (-0,5+0,3)mm, cuja jazida pertence a União Brasileira de Mineração (UBM), localizada a 5 km da cidade de Santa Luzia.

A amostra de biotita se obteve de uma ocorrência, situada a poucos quilômetros da localidade de Casserengue, área que pertence à empresa Polimento de Granito S/A (POLIGRAN). O material se apresenta naturalmente cominuído, constituindo pequenas placas, de poucos milímetros de dimensão.

A amostra de moscovita foi coletada em um depósito localizado na proximidade da cidade de Juazeirinho. Este material se apresenta em fragmentos, onde as suas placas possuem dimensões de tamanho, variando entre 1 e 5 cm.

As amostras foram secadas a temperatura ambiente. Em seguida elas foram homogeneizadas e quarteadas, passando por uma redução granulométrica e classificação a úmido. Na homogeneização utilizou-se o método de pilha alongada. A formação da pilha foi realizada distribuindo-se o material, a uma velocidade constante, ao longo de toda a pilha, em um sentido e no oposto. O material acumulado nas extremidades foi retomado e despejado novamente sobre a pilha, com finalidade de diminuir o erro experimental.

O quarteamento foi realizado dividindo-se a pilha em varias porções, de onde foram retiradas sub-amostras de 1 kg, que foram colocadas em sacos plásticos, pesadas em uma balança eletrônica de precisão, do tipo *top loader*, modelo *Mark 3500* e etiquetadas.

Na redução granulométrica, foi utilizado 1 kg do mineral moscovita. A amostra foi submetida a uma cominuição a seco, através da utilização de um moinho de bolas, com um tempo de moagem de 30 minutos. Esta operação foi apenas realizada com a moscovita, separando-se o produto obtido para a etapa seguinte, que consistiu de classificação granulométrica a úmido.

Para a classificação granulométrica a úmido foi utilizada 1 kg de cada material. Inicialmente as amostras foram separadas e classificadas de acordo com a granulometria desejada, utilizando-se peneiras com escala de série *Tyler*. Estas peneiras foram colocadas em um agitador mecânico, passando-se o material aproximadamente por um tempo de 10 minutos. Esta operação tem como objetivo, obter uma quantidade suficiente de material, com uma granulometria adequada, separando-se as partículas maiores, que não se encontram entre (-0,5+0,3)mm.

Os materiais classificados foram secados em uma estufa a uma temperatura de 60 °C e em seguida foram pesados, em lotes de 50 g do material e armazenados em sacos plásticos. Após a pesagem, as amostras foram modificadas através de dois tratamentos, que foram: (a) térmico, e (b) químico. No tratamento químico, os materiais foram submetidos a modificação via homoionização. A metodologia utilizada em ambos os casos será descrita a seguir.

3.1.1. Modificação Térmica

Nesta etapa foram construídas duas caixas de aço-inoxidável, de secção retangular, com dimensões de 15 cm de comprimento x 10 cm de largura x 2,5 cm de altura. Na extremidade da caixa, foi colocada uma haste de aço de secção circular, de 50 cm de comprimento x 1,5 de diâmetro. O suporte pode ser removido da caixa de acordo com a necessidade do ensaio, para se introduzir ou retirar material, permitindo sua adequada manipulação no interior dela.

Os ensaios foram realizados utilizando-se uma mufla da marca *Quimis*, modelo Q-318 D24, com potencia de 400W, termopar de NiCrNi e controlador digital de temperatura. Esta mufla foi especialmente adaptada para que se possa colocar ou retirar material da caixa de aço, sem que a mesma seja retirada. Esta adaptação permite o fácil deslizamento do

dispositivo de abertura da mufla, seguindo uma trajetória retilínea, através do auxílio de rolamentos, que se movimentam para frente e para trás (Figura 3.1).

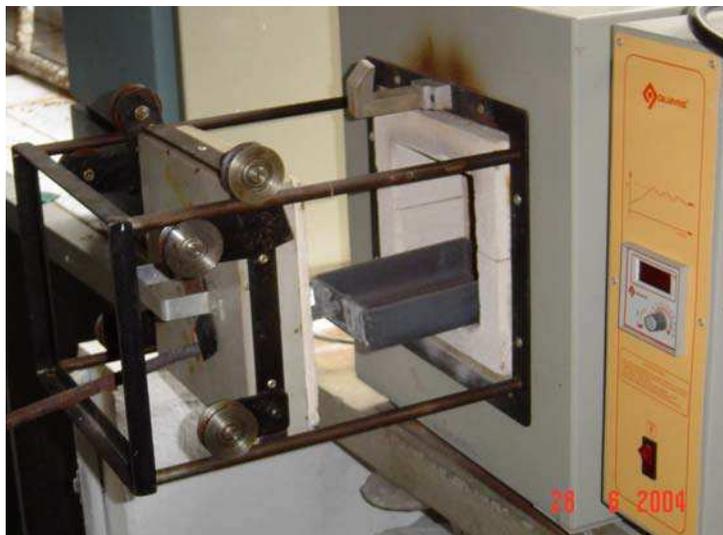


Figura 3.1 – Fotografia, mostrando detalhes de adaptação da mufla realizada no dispositivo de abertura.

Inicialmente, cada material foi colocado em embalagens plásticas, contendo alíquotas de 5,0 g cada. No total foram utilizados 200g de cada material, para cada uma das condições experimentais estudadas. O procedimento adotado para os ensaios de esfoliação consistiu de colocar 5,0 g de amostra dentro da caixa de aço-inoxidável com o auxílio de um tubo metálico de 60 cm de comprimento x 5 cm de diâmetro. Em seguida, a caixa era colocada no interior da mufla e agitada a cada minuto, com a finalidade de garantir que todas as placas fossem igualmente aquecidas e submetidas a um regime de turbulência. O ensaio era encerrado após um tempo de esfoliação de 5 min. O material era retirado e colocado em uma bandeja metálica.

As condições experimentais do tratamento térmico foram determinadas em função das propriedades físicas do material. No caso da vermiculita, devido a sua exclusiva capacidade de esfoliação, foram selecionadas as seguintes temperaturas: 200 °C, 400 °C, 600 °C, 700 °C, 800 °C e 900 °C. Estudos realizados por Valdiviezo et al.,(2002) com este mineral, mostraram que sua esfoliação completa é obtida com a temperatura de 950 °C a um tempo de residência de 2 min. Possivelmente temperaturas e tempos de residência maiores, conduziriam a uma perda significativa da sua capacidade de esfoliação.

Para a biotita, foi selecionada uma temperatura de tratamento de 200 °C, com tempos de residência de: 6, 12 e 24 horas. Estes valores foram estabelecidos com base no estudo realizado por Pelte et al.,(2000). A biotita não apresenta a mesma propriedade de esfoliação da vermiculita.

Para a moscovita, foram adotadas as mesmas condições experimentais citadas anteriormente. Este mineral, também não possui a capacidade de se esfoliar como a vermiculita.

3.1.2. Modificação Química

Apenas a vermiculita natural foi submetida a uma modificação química. Os outros minerais não foram modificados devido a sua baixa capacidade de troca catiônica, que é da ordem de 10 vezes inferior ao da vermiculita natural. Esses valores foram determinados experimentalmente e os resultados encontram-se expostos no Capítulo 4.

A modificação química da vermiculita natural consiste de homoionização. Nesta etapa, a vermiculita, com granulometria de (-1,0+0,3)mm e quantidade de 25 g, foi colocada em um béquer em contato com 250 mL de uma solução, contendo o cátion trocável. Essas soluções foram preparadas separadamente com os seguintes sais: NaCl, NaNO₃, NaOH, Ca(NO₃)₂.4H₂O, Mg(NO₃)₂.6H₂O e (CH₃COO)NH₄, na concentração de 2 N e tempo de tratamento de 24 horas.

Neste processo foi utilizado um agitador magnético, de marca *Thermolyne*, operando em escala 5 (escala de 0 a 10). Em seguida, a suspensão foi filtrada e o material sólido foi lavado várias vezes com água bidestilada e secado em estufa a uma temperatura de 80 °C, durante 24 horas. O material seco foi colocado em sacos plásticos a temperatura ambiente e guardado para os ensaios de adsorção. Os sais utilizados foram dos seguintes fabricantes: NaCl e NaNO₃ (*Merck*), com pureza de 99,96 e 99,0 % respectivamente. Para os sais de Ca(NO₃)₂.4H₂O e Mg(NO₃)₂.6H₂O (*Reidel* e *Merck*), com pureza de 99,5 %. Para o (CH₃COO)NH₄ (A.C.S.), com uma pureza de 98,8 %. As soluções foram preparadas com água bidestilada.

A modificação química da vermiculita com NaOH, foi efetuada seguindo a mesma metodologia citada anteriormente. A concentração foi de 0,5 N. O NaOH utilizado foi da marca *Merk*, com pureza de 99,0 %. A metodologia de modificação química foi adotada, com base no trabalho de Duarte et al.,(2002).

A quantidade de miliequivalentes (meq), colocados de sal por 1 g ou por 100 g de vermiculita, foram determinados a partir de cálculos estequiométricos. Em 250 mL de solução 2 N, são colocados 500 meq do cátion, em contato com 25 g de material. A quantidade de meq do cátion por grama de vermiculita é de 20 meq.g⁻¹ ou 2.000 meq por 100g de vermiculita. No caso do NaOH, este valor foi de 5 meq.g⁻¹ ou 500 meq por 100g.

3.2 - Caracterização dos Materiais

Esta etapa foi realizada antes e depois dos ensaios de adsorção e foi dividida em três partes, que foram: (1) física; (2) mineralógica; e (3) química.

A caracterização física consta das seguintes determinações: (a) área superficial específica e (b) microscopia de força atômica (MFA), que consiste no estudo morfológico e microestrutural, após a adsorção.

Para a caracterização mineralógica foram utilizadas as seguintes técnicas: (a) difração de raios-x (DRX) e (b) microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Na caracterização química foram realizadas as seguintes determinações: (a) fluorescência de raios-x (FRX) e (b) capacidade de troca catiônica (CTC). A seguir será descrita cada uma das técnicas utilizadas.

3.2.1. Caracterização Física

A área superficial específica foi determinada através do método BET, empregando-se um instrumento ASAP 2000, da marca *Micromeritics Instruments Corp.*, que usa nitrogênio gasoso como adsorbente. As amostras foram inicialmente pré-tratadas a uma temperatura de 200 °C, para a remoção de umidade e de materiais voláteis, em um sistema de vácuo. O volume adsorbido de nitrogênio no substrato é utilizado na equação de BET para determinação da área superficial e de volume de poros. O método BET, utiliza uma equação que foi desenvolvida com o objetivo de relacionar valores obtidos a partir das isotermas de adsorção com a área específica de um sólido. Para tal, obtém-se o volume da monocamada (V_m), através do volume de gás adsorvido V , a uma determinada pressão. A relação linear é obedecida, para a maioria dos sistemas adsorbente/adsorbato, na faixa de valores de pressão relativa entre 0,05 e 0,35. O valor máximo dessa faixa determina o ponto onde começa a formação de múltiplas camadas. A distribuição de tamanho de poro ou de volume de poro em função do diâmetro de poro pode ser calculada a partir da pressão relativa na qual, os poros são preenchidos com um líquido proveniente da condensação de um gás. O processo inverso,

ou seja, a evaporação do líquido contido no poro, também pode ser utilizado (Middea, 2003). Nesta determinação, foram analisadas 12 amostras, sendo 6 de vermiculita, 3 de biotita e 3 de moscovita.

A microscopia de força atômica (MFA), foi utilizada para analisar a morfologia e os detalhes estruturais da vermiculita, a uma escala nanométrica, em três dimensões. O microscópio de MFA utilizado foi um *Topometrix Acurex II*, com resolução máxima de 1,0 nm. Essa resolução corresponde a um aumento de imagem de 1.500.000 vezes. Com a ponta do instrumento, que é de silício, foi realizada uma varredura da superfície da amostra através do método de contato. As áreas varridas pela ponta foram: 20; 5; 2,5 e 1 μm , respectivamente, a uma velocidade de 20 $\text{nm}\cdot\text{s}^{-1}$.

3.2.2. Caracterização Mineralógica

Para os estudos de difração de raios-x (DRX), foram utilizadas amostras naturais de vermiculita cominuídas a uma granulometria menor que 74 μm , com o objetivo de identificar os minerais a ela associados. Nesse ensaio foi utilizado um difratômetro da marca *Siemens*, que operou com uma fonte de radiação de cobre e a uma velocidade de varredura de 1° por minuto. O método qualitativo empregado foi o do pó, no qual, a amostra pulverizada, cerca de 1,0 g é colocada no porta amostra do instrumento.

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi utilizada para identificar os minerais e fases associadas. O instrumento utilizado foi um microscópio *Leica*, modelo S440, dotado de três detectores que foram: elétrons secundários, elétrons retro-espalhados e de energia dispersiva de raios-x, operando com um feixe eletrônico de 20 kV e distância de trabalho de 25 mm. As partículas com granulometria de (-1,0+0,3)mm, foram colocadas sobre uma fita durex de dupla face e esta por sua vez foi prendida no porta amostra, cobrindo a uma área de aproximadamente 1 cm^2 . Previamente às análises, as amostras foram metalizadas com uma fina camada de ouro, com o objetivo de torná-las condutoras. Esses ensaios foram efetuados pela Empresa de Pesquisa Agropecuária do Rio Grande do Norte (EMPARN).

3.2.3. Caracterização Química

A fluorescência de raios-x (FRX), como técnica de análise quantitativa, foi utilizada para determinar a composição química elementar dos minerais empregados nos ensaios de

adsorção. O material foi cominuído, em um almofariz de porcelana, a uma granulometria menor que 74 μm . Os resultados foram expressados como óxido do elemento químico.

A determinação de CTC total foi realizada com amostras de minerais, preparados de acordo com os procedimentos mencionados no tópico 4.1.1. e 4.1.2., deste capítulo. Esses ensaios foram efetuados adotando-se a metodologia empregada pela Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA). A CTC total de cada mineral foi calculada, como sendo a somatória das CTC correspondente a cada um dos elementos: Ca^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} , K^{+} e Na^{+} . As análises químicas desses elementos foram efetuadas através de absorção atômica, fotometria de chama e titulação volumétrica.

3.3 - Ensaios de Adsorção

Os materiais utilizados foram béquers de 500 mL; provetas volumétricas de 1000, 500 e 50 mL; frascos de pvc de 5mL com tampa; pipetas graduadas de 5, 10 e 25mL; tubos de ensaio; peneiras com abertura de 1,0 e 0,3 mm; algodão; mangueiras de silicone de 6 mm de diâmetro; fita de teflon; fita isolante; fita parafinada; papéis de filtro; termômetro; cronômetro; água bidestilada e soluções tampão de pH 4,0; 7,0 e 10,0.

Os reagentes utilizados para o controle do pH foram H_2SO_4 e NaOH nas concentrações de: 1N, 10^{-1} N e 5×10^{-3} N; $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ da *Merck* com pureza de 99,5 %; $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ da *Meets A.C.S.* com pureza de 99,93 %; PbCl_2 da *Hopkins e Willians Ltda.*, com pureza de 99,5 % e $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ da *Fluka* com pureza de 98 %. Esses reagentes foram usados para a preparação das soluções aquosas de Pb ou Cd na concentração de $1.000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. A partir dessas, foram preparadas as soluções empregadas nos ensaios em diversas concentrações.

Os equipamentos que foram utilizados para a execução dos ensaios foram pH-metro; bomba peristáltica *Cole-Palmer*, modelo 7014-20; balança analítica *Mettler*, modelo AC 100 com 4 dígitos de precisão; estufa elétrica e filtro a vácuo.

Os ensaios de adsorção em fluxo contínuo foram realizados em colunas de percolação com dimensões de 10 cm de comprimento x 2,5 cm de diâmetro. Na extremidade da coluna, foram colocados dois tubos, um na parte superior e outro na inferior, com dimensões de 2,5 cm de comprimento x 0,6 cm de diâmetro. Nas extremidades, foi colocada uma camada de algodão, com o objetivo de confinar o material no interior da coluna.

Adotou-se a seguinte metodologia, para a realização dos ensaios. Uma solução sintética do metal (250 mL), preparada a uma determinada concentração, foi colocada em um

béquer, no qual com o auxílio de uma bomba peristáltica, era passada através de uma coluna com fluxo de $3,6 \text{ L.h}^{-1}$, recirculada no reator, e assim sucessivamente. Dentro da coluna era colocado o material (2,5 g) e o controle de pH e temperatura ($20 \text{ }^\circ\text{C}$) era efetuado no reator que continha a solução. A coluna era colocada na posição vertical e apoiada em suportes. O sentido do fluxo era de baixo para cima (Figura 3.2). A coleta das amostras do efluente (5 mL) era realizado no próprio reator e em tempos determinados. O pH inicial da solução e durante o ensaio era ajustado com soluções diluídas de H_2SO_4 ou NaOH .

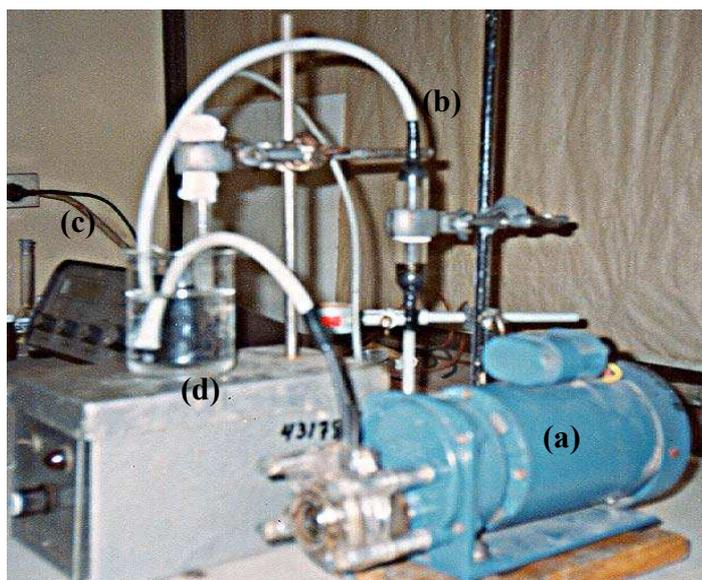


Figura 3.2 - Esquema do arranjo da coluna de percolação com seus acessórios usados nos ensaios de adsorção. (a) bomba peristáltica; (b) coluna de percolação; (c) pH-metro e (d) reator de vidro contendo o efluente líquido.

As concentrações residuais do metal foram analisadas por espectrometria de absorção atômica, utilizando-se um equipamento da marca *GBC*, modelo 905-AA. Para as curvas de calibração foram usadas soluções padrão do metal nas seguintes concentrações: 1; 2; 5; 10 e 20 mg.L^{-1} .

CAPÍTULO IV

4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 – Caracterização

Neste capítulo, serão abordados os tópicos referentes aos resultados obtidos neste estudo bem como as suas respectivas discussões.

4.1.1. Área Superficial Específica

A Figura 4.1 representa a variação da área superficial e da área de microporos em função da variação de temperatura. Nessa Figura, observa-se que o valor da área superficial e dos microporos aumenta entre 200 °C e 800 °C, e correspondem à vermiculita tratada em diferentes temperaturas. Na temperatura de 200 °C, e valores menores do que esta, possivelmente, não há alteração na área superficial específica. O início ao processo de esfoliação da vermiculita dá-se a partir de 400 °C. O aumento da área superficial de 200 °C a 800 °C, foi superior a quatro vezes. Este aumento, que significa também um aumento da porosidade, poderia ter um efeito importante na remoção de metais pesados, se o mecanismo de adsorção fosse semelhante ao do carvão ativado (Feris et al., 2001).

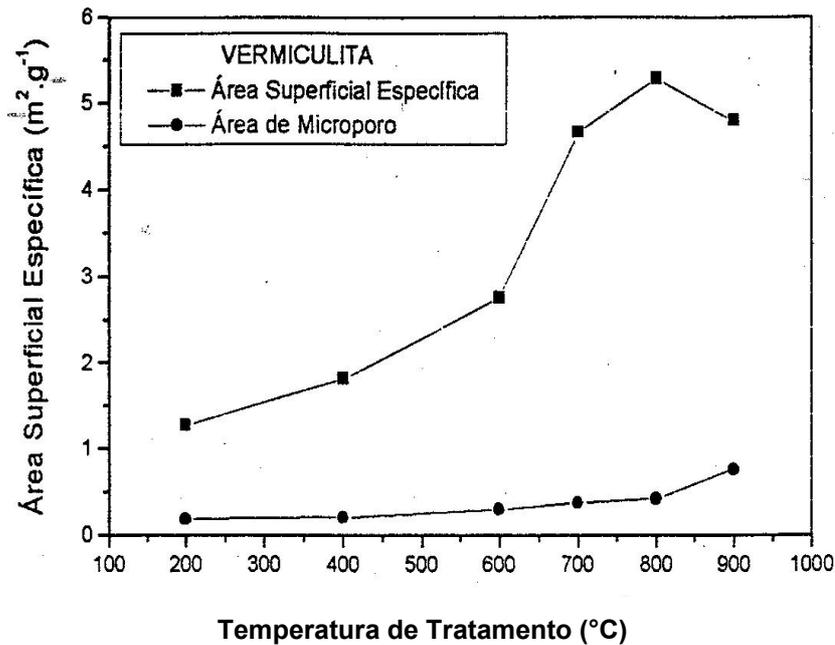


Figura 4.1 – Efeito da temperatura de tratamento térmico sobre a área superficial específica e área de microporos da vermiculita.

Na figura acima pode-se observar também que a área superficial diminui entre 800 °C e 900 °C. Esse decréscimo ocorrerá devido a decomposição térmica que se inicia a partir 840 °C, e se explicaria como recristalização de uma nova fase mineralógica. Essa nova fase mineral é denominada de Enstatita (Valdiviezo et al., 2002). Esta mesma observação foi apresentada no trabalho de Martins et al., (2001). Nessa Figura pode-se constatar que, a porosidade da vermiculita aumenta ligeiramente entre as temperaturas de 200 °C e 900 °C. Essa curva representa a variação da área de microporos do material em m².g⁻¹, em função da temperatura. No entanto, essa área está relacionada diretamente com o tamanho dos microporos, que é uma medida de porosidade do material.

Um estudo realizado por Pereira et al., (2001), com vermiculita natural e vermiculita tratada termicamente, encontrou valores de área superficial de 1,893 m².g⁻¹, para a natural e de 3,494 m².g⁻¹, para a tratada a uma temperatura de 300 °C e 7,990 m².g⁻¹, para o mineral submetido ao tratamento de 750 °C. O resultado obtido para a área superficial específica, no presente estudo, a um tratamento térmico de 800 °C, foi de 5,279 m².g⁻¹ (Figura 4.1). Pode-se verificar que os resultados obtidos neste trabalho são compatíveis aos citados por Pereira et al., (2001), sendo os determinados pelo referido pesquisador um pouco superiores, em virtude da diferença na granulometria, do tempo de tratamento e da origem da vermiculita.

Para a biotita, tratada a uma temperatura de 200 °C, os valores obtidos da área superficial específica foram: 1,219 m².g⁻¹ para um tempo de 6 h; 1,757 m².g⁻¹ com tempo de 12 h e 1,806 m².g⁻¹ para um tempo de tratamento de 24 h. Para a biotita, não houve um aumento significativo da área superficial, sendo esses valores considerados muito próximos aos valores obtidos para a vermiculita tratada a 200 °C e 400 °C, respectivamente.

No caso da moscovita tratada em condições semelhantes ao da biotita, os valores obtidos da área superficial específica foram: 2,900 m².g⁻¹ para um tratamento de 6 h; 3,303 m².g⁻¹ para um tempo de 12 h e 3,504 m².g⁻¹ para um período de 24 h. Observou-se um ligeiro aumento da área superficial em função do tempo de tratamento, alcançando valores superiores aos da biotita.

4.1.2. Microscopia de Força Atômica (MFA)

A Figura 4.2, representa detalhes morfológicos e microestruturais em três dimensões de parte de uma placa de vermiculita analisada no MFA, correspondente a uma área de 5 x 5 microns. Essa superfície da vermiculita foi varrida com um sensor (ponta), deslizando-se pela superfície da amostra, em modo de contato. As regiões mais claras representam as partes mais altas, que podem ser elevações ou protuberâncias. As áreas mais escuras representam as partes mais baixas, que podem ser depressões ou cavidades.

Na imagem pode-se observar que a superfície possui uma série de descontinuidades morfológicas, que são estas elevações ou depressões. Essas protuberâncias superficiais são formadas por milhares de laminilhas ou lamínulas, e sua espessura é extremamente fina, encontrando-se separadas uma da outra, por distâncias microscópicas. O empilhamento de uma grande quantidade de lamínulas dá origem às placas de vermiculita.

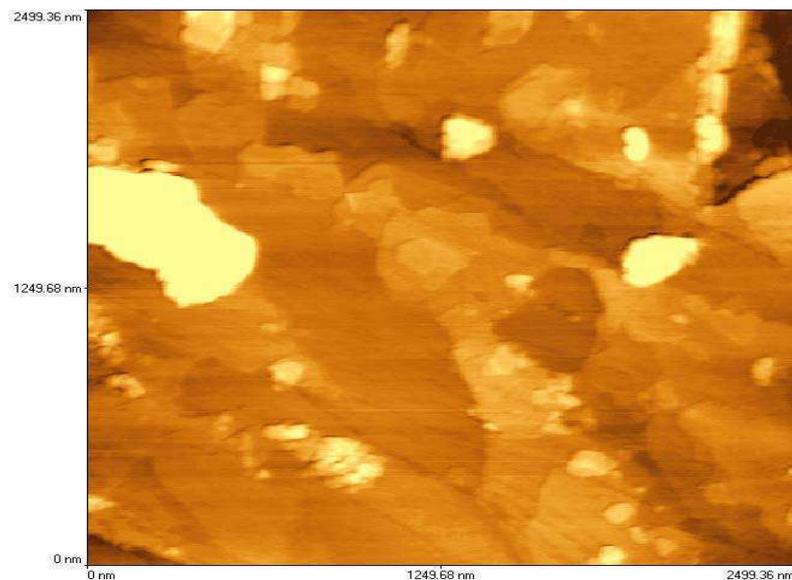


Figura 4.2 – Micrografia, com imagem tridimensional de parte de uma placa de vermiculita no modo de contato, depois da adsorção com o metal, obtida no MFA.

Para a Figura 4.3, observa-se a imagem tridimensional da superfície da vermiculita, descrita anteriormente, correspondente a uma área de varredura de 5 x 5 microns. Nessa figura a imagem foi modificada com recursos de análise de imagem, primeiro, por um determinado ângulo de rotação em sentido horário e logo em seguida, com uma inclinação. Como no caso anterior, constata-se também a presença de discontinuidades morfológicas, ao longo da superfície do mineral.

No mineral o mecanismo de troca catiônica, ocorre entre as arestas, sendo que uma parte importante deste mecanismo também acontece na própria superfície das placas. Essa troca aumentaria sensivelmente em função do aumento de discontinuidades microestruturais, denominadas de cavidades ou elevações, as quais deixam expostas centenas de milhares de lamínulas.

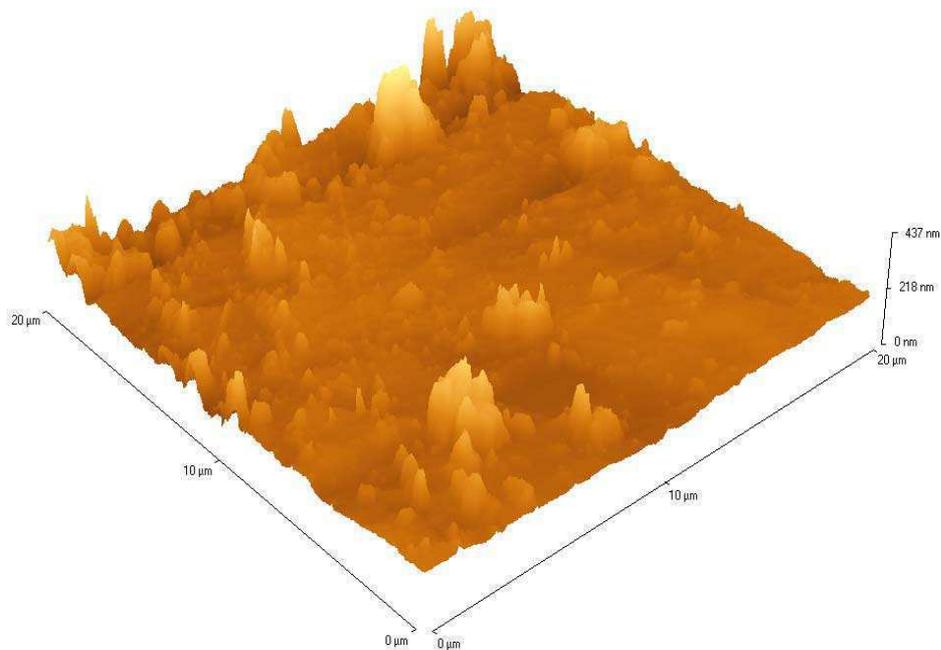


Figura 4.3 – Micrografia, de imagem tridimensional de parte de uma placa de vermiculita no modo de contato, após a adsorção com o metal, obtida em MFA e recursos de análise de imagem.

4.1.3. Difração de Raios-X (DRX)

A Figura 4.4 representa o difratograma obtido com uma amostra de vermiculita. Essa Figura mostra os picos característicos, típicos do mineral, nas seguintes posições: $2\theta = 5,99$ (14,70 Å); $2\theta = 18,41$ (4,82 Å); $2\theta = 24,82$ (3,62 Å); $2\theta = 30,97$ (2,89 Å); $2\theta = 37,56$ (2,39 Å); $2\theta = 60,11$ (1,53 Å); $2\theta = 64,44$ (1,45 Å). O valor de 2θ corresponde ao ângulo de Bragg e o valor entre parênteses (Angstroms Å), se refere à distância interplanar. O pico pronunciado localizado na posição $2\theta = 5,99$ (14,70 Å) é uma reflexão que representa o plano basal, característico da vermiculita.

UBM, Amostra 12

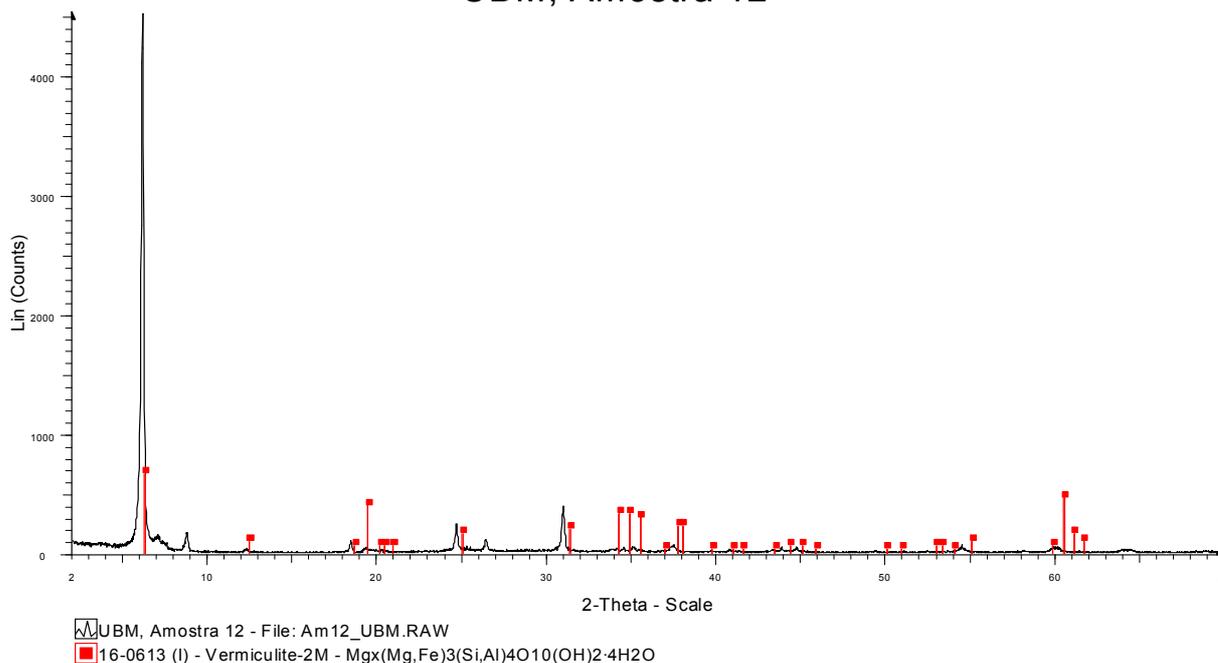


Figura 4.4 - Difratoograma de raios-x de uma amostra de vermiculita de Santa Luzia - PB, com intervalo de varredura de 2° a 70° . O nome UBM, amostra 12, foi usado para identificação.

Nesse difratograma, observa-se um pico de pouca intensidade na posição $2\theta = 6,90$ ($12,98 \text{ \AA}$), localizado imediatamente após o plano basal. Este pico seria uma prova concreta, obtida através de DRX, que pode ser interpretada como sendo devido à presença de biotita. Esse pico caracteriza uma interstratificação entre a vermiculita e a biotita (Assunção, 1985). Do ponto de vista mineralógico, pode-se concluir que essa vermiculita teve a sua origem a partir da biotita.

Outros minerais como quartzo, feldspato e moscovita, também foram identificados na amostra, sendo que os mesmos apresentam-se em proporções bastante inferiores, em relação à vermiculita.

Não foram analisadas por DRX as amostras de biotita e moscovita, devido a que os ensaios de adsorção com metais pesados, se mostraram pouco expressivos.

4.1.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Figura 4.5 representa uma micrografia pertencente a placas de vermiculita. Observa-se que em termos de morfologia, as placas apresentam diversos níveis de alteração. Algumas

partículas estão menos alteradas e apresentam superfícies mais limpas. Enquanto outras, verifica-se que as superfícies apresentam-se bastante alteradas, constituindo estruturas semelhantes a agregados. As placas de vermiculita encontram-se em diversos tamanhos, provavelmente devido à natureza friável do material.

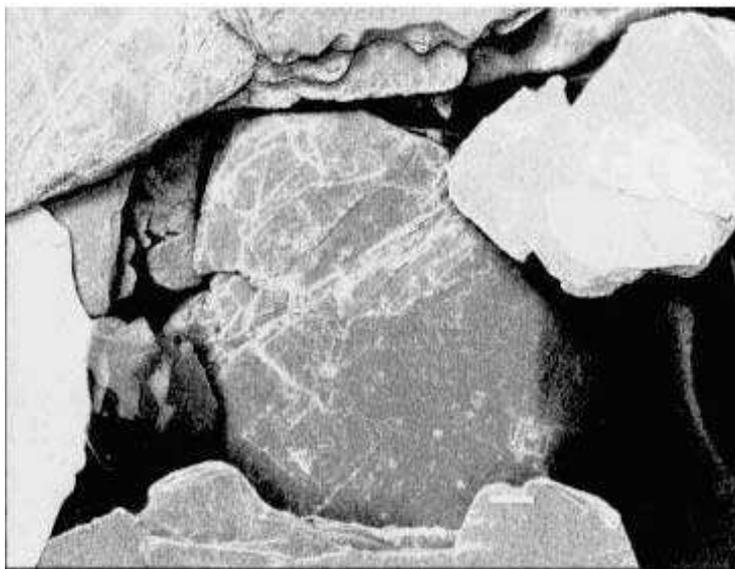


Figura 4.5 – Micrografia mostrando a morfologia e textura de uma amostra de vermiculita, utilizada nos ensaios de adsorção.

A denominação de placas em agregados foi dada em função da textura das partículas, as quais se apresentam em elevados níveis de alteração mineralógica. Essa alteração ocorreu devido ao intemperismo ao qual foi submetido o mineral, principalmente nas camadas mais próximas à superfície, no local da jazida. De acordo com Machado (2000), este processo de alteração ocorre na seguinte seqüência:

Biotita ou flogopita (micas) → vermiculita → esmectita.

Para as amostras de biotita e moscovita não foram realizados análises de microscopia eletrônica de varredura.

4.1.5. Fluorescência de Raios-X (FRX)

Os resultados de FRX, obtidos com uma amostra de vermiculita mostraram os seguintes teores da composição química: SiO₂ (39,43 %); Al₂O₃ (10,95 %); MgO (25,73 %); Fe₂O₃ (9,89 %); K₂O (0,39 %); CaO (0,51 %); Na₂O (não detectado); P₂O₅ (0,03 %); MnO (0,09 %); TiO₂ (0,77 %); e H₂O (12,09 %). O somatório total dos elementos foi de 99,88 % e

o limite de detecção foi de 0,01 %. De acordo com The Vermiculite Association (2002), o intervalo da composição química para vermiculitas típicas ou comerciais, são as seguintes: SiO₂ (38-46 %); Al₂O₃ (10-16 %); MgO (16-35 %); Fe₂O₃ (6-13 %); K₂O (1-6 %); CaO (1-5 %); TiO₂ (1-3 %); H₂O (8-16 %); Na₂O; P₂O₅ e MnO (0,2-1,2).

Os principais elementos que são: SiO₂, Al₂O₃, MgO e H₂O, se encontram dentro do intervalo de valores atribuídos à vermiculita comercial. As porcentagens de CaO, K₂O e TiO₂ são ligeiramente inferiores; não afetando a qualidade do produto esfoliado. A vermiculita, em geral, apresenta uma grande variação na sua composição química, mesmo dentro de uma mesma jazida ou ocorrência. Essa variação ocorre devido a diferenças na sua mineralização, alteração da mica biotita, associação com outros minerais e ao seu diferenciado grau de intemperismo (Assunção, 1985; Hindman, 1994).

A biotita apresenta a seguinte composição química: SiO₂ (51,12 %); Al₂O₃ (14,78 %); MgO (4,84 %); Fe₂O₃ (14,14 %); K₂O (2,17 %); CaO (5,64 %); Na₂O (3,02 %); P₂O₅ (0,79 %); MnO (0,20 %); TiO₂ (2,25 %); e H₂O (2,02 %). A somatória total dos elementos foi de 100,97 % e o limite de detecção foi de 0,01 %. Em comparação à vermiculita, a biotita tem um menor percentual de MgO e uma maior quantidade de ferro.

Os valores de TiO₂, CaO e K₂O, também são superiores aos da vermiculita. Enquanto que o percentual de água é considerado menor, quando comparado ao da vermiculita. É importante mencionar que a composição química da biotita não foi alterada em função do tratamento térmico a que foi submetida.

A moscovita apresenta a seguinte composição química: SiO₂ (48,64 %); Al₂O₃ (34,20 %); MgO (0,55 %); Fe₂O₃ (1,35 %); K₂O (9,70 %); CaO (0,14 %); Na₂O (0,76 %); P₂O₅ (0,04 %); MnO (0,12 %); TiO₂ (0,13 %); e H₂O (5,19 %). O somatório total dos elementos foi de 100,82 %. Quando comparado à vermiculita, a moscovita apresenta um maior percentual de SiO₂, Al₂O₃ e K₂O, como também uma menor percentagem de MgO e Fe₂O₃. Para a moscovita, também não houve alteração em sua composição química, após o tratamento térmico. O elevado teor de K⁺, o qual se apresenta como o principal cátion trocável na camada interlamelar, inibe a fixação de moléculas de água nessa camada.

4.1.6. Capacidade de Troca Catiônica (CTC)

Os resultados de CTC obtidos para as amostras de vermiculita natural e tratada termicamente se apresentam na Tabela 4.1. A CTC total determinada para a vermiculita natural, foi de 119,31 meq.100 g⁻¹. Este valor se encontra dentro do intervalo descrito na

literatura técnica para vermiculitas, que é de 50 a 250 meq.100 g⁻¹ (Castro, 1996; Assunção, 1985).

Tabela 4.1 – Capacidade de Troca Catiônica da vermiculita natural e tratada termicamente.

Vermiculita	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	Al ³⁺	CTC TOTAL (meq.100 g ⁻¹)
Natural ⁽¹⁾	18,25	97,24	2,07	1,60	0,15	119,31
200 °C	22,50	29,30	0,57	1,25	0,00	53,62
600 °C	15,75	17,80	0,36	1,37	0,00	35,28
900 °C	4,00	3,00	0,23	1,48	0,00	8,71

(1) Concentrado superfino cominuído a -0,15mm e para as outras foi de (-0,5+0,3)mm.

Na Tabela 4.1, pode-se constatar uma redução da CTC total em função da temperatura, de tratamento do mineral. A CTC total diminuiu de 119,31 meq.100 g⁻¹ na natural, para 8,71 meq.100 g⁻¹ no material tratado a 900 °C. Verifica-se que houve uma redução mais acentuada para o Ca²⁺ e para o Mg²⁺, especialmente deste último. A CTC do Na⁺ também sofreu uma importante redução, sendo que para o K⁺, houve apenas uma pequena variação. Para a vermiculita esfoliada, a diferentes temperaturas, o valor da CTC varia de 5 a 30 meq.100 g⁻¹. Os valores determinados neste estudo para a vermiculita tratada a 600 °C e 900 °C, encontrariam-se compatíveis aos valores relatados na literatura técnica (Valdiviezo et al.,2003).

Na Tabela 4.2, se apresentam os resultados de CTC obtidos para as amostras de biotita e moscovita, tratadas termicamente a 200 °C, com vários tempos de residência.

Tabela 4.2 - Capacidade de Troca Catiônica da biotita e moscovita tratado a 200 °C.

Amostra	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	Al ³⁺	CTC TOTAL (meq.100 g ⁻¹)
Biotita (6 h)	4,37	1,75	0,31	0,13	0,00	8,15
Biotita (24 h)	3,97	1,60	0,28	0,11	0,00	7,39
Moscovita (6 h)	1,25	0,63	0,40	5,50	0,00	7,78
Moscovita (24 h)	0,44	0,24	0,42	4,22	0,00	6,16

A granulometria da amostra de biotita foi (-0,20+0,074)mm e (-0,5+0,3)mm para a moscovita.

Pode-se observar nesta tabela que ambos os minerais sofreram uma ligeira redução de CTC com o aumento no tempo de tratamento térmico. Em geral, a moscovita e a biotita apresentam valores de CTC totais, inferiores aos da vermiculita. Este pequeno valor de CTC da biotita e moscovita está diretamente relacionado ao teor de água interlamelar e ao tipo de cátion trocável fixado nessa camada (Santos et al., 1981). No caso da moscovita, entre as camadas T-O-T, se situa o cátion K^+ e outros elementos em menor proporção. Para a biotita, na camada T-O-T, se encontram os cátions Ca^{2+} e Mg^{2+} , de proporção menor, quando comparada à vermiculita.

Tabela 4.3 – Capacidade de troca catiônica da vermiculita natural, tratada quimicamente e após adsorção com o metal.

Amostra	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na^+	K^+	Al^{3+}	CTC TOTAL (meq.100 g ⁻¹)
Vermiculita natural ⁽¹⁾	18,25	97,24	2,07	1,60	0,15	119,31
Vermiculita+NaCl ⁽²⁾	1,08	1,20	54,38	0,64	0,00	57,30
Vermiculita+NaCl+Pb ⁽³⁾	0,88	1,30	44,64	1,60	0,00	48,42

(1) Amostra de concentrado superfino cominuído a -0,15mm.

(2) Vermiculita homoionizada com NaCl 2 N; granulometria (-0,5+0,3)mm.

(3) Vermiculita homoionizada com NaCl 2 N e saturada com 1000 mg.L⁻¹ de Pb; granulometria (-0,5+0,3)mm.

Na Tabela 4.3 apresentam-se os resultados de CTC para a vermiculita natural, para vermiculita homoionizada com NaCl e para vermiculita homoionizada e saturada com uma solução de nitrato de chumbo. Nessa tabela, pode-se verificar uma redução da CTC total da vermiculita natural, para a tratada quimicamente com NaCl, que passou de 119,31 para 57,30, respectivamente. Com a saturação da vermiculita homoiônica com soluções de chumbo a CTC passou de 57,30 para 48,42 respectivamente.

Para a CTC do Na^+ , observou-se que esse valor passou de 2,07 na vermiculita natural para 54,38 na vermiculita homoinizada com NaCl. Esse comportamento ocorre em decorrência do mecanismo de troca catiônica, isto é, os cátions Ca^{2+} e Mg^{2+} , presentes na camada interlamelar da vermiculita natural, são substituídos pelo Na^+ , presente na solução de troca. Ao colocar-se a vermiculita em contato com a solução de troca contendo Pb, pode-se verificar no processo de adsorção, uma redução da CTC do Na^+ da vermiculita homoionizada

de 54,38 para 44,64. Essa redução provavelmente aconteceu em decorrência que o Na^+ , foi substituído em parte pelo Pb^+ contido na solução de troca.

4.2 - Adsorção em Minerais Modificados Termicamente

4.2.1. Adsorção em Vermiculita

A Figura 4.6 representa a eficiência da remoção de Pb^{2+} em função do tempo de percolação, utilizando-se vermiculita tratada a 200 °C, 600 °C e 900 °C. Pode-se observar na respectiva figura, uma ligeira redução na capacidade de remoção de Pb^{2+} , após o tratamento térmico na temperatura de 600 °C em relação à 200 °C.

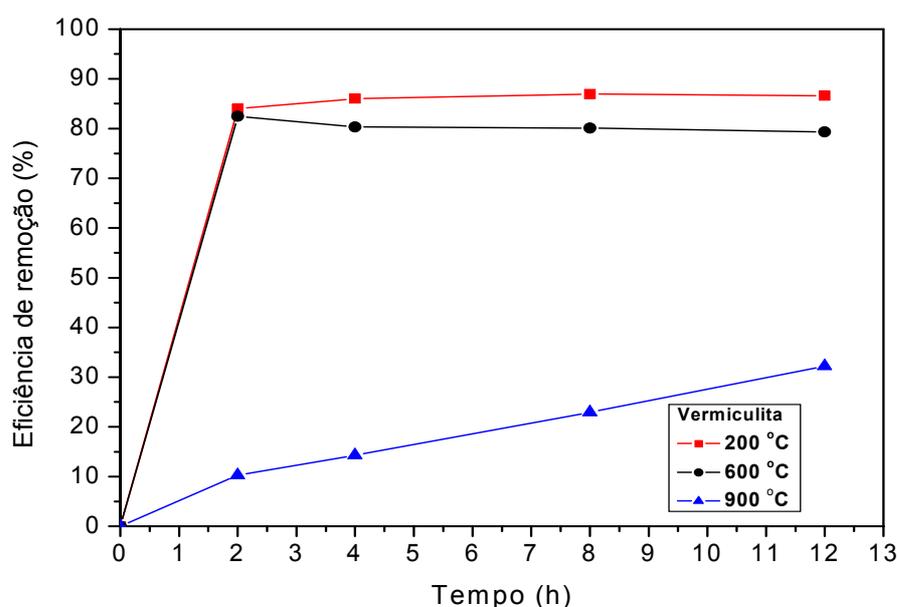


Figura 4.6 – Eficiência de remoção de Pb^{2+} em função do tempo de percolação, empregando-se vermiculita tratada a diferentes temperaturas. Concentração inicial de $\text{Pb} = 100 \text{ mg.L}^{-1}$; pH 4,5; granulometria de $(-0,5+0,3)\text{mm}$.

Essa redução é mais acentuada quando o substrato foi tratado a 900 °C em comparação às outras temperaturas. Nessa temperatura, a eficiência de remoção foi inferior a 40 %, para todo o período de tempo estudado. Quando o tratamento térmico foi efetuado a 600 °C, a

remoção de Pb foi em torno de 80 %, em 2 h de percolação. Para a vermiculita tratada a 200 °C, as remoções obtidas alcançaram valores próximos a 90 %, com tempos superiores a 2 h.

As curvas correspondentes à vermiculita tratada a 200 °C e 600 °C, mostraram uma cinética de adsorção muito similar, especialmente nas 2 primeiras horas do ensaio. Após este período a eficiência de remoção permaneceu constante em ambos os casos. Em relação à vermiculita tratada a 900 °C, a mesma mostrou uma cinética de remoção mais lenta, quando comparada às outras.

Contrariamente aos resultados obtidos neste estudo, Pradas et al.,(1994), citado por Bailey et al.,(1999), pesquisaram o efeito do tratamento térmico da bentonita sobre a remoção de Cd e Zn. Segundo os seus resultados, o tratamento térmico da bentonita aumentou a capacidade de adsorção para ambos os metais. Pereira et al, (2001), também estudaram o efeito do tratamento térmico da vermiculita sobre adsorção de efluentes gasosos contendo SO₂. Os resultados obtidos por esses autores não foram muito satisfatórios, quando comparados aos ensaios realizados com o mineral em seu estado natural. Os resultados obtidos neste trabalho apresentaram coerência em relação aos encontrados pelos referidos pesquisadores. Quando se submeteu a vermiculita a um tratamento térmico, obtém-se um material com maior área superficial e com maior porosidade (Figura 5.1). Contudo, este material com estas características não promoveria um aumento de adsorção de Pb²⁺ ou de Cd²⁺. A adsorção desses metais dar-se preferencialmente por causa CTC do mineral.

Alguns pesquisadores obtiveram sucesso na remoção de metais pesados, utilizando outros minerais tratados termicamente. Entre eles podem ser citados: calcita tratada a 750 °C (Pereira et al., 2001); feldspato (Pelte et al., 2000) e zeólita natural (Blanchard et al.,1983). Em todos esses casos houve a participação de mais de um mecanismo, para a fixação dos metais pesados, como a precipitação química, entre outros.

A Figura 4.7 apresenta as curvas correspondentes à eficiência de remoção de Cd²⁺ em função do tempo de percolação. Observa-se neste caso que a eficiência de remoção é bem menor quando comparada com a remoção do Pb²⁺, mostrado na figura anterior. Para a vermiculita tratada a 200 °C e 600 °C, a remoção foi inferior a 70 % e para a tratada a 900 °C, a remoção foi considerada insignificante, chegando a apenas 1 %.

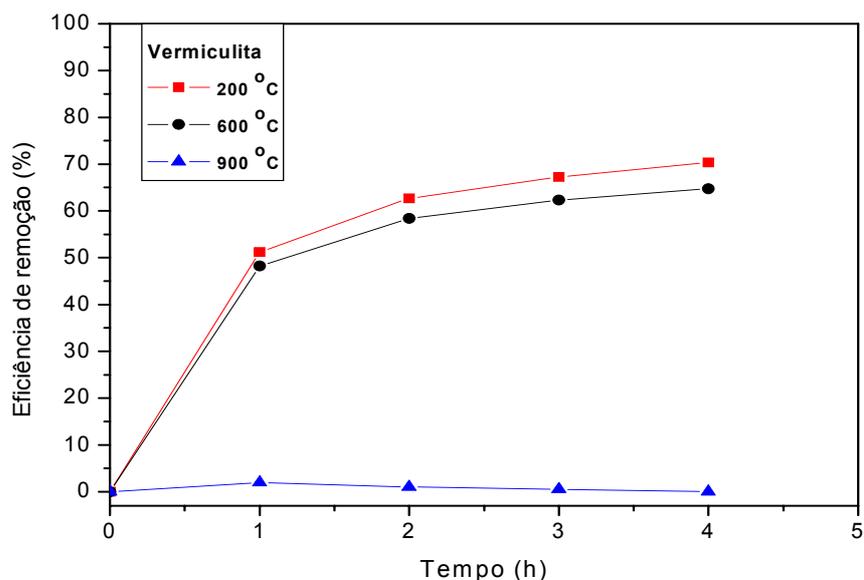


Figura 4.7 – Eficiência de remoção de Cd^{2+} em função do tempo de percolação, empregando-se vermiculita tratada a diferentes temperaturas. Concentração inicial de $\text{Cd} = 100 \text{ mg.L}^{-1}$; pH 4,5; granulometria de $(-0,5+0,3)\text{mm}$.

Pode-se constatar neste estudo que o Pb^{2+} apresentou uma maior afinidade com a vermiculita tratada termicamente, do que com o Cd^{2+} . Comportamento similar também foi identificado em estudos realizados anteriormente, com outros tipos de minerais sempre que pelo menos um ou ambos os íons se encontrem envolvidos. Duarte et al. (2002) empregou a estilbita, um tipo de zeólita natural e obteve uma maior remoção para o Pb (14 mg.g^{-1}) do que para o Cu ($4,04 \text{ mg.g}^{-1}$). Garcia-Sánchez (2002), utilizou a calcita na remoção de Zn, que foi superior (185 mg.g^{-1}) ao do Cd (163 mg.g^{-1}).

4.2.2. Adsorção em Biotita

Os resultados da adsorção de Pb^{2+} , empregando-se biotita tratada a 200 °C , durante um período de 6 e 24 horas, respectivamente se encontram representados na Figura 4.8. Com o aumento do tempo de tratamento, foram observadas porcentagens de remoções bem menores. Com o material tratado durante 6 h, a remoção foi de aproximadamente 60 %, em relação ao Pb e para o tratado por 24 h, obteve-se uma menor eficiência de remoção, chegando a apenas 40 %.

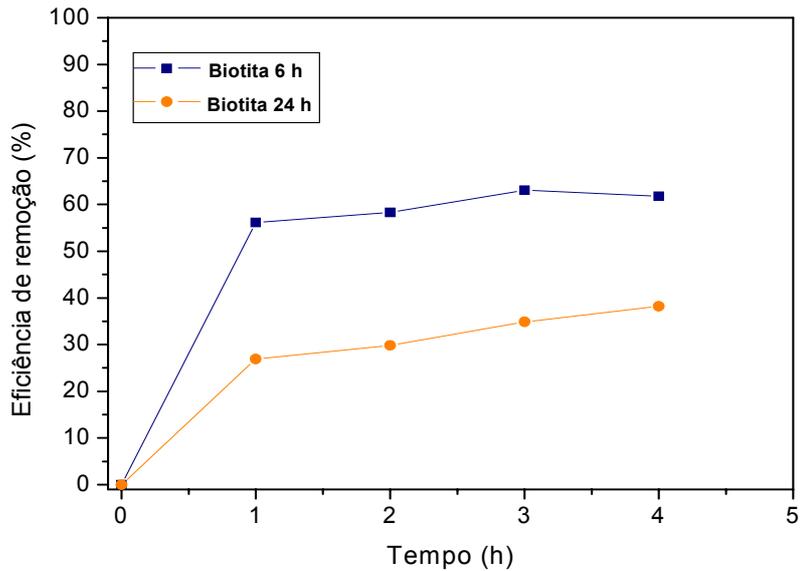


Figura 4.8 – Eficiência de remoção de Pb^{2+} em função do tempo de percolação, empregando-se biotita tratada a 6 e 24 horas. Concentração inicial de $Pb = 100 \text{ mg.L}^{-1}$; pH 4,5; granulometria de $(-0,2+0,074)\text{mm}$.

As curvas correspondentes à eficiência de remoção de Pb^{2+} em função do tempo, mostraram uma cinética mais rápida na primeira hora de percolação e mais lenta nas seguintes 3 h de ensaio. Os resultados mostraram também que, nas diferentes condições em que foram realizados os ensaios, a biotita obteve uma menor eficiência de remoção, quando comparado à vermiculita.

Na Figura 4.9 encontram-se os resultados de adsorção de Cd^{2+} , utilizando-se biotita tratada a $200 \text{ }^\circ\text{C}$, durante o tempo de 6 e 24 horas, respectivamente. Observa-se nesta figura, uma acentuada redução da capacidade de remoção do adsorvente, com o aumento do tempo de tratamento térmico.

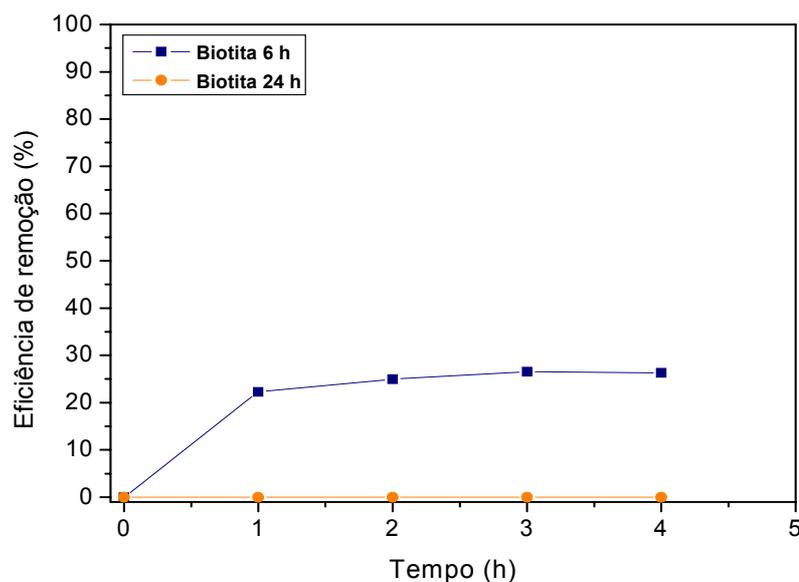


Figura 4.9 - Eficiência de remoção de Cd^{2+} em função do tempo de percolação, empregando-se biotita tratada a 6 e 24 horas. Concentração inicial de $\text{Cd} = 100 \text{ mg.L}^{-1}$; pH 4,5; granulometria de $(-0,2+0,074)\text{mm}$.

Para a biotita tratada durante 6 horas, observa-se uma cinética rápida no início e bem mais lenta no final do ensaio. A remoção de Cd^{2+} foi ligeiramente superior a 20 % para o tratamento com tempo de 6 horas e não foi observada nenhuma remoção do metal, para o tempo de 24 horas. Comparando-se as Figuras 4.8 e 4.9, constata-se que a biotita tem uma maior afinidade com o Pb^{2+} de que com o Cd^{2+} . Este mesmo comportamento manteve-se com à vermiculita.

Essa preferencial afinidade do Pb^{2+} , em comparação ao Cd^{2+} , na presença de vermiculita e biotita, poderia ser explicada relatando a experiência realizada por Farquhar et al., (1997), os quais estudaram a adsorção de Pb e Cd sobre a biotita. Essa adsorção foi avaliada através de espectroscopia fotoeletrônica de raios-x (XPS). Esses pesquisadores determinaram que a espessura de penetração atômica de ambos os metais na superfície do mineral, era diferente. Para o Pb^{2+} , a espessura de penetração foi de 67 Å e para o Cd^{2+} foi de apenas 11 Å. Esses resultados permitiriam explicar, em parte, a maior eficiência de remoção Pb^{2+} , verificada neste trabalho, em relação ao Cd^{2+} . Esta maior afinidade do Pb^{2+} , em relação ao Cd^{2+} , de substituir com maior facilidade os cátions naturalmente trocáveis do mineral, se deve possivelmente, entre outros fatores, a diferenças de parâmetros atômicos desses elementos como, número de coordenação, raio iônico e raios do íon sorvado.

4.2.3. Adsorção em Moscovita

A Figura 4.10 representa a eficiência de remoção de Pb^{2+} em função do tempo de percolação, utilizando-se moscovita tratada a 200 °C, durante 6 e 24 horas, respectivamente. Nesta figura observa-se que o tratamento térmico não influenciou a capacidade de remoção de Pb^{2+} . Para ambos os casos a remoção foi inferior a 20 %. As respectivas curvas mostram-se muito semelhantes, apresentando uma cinética mais rápida na primeira hora de percolação mais lenta nas 3 h subsequentes.

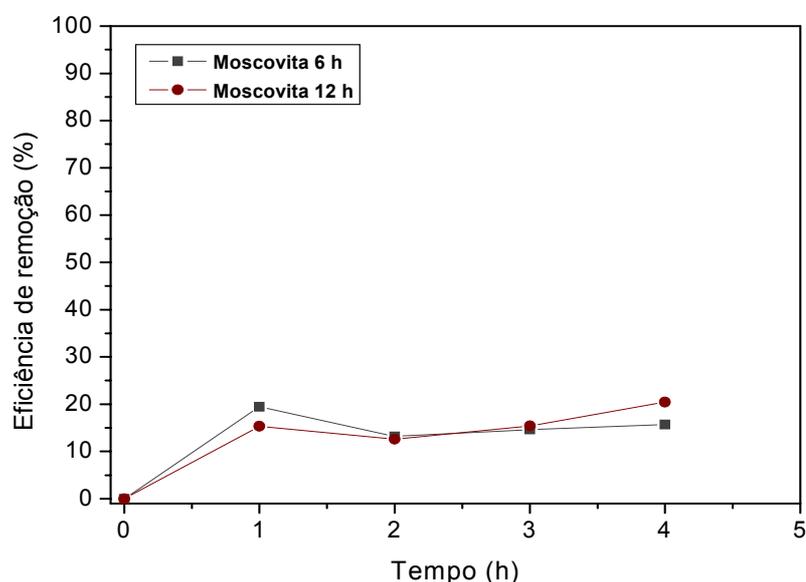


Figura 4.10 - Eficiência de remoção de Pb^{2+} em função do tempo de percolação, empregando-se moscovita tratada a 6 e 24 horas. Concentração inicial de $Pb = 100 \text{ mg.L}^{-1}$; pH 4,5; granulometria de (-0,3+0,5)mm.

Para a moscovita, ficou constatado que a mesma possui uma capacidade de remoção inferior a da biotita. Para explicar esse comportamento, deve ser citado o trabalho realizado por Farquhar et al., (1997). Esses pesquisadores analisaram através de XPS amostras de moscovita saturadas com Pb^{2+} e Cd^{2+} . Nesse mineral, a espessura de penetração atômica foi de 3 Å para o Pb^{2+} e de 4 Å para o Cd^{2+} . Esses valores são, em ordem de magnitude, inferiores aos determinados para a biotita. A razão para esta limitada capacidade de adsorção da moscovita se deve entre outros fatores, a dificuldade apresentada pelo cátion K^+ (principal elemento de troca) de ser substituído por outro cátion ou metal pesado.

Os ensaios de remoção de Cd^{2+} , empregando-se moscovita tratada, não foram realizados, devido às baixas eficiências de remoção obtidas com Pb^{2+} , mostradas na figura anterior.

4.3 - Adsorção de Vermiculita Modificada Quimicamente

4.3.1. Efeito do Tipo de Eletrólito

A Figura 4.11 apresenta um diagrama de barras, mostrando diversos tipos de eletrólitos empregados na modificação da vermiculita e seu efeito sobre a remoção de Pb^{2+} e Cd^{2+} . Nessa figura pode observar-se que, de todos os sais utilizados, o NaCl obteve um efeito mais acentuado na eficiência de remoção para ambos os metais.

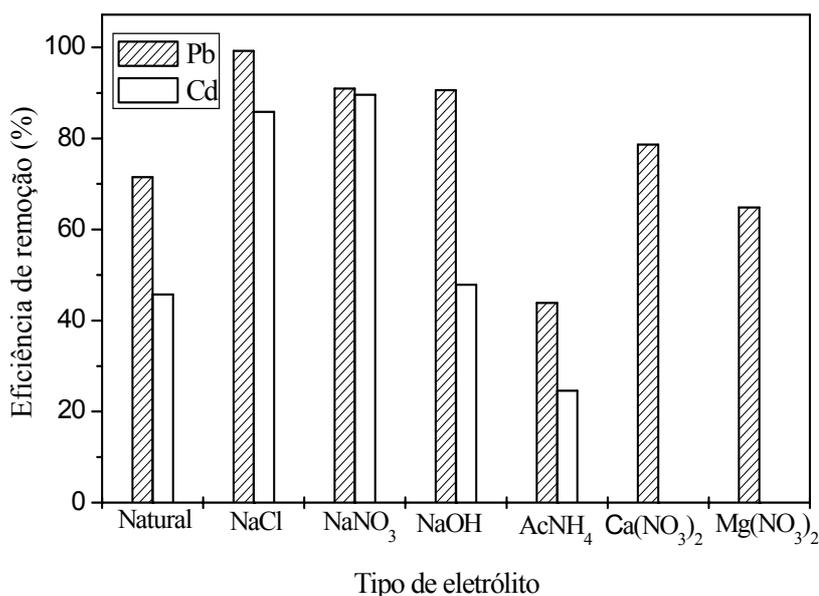


Figura 4.11 – Eficiência de remoção de Pb^{2+} e Cd^{2+} em função do tipo de sal intercalado com a vermiculita. Concentração inicial do metal de 200 mg.L^{-1} ; pH 4,5; tempo de percolação de 2 horas.

Para o Cd^{2+} , a eficiência de remoção na vermiculita natural (vermic-nat), aumentou de 43,7 % para 85,8 % na vermiculita tratada com NaCl (vermic-NaCl). Para o Pb^{2+} , a eficiência de remoção passou de 71,5 % na vermiculita natural para 99,3 % na vermiculita tratada com NaCl. Para os outros sais, como o NaNO_3 , NaOH e $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, com exceção do AcNH_4 e

Mg(NO₃)₂, foram obtidas eficiências maiores em comparação à vermiculita natural, embora estas foram menores em relação a vermic-NaCl.

A intercalação com sais inorgânicos, assim como a adsorção de metais pesados, foi possível devido à capacidade de troca catiônica da vermiculita. Nesse mecanismo, os íons (cátions e ânions), quando em solução aquosa, são adsorvidos pelo mineral (trocador iônico). Essa substituição ocorre em quantidades equivalentes de outros íons pertencentes ao sólido e liberado por estes (Santos, 1989; Tápia et al., 2001).

Constatou-se também que o Na⁺, apresentaria maior facilidade de substituir os cátions naturalmente trocáveis do mineral. Um estudo realizado por Duarte et al., (2002), que empregou a estilbita, uma zeólita natural, na remoção de Pb e Cu, confirmou que através da homoionização da estilbita com NaCl, conseguiu-se aumentar significativamente a sua capacidade de adsorção por esses metais.

Com base nos resultados obtidos (Figura 4.11), selecionou-se a vermiculita modificada com NaCl, visando dar continuidade à pesquisa, para se avaliar alguns parâmetros relevantes ao processo de adsorção como: tempo de percolação, pH e concentração do metal no efluente.

4.3.2. Efeito do Tempo de Percolação

Os resultados de cinética de adsorção de Pb²⁺ e Cd²⁺ estão representados na Figura 4.12. Para se determinar o efeito do tempo de percolação do efluente através da coluna sobre a eficiência de remoção, foram retiradas alíquotas no período de tempo de 30 min a 6 h, para ambos os metais.

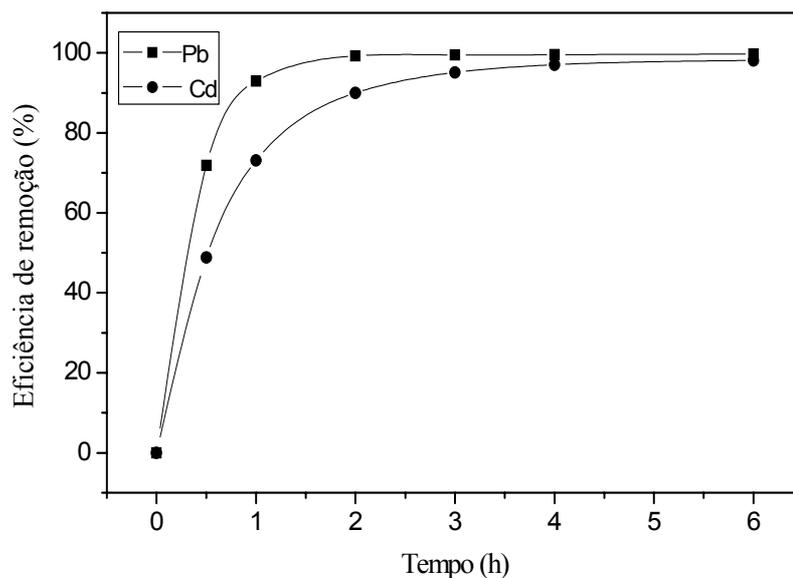


Figura 4.12 – Eficiência de remoção de Pb^{2+} e Cd^{2+} em função do tempo de percolação, empregando-se vermiculita modificada com NaCl. Concentração inicial do metal de 200 mg.L^{-1} ; pH 4,5.

Na figura, pode-se observar um marcado efeito do tempo de percolação sobre a adsorção de Pb^{2+} e Cd^{2+} , verificando-se uma cinética muito mais rápida na primeira hora do ensaio, que em termos de eficiência de remoção, alcançou 92,9 % para o Pb e 73,1 % para o Cd. As curvas assumem valores praticamente constantes, a partir de um tempo de percolação de 2 h para o Pb e de 3 h para o Cd. Após um período de 4 h, a concentração de Pb no efluente foi de $0,5\text{ mg.L}^{-1}$ ou 0,5 ppm. Esse valor foi estabelecido pela legislação brasileira, como sendo a concentração tolerável para este metal em despejos industriais (CIMM, 2002).

4.3.3. Efeito do pH

Os ensaios de adsorção de Pb^{2+} e Cd^{2+} sobre a vermiculita tratada com NaCl, foram realizadas para diversos valores de pH e os resultados podem ser observados na Figura 4.13. Para o Cd^{2+} , os ensaios foram realizados em uma faixa de pH de 2,5 a 6,5. Para o Pb^{2+} , a precipitação do metal no efluente foi verificada em valores de pH, inferiores a 2,5 e maiores a 6,5. Em baixos valores de pH, é possível que se formem sulfatos metálicos, que se originam da reação do Pb com o ânion SO_4^{2-} , dissociado a partir do H_2SO_4 , usado no controle do pH. Com o aumento do pH, a formação de hidróxi complexos ou complexos metálicos, ocorreria devido à reação do ânion OH^- , empregado como NaOH, para se ajustar o pH. De acordo com o diagrama de especiação do Pb^{2+} (Figura 4.14), em meio aquoso na concentração de 100

mg.L⁻¹, em pH 4,5; a espécie predominante é Pb²⁺. Enquanto que a formação da espécie neutra Pb(OH)₂, que corresponderia à precipitação do Pb, ocorreria a partir de um pH 7,0 (Montes et al., 2004; Valdiviezo et al., 2004).

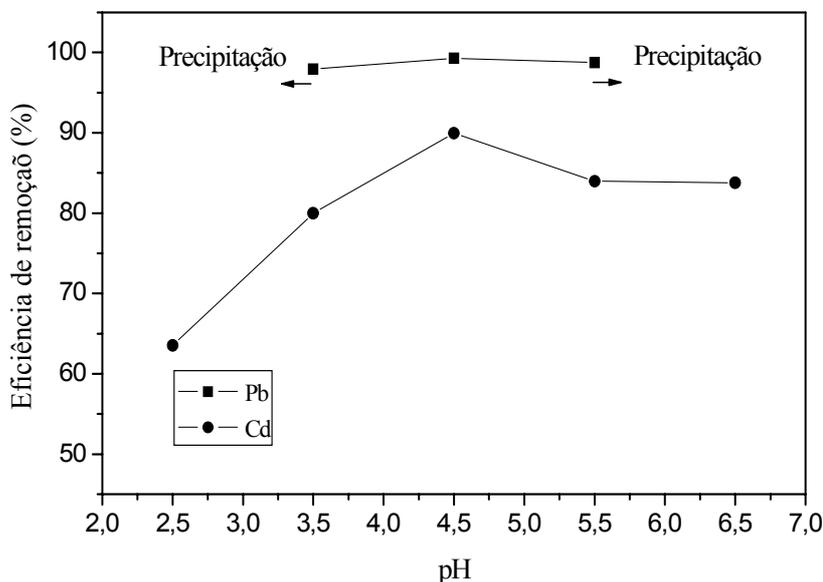


Figura 4.13 - Eficiência de remoção de Pb²⁺ e Cd²⁺ em função do pH, empregando-se vermiculita modificada com NaCl. Concentração inicial do metal de 200 mg.L⁻¹, tempo de percolação de 2 horas.

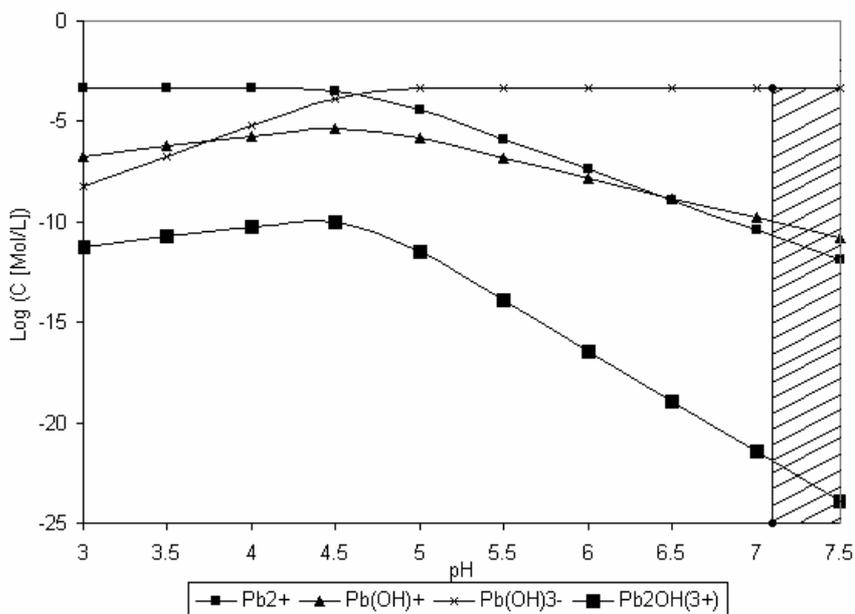


Figura 4.14 – Diagrama de especiação de Pb²⁺, em meio aquoso, 100 mgL⁻¹. A área listrada representa a formação da espécie neutra Pb(OH)₂ (Montes et al., 2004; Valdiviezo et al., 2004).

Para o Cd^{2+} , verificou-se uma rápida redução na eficiência de remoção, em valores de pH menores que 3,5. Diversos estudos determinaram esse fator como sendo um comportamento típico, especialmente quando os adsorbentes são argilas minerais, micas ou zeólitas (Farquhar et al., 1997; Rúbio e Tessele, 1997). Esse comportamento se deve a que, em baixos valores de pH existiria uma alta concentração de íons H^+ , cujo poder de competição é mais acentuado, quando comparados ao Cd^{2+} ou Pb^{2+} , e como consequência têm maior facilidade de substituir os cátions naturalmente trocáveis do mineral. Em valores de pH, na região ultra-ácida, possivelmente ocorreria um processo de lixiviação da vermiculita, que também deve prejudicar a adsorção de íons metálicos (Maia, 1995).

4.3.4. Efeito da Concentração

O efeito da concentração de equilíbrio de Pb no efluente sobre a capacidade de carregamento (C_c) foi avaliado e os resultados estão apresentados na Figura 4.15. Com base nos dados da isoterma de adsorção e a equação 1 (modelo de Langmuir), foi determinada uma capacidade de carregamento máxima de $a = 73,6 \text{ mg.g}^{-1}$; o que representaria que por cada tonelada de vermiculita seriam removidos 73,6 kg de Pb. A partir da isoterma de adsorção correspondente ao Cd, mostrada a Figura 5.16, foi obtida uma capacidade de carregamento máxima de $a = 23,9 \text{ mg.g}^{-1}$ ou que representa que 23,9 kg de Cd seriam abstraídos por cada tonelada de vermiculita.

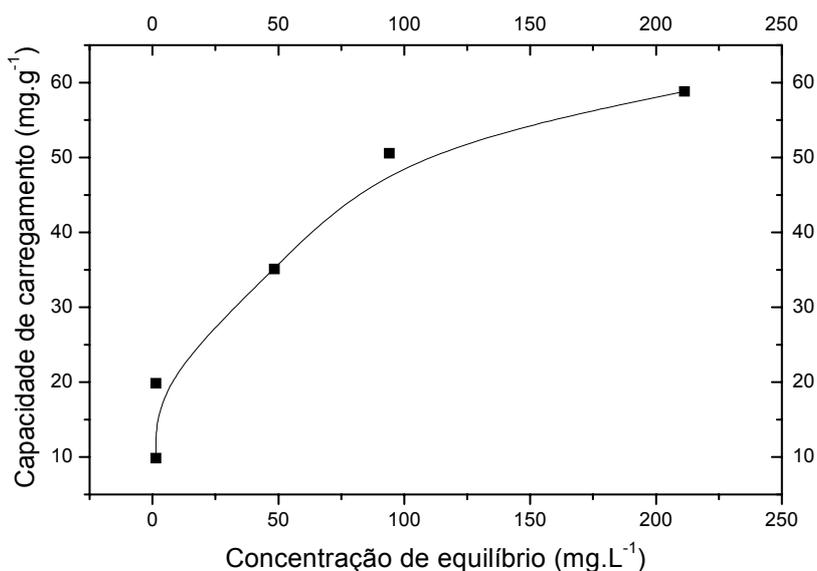


Figura 4.15 – Efeito da concentração de equilíbrio sobre a C_c de Pb empregando-se vermic-NaCl. Tempo de percolação de 2h; pH 4,5 e temperatura de 25 °C.

A capacidade de carregamento máxima corresponde a 73,6 e 23,9 meq (miliequivalentes) do metal por cada 100 g de vermiculita, para o Pb e Cd, respectivamente. A CTC total determinada para o mineral “in natura” foi de 119,31 meq.100 g⁻¹ de vermiculita.

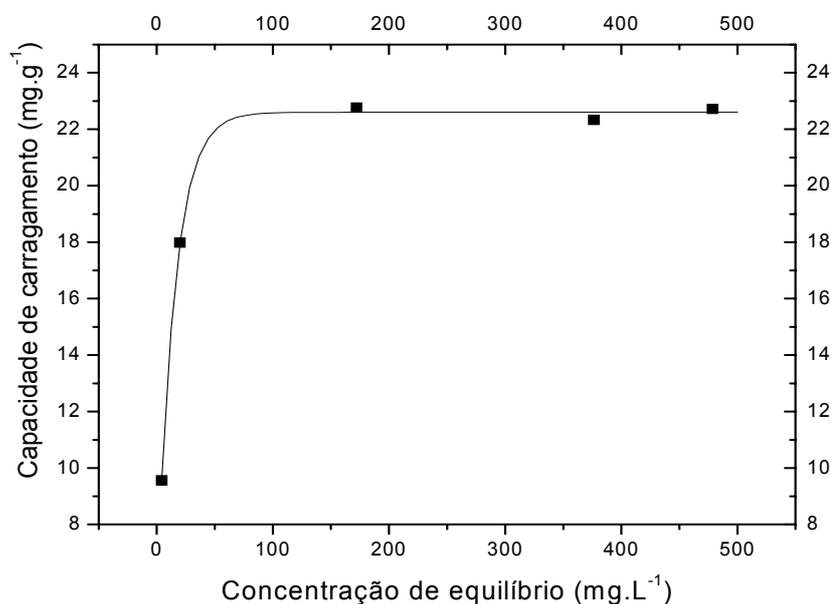


Figura 4.16 – Efeito da concentração de equilíbrio sobre a C_c de Cd empregando-se vermiculita. Tempo de percolação de 2h; pH 4,5 e temperatura de 25 °C.

Como a capacidade de carregamento máxima do Pb e Cd são em ambos os casos, menores que a CTC total do mineral, o mecanismo de adsorção é caracterizado, inteiramente, como sendo de troca iônica.

O mecanismo de adsorção de Pb e Cd atuante na vermiculita, pode ser comparado como sendo semelhante ao das zeólitas naturais (Bailey et al., 1999). Outros estudos realizados por diversos autores, encontraram que a capacidade de carregamento máxima de Cd sobre a calcita foi de 5,50 mg.g⁻¹ (Garcia e Sánchez et al., 2002); para bentonita natural foi de 6 mg Pb.g⁻¹; para bentonita modificada com aditivos orgânicos foi de 58 mg Pb.g⁻¹; para bentonita tratada termicamente foi de 2,95 mg Pb.g⁻¹ (Bailey et al., 1999). Os resultados obtidos neste trabalho foram muito satisfatórios quando comparados aos dos referidos estudos, nos quais foram empregados minerais como sorventes.

Os resultados de linearização e dos parâmetros da isoterma encontram-se apresentados na Tabela 4.4. os parâmetros da isoterma de Langmuir foram determinados com base nos dados experimentais mostrados nas Figuras 4.15 e 4.16. Os dados experimentais foram linearizados empregando-se o método de ajuste por mínimos quadrados.

Tabela 4.4 – Parâmetros da regressão de ajuste linear e parâmetros da isoterma de Langmuir para Pb e Cd.

Cátion	R	SD	a (mg.g ⁻¹)	b (L.g ⁻¹)
Pb	0,9978	0,1595	73,57	0,0189
Cd	0,9998	0,1614	23,87	0,1531

Onde: R= coeficiente de correlação linear; SD = desvio padrão; a = capacidade de carregamento máxima do metal; b = constante relacionada com a afinidade entre o metal e o sorvente.

A forma das isotermas de adsorção para ambos os metais, de acordo com a classificação de Giles et al.,(1960) citado por Garcia e Sánchez et al.,(2002), são do tipo “L”. estas isotermas foram ajustadas adequadamente utilizando-se o modelo de Langmuir e representam uma cinética de primeira ordem.

4.3.5. Efeito do Tipo de Ânion

A Figura 4.17 representa o efeito do ânion associado ao metal sobre a eficiência de remoção, com variação do tempo de percolação.

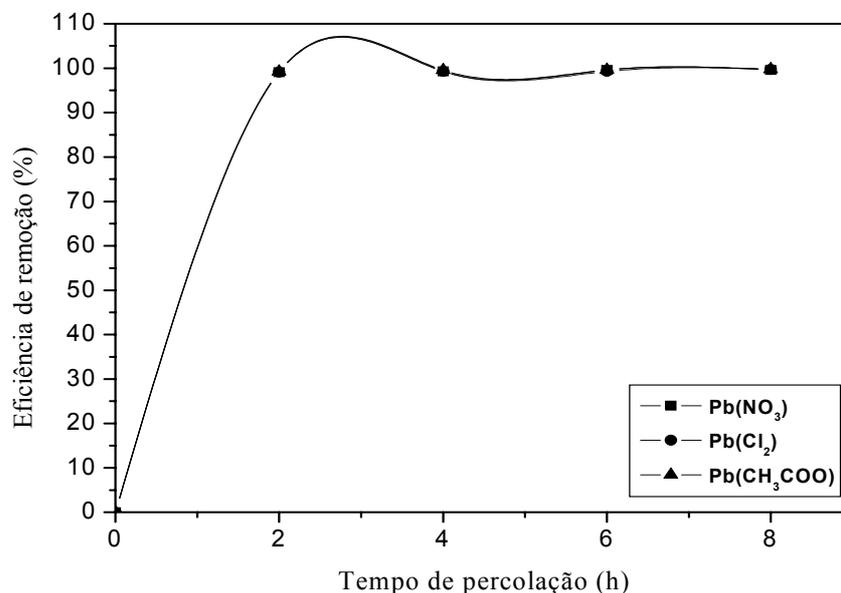


Figura 4.17 – Eficiência de remoção do Pb²⁺ em função do tempo de percolação e do tipo de ânion associado ao metal, empregando-se vermiculita modificada com NaCl. Concentração inicial de Pb de 100 mg.L⁻¹; pH 4,5.

Para se avaliar esse efeito, foram selecionados três tipos diferentes de sais de Pb, devido à maior afinidade desse elemento com o adsorbente. Conforme se observa na figura acima, a presença do ânion, qualquer que seja, NO_3^- , Cl^- ou $(\text{CH}_3\text{COO})^-$, os mesmos não exercem influência no processo de adsorção do Pb.

4.3.6. Efeito Competitivo do Metal

Na Figura 4.18 observa-se um diagrama de barras, mostrando o efeito de competição simultânea, entre os cátions Pb^{2+} e Cd^{2+} , em presença de vermiculita tratada com NaCl.

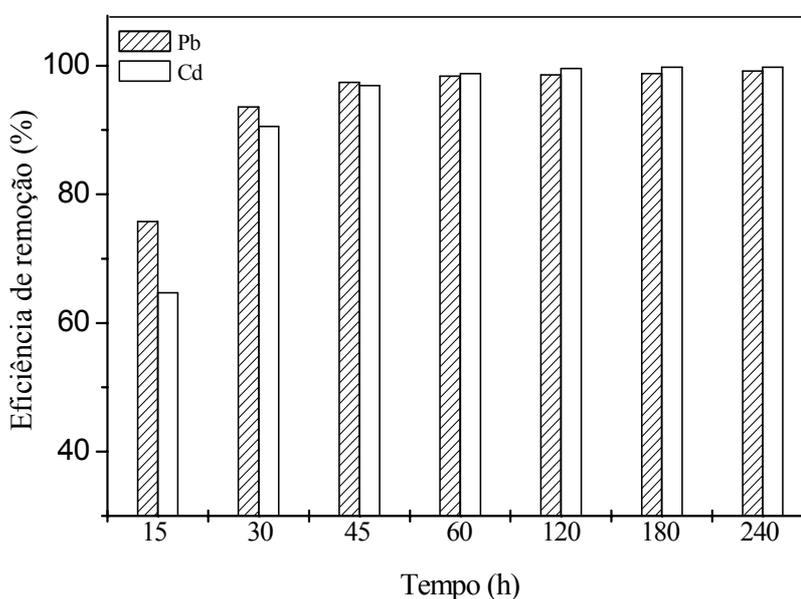


Figura 4.18 – Efeito competitivo de Pb^{2+} e Cd^{2+} sobre a eficiência de remoção, empregando-se vermiculita modificada com NaCl. Concentração inicial de Pb de 50 mg.L^{-1} ; concentração inicial de Cd de 50 mg.L^{-1} ; pH 4,5.

Observa-se nessa figura que nos primeiros 30 min de percolação, há uma adsorção maior de Pb^{2+} , do que de Cd^{2+} . Depois de 1 h de percolação, esse efeito é menos acentuado, e nesse período de tempo a cinética de adsorção é mais rápida, tornando-se em seguida lenta a partir de 60 minutos. A explicação para esta maior afinidade apresentada pelo Pb^{2+} , foi discutida anteriormente, no tópico 4.2.2., desse trabalho.

Os ensaios foram realizados nessas condições experimentais, obtendo-se para ambos os metais, eficiências de remoção próximas a 99,8 %, o que representa uma concentração residual desses metais no efluente, inferior a $0,1 \text{ mg.L}^{-1}$ ou 0,1 ppm. Este valor é considerado

muito bom, especialmente para o Cd^{2+} , onde a legislação brasileira estabelece uma concentração máxima de 0,1 ppm para despejos industriais.

4.4 - Dessorção

Os resultados obtidos nos ensaios de dessorção, empregando-se acetato de amônio, como reagente de lixiviação, estão apresentados na Figura 4.19. Observa-se nessa figura, que em 2 h de lavagem do substrato saturado com 200 mg.L^{-1} de Pb^{2+} , a concentração do metal no efluente foi reduzida a $76,73 \text{ mg.L}^{-1}$, indicando que nesse período o Pb^{2+} removido, corresponderia a quantidade de metal adsorbido pela vermiculita.

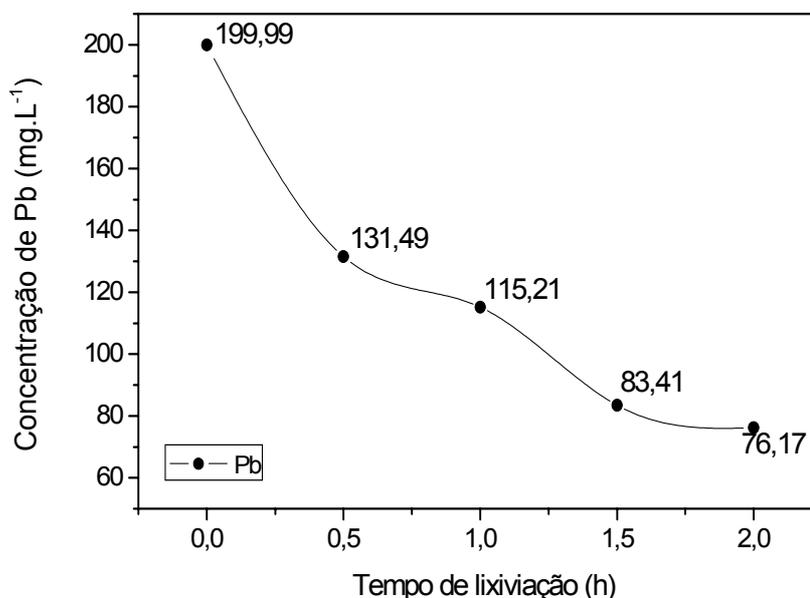


Figura 4.19 – Efeito do tempo de lixiviação sobre a dessorção de Pb^{2+} , empregando-se vermiculita modificada com NaCl saturada com 200 mg.L^{-1} de Pb. Solução lixiviante de acetato de amônio a 1N.

Nesse gráfico, e no período de lixiviação estudado, pode-se observar que a eficiência de dessorção do Pb^{2+} , foi de 62 %. Esse processo de dessorção poderia ser otimizado, aumentando-se o tempo de lixiviação ou utilizando-se reagentes mais eficazes. Em relação à regeneração do substrato, este processo pode ser amplamente melhorado, assim como a cinética de dessorção, poderia ser mais rápida, adotando-se a seguinte metodologia: primeiro lixiviar o substrato com soluções aquosas de HCl ou HNO_3 e em seguida proceder a lava-lo

com uma solução alcalina de NaOH (Oliveira e Luz, 2001). Esse processo tem sido proposto para a regeneração de resinas de troca iônica, empregadas em plantas industriais que utilizam colunas de leito fixo.

CAPÍTULO V

5 – CONCLUSÕES

Os resultados obtidos nesse trabalho permitiram extrair as seguintes conclusões:

Com os subsídios obtidos no tratamento térmico, observou-se que a vermiculita, a moscovita e a biotita não oferecem uma boa eficiência na remoção para os metais Pb^{2+} e Cd^{2+} , contido em efluentes líquidos. No caso da vermiculita, observou-se uma progressiva diminuição na sua eficiência de remoção, em função do aumento de temperatura de tratamento. Para a biotita, verificou-se uma redução na sua capacidade de remoção em função do aumento do tempo de tratamento. Enquanto que a moscovita manteve valores semelhantes, na eficiência de remoção, quando tratado com tempos diferentes.

Foi constatado, para o caso do tipo do adsorvente utilizado, que a vermiculita apresenta uma capacidade muito maior de captação de Pb^{2+} e Cd^{2+} , quando comparada com a biotita e a moscovita. Em termos comparativos, obteve-se uma escala, de maior para menor, em relação à retenção de metais, que ficou da seguinte forma: vermiculita > biotita > moscovita.

Os resultados obtidos, no caso do tipo de tratamento térmico, o qual promoveu um aumento na área superficial específica e na porosidade do mineral, não foram considerados satisfatórios, para a captação de Pb^{2+} e Cd^{2+} . Observou-se que a redução da capacidade de adsorção, principalmente da vermiculita e biotita, foi atribuído, entre outros fatores, à redução na CTC total, que ocorreu com o aumento da temperatura.

Em relação ao tratamento químico, este foi considerado o mais adequado, em relação a capacidade de remoção de metais pesados. Esta capacidade depende, em grande parte, da CTC do mineral, do tipo e da concentração dos íons trocáveis, como também da afinidade destes íons (cátions e ânions) e sua substituição por outros.

Para a vermiculita modificada quimicamente com sais inorgânicos, o NaCl e o $NaNO_3$, foram consideradas adsorventes de grande potencial na remoção de Pb^{2+} e Cd^{2+} , contidos em efluentes líquidos. A capacidade de adsorção da vermiculita modificada foi superior ao do mineral natural. A quantidade de Pb por tonelada de substrato foi de 58,8 kg, para a capacidade de remoção de material tratado quimicamente e de 22,7 kg de metal por tonelada

no caso do Cd. O principal mecanismo atuante na adsorção de ambos os metais foi o de intercalação iônica.

Constatou-se também que a vermiculita possui uma relativa facilidade de dessorção de metais pesados e de regeneração dos mesmos, devido ao mecanismo atuante de troca iônica. Uma vantagem desse mineral é que a mesma pode ser facilmente confinada em colunas de percolação ou em colunas industriais de tratamento de efluentes.

CAPÍTULO VI

6 – SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

- Avaliar o efeito sobre a capacidade de remoção de outros metais pesados, após o tratamento térmico e/ou químico da vermiculita natural em diferentes temperaturas e tempos de residência.
- Aplicação em escala piloto do respectivo estudo.

CAPÍTULO VII

7 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ACEMIOGLU, B. e ALMA, M.H. (2001) – **Equilibrium studies on adsorption of Cu(II) from aqueous solution onto cellulose.** J. Colloids and Interface Science, n.243, 81-84.

AGUIAR, M.R.M.P. e NOVAES, A.C. (2002) – **Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos.** Quim. Nova, v.25, n.6, 1145-1154p.

AL-HAJ ALI, A. and EL-BISHTAWI, R. (1999) - **Removal of lead and nickel ions using zeolite tuff.** Journal of Chemical Technology and Biotechnology, v.69, p.27-34.

ALKAN, M. e DOGAN, M. (2001) – **Adsorption of copper (II) onto perlite.** J. Colloids and Interface Science, n.243, 280-291.

ANDRADE, M.C.; DUARTE, A.C.P.; FRANÇA, S.C.A.; MONTE, M.B.M. e SAMPAIO, J.A. (2002) – **Adsorção de aminas em minerais industriais para recuperação de efluentes.** Anais do XIX Encontro Nacional de Tratamentos de Minérios e Metalurgia Extrativa, Recife, v.2, 331-337p.

ARANHA, I.B.; OLIVEIRA, C.H.; NEUMANN, R.; ALCOVER NETO A.; LUZ, A.B.(2002) – **Caracterização mineralógica de bentonitas brasileiras.** Anais do XIX Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa, Recife, v.1, 554-561p.

ASSUNÇÃO, L.M.C. (1985) – **Estudos da expansão e caracterização de vermiculites nordestinas.** Dissertação de Mestrado, Campina Grande, UFPB.

BAILEY, S.E.; OLIN, T.J.; BRICKA, M. and ADRIAN, D.(1999) – **A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals.** Water Research, v.33, n.11, p.2469-2479.

BARRETO, M.L.; GUARDATTI, R.C. (2002) – **Princípio do Uso Seguro: o caso dos metais pesados.**

BASSET, W.A. (1963) – **The Geology of Vermiculite Occurrences.** Clays and Clay Minerals, 10, 61-96.

BLANCHARD, G.; MAUNAYE, M. e MARTIN, G. (1983) – **Removal of heavy letals from waters by means of natural zeolites.** Water Research, v.18, n.12, p.1501-1507.

BRAGA, M. (2001) – **Físico-química de surfactantes e polímeros em solução.** J. Colloids and Interface Science, n.176, 401-414.

BRIGATTI, M.F.; LUGLI, C. and POPPI, L. (2000) – **Kinetics of heavy-metal removal and recovery in sepiolite.** Applied Clay Science, v.16, 45-57.

CASQUEIRA, R.G.;TOREM, M. L (2003) – **Flotação Aplicada à remoção de metais**

pesados. Série tecnologia Ambiental, Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 78p.

CASTELLI, A.V. (1994) – **Well drilling materials**. In: Industrial Minerals and Rocks, 6th edition. Donald D. Carr (editor), Littleton, Colorado: SME, EUA, 1113-1118.

CASTRO, O.G.(1996) – **A vermiculite e suas aplicações**. São Paulo: Aporte Consultores Ltda, São Paulo.

CAVALCANTE, E.E.N. (2002) – DNPM, **Departamento Nacional de Produção Mineral – Sumário Mineral de vermiculita 2002**, Brasília, 120-121p.

CIMM (2002) – **Centro de Informação Metal Mecânica**. Meio Ambiente. Home page: (www.cimm.com.br).

COSTA, C.A. (1998) – **Sorção de íons cobre, zinco e níquel com o rejeito do beneficiamento do carvão e outros materiais alternativos**. Dissertação de Mestrado, Porto Alegre, UFRGS.

COSTA, C.A.; SCHNEIDER, I.A.H.; RÚBIO, J. (1999) – **Remoção de metais por subproduto de carvão**. Saneamento ambiental n.59, 50-56p.

CURKOVIC, L.; CERJAN-STEFANOVIC, S. and FILIPAN, T. (1997) – **metal ion exchange by natural and modified zeolites**. Water Research, v. 31, n.6, 1379-1382.

DE LEON, A.T.; NUNES, D.G.; RÚBIO, J. (2001) – **Remoção de íons de metais pesados com bentonitas modificadas**. Anais do XVIII Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa, v.3, Rio de Janeiro, 464-470p.

DIAS, N.M.P.; ALLEONI, L.R.F.; CASAGRANDE, J.C. e CAMARGO, O.A.(2000) – **Isotermas de adsorção de cádmio em solos ácidos**. Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental, v.5,n.2, p.229-234.

DNPM, (1997) – **Sumário Mineral**. Brasília, v.15, 92-93.

DUARTE, A.C.P., LEAL, G.P.; MONTE, M.B.M. e LUZ, A.B. (2002) – **aplicação de zeólita natural como adsorvente de metais pesados presentes em efluentes industriais**. Anais do XIX Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa, v.2, Recife, 424-430p.

FARQUHAR, M.I.; VAUGHAN, D.J.; HUGHES, C.R.; CHARNOCK, J.M.; ENGLAND, K.E.R. (1997) – **Experimental studies of the interaction of aqueous metal cations with mineral substrates: Lead, cadmium and copper with perthitic feldspar, muscovite and biotite**. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v.61, n.15, 3051-3054.

FÉRIS, L.A.; SOUZA, M.L.; RÚBIO, J. (2001) – **Aproveitamento de subprodutos do beneficiamento de carvão mineral no tratamento de efluentes líquidos**. Anais do XVIII Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa, v.3, Rio de Janeiro, 436-442p.

FRANÇA, S.C.A.; LUZ, A.B. (2002) – **Utilização da vermiculita como adsorvente de**

compostos orgânicos poluentes da indústria do petróleo. Anais do XIX Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa, v.1, Recife, 547-553p.

FUERSTENAU, M.; ZHONG, K.; HU, W.; LIU, Y. (1997) – **Remediation of heavy metal ions utilizing cellophane.** Minerals Engineering, v.10, n.11, 1245-1251.

GARCÍA-SÁNCHEZ, A.; ÁLVAREZ-AYUSO, E. (2002) – **Sorption of Zn, Cd and Cr on calcite. Application to purification of industrial wastewaters.** Minerals Engineering, 15, 539-547.

GRIM, R.E. (1962) – **Applied Clay Mineralogy, McGraw-Hill Book Company Inc,** New York, 422p.

GRIM, R.E. (1968) – **Clay Mineralogy,** McGraw-Hill, New York, 596p.

HANSEN, B.R.; DAVIES, S.R.H. (1994) – **Review of potential technologies for the removal of dissolved components from produced water,** Trans IChemE, 72(A), 176-188.

HANSON, A. (1995) – **Natural zeolites, many merits, meagre markets.** Industrial Minerals, p.40-53.

HENNIES, W.T. e STELLIN, J.A. (1978) – **A jazida de vermiculita de Paulistana/PI.** Relatório Técnico: Eucatex Mineração Ltda, São Paulo.

HIEMENZ, P.C. (1986) – **Principles of colloid and surface chemistry.** 2 ed. Marcel Dekker, Inc. New York and Basel 815p.

HINDMAN, J.R. (1994) – **Vermiculite. In: Industrial Minerals and Rocks,** 6th edition. Donald D. Carr (editor), Littleton, Colorado: SME, EUA, 1103-1111.

KLEIV, R.A. e SANDVIK, K.L. (2000) – **Using tailings as heavy metal adsorbents – The effect of buffering capacity.** Minerals Engineering, v.13, n.7, 719-728.

LEGISLAÇÃO AMBIENTAL, **Resolução do CONAMA nº 20, de 18 de junho de 1996,** Publicação no D.O.U. de 30/07/1986.

LI, J.; QIU, J.; SUN, Y. and LONG, Y. (2000) – **Studies on natural STI zeolite: modification, structure, adsorption and catalysis.** Microporous and mesoporous materials, 27, 3665-378.

LUZ, A.B. (1997) – **Zeólitas: propriedades e usos industriais. Série Tecnologia Mineral,** CETEM/CNPq, Brasil, 35p.

MACHADO, L.C.R. (2000) – **Caracterização de vermiculitas visando sua esfoliação e hidrofobização para a adsorção de substâncias orgânicas.** Dissertação de Mestrado, Ouro Preto, UFOP.

MAIA, D.F. (1995) – **Vermiculita modificada pela troca por cátions cromo (III): Síntese e atividade catalítica na decomposição do peróxido de hidrogênio.** Dissertação de Mestrado, Campina Grande, UFPB.

MARTINS, J; MACHADO, L.C.R.; ZACARIAS, C.M. (1995) – **Caracterização tecnológica de vermiculitas brasileiras**. Anais do XVII Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa e VI Southern Hemisphere Meeting on Mineral Technology, v.3, Rio de Janeiro, 8-12p.

MELAMED, R.; PEDRO, H.H.B.; LUZ, A.B. (2002) – **Eficiência de minerais industriais na sorção de metais pesados**. Anais do XIX Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa, v.2, Recife, 418-423p.

MELO, M.A.F.; MELO, D.M.A.; PINTO, C.H.C. (1998) – **Carnauba wax used as hydrophobic agent for expanded vermiculite**. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, São Paulo, v.15, n.1.

METCALF, G.; EDDY, H. (1991) – **Wasterwater Engineering – Treatment, Disposal and Reuse**, 3th ed., Mac-Graw-Hill, New york.

MINEBRA – Minérios Brasileiros (1975) – **Mineração e industrialização, Ltda., Vermiculita Prospecto**.

MIDDEA, A. (2003) – **Determinações de área superficial BET e volume de poros para amostras da Universidade federal da Paraíba**. Relatório Técnico, Centro de Tecnologia Mineral, Rio de Janeiro, 1-14p.

MONTES, S.; CORTES, M.; VALERO, E.; VALDIVIEZO, E. (2004) – **Remoción de Pb(II) de soluciones acuosas mediante el uso de corteza de pino radiata natural y activada quimicamente**. Anais do XX Encontro de Tratamentos de Minérios e Metalurgia Extrativa, v.2, Florianópolis, 493-498.

OLIVEIRA, A.P.A. e LUZ, A.B. (2001) – **Recursos hídricos e tratamento de águas na mineração**. Série Tecnologia Ambiental n.24, CETEM/MCT, Rio de Janeiro, 36p.

PACHECO, A.C.C.; TOREM, M.L.; MESQUITA, L. (2003) – **Remoção de As⁵⁺ por flotação sortiva utilizando goethita como sorvente – Estudo de Caso**. XX Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa, Florianópolis, v.2, 507-514p.

PARENTE, R.C. e OLIVEIRA, U.L. (1986) – **Perfil analítico da vermiculita**. DNPM, Brasília, n.60.

PARENTE, R.C.; ROBERTO, F.A.C. (1989) – **Depósito de vermiculita de Paulistana, Piauí. Principais depósitos minerais do Brasil**. Cap.57. Ministério das Minas e Energia – DNPM e CPRM, v.4, Fortaleza, 629-634.

PELTE, S.; FLAMANT, G.; FLAMAND, R.; GAUTHIER, D.; BECHE, E.; BERJOAN, R. (2000) – **Effects of thermal treatment on feldspar sorptive properties: Identification of uptake mechanisms**. *Minerals Engineering*, v.13, n.6, 609-622.

PEREIRA, W.C.; SANTOS, R.L.C. e VILLAS BOAS, R.C. (2001) – **Caracterização de**

sorvente multi-funcional para tecnologia de controle de efluentes gasosos: Retenção de elementos potencialmente contaminates. Anais do XVIII Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa, v.3, Rio de Janeiro, 392-397p.

PIVOVAROV, S. (2001) – Adsorption of cadmium onto hematite: Temperature dependence. J. Colloids and Interface Science, n.234, 1-8.

POTTER, M.J. (1995) – **Vermiculite.** U.S. Bureau of Mines. Home page: (www.usgs.gov).10.09.2002

POTTER, M.J. (2000) – **Vermiculite.** U.S. Geological Survey Minerals Yearbook. Home page: (www.usgs.gov).10.09.2002

PRADAS, G.E.; VILAFRANCA SÁNCHEZ, M.; CÁNTON CRUZ, F.; SOCÍAS VICIANA, M.; FERNÁNDEZ PÉREZ, M. (1994) – **Adsorption of cadmium and zinc from aqueous solution on natural and activated bentonite.** Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 59, p.289-295.

REED, B.E.; LIN, W.; MATSUMOTO, M.R. and JENSEN, J.N. (1997) – Physicochemical process. Water Environment Research, v.69, n.4, p.444-462.

RÚBIO, J. e TESSELE, F. (1997) – **Removal of heavy metal ions by adsorptive particulate flotation.** Minerals Engineering, v.10, n.7, p.671-679.

RODRIGUES, R.F.; LEÃO, V.A.; BOTARO, V.R. (2003) – **Estudo e caracterização da capacidade adsortiva de cádmio em biomassa.** Anais do XX Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa, v.2, Florianópolis, 469-476p.

RODRÍGUEZ-IZNAGA, I.; GÓMEZ, A.; RODRÍGUEZ-FUENTES, G.; BENÍTEZ-AGUILAR, A. and SERRANO-BALLAN, J. (2002) – **Natural clinoptilolite as na exchanger of Ni²⁺ and NH⁴⁺ ions under hydrothermal conditions and high ammonia concentration.** Microporous and Mesoporous Materials, 53, p.71-80.

SÁNCHEZ, R.M.; CELEDA, A.M.; LOMBARDI, B.(2001) – **Influencia del cation de la intercapa y del pH de la suspension de bentonitas, determinada por adsorción de vapor de agua.** VI Southern Hemisphere Meeting on Mineral Technology e XVIII Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa, Rio de Janeiro, 221-225p.

SANTOS, M.D.C.; MENEZES, C.T.B. e LEAL FILHO, I.s. (2001) – **Uso de turfa na remoção de metais de um efluente ácido.** Anais do XVIII Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa, Rio de Janeiro, v.3, 221-225p.

SANTOS, P.S. (1989) – **Ciência e tecnologia das Argilas,** São Paulo: Editora Edgar Blucher, 2º Edição, v.1.

SANTOS, P.S. e NAVARRAS, R. (1981) – **Estudos sobre a piroexpansão de vermiculitas brasileiras – Uma revisão.** Cerâmica, v.27, n.143, 423-441.

SAMPAIO, J.A.; LUZ, A.B.; LINS, F.F. (2001) – **Vermiculita – Usinas de beneficiamento de minérios do Brasil.** UBM – União Brasileira de Mineração, CETEM/MCT, Rio de

Janeiro, p.377-382.

SCHNEIDER, I.A.H. (1995) – **Biossorção de metais pesados com biomassa de macrófitos aquáticos**. Tese de Doutorado, Porto Alegre, UFRGS, 141p.

SCHNEIDER, I.A.H. and RÚBIO, J. (1999) – **Sorption of heavy metal ions by the nonliving biomass of freshwater macrophytes**. Environmental Science and Technology, v.33, n.13, p.2213-2217.

SHINZATO, M.C.; HIPOLITO, R.; VALARELLI, J.V. (1999) – **Utilização de vermiculita na retenção de íons metálicos**. Anais da Academia Brasileira de Ciências, v.71, 339-407.

SHINZATO, M.C.; HIPOLITO, R.; GIOVANOLI, R.; VALARELLI, J.V. (1994) – **Estudo das propriedades de retenção de íons metálicos em vermiculitas de Paulistana-Massapé/PI**. Anais da Academia Brasileira de Ciências, v.66, 495.

SILVA, M.E.M.C. (1991) – **Tratamento de efluentes industriais contendo metais pesados através do método de Flotação de Precipitados**. Dissertação de Mestrado, Belo Horizonte, UFMG, 302p.

SOUZA SANTOS, P. (1975) – Ciência e tecnologia das Argilas, Editora Edgard Blucher Ltda, São Paulo, v.1, 340p.

TÁPIA, P.; PAVEZ, O.; ARDILES, A.; TAPIA, P.C. (2001) – **Efectividade de diversos materiais em la remocion de cobre por adsorcion**. Anais do XVIII Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa, v.3, Rio de Janeiro, 455-458p.

THE VERMICULITE ASSOCIATION (2002) – **Vermiculite**. Home page: (www.vermiculite.org). 10.09.2002.

TOREM, M.L.; BRAGA, N.C.A.S. e MACEDO, G.V.(2002) – **Remoção de Cr³⁺ de soluções muito diluídas por flotação de precipitados**. Anais do 10º Seminário de Metais Não Ferrosos, v.único, São Paulo, 482-492p.

VALDIVIEZO, E.; SOUZA, M.M.; SILVA, S.S.; MONTES, S. (2004) – **Rejeitos de processamento da vermiculita: Aplicações no tratamento de efluentes líquidos contendo metais pesados**. Anais do I Simpósio Ibero-americano de Engenharia de Minas, São Paulo, p.269-274.

VALDIVIEZO, E.V.(2003) – **Caracterização tecnológica de insumos minerais para a perfuração de poços de petróleo** – Sub-projeto: Estudo de caracterização e processamento de vermiculitas para a aplicações em fluídos de perfuração de poços de petróleo. Relatório Final, FINEP-CTPETRO/FADE, Campina Grande, 22p.

VALDIVIEZO, E.V.; SOUZA, M.M.; LEITÃO, T.J.V.; GUERRA, E.A. (2002) – **Caracterização e esfoliação térmica da vermiculita dos estados do Piauí e da Paraíba**. Anais do XIX Encontro Nacional de tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa, v.1, Recife, p.562-569.

WALKER, G.F. (1975) – **Vermiculites In Soil components – inorganic components**, v.2, cap.6, Gieseking, j.e. (ed). Springer-Verlag, New York, 670p.

WEBER, W.J.(1972) – **Physicochemical process for water quality control**. New York: John Wiley, 640p.