

ESTUDO EXPERIMENTAL DE RETENÇÃO DE ÍONS METÁLICOS EM VERMICULITA

Shinzato M.C.¹; Hypolito R.²; Valarelli J.V.³

¹Doutoranda do Departamento de Mineralogia e Petrologia do Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo. CP 11348 CEP 05422-970, Brasil

²Docente do Departamento de Geologia Econômica do Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo

³Docente do Departamento de Mineralogia e Petrologia do Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo.

ABSTRACT

The accumulation of heavy metals in some clay minerals polluted with industrial wastes has attracted considerable interest in the fields of soil science and surface chemistry. This work presents the results of experiments performed to describe the interaction between vermiculite and industrial waste water in order to observe the efficiency of this mineral in exchanging some heavy metals in solution.

INTRODUÇÃO

A troca catiônica é um processo reversível e depende essencialmente da disponibilidade dos íons pertencentes à estrutura dos minerais e da concentração daqueles que se encontram em solução; é, no entanto, necessário que se leve em conta também que existe estreita relação entre a troca e raio iônico, grau de hidratação e formação de compostos mais estáveis (hidrólise, precipitação etc).

O estudo da propriedade de troca catiônica nos solos assume relevante importância quando se consideram os fenômenos de sorção e dessorção de íons micronutrientes e os processos de fixação e mobilidade de constituintes indesejáveis ao meio ambiente. Neste caso, os argilominerais da zona não saturada, podem ser avaliados como um meio filtrante natural que pode impedir a ação desses constituintes que, dependendo de suas características, podem comprometer a qualidade das águas subterrâneas. Entre os argilominerais a vermiculita é o que apresenta maior capacidade de troca catiônica (CTC), daí o crescente interesse no estudo de suas propriedades e usos.

A capacidade de troca catiônica é medida em miliequivalente por grama ou, mais precisamente, por 100 gramas de amostra (meq/100g).

Este trabalho trata do estudo da capacidade de troca catiônica da vermiculita natural e a piroexpandida, e de sua utilização em reter certos metais indesejáveis ao meio ambiente.

MATERIAIS E MÉTODOS

As amostras de vermiculita utilizadas neste trabalho provém da jazida de Massapé Paulistana, Estado de Piauí, Brasil. Esta jazida é considerada uma das mais importantes do país e o mineral é comercializado na sua forma piroexpandida principalmente para produção de isolantes termo-acústicos.

A vermiculita natural (não expandida), utilizada neste trabalho, foi analisada quimicamente por métodos clássicos e instrumentais, e a determinação de CTC foi efetuada a partir do método proposto por Nicot & Facundo (1970) com modificações que levaram a uma simplificação do método. É apresentado a seguir, de forma esquemática o andamento utilizado.

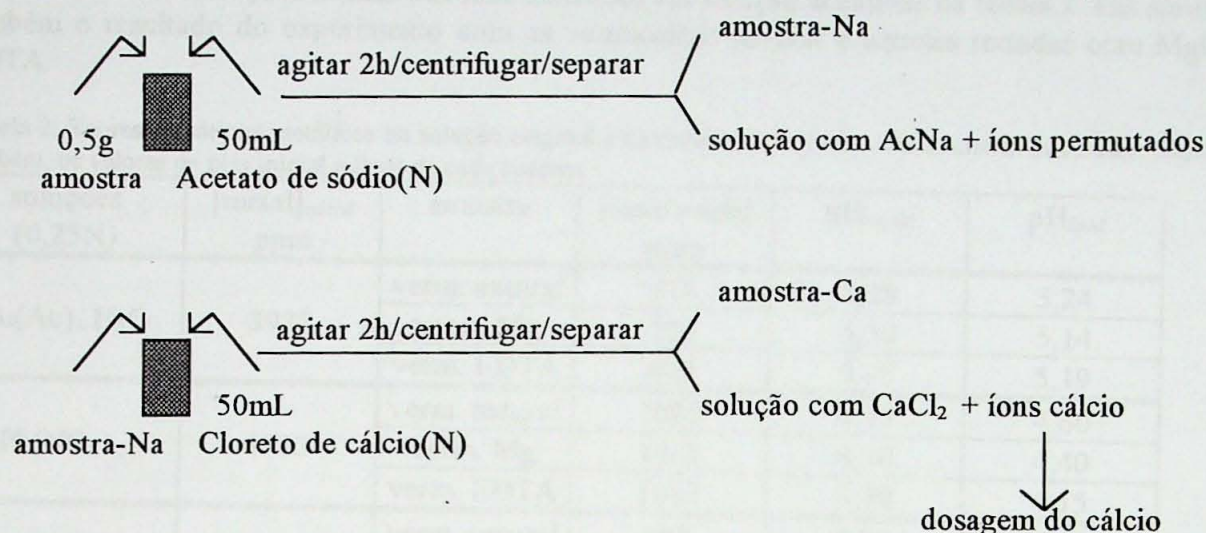


Figura 2: Esquema do método de determinação de CTC.

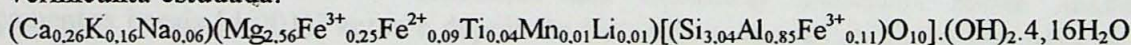
A vermiculita de Paulistana é cálcica e para se obterem as formas magnesiana e totalmente hidratada ela foi tratada com soluções de $MgCl_2$ (M) e EDTA(0,04M).

As amostras de vermiculita natural e aquelas obtidas a partir do tratamento com $MgCl_2$ e EDTA foram utilizadas em experimentos que tiveram por objetivo promover troca de seus íons com cobre, chumbo e zinco, presentes em soluções preparadas em laboratório, e também com os íons de efluente industrial. Estes experimentos consistiram em saturar as amostras com esses íons e medir a eficiência de retenção.

Antes e depois de cada tratamento efetuaram-se análises mineralógicas através de difração de raios X.

RESULTADOS

Os dados das análises químicas permitiram que se determinasse a fórmula estrutural para a vermiculita estudada:



Trata-se, portanto, de uma vermiculita cálcica com carga estrutural relativamente alta (0,74).

Os valores obtidos de CTC para as vermiculitas natural e expandida encontram-se listados na tabela 1.

Tabela 1: Valores de capacidade de troca de cátions (CTC) da vermiculita natural e piroexpandida de Massapé-Paulistana.

vermiculita	CTC (mEqCa/100g de amostra)
natural	139,07
expandida	46,38

As concentrações iniciais dos íons metálicos em solução acham-se na tabela 2. Ela apresenta também o resultado do experimento com as vermiculitas natural e aquelas tratadas com MgCl_2 e EDTA.

Tabela 2: Teores de cátions metálicos na solução original e os retidos na estrutura das amostras estudadas. São dados também, os valores de pHs inicial e final de cada sistema.

soluções (0,25N)	[metal] _{inicial} ppm	amostra	[metal retido] ppm	pH _{inicial}	pH _{final}
$\text{Cu}(\text{Ac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	3925	verm. natural	175	5,28	5,24
		verm. Mg	525	5,30	5,14
		verm. EDTA	600	5,25	5,19
$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	1833	verm. natural	1083	4,15	4,60
		verm. Mg	1083	4,10	4,40
		verm. EDTA	1083	3,90	4,15
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	4750	verm. natural	167	6,30	5,25
		verm. Mg	200	6,00	5,00
		verm. EDTA	500	4,20	3,70

A composição química do efluente industrial utilizado no experimento de retenção de metais por vermiculitas e seus respectivos resultados acham-se na tabela 3.

Tabela 2: Concentrações (ppm) dos íons metálicos do efluente industrial retidos nas amostras estudadas. São relacionados, também, os valores dos pHs inicial e final de cada sistema.

	pH _{inicial}	pH _{final}	Cobre	cromo	níquel	zinco
efluente industrial	12,20	12,00	130,00	10,85	4,00	1,20
vermicula natural	11,95	9,65	109,00	nd	nd	nd
vermiculita-Mg ²⁺	11,80	11,85	129,28	nd	nd	nd
vermiculita-H ₃ O ⁺	11,95	9,65	128,56	nd	nd	nd

Para verificar possíveis mudanças nas estruturas cristalinas foram analisados os espaçamentos basais $[d(001)]$ antes e depois do tratamento com as soluções contendo os metais e com o efluente industrial. Todas mantiveram seu espaçamento de 14,0 Å, exceto aquelas tratadas com chumbo, que passaram a apresentar reflexão basal $[d(001)]$ de 13,5 Å.

CONCLUSÕES

A capacidade de troca catiônica da vermiculita natural, de modo geral, é mais alta que a da expandida. A CTC inferior da vermiculita expandida se deve à perda de água interfoliar, importante no papel de remoção de cátions em vermiculita.

A partir dos resultados analíticos observa-se que o chumbo - que possui raio iônico elevado (1,20 Å) - ficou retido em igualmente em todas as amostras, e que independe da natureza do cátion interfoliar. No caso do níquel e do cobre a retenção pelas vermiculitas depende do cátion interfoliar.

Como era de se esperar as amostras mais hidratadas (aquelas tratadas com EDTA) foram as mais eficientes na troca, seguidas pelas vermiculitas magnesianas e, por último, pelas cálcicas.

As análises por difração de raios X mostraram que quando os cátions interfoliares das vermiculitas originais são substituídas pelo chumbo, a reflexão basal $d(001)$ passa de 14,0 Å para 13,5 Å. Essa pequena contração na estrutura se deve ao elevado raio iônico do chumbo que apresenta menor grau de hidratação. O mesmo não ocorre com níquel e cobre, já que ambos, por possuírem raios iônicos relativamente menores podem se alojar na posição interfoliar das vermiculitas sem alterar seus espaçamentos basais.

As amostras saturadas com cloreto de magnésio e EDTA conseguiram reter cerca de 99% de cobre em solução e a natural, 84%, sem alterar drasticamente o pH das soluções.

Verifica-se, portanto, que a vermiculita tratada com EDTA e a magnesiana ou mesmo as cálcicas podem ser utilizadas em processos de troca iônica a fim de minimizar ou mesmo eliminar íons indesejáveis ao meio ambiente, provenientes de efluentes e rejeitos industriais.

REFERÊNCIA

Nicot B.N.F.; Facundo V.(1970) Contribuição à determinação da capacidade de troca de cátions em argilas. Rev. Cerâmica, 16(62):137-146.