

# TRATABILIDADE DE EFLUENTES UTILIZANDO ARGILOMINERAL, COMO SORVENTE DE ELEMENTOS POTENCIALMENTE

W. C. Pereira<sup>1\*</sup>, R.L.C. Santos<sup>2</sup> e R. C. Villas Boas<sup>3</sup>

1 – Fundação Oswaldo Cruz / Escola Nacional de Saúde Pública - ENSP/FIOCRUZ – Av. Leopoldo Bulhões, 1480

– Manguinhos – Rio de Janeiro – RJ – Brazil

E-mail: carvalho@ensp.fiocruz.br

## RESUMO

Com o objetivo de desenvolver um processo para o controle de efluentes gasosos foram estudadas as características mineralógicas e físico-químicas dos argilominerais materiais que podem ser utilizados como sorventes em processos industriais. Os argilominerais de interesse no estudo tem em comum uma estrutura de camadas 2:1. Consta do estudo uma série de ensaios de caracterização dos materiais e ensaios de retenção de elementos potencialmente contaminantes associados às emissões gasosas. Foram realizados testes exploratórios, em escala de bancada, utilizando como combustível um óleo classificado pela ANP como 1 A, com 2-4% de enxofre. O aparato experimental usado no teste de combustão em leito estático consistiu de dois fornos tubulares, com um sistema que admite a passagem do gás, serpentina, além de filtro e ampolas para coleta dos gases produzidos no processo. As amostras foram submetidas a etapas de preparação que envolveram redução de tamanho, homogeneização e quarteamento. As análises químicas dos materiais, nessa etapa, foram realizadas utilizando a técnica de ICP-MS. Nos resultados obtidos com o MEV foi observada a presença de cloro no resíduo formado a partir da vermiculita, isso poderia indicar a formação de compostos desse elemento com cálcio, potássio ou o magnésio, presentes na amostra, e que poderia, ainda, explicar a adsorção de outros elementos como o cobre e cobalto, resultados obtidos utilizando a técnica de ICP-MS e voltametria de redissolução anódica.

PALAVRAS-CHAVE: Controle de efluentes, Argilomineral, sorção

## 1. INTRODUÇÃO

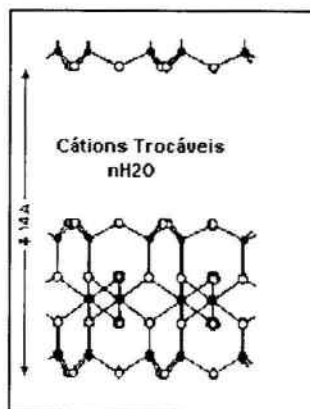
O emprego dos argilominerais como material sorvente no tratamento dos efluentes gasosos é considerado um campo de grande importância, apresentando amplas perspectivas de utilização, no entanto, no Brasil, ainda não foram suficientemente caracterizadas para este fim específico. A princípio foram estudados os argilominerais que atuavam juntos com materiais calcários. Na natureza os calcários ocorrem associados a outros tipos de minerais e, no caso de calcários de origem sedimentar, os mais adequados para a utilização nesse tipo de tecnologia, a presença de aluminossilicatos é muito comum. Desses aluminossilicatos os mais comuns são os argilominerais, dos quais podemos citar a illita, a montmorilonita, a caulinita, entre outros. Os calcários utilizados podem ser tanto calcíticos como dolomíticos. Das reações desse material pode ser observado que, no caso de um calcário dolomítico, o periclásio (MgO) se comportaria como inerte, no intervalo de temperatura em que ocorre o processo (da ordem 750-850°C, à pressão atmosférica). Desta forma, os elementos metálicos voláteis podem ficar retido nos sorventes, não somente como resultados de reações químicas, como também como consequência do processo de condensação que ocorrem na superfície das partículas dos sorventes (Sloss L.L., 1992).

Os estudos dos argilominerais quanto a sua classificação tem sido implementado pela AIPEA (Association Internationale pour l'Étude des Argiles), entidade que mantém ligação estreita com a IMA (International Mineralogical Association). Dos argilominerais, o grupo da esmectita (Oscarson D.W. et al., 1994), que inclui a montmorilonita e da vermiculita (Veith J.L., 1979) poderiam apresentar uma boa perspectiva para a utilização proposta como sorventes. Desta forma, este estudo terá como alvo principal os grupos mencionados.

Os argilominerais pertencem à família dos filossilicatos e contém todas as folhas tetraédricas contínuas e bidimensionais características da composição T<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ( onde T= Si, Al, Be...); os tetraedros possuem três vértices comuns com os outros tetraedros constituintes das folhas, o quarto vértice pode apontar para cima ou para baixo. Dentro da unidade estrutural, as folhas tetraédricas estão unidas por intermédio de folhas octaédricas ou de grupos de cátions coordenados, ou, ainda, de cátions individuais. Esta definição engloba todos os argilominerais, inclusive os do grupo da sepiolita-paligorskita, antes considerado como pseudo-filossilicatos, ou, ainda, como inossilicatos (Alves D.B., 1990).

Os minerais do grupo das esmectitas são formados pelo empilhamento de camadas 2:1 ao longo do eixo Z e exibem várias substituições isomórficas de cátions, tanto nas posições tetraédricas quanto nas octaédricas. Os minerais do grupo

da vermiculitas também são formados pelo empilhamento de camadas 2:1 ao longo do eixo Z. Apresentam importantes substituições nas folhas octaédricas e tetraédricas. A carga tetraédrica negativa resultante é compensada, em parte, por substituições octaédricas, e em parte por cátions intercambiáveis na posição das intercamadas (Brindley, 1980a). O esquema da camada 2:1 pode ser visto na figura 1. O grupo das hormitas, a atapulgita e a sepiolita, principalmente são silicatos de magnésio hidratado, podendo apresentar substituições isomórficas parciais de magnésio por alumínio e/ou ferro, caracterizando-se como uma estrutura ripiforme, semelhante à dos anfibólios.



**Figura 1:** Estrutura dos argilominerais com camada 2:1.  
(baseada em Brown 1972) Alves D.B. (1990).

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

Foi realizada a caracterização dos materiais a fim de elucidar os parâmetros necessários à sua utilização. Foram realizados testes exploratórios, em escala de bancada, utilizando um óleo combustível pesado (Classe ANP I A, 2-4% de teor de enxofre, como fonte de  $\text{SO}_2$  e elementos potencialmente contaminantes.

### 2.1. Amostragem e métodos Analíticos

As amostras foram submetidas a etapas de preparação que envolveram a cominuição, homogeneização e quarteamento. As análises químicas foram realizadas pelo Instituto de Radioproteção e Dosimetria (IRD). As amostras, depois de solubilizadas, foram analisadas utilizando um ICP-MS (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry). A determinação da área superficial e o estudo da porosidade do material foram realizadas utilizando o ASAP (Accelerated Surface Area and Porosimetry System), Micromeritics, 2010, utilizando a técnica de adsorção / desorção de nitrogênio. As análises mineralógicas foram efetuadas no Centro de Tecnologia Mineral (CETEM), empregando um SEM/XDS (Scanning Electron Microscopy/X-ray Dispersive Spectroscopy) LEO S440, equipado com um sistema de microanálise por dispersão de energia Link ISIS L300 com detector SiLi Pentafet, janela ultra fina ATW II, de resolução de 133 eV para 5,9 keV. As análises foram efetuadas com 20 kV de tensão de aceleração de elétrons. Foram utilizados para a determinação da composição mineralógica, um difratômetro de Raios X (XRD), Siemens AXS, D505 e a técnica de fluorescência de Raios X (Phillips, modelo TW2400). O equipamento TGA-DTA simultâneo - SDT 2960 dispõe a técnica instrumental na qual submete-se uma dada amostra a pesagens constantes numa termobalança, que é aquecida num forno de atmosfera controlada. O equipamento combina duas técnicas simultâneas, a Análise Termogravimétrica (TA) e a Análise Térmica Diferencial (DTA). Para a obtenção da foto do material calcário foi utilizado o microscópio ZEISS, modelo Axiomat NAC, que tem incorporado um equipamento para microfotografia, câmara universal 24x36 mm.

### 2.2. Aparato Experimental

A montagem do experimento utilizado no teste de combustão em leito estático consiste essencialmente de dois fornos tubulares, com um sistema que admite a passagem do gás, uma serpentina, além de filtro e ampolas para captação do gás. O esquema da montagem utilizada pode ser vista na figura 2.

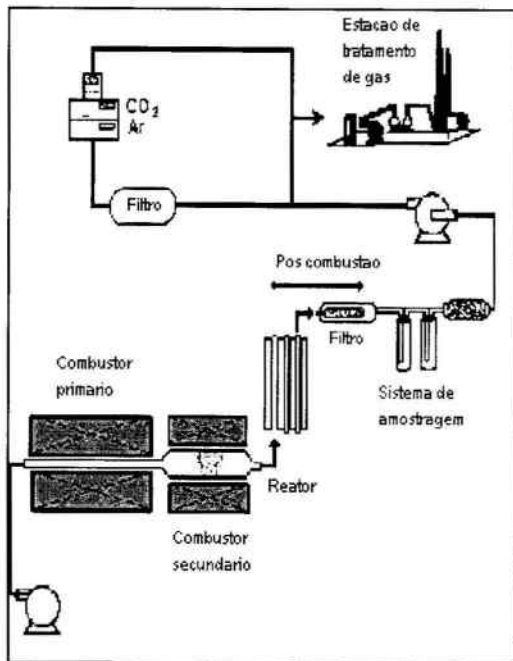


Figura 2: Esquema geral do equipamento experimental.

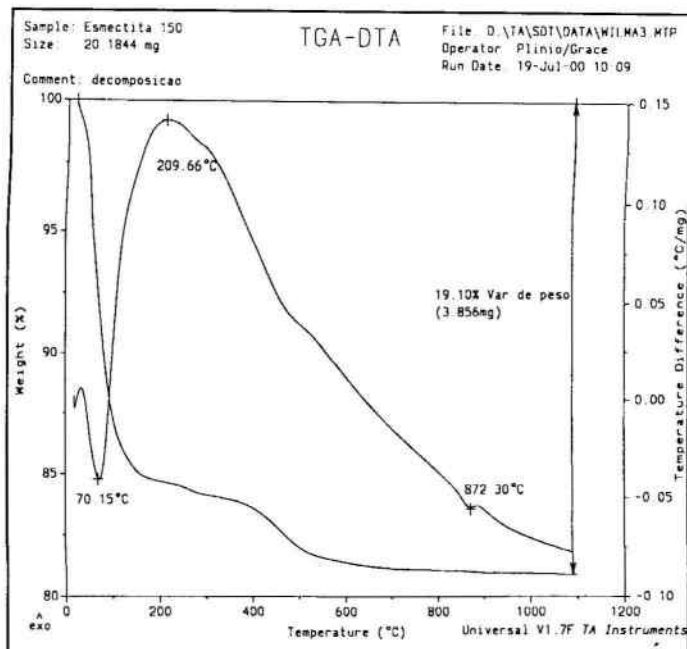
### 3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

O comportamento térmico das amostras dos argilominerais estudados podem ser observados na figura 3. As condições de análise foram as seguintes:

- Limite de temperatura ambiente até 1500 °C
- Taxa de aquecimento 10 °C/min a 1500 °C
- Taxa do gás de purga 0 -100 mL/min na taxa inicial  
0 -200 mL/min durante o experimento

Gases de purga Nitrogênio, Ar, Oxigênio, Argônio, Hélio (50 militorr no vácuo), ultrapuros

Resfriamento do forno Ar limpo e seco (1500 à 50 °C em menos de 30 minutos)



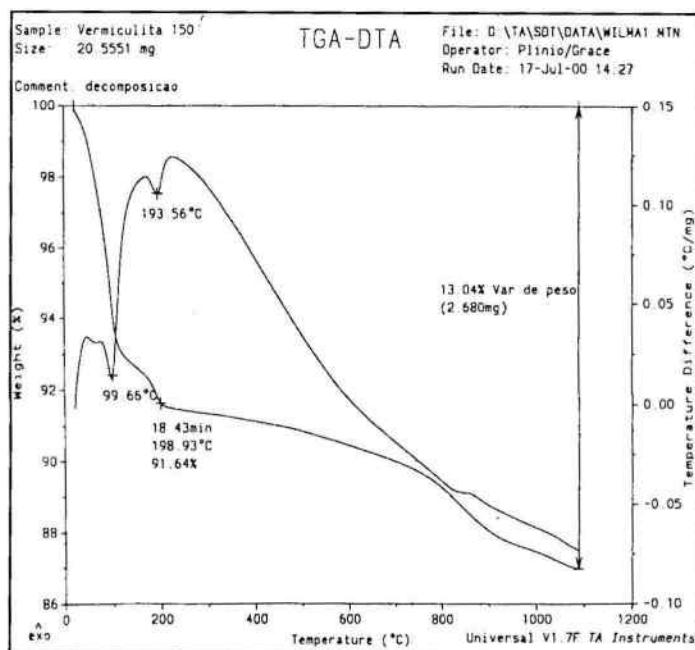


Figura 3: Análise no TGA das amostras de esmectita e vermiculita, respectivamente.

As amostras estudadas apresentaram transformações em temperaturas similares. Deve-se ressaltar, no entanto, que este comportamento é devido a que o material tem uma composição de variados argilominerais. A esmectita se constitui de montmorilonita, caulinita e illita, conforme podemos observar nos difratogramas apresentados na figura 4. A vermiculita mostra em sua composição também a sepiolita e a caulinita. A maioria dos argilominerais sofre uma dilatação por ação do calor. Esta é uma característica que pode ser interessante ao processo. Esta dilatação é uma consequência do aumento de sua energia interna, que implica em uma maior amplitude das vibrações moleculares e, portanto um maior distanciamento entre seus constituintes estruturais. Neste caso favoreceria, segundo Santos (1994) a captação de elementos potencialmente contaminantes devido a desidratação e/ou desidroxilação, que liberaria os canais dos cristais dos argilominerais, os quais podem funcionar como sorventes e também como “microreatores”, aproximando entre si as moléculas sorvidas e, assim, propiciando as condições para que ocorra reações químicas.

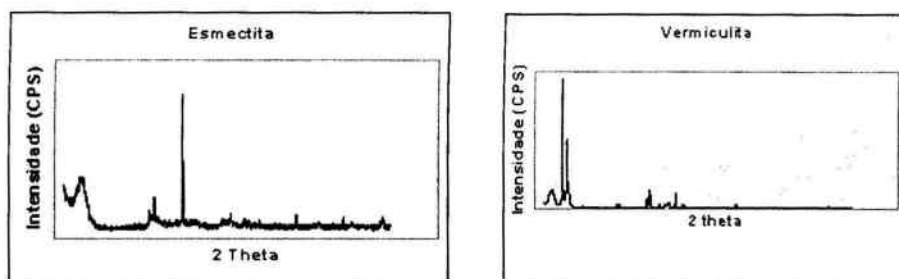


Figura 4-. Resultados de DRX da amostra de esmectita e vermiculita.

Nas condições ensaiadas foi observada uma volatilização de cádmio e de arsênio. As concentrações dos elementos no combustível eram de 73,61 e 498,56 ppb, respectivamente. Alguns dos elementos considerados como não voláteis nas condições de temperaturas ensaiadas (cobre, cobalto) poderiam apresentar um comportamento volátil em função da afinidade com elementos reconhecidamente voláteis como o flúor e o cloro. Foi observado a presença de cloro no resíduo obtidos a partir da vermiculita (figura 5). Este fato poderia indicar a formação de compostos desse elemento com o cálcio, potássio ou magnésio, presentes na amostra, e que poderiam explicar também a adsorção de outros elementos como cobre e cobalto. Um estudo de novos intervalos de temperatura são requeridos, além um possível ajuste de parâmetros para melhor entendimento do processo. O aumento da temperatura tende a colapsar a estrutura cristalina do mineral e, portanto, sofre um processo irreversível de transformação. Este processo ocorre a diferentes temperaturas para os diversos minerais de argila. A tratabilidade dos efluentes gasosos com o material estudado, no entanto, é possível, desde que haja um aprofundamento nos estudos, e altamente recomendável, devido ao custo e acessibilidade do material.

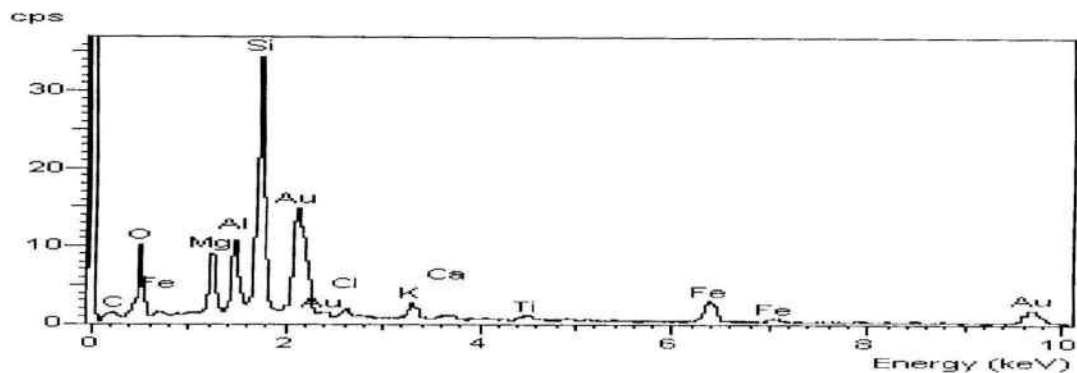


Figura 5. Espectros do resíduo da vermiculita após o teste de sorção

#### 4. AGRADECIMENTOS

A ENSP/FIOCRUZ pelo apoio, a FAPERJ pela Bolsa de Estudos FPD e pelo auxílio financeiro que tornou possível a montagem do aparato experimental, ao IRD pelas análises no ICP-MS realizadas por Maria Luiza Godoy, ao CETEM, pela infra-estrutura e apoio, em especial ao Plínio Eduardo Praes, pelas análises no TGA e ao setor de caracterização de material pelas análises no DRX e MEV.

#### 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Alves D.B. 1990. Influência dos tratamentos de Dispersão de amostra na análise dos argilominerais por difração de Raios X - Aplicação nos folhelhos cretáceos do flanco noroeste da Bacia da Foz do Amazonas. Tese de Doutorado. Instituto de Geociências UFRJ.
- Brindley G.W., Brown G. 1980. Crystal Structures of clay minerals and their X-Ray Identifications. Mineralogical Society. Mineralogical Society Monograph 5. London. 495p.
- Ho T.C., Lee H.W., Chu J.R., Hopper J.R., Bostik W.D 1994. Metal capture by sorbents during fluidized-bed combustion. Fuel Processing Technology, 39: 373 - 388.
- Oscarson D.W., Hume H.B., King F. 1994. Sorption of cesium on compacted bentonite. Clays and Clays Minerals. 42, 6: 731-736.
- Santos P.S. 1994. Ciência e Tecnologia de Argilas. Ed. Edgard Blucher Ltda
- Sloss L.L. 1992. Halogen emissions from coal combustion. IEA coal Reserch. IEACR/45. 62 pp.
- Veith J.A. 1978. Selectivity and adsorption capacity of smectite and vermiculite form aluminum of varying basicity. Clays and Clays Minerals. 26, 1: 45 - 50.
- Uberol M., Shadman F. 1991. High-temperature removal of cadmium compounds using solid sorbents. Environ. Sci. Technol., 25, 7: 1285-1289.