



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
FACULDADE DE OCEANOGRAFIA

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

**NOVO PROCESSO DE ATIVAÇÃO SÓDICA EMPREGADO NO RECICLO
DE UMA VERMICULITA DE USO INDUSTRIAL**

Trabalho de conclusão de curso apresentado por:

AUGUSTO DE FARIAS SILVA RENTE

Orientador: Prof. Dr. Dorsan dos Santos Moraes (UFPA)

Belém – Pará

2019



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
FACULDADE DE OCEANOGRAFIA

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

**NOVO PROCESSO DE ATIVAÇÃO SÓDICA EMPREGADO NO RECICLO
DE UMA VERMICULITA DE USO INDUSTRIAL**

Trabalho de conclusão de curso apresentado por:

AUGUSTO DE FARIAS SILVA RENTE

Orientador: Prof. Dr. Dorsan dos Santos Moraes (UFPA)

Belém – Pará

2019

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP) de acordo com ISBD Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal do Pará

Gerada automaticamente pelo módulo Ficat, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

-
- R422n Rente, Augusto de Farias Silva
Novo processo de ativação sódica empregado no reciclo de uma vermiculita de uso industrial/ Augusto de Farias Silva Rente. — 2019. xi, 39 f. : il. color.
- Orientador(a): Prof. Dr. Dorsan dos Santos Moraes
Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) - Faculdade de Oceanografia, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Pará, Belém, 2019.
1. Adsorção. 2. Argila. 3. Metais pesados. 4. águas residuais.
I. Título.

CDD 551.466



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
FACULDADE DE OCEANOGRAFIA

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

**NOVO PROCESSO DE ATIVAÇÃO SÓDICA EMPREGADO NO RECICLO
DE UMA VERMICULITA DE USO INDUSTRIAL**

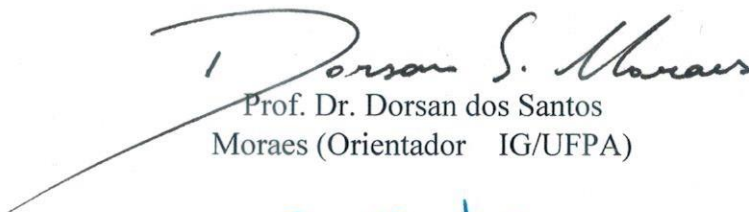
Apresentado por:

AUGUSTO DE FARIAS SILVA RENTE

Como requisito parcial à obtenção do Grau de Bacharel em Oceanografia

Data da Aprovação: 06/12/2019

Banca Examinadora:


Prof. Dr. Dorsan dos Santos
Moraes (Orientador IG/UFPA)


Prof. Dra. Sury de Moura
Monteiro (Membro IG/UFPA)


Prof. Dra. Elizabeth Maria Soares
Rodrigues (Membro ICEN/UFPA)

Dedico este trabalho aos meus pais, irmão e familiares,
pelo apoio incondicional em todos os momentos da
minha vida.

AGRADECIMENTOS

Agradeço as minha primas Queila e Rose por me apoiarem e incentivarem sempre nos meus estudos.

Agradeço ao meu orientador, Prof. Dr. Dorsan dos Santos Moraes. Obrigado pela confiança, oportunidade e por ter contribuído com meu processo de aprendizagem, compartilhado seus conhecimentos acadêmicos, pela dedicação, paciência e por nunca deixar faltar os materiais necessários para a pesquisa.

Aos amigos do laboratório de análises químicas e hidroquímica Natalino Valente Moreira de Siqueira, Leila Maria Miranda Hanna, Maria Izanet Pantoja de Melo, Mário Antônio Correa, Liliane Nogueira da Silva, Mário Failache, Élide Oliveira obrigado pela parceria nos trabalhos laboratoriais, momentos de descontração e companheirismo.

Agradeço ao corpo docente do curso de oceanografia da UFPA Mamar El Robrini, Sury Monteiro, Leilanne Ranieri, Alexandre Casseb, Cristiane Ferreira, Estanislau Luczynski, James Lee, Jose Martinelli, Marcelo Cohen, Marcelo Petracco, Marcelo Rollnic, Pedro Walfir, Renan Peixoto, Silvia Kawakani Solana Boschilia e Vinicius Kutter, pela paciência, dedicação e amor ao ensino da oceanografia.

A secretária do curso de oceanografia Mônica Cristina Pantoja Peinado pelo companheirismo e eficiência em seu trabalho na coordenação do curso.

Aos amigos do curso de oceanografia Mayara Rodrigues, Lucas Almeida, Haroldo da Igreja, Carla Nascimento, Letícia Vale e Leonardo Rodrigues pela parceria e bons momentos proporcionados no decorrer dessa jornada.

A CAPES pela concessão da bolsa, a qual contribuiu para a realização e conclusão deste trabalho.

Aos bibliotecários da UFPA pela ajuda prestada durante todo o curso, em especial aos da biblioteca do Instituto de Geociências.

E finalmente a todos que contribuíram de maneira direta ou indiretamente para a elaboração e conclusão deste trabalho

“Independente das circunstâncias, devemos ser sempre humildes, recatados e despidos de orgulho.”

Dalai Lama.

RESUMO

A profunda relação entre as indústrias de mineração e os recursos hídricos propiciam riscos a contaminação de águas superficiais e subterrâneas, fato que gera uma grande preocupação considerando principalmente o poder de dispersão dos contaminantes pelas águas e a capacidade de bioacumulação dos metais pesados veiculados nos organismos. Há diversos métodos para a remoção e remediação desses contaminantes nos efluentes industriais e no meio ambiente, dentre eles a utilização de cal, a fitoremediação, uso de carvão ativado e aluminossilicatos. Ultimamente vem se destacando os argilominerais de argila pelo seu baixo custo como a vermiculita, as quais são utilizadas como adsorventes naturais. Pesquisas recentes apontam para a possibilidade de modificação estrutural desses insumos, e como consequência melhora do seu comportamento expansivo, adsorptivo e fenômenos reológicos além da reatividade, o que os torna interessante para a investigação científica pelo seu potencial de aplicação na remediação de contaminação provocada por desastres ambientais e no tratamento de águas residuais. Esta pesquisa tem como objetivo principal a modificação de argilominerais para atuarem como adsorvente de íons cobre II visando o controle e remediação de possíveis desastres ambientais. Para isso foi simulando a composição de uma barragem de rejeitos de uma mina de cobre na região norte do Brasil. No decorrer da pesquisa três argilominerais foram testados, uma vermiculita, uma bentonita e uma amostra de caulim flint. As amostras foram tratadas quimicamente com CS₂ e NaOH 14%, o tratamento aplicado mostrou-se eficiente na síntese de uma vermiculita sódica e na formação de um subproduto, o qual tratou-se de um tipo de xantato metálico, para os demais materiais não foram observados resultados significativos. A caracterização da vermiculita foi realizada por DRX, IVTF, MEV/EDS, ATG e adsorção e dessorção por N₂ a -196° C) para vermiculita e vermiculita sódica e IVTF, MEV/EDS e imagens micrográficas para o xantato metálico. O processo de adsorção de Cu²⁺ foi bem-sucedido em meio ácido. A vermiculita sódica apresentou eficiência de adsorção superior a 100% em comparação com vermiculita natural.

Palavras-chave: Adsorção. Argila. Metais pesados. Águas residuais.

ABSTRACT

The deep relationship between the mining industries and water resources poses risks to surface and groundwater contamination, a fact that is of great concern considering mainly the dispersing power of the contaminants in the waters and the bioaccumulation capacity of the heavy metals conveyed in the organisms. There are several methods for the removal and remediation of these contaminants in industrial wastewater and environment among them the use of lime, the phytoremediation, activated charcoal use and aluminosilicate. Lately has been emphasizing the clay minerals for its low cost as vermiculite, which are used as natural adsorbents. Recent research points to the possibility of structural modification of these inputs, and consequently improving its expansive behavior, adsorptive and phenomena rheological beyond reactivity, which makes them interesting for scientific research because of their potential application in remediation of contamination caused by environmental disasters and wastewater treatment. The current research has as main objective the modification of clay minerals to act as adsorbent of copper II ions aiming at the control and remediation of possible environmental disasters. For this, it was simulating the composition of a tailings dam of a copper mine in the northern region of Brazil. During the development of the research three clay minerals, a vermiculite, a bentonite and a flint kaolin sample were tested. The samples were subjected to chemical processing using CS₂ and NaOH 14% reagents, which was efficient in the synthesis of a sodium vermiculite generating a byproduct, which was a type of metallic xanthate, for the other materials no significant results were observed. The characterization of vermiculite was performed by XRD, FTIR, MEV/EDS, TGA and N₂ adsorption and desorption at (-196 ° C) for sodium vermiculite and vermiculite and FTIR, MEV/EDS and micrographs for metallic xanthate. The Cu²⁺ adsorption process was successful in acid medium only for vermiculite, the synthesized material presented adsorption efficiency higher than 100% compared to the raw material.

Key words: Adsorption. Clay. Heavy metals. Residual waters.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Modelo esquemático da camada estrutural básica de uma argila.....	14
Figura 2 - Vermiculita descartada, no estacionamento do Instituto de Geociências da UFPA.....	15
Figura 3 - Sistema de refluxo, síntese da vermiculita sódica.	16
Figura 4 - Minério de cobre oxidado cedido pela empresa Vale S/A <i>in natura</i>	18
Figura 5 - Difratoogramas de raios-x das vermiculitas bruta e sódio ativada.....	20
Figura 6 - Microscopia eletrônica de varredura das vermiculitas bruta e sódio ativada.....	21
Figura 7 - Espectros de absorção na região do infravermelho das vermiculitas bruta e sódio ativada	22
Figura 8 - Isotermas de adsorção/dessorção de N ₂ das amostras.....	23
Figura 9 - Curvas ATG para as vermiculitas, bruta e sódio ativada.....	24
Figura 10 - Cristalização do xantato metálico.	25
Figura 11 - Micrografia do xantato metálico.....	26
Figura 12 - Imagens de MEV do xantato metálico	26

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA	iv
AGRADECIMENTOS	v
EPÍGRAFE	vi
RESUMO	vii
ABSTRACT	viii
LISTA DE ILUSTRAÇÕES	ix
1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVOS	3
2.1 GERAL.....	3
2.2 ESPECÍFICOS.....	3
3 REVISÃO DA LITERATURA	4
3.1 ÁGUA E MINERAÇÃO.....	4
3.2 METAIS PESADOS	6
3.2.1 Cobre	8
3.3 MEIOS DE REMEDIAÇÃO DE METAIS PESADOS	9
3.4 ADSORÇÃO	9
3.5 ARGILOMINERAIS	10
3.5.1 Caulim	11
3.5.2 Bentonita	12
3.5.3 Vermiculita	13
4 MATERIAIS E MÉTODOS	15
4.1 SELEÇÃO DAS AMOSTRAS.....	15

4.2 SÍNTESE DA VERMICULITA SÓDIO ATIVADA	15
4.3 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS	16
4.3.1 Difração de raios-X (método do pó).....	16
4.3.2 Morfologia e composição química semi-quantitativa.....	17
4.3.3 Espectro de absorção na região do infravermelho	17
4.3.4 Análise termogravimétrica.....	17
4.3.5 Área superficial específica e volume de poros	17
4.3.6 Micrografias	17
4.4 SIMULAÇÃO DE UMA BARRAGEM DE REGEITOS CONTAMINADA COM ÍONS COBRE II.....	18
4.5 TESTE DE ADSORÇÃO DE ÍONS COBRE II	19
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	20
6. CONCLUSÕES	29
REFERÊNCIAS	30
ANEXO A - NEW SODIUM ACTIVATED VERMICULITE PROCESS. TESTING ON CU²⁺ REMOVAL FROM TAILING DAM WATERS	39

1 INTRODUÇÃO

A substância mais importante e indispensável para a vida na terra é a água. No entanto o desenvolvimento da civilização e das atividades industriais as margens de rios e zonas costeiras, tem levado a alterações constante na qualidade dos recursos hídricos. Um dos principais danos observados além da degradação visual da paisagem é a contaminação da água por metais pesados numa faixa considerada tóxica para várias espécies de seres vivos (Soares *et al.* 2001).

A toxicidade dos metais pesados está relacionada a capacidade desses elementos de perderem elétrons e formar cátions, a bioacumulação desses contaminantes pode causar desordem bioquímica, distúrbios endócrinos e alterações celulares, efeitos que são amplamente descritos em diversos organismos (Altenhofen *et al.* 2017, Dalzochio *et al.* 2016, Nabinger *et al.* 2018).

Algumas das principais fontes de metais pesados contaminantes para meio ambiente em especial os recursos hídricos são oriundos das águas residuais industriais, esgoto doméstico e hospitalar, as lavouras e o escoamento de aterros sanitários (Vareda *et al.* 2019).

A exploração mineral é uma atividade econômica do setor primário extremamente importante, no entanto é uma fonte substancial de metais pesados, causadora de grandes impactos ambientais, que geram preocupação para a sociedade e para as empresas mineradoras que buscam formas de contornar esses problemas a fim de minimizar os danos ao meio ambiente.

Atualmente, a preocupação pela dispersão de metais pesados no meio ambiente oriundos da mineração ganha força, devido principalmente aos recentes acontecimentos, como os rompimentos das barragens de Mariana e Brumadinho em Minas Gerais, divulgados na mídia nacional e o transbordamento de barragens e lançamento irregular de resíduos de mineração sem tratamento por mineradoras no estado do Pará, pois segundo relatório publicado pelo Instituto Evandro Chagas, as análises mostram que os níveis de Al, Fe, Cu, As, Hg e Pb nas águas superficiais do rio Murucupi, região próxima ao município de Barcaena estão acima dos níveis aceitáveis de acordo com a resolução 430/2011 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), indicando que elas são impróprias para pesca e consumo humano, reflexo do despejo ilegal de resíduos de mineração na região que afeta tanto a população local quanto o meio ambiente (Lima *et al.* 2018).

No sudeste paraense, região próxima à cidade de Marabá, encontra-se o maior empreendimento de extração de cobre do Brasil, a mina de Salobo que envolve a operação integrada de lavra a céu aberto, beneficiamento e transporte de cobre e ouro, sendo o minério

de cobre o principal explorado. Assim, há o risco de contaminação de solos e recursos hídricos por esse metal, o que pode resultar em danos ambientais e a saúde pública. Esses riscos geram uma demanda por materiais e métodos mais eficientes, eficazes e baratos para a remoção desses contaminantes, principalmente em águas residuais oriundas da indústria da mineração.

Algumas argilas destacam-se por apresentarem propriedades adequadas à adsorção de espécies químicas nos seus sítios de cargas negativas permanentes e de cargas variáveis que ocorrem de acordo com o pH do meio em alguns de seus argilominerais constituintes (Nobrega 2007). Alguns desses materiais também apresentam o que chamamos de seletividade iônica, sendo predispostos a adsorverem determinados íons em detrimento a outros, fato relacionado a distribuição de cargas no material e sua capacidade de troca iônica.

Argilominerais além de serem considerados adsorventes naturais que apresentam ótimo custo e benefício neste processo de remoção de metais pesados do meio ambiente, hoje pela sua modificação estrutural por meio de tratamentos físicos ou químicos (Funcionalização e organofuncionalização) podem resultar em mudanças de algumas propriedades desses materiais, como comportamento expansivo, adsorção, fenômenos reológicos além da reatividade, proporcionando melhor eficácia no processo em relação ao material bruto (Moraes *et al.* 2017).

Desta forma, a modificação estrutural dos argilominerais torna-se interessante para a investigação científica devido seu notório potencial de aplicação em processos industriais, principalmente na remediação de desastres ambientais e no tratamento de águas residuais contaminadas por metais pesados.

2 OBJETIVOS

2.1 GERAL

O presente estudo tem por objetivo principal a modificação estrutural de alguns argilominerais de argila por método químico seguido de seu teste como adsorvente de íons cobre II em águas residuais da indústria da mineração.

2.2 ESPECÍFICOS

- Selecionar amostras de argilas aptas segundo a literatura a sofrerem o processo de funcionalização.

- Submeter a amostra de argila selecionada ao processo de funcionalização com hidróxido de sódio e dissulfeto de carbono.

- Caracterizar a amostra de argila bruta e funcionalizada empregando as técnicas da difração de raios-X, método do pó, (DRX), microscopia eletrônica de varredura acoplada a espectroscopia de energia dispersiva de raios-X, (MEV/EDS), espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier, (IVFT), análise termogravimétrica, (ATG), determinação da área superficial específica e volume de poros por fisissorção de N₂ a -196° C, determinação da acidez superficial total e análise morfológica por imagens micrográficas.

- Simular uma barragem de rejeito de minério contaminada com íons cobre II com uma amostra cedida pela empresa Vale S/A.

- Executar testes de adsorção do material bruto e funcionalizado simulando o tratamento de uma barragem de rejeito de minério contaminada com íons cobre II.

- Comparar a eficiência dos materiais bruto e funcionalizado.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 ÁGUA E MINERAÇÃO

A mineração no Brasil passou a ganhar notoriedade a partir do século XVIII, movimentando o cenário econômico da época. Com a gradual instalação de centros urbanos sugeriu a necessidade do desenvolvimento econômico e de novas matérias-primas como ferro, cobre e níquel, os processos inerentes a mineração foram se aprimorando com a aplicação de novas técnicas de lavra e beneficiamento, sendo de vital importância, desde seus primórdios, para o desempenho das atividades mineradoras os recursos hídricos (ANA & IBRAM, 2006).

O processo de gestão do uso de água no setor mineral é um fator chave para esse tipo de indústria, uma vez que ela pode estar presente ao longo de toda cadeia de processamento mineral. As fontes de água para uso na mineração podem ser classificadas basicamente como fontes subterrâneas, de superfície e as chamadas águas de reuso. Sendo objeto de estudos com a finalidade de se investigar características adequadas à sua reutilização com baixos custos (Sampaio *et al.* 2018).

As interações entre os processos de mineração e a água ocorrem desde a abertura da cava onde se tem a necessidade do rebaixamento do nível da água subterrânea, nas barragens de contenção de sedimentos e de rejeitos, no tratamento de efluentes para a reutilização ou descarte da água, na concentração do minério e segundo Levay (2001) no processo de flotação onde o total de água utilizada chega a 85% do volume da polpa minério/água.

Martines (2015) ressalta o vínculo de interdependência que existe entre a prática sustentável dos negócios e a preservação dos recursos hídricos sugerindo a necessidade de um amplo debate sobre a responsabilidade corporativa em relação às águas. Na mineração a sustentabilidade dos recursos hídricos é uma questão desafiadora, haja vista o grande consumo de água nos processos de lavra e a importância econômica da atividade mineradora no cenário nacional, fornecendo a matéria prima para diversas indústrias, sendo inegável os impactos sociais e ambientais inerentes a utilização e extração dos recursos naturais. Tais como a retirada da cobertura de vegetação, poluição e contaminação dos solos e recursos hídricos pelas substâncias utilizadas, aumento do processo de erosão, sedimentação e assoreamento dos rios, poluição do ar, geração de resíduos, mortalidade dos animais, migração dos animais da área e poluição sonora (Leite 2017).

Tendo em vista tais impactos ambientais, alterações na qualidade da água podem decorrer da deposição de resíduos contaminando águas superficiais e subterrâneas além do assoreamento dos cursos d'água. No solo, a remoção da vegetação aumenta o risco de erosão,

a utilização de explosivos afeta a qualidade do ar, havendo severo comprometimento da fauna e flora devido as modificações do ambiente natural (Tonietto & Silva 2011).

A prática do tratamento e adequação dos parâmetros físico-químicos da água para o descarte e reuso nos diversos processos industriais por parte das mineradoras está atrelada a conservação dos recursos hídricos, redução dos impactos ambientais, seu uso racional e a sustentabilidade do empreendimento. Segundo Souza (2016), para a implantação de um sistema de reuso, deve-se considerar variadas fases visando segurar a correlação entre os benefícios ambientais e econômicos, a fim de garantir o baixo custo do controle ambiental para que assim esse sistema possa ser visto como uma aplicação lucrativa de recursos.

O reaproveitamento da água no processo produtivo e a redução do seu consumo objetiva a redução de custos no processo de tratamento dos efluentes descartáveis elevando a margem de dividendos da empresa e minimizando a extração desse recurso de sua fonte. Segundo o relatório de sustentabilidade 2018 da VALE, a empresa teve um aproveitamento de água de reuso de 83% da demanda total entorno de 956 milhões de metros cúbicos.

As condições litológicas, mineralógicas e o processo de drenagem empregado, são de grande influência na qualidade da água, em condições favoráveis pode-se obter um efluente de excelente qualidade, apropriado a irrigação ou ao uso industrial. Porém, quando as condições não são favoráveis podem ocorrer problemas de acidez juntamente com metais pesados, elevada salinidade, entre outros problemas associados à contaminação, desta forma a água deve ser acumulada em barragens de evaporação ou adequadamente tratada para cumprir os parâmetros de qualidade aceitável necessários ao descarte ou reuso. Nesse caso, devem-se monitorar os parâmetros físico-químicos, tais como, temperatura, sólidos em suspensão e o nível de acidez, um dos parâmetros mais problemáticos que afeta negativamente a qualidade das águas. Provocada pela chamada drenagem ácida de mina, as águas ácidas se formam no interior das cavas das minas ou em contato com as pilhas de rejeitos estéril (ANA & IBRAM 2006).

O CONAMA estabelece na resolução 430/2011 condições, parâmetros, padrões e diretrizes para gestão e lançamento de efluentes em corpos de água receptores, apresentando os valores aceitáveis de metais pesados para águas superficiais conforme demonstrado na tabela 1.

Neste aspecto, destaca-se a importância do controle das características físico-químicas das águas utilizadas nos processos de mineração, com eficiente gestão deste recurso, através de métodos de prevenção, correção e tratamentos ativos e passivos. Assim, o sucesso e a exequibilidade da atividade mineradora fundamenta-se fortemente em sua relação com a água,

demandando conhecimento do contexto hidrológico e adequada interação, durante todo o ciclo de vida da mina, exploração, operação, fechamento e pós-fechamento das minas, bem como no tratamento dos minérios (ANA & IBRAM 2006).

Tabela 1 - Valores aceitáveis de metais pesados para águas superficiais.

Parâmetros inorgânicos Valores máximos
Arsênio total 0,5 mg/L (As)
Bário total 5,0 mg/L (Ba)
Boro total (Não se aplica para o lançamento em águas salinas) 5,0 mg/L (B)
Cádmio total 0,2 mg/L (Cd)
Chumbo total 0,5 mg/L (Pb)
Cianeto total 1,0 mg/L (CN ⁻)
Cianeto livre (destilável por ácidos fracos) 0,2 mg/L (CN ⁻)
Cobre dissolvido 1,0 mg/L (Cu)
Cromo hexavalente 0,1 mg/L (Cr ⁺⁶)
Cromo trivalente 1,0 mg/L (Cr ⁺³)
Estanho total 4,0 mg/L (Sn)
Ferro dissolvido 15,0 mg/L (Fe)
Fluoreto total 10,0 mg/L (F)
Manganês dissolvido 1,0 mg/L (Mn)
Mercúrio total 0,01 mg/L (Hg)
Níquel total 2,0 mg/L (Ni)
Nitrogênio amoniacal total 20,0 mg/L (N)
Prata total 0,1 mg/L (Ag)
Selênio total 0,30 mg/L (Se)
Sulfeto 1,0 mg/L (S ⁻)
Zinco total 5,0 mg/L (Zn)

Fonte: (CONAMA 2011).

3.2 METAIS PESADOS

O termo “metais pesados” vem sendo utilizado para definir elementos metálicos que apresentam pesos atômicos na ordem de 63,5 - 200,6 g/mol e densidade relativa superior a 5,0 g/mL. Quando em elevadas concentrações são associados a poluição do meio ambiente e

potencialmente tóxico a organismos, provocando várias doenças, desordem endócrina e metabólica em humanos, animais e na vida aquática, podendo também ser referenciado na literatura como elementos traços por alguns autores e sem definição oficial na literatura (Ahmed & Ahmaruzzaman 2016, Duffus 2002).

Ocorrendo naturalmente no meio ambiente, oriundos da lixiviação dos solos e rochas, elementos na concentração traços mostram-se presentes em todos os ambientes naturais, não causando intoxicação os organismos. O efeito tóxico causado por esses elementos depende principalmente de sua concentração, mas também se deve a sensibilidade do organismo exposto ao contaminante.

Elementos-traços como cobalto (Co), cobre (Cu), ferro (Fe), manganês (Mn), molibdênio (Mo), níquel (Ni) e zinco (Zn), são considerados micronutrientes fazendo parte integrante de proteínas envolvidas em diversas funções biológicas e metabólicas como as presentes no sistemas de enzimas envolvidas na glicose, ciclo do ácido tricarboxílico, cadeia de transporte de elétrons, fotossíntese, respiração celular, transporte de oxigênio, estabilidade protéica, limpeza de radicais livres, transcrição de DNA, sendo de vital importância para o desenvolvimento saudável da flora e fauna (Libes 2009).

Em contrapartida, outros elementos-traços como mercúrio (Hg), chumbo (Pb), cromo (Cr), cádmio (Cd) e arsênio (As), não apresentam funções bioquímicas, sendo extremamente tóxicos devido sua elevada reatividade, quando absorvidos por animais e vegetais esses elementos são bioacumulados e capazes de formar compostos não metabolizáveis causando intoxicações em todos os níveis da cadeia trófica (Rocha 2008).

A bioacumulação é uma das principais características dos elementos traços comumente disperso pela água, muitas vezes oriundos de fontes antrópicas apresentam concentrações acima das encontradas naturalmente, evidenciando um elevado potencial de contaminação da biota aquática. Vários estudos enfatizam distúrbios reprodutivos em diversas espécies que podem afetar na redução da população desses indivíduos (Rodrigues *et al.* 2019).

As fontes antrópicas de elementos traços para o meio ambiente são diversas, advindo de várias atividades industriais do setor primário e secundário. Alguns exemplos podem ser citados como a atividade agrícola que utiliza de fertilizantes, pesticidas, biossólidos e adubos. Esses materiais são ricos em Co, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Zn, As, Cd, Cr, Pb, Hg, Se, Tl e Sb, solos com abundância desses elementos acabam por serem lixiviados, contaminando córregos e rios próximos (Rocha 2008).

A atividade da mineração provoca, como várias outras atividades extrativistas, problemas ambientais, em particular aos recursos hídricos, principalmente no que concerne à

poluição das águas e à degradação de áreas sob exploração mineral. Os rejeitos minerais são ricos em metais pesados e são depositados em barragens de rejeitos que podem conter águas de baixo pH potencializando a dissolução desses metais em meio aquoso gerando risco ambiental, que pode ocorrer por infiltração desse material no solo, pelo transbordo da barragem ou até mesmo seu rompimento (ANA & IBRAM 2006).

No que tange ao aporte natural de elementos metálicos para corpos aquáticos, constata-se que esses elementos são incorporados ao sistema por meio de processos geoquímicos. Destacando-se o intemperismo químico através da lixiviação de solos e rochas e a interação de corpos hídricos com os mesmos, além da precipitação atmosférica úmida e seca que constituem uma importante fonte natural de elementos metálicos (Klaassen 2008)

3.2.1 Cobre

De coloração laranja metálico, conhecido desde a pré-história, o cobre apresenta grande relevância comercial, encontra-se naturalmente no estado sólido. Considerado metal de transição o cobre está disposto no bloco d, grupo 11 da tabela periódica, seu número atômico é 29 e peso atômico 63,54 g/mol.

De vital importância ao organismo humano, em baixas quantidades, o cobre atua principalmente formando complexos protéicos, auxiliando nas funções exercidas pelo ferro na hemoglobina, na síntese da vitamina C, formação do colágeno, na integridade funcional de ossos, cartilagens, tendões e pele. Estando presente na biossíntese da elastina, principal proteína responsável pela elasticidade dos vasos sanguíneos, pulmão e pele (Kahn 2015).

Maleável, reciclável, resistente à corrosão e a altas temperaturas o cobre é o terceiro metal mais utilizado no mundo depois do ferro e alumínio. No Brasil 66% do consumo de cobre é voltado para aplicações elétricas e eletrônicas como em fiações de geração e condução de energia, nos aparelhos televisores, celulares, computadores, praticamente todos equipamentos eletrônicos. Combinado com o níquel, o cobre forma uma liga que impede que crustáceos se fixem aos cascos dos navios. A liga de cobre e zinco apresenta maior maleabilidade e propriedades acústicas melhores do que as dos dois metais sozinhos sendo empregadas em trompetes, trombones, sinos e pratos (VALE 2019).

Dados do Instituto Brasileiro de Mineração (IBRAM) demonstram que a indústria extrativa mineral representa 1,4% do Produto Interno Bruto nacional (IBRAM 2018). No cenário nacional o estado do Pará é considerado um estado estratégico para as indústrias de manufatura, possuindo mais de 80% das reservas brasileiras de cobre medidas e indicadas (Marabá e Canaã dos Carajás). A região amazônica abrange seis projetos que visam à

exploração e beneficiamento de cobre, sendo cinco deles desenvolvidos pela VALE (Malerba *et al.* 2012).

3.3 MEIOS DE REMEDIAÇÃO DE METAIS PESADOS

A prevenção é a melhor maneira de se evitar que substâncias nocivas, como os metais pesados provenientes de processos industriais contaminem o meio ambiente, para isso não devemos nos restringir a um único procedimento, mas a uma combinação de vários, pois nem um procedimento único é capaz de proporcionar um tratamento adequado, devido à complexidade dos efluentes, sendo as técnicas de remediação implantadas em função do problema específico a resolver, pois sua eficiência pode ser muito diferente de um caso para outro (Ahmed & Ahmaruzzaman 2016, ANA & IBRAM 2006).

Diversos métodos de remoção desses poluentes são estudados com o emprego de produtos químicos para a precipitação e controle do pH como a cal, a eletrólise, osmose reversa, a utilização de adsorventes como carvão ativado, aluminossilicatos e as argilas como as vermiculitas, bentonitas e caulinitas. Cada um desses processos tem vantagens e desvantagens, porém o método de adsorção é um dos mais efetivos no tratamento de remoção de metais pesados devido ao baixo custo dos adsorventes no mercado (ANA & IBRAM 2006, Borba 2006).

Dentre tantos meios de remoção desses poluentes e associado a leis ambientais cada vez mais rigorosas, há um grande estímulo as pesquisas que busquem mais eficiência na redução dos custos desses processos, e como alternativa o reaproveitamento de resíduos industriais como o uso de alguns tipos de argilas, por apresentarem grande potencial de adsorção, baixo custo e elevada disponibilidade.

3.4 ADSORÇÃO

Os riscos inerentes de contaminação ambiental associados as indústrias de base por metais pesados geram uma demanda científica pela busca de materiais alternativos de baixo custo que possam impedir, minimizar ou remediar os efeitos desses contaminantes no ambiente. Sendo assim, vários procedimentos são alvos de estudos para limitar a mobilidade e biodisponibilidade dos metais pesados, destacando-se a adsorção por minerais de argila (Aguiar & Novaes 2002, Chui 2005, Lacin *et al.* 2005, Rodrigues *et al.* 2004, Snchez *et al.* 1999).

Os minerais argilosos empregados no processo de adsorção são conhecidos como “minerais ambientais” ou “minerais verde” sendo eles o caulim, a bentonita, a atapulgita, a

vermiculita, dentre outros, podem ser utilizados em sua forma natural ou modificados dependendo das características do material, do tratamento aplicado ao efluentes, da própria adsorção dos metais pesados e das espécies orgânicas (Luz & Lins 2005).

A reatividade nos argilominerais está atrelada a reações de transferência de cargas. A estrutura do material pode adquirir carga através de reações ácido-base, lixiviamento de sua estrutura e reações de troca iônica. Na realidade cada argilomineral de argila apresenta propriedades inerentes a sua estrutura cristalina que determina os pontos de interação e a carga que será necessária para cada reação (Gupta & Bhattacharyya 2012, Li *et al.* 2009).

O processo de adsorção voltado para a remoção de metais pesados se beneficia justamente na utilização de materiais de baixo custo, no entanto sua performance decorre da seletividade do sorvente em relação ao íon metálico, portanto, em alguns casos, o pré-tratamento é fundamental para o aprimoramento da predisposição à adsorção (Hashem *et al.* 2015, O'Connell *et al.* 2008).

Alguns fatores influenciam no processo de adsorção os quais são: área superficial, temperatura do sistema, natureza do solvente, propriedades do adsorvente e do adsorvato, e o pH do meio (Mota 2018).

3.5 ARGILOMINERAIS

O termo “argila” é designado a definir todas as partículas com granulometria fina encontrada nos sedimentos e resíduos da mineração, não havendo qualquer aceção mineralógica. Já a classificação pelo diâmetro do grão independente de composição química ou mineralógica, compreendendo granulometrias inferiores a 0,004 mm ou inferiores a 0,002 mm (Suguo 2003).

A aplicabilidade desse tipo de material vem sendo estudada a décadas, devido sua grande versatilidade para diversos processos industriais. A mais notória aplicação das argilas foi no processo do francês Eugene Houdry de craqueamento de petróleo na década de 1920, onde se produzia derivados de menor densidade a partir de óleo de lignito, o que era realizado combinando catalisadores (montmorillonita ácido ativada) com tratamento térmico (Mills *et al.* 1996).

Nos anos de 1970 a crise do petróleo impulsionou as pesquisas sobre as propriedades dos argilominerais, havendo grande interesse por catalisadores com tamanho de poros complementares aos das zeólitas (Bergaya *et al.* 2006; Coelho & Santos, 2007).

As principais propriedades apresentadas pelos argilominerais são: sua diminuta granulometria, característica principal em conjunto com sua porosidade, o que garante uma

elevada área superficial. A reatividade superficial proporcionada pelo desequilíbrio de cargas, o que atribui capacidade de troca iônica em sua superfície e os espaços intercamadas, características essenciais para os processos de adsorção e catálise, juntamente com o formato dos cristais que influencia na plasticidade do material e em seu comportamento expansivo.

Assim, é possível através de processos físicos, físico-químicos ou químicos, modificar estruturalmente esses materiais de acordo com as necessidades, podendo potencializar ou atribuir novas propriedades aos argilominerais de argilas.

Por ser um insumo de baixo custo, abundante, maleável estruturalmente e apresentar diversas propriedades e aplicações devido aos argilominerais presentes em sua composição, as argilas se tornam de grande interesse econômico e industrial, como nos estudos que demonstram a possibilidade de determinadas argilas atuarem com grande capacidade adsorviva em processos de remediação de contaminantes em áreas gravemente afetadas (Caldarone *et al.* 1994).

3.5.1 Caulim

O caulim é um dos minerais mais importantes comercialmente, utilizado nas indústrias para diversos fins, facilmente encontrado em grandes quantidades na crosta terrestre. Podendo ser descrito como um mineral do grupo dos filossilicatos, de coloração branco, macio e muito fino de fórmula unitária $Al_2Si_2O_5(OH)_4$, formados através do intemperismo em rochas cristalinas, ricas em feldspato. Sua configuração estrutural apresenta uma de folhas de tetraedros de silício e octaedros de alumínio sobrepostas na proporção 1:1 (Cercená 2013; Martinello 2014).

Até o século XIX, a utilização do caulim era voltada quase exclusivamente para a indústria da cerâmica. No entanto, após a descoberta da aplicabilidade desse insumo como carga de papel, a partir da década de 1980 novas aplicações e estudos surgiram a cerca dessa matéria prima (Silva 2003).

Os interesses científicos e industriais em torno das propriedades do caulim estão atreladas as características reativas que ocorrem entre as suas camadas e superfície, em função da estrutura de sua célula unitária com camadas sobrepostas ligadas por forças de Van der Waals e ligações de hidrogênio, sendo os principais atores reacionais grupos funcionais como hidroxilas (Cheng *et al* 2010).

Devido suas características físico-químicas e baixo custo, várias pesquisas voltadas para o estudo do caulim mostram a eficácia desse material como adsorvente de metais pesados como chumbo, cádmio e cromo tanto do material *in natura* quanto como metacaulim

(Campos *et al.* 2006; Santana *et al.* 2016). Dessa forma é possível que novos processos de ativação desse material possam aprimorar seu potencial adsorptivo.

No seu beneficiamento, um dos grandes problemas ambientais é a geração de resíduos provenientes de sua lavra e beneficiamento, pois, grandes quantidades de resíduos são geradas todos os anos e um dos grandes desafios da ciência é encontrar soluções sustentáveis para destinar uma aplicabilidade para esse tipo de rejeito.

3.5.2 Bentonita

Originalmente foi designado como bentonita uma argila plástica e coloidal presente em uma rocha descoberta em Fort Benton, Wyoming, EUA. Atualmente esse termo é utilizado para designar argilas com alto teor de montmorilonita, argilomineral que faz parte do grupo das esmectitas, podendo ser calcárea ou sódica, as partículas desse argilomineral podem variar de tamanhos entre 2 μm a 0,1 μm em diâmetro, com tamanho médio de 0,5 μm e formato de placas ou lâminas (Borges 2018, Luz & Lins 2005).

A bentonita é um aluminossilicato de fórmula unitária $[(\text{Mg},\text{Ca})\text{O}.\text{Al}_2\text{O}_3\text{Si}_5\text{O}_{10}.\text{nH}_2\text{O}]$ que apresenta uma configuração estrutural 2:1, originada a partir da decomposição de cinzas vulcânicas, possuem com maior frequência os cátions trocáveis Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Al^{3+} e Fe^{3+} . No Brasil, são conhecidos apenas depósitos de bentonitas policatiônicas contendo variado teor de outros argilominerais, a única bentonita brasileira contendo teor aceitável de sódio atuando como cátion trocável está localizada no município de Boa Vista, Estado da Paraíba. Devido ao interesse tecnológico e comercial acerca das bentonitas monocatiônicas é possível produzir bentonitas sódicas ou cálcicas, através de processamento químico, com propriedades físico-químicas similares às das bentonitas verdadeiras no sentido geológico (Lbano *et al.* 2011, Santos 1989).

A variada gama de aplicações das bentonita despertam um grande interesse comercial, principalmente as bentonitas sódicas que possuem notável capacidade expansiva e de hidratação sendo as mais adequadas a aplicações como agente tixotrópico de fluidos de perfuração de poços de petróleo e de água, aglomerante de areias de moldagem usadas em fundição e na pelletização de minério de ferro. As bentonitas cálcicas calcinadas apresentam alta adsorção e absorção sendo utilizadas no descoramento de óleos podendo também ser utilizadas como impermeabilizantes de bacias devido a suas propriedades como plasticidade, impermeabilidade, resistência à compressão (Coelho *et al.* 2007, Lagaly & Ziesmer 2003, Luz & Lins 2005).

Por possuir uma elevada área superficial e propriedades reativa, a bentonita torna-se interessante para aplicações como adsorventes de íons metálicos, pesquisas recentes demonstram sua eficiência na adsorção de cromo (VI), ferro (III) e chumbo (II) em solução aquosa, seu baixo custo e eficiência o tornam um insumo relevante para esse tipo de aplicação (Borges 2018).

3.5.3 Vermiculita

A vermiculita é um argilomineral lamelar que apresenta íons hidratados trocáveis entre as camadas como Mg^{2+} ou Ca^{2+} , quimicamente descrita como $(Mg,Ca)_{0,7}(Mg,Fe,Al)_6[(Al,Si)_8O_{20}](OH)_{4,8}H_2O$, presente em rochas alcalinas e eventualmente em pegmatitos, é um mineral proveniente de rochas ígneas, geralmente formado através do intemperismo sofrido pela biotita (Fonseca *et al.* 2007, Morais *et al.* 2015, Smalley 2006).

Pertencendo ao grupo dos aluminossilicatos, a vermiculita se destaca por sua baixa densidade, elevada porosidade e área superficial, com predominância de alumínio, ferro e cálcio em sua estrutura, morfológicamente assemelha-se muito com as micas quando *in natura*. Sua configuração estrutural é do tipo 2:1, apresentando duas folhas tetraédricas e uma folha octaédrica entre elas. As folhas tetraédricas são constituídas de silício (SiO_4), e ocasionalmente pode ocorrer substituição isomórfica do silício pelo alumínio, dando origem a um desequilíbrio de carga negativa que se espalha pela estrutura do material, podendo ser balanceada parcialmente em função dos cátions trocáveis presentes nos espaços intercamadas de sua estrutura (Abollino *et al.* 2007, Mota 2018, Zhang *et al.* 2009).

Comercialmente, a vermiculita apresenta uma gama de aplicações, podendo ou não passar por algum processamento específico para melhorar seu desempenho de acordo com a necessidade do processo industrial. A exemplo da vermiculita expandida que passa por um processo de aquecimento até que seja desidratada e sofrer um processo de expansão, dessa forma sendo utilizada na maioria das aplicações desse insumo na agricultura, composição dos fertilizantes e formação dos solos, na pecuária como componente de ração animal, na construção civil como parte de ligas de blocos pré-moldados com argamassa gesso/vermiculita, fabricação de placas isolantes, em recobrimento de paredes. Em sua forma fina a baixo de 40 μm é muito utilizada como carga na indústria de tintas, fabricação de pneus e pastilhas de freio para a indústria automobilística (Luz & Lins 2005).

Além das aplicações citadas é importante frisar seus benefícios para o meio ambiente, sendo aplicada como adsorvente natural de metais pesados e contaminantes oleosos

proveniente das indústrias petrolíferas, destacando-se como solução para o tratamento de águas residuais industriais para descarte ou reuso (Luz & Lins 2005).

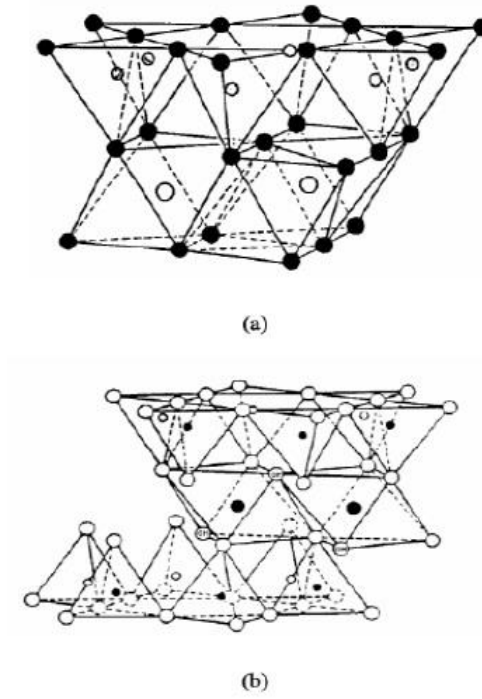


Figura 1 - Modelo esquemático da camada estrutural básica de uma argila (a) 1:1 e (b) 2:1. Fonte: Baraúna (1991).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 SELEÇÃO DAS AMOSTRAS

As amostras selecionadas para investigação trataram-se de uma bentonita cedida pelo prof. Rômulo Simões Angélica do Instituto de Geociências da UFPA e caracterizada por Moraes *et al.* (2010), uma amostra de caulim flint cedido também pelo prof. Rômulo e utilizado na investigação conduzida por Nascimento *et al.* (2011) e uma vermiculita natural oriunda do município de Santa Luzia estado da Paraíba, que estava acondicionando um reagente químico comercializado pela empresa Sigma-Aldrich e descartada após seu uso no estacionamento do Instituto de Geociências da UFPA conforme visualizado na figura 4. O material por ser já beneficiado sofreu apenas cominuição em moinho de ágata da marca Retsch, modelo RMO.



Figura 2 - Vermiculita descartada, no estacionamento do instituto de Geociências da UFPA.

Fonte: Acervo próprio de 2017.

4.2 SÍNTESE DA VERMICULITA SÓDIO ATIVADA

A síntese do material sódio ativado teve como base o processo de ativação de bagaço de celulose estabelecido por Zhu (2015), o qual foi modificado e adaptado para esse estudo, sendo realizada em uma balão de fundo redondo de 250 mL de capacidade acoplado a um sistema de refluxo no qual foram adicionados 5 g de uma vermiculita bruta pulverizada juntamente com 10 mL de NaOH 14% p/v (Vetec) e 7,5 mL de CS₂ P.A. (Vetec), o conjunto

foi acoplado a um sistema sob agitação e refluxo por um período de 6 horas conforme pode ser visualizado na figura 2.

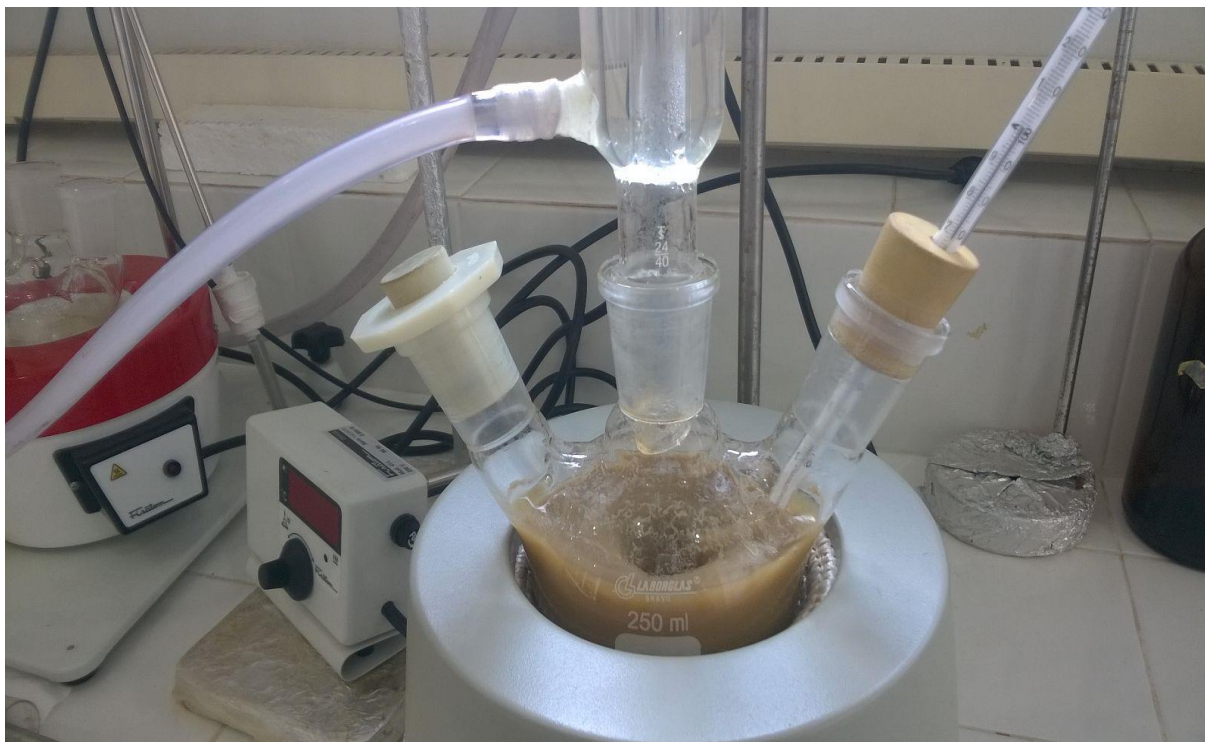


Figura 3 – Sistema de refluxo, síntese da vermiculita sódica. Fonte: Acervo próprio de 2017.

Decorrido esse período a mistura foi filtrada em papel de filtro e lavada com 40 mL de álcool etílico P.A. (Dinâmica) e em uma segunda lavagem com água deionizada até ser extraído todo o resíduo do processo químico, o material sólido é seco por 24 h a 50° C e desagregado em grau de ágata e estocado em dessecador para posterior caracterização. O filtrado alcoólico foi submetido a um novo refluxo durante 1 hora, após esta etapa deixado atingir a temperatura ambiente e conduzido a um banho frio com agitação por 25 minutos, após esse período é mantido sob refrigeração (5° C) por 72 horas, tempo necessário para o aparecimento de cristais amarelos em forma de agulhas denominado doravante de xantato metálico, (MEX). O sólido formado foi então filtrado e lavado com álcool etílico P.A., seco a temperatura ambiente e então armazenado em dessecador para caracterização.

4.3 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

4.3.1 Difração de raios-X (método do pó)

Os difratograma de raios-X, DRX, das amostras de vermiculitas bruta e sódio ativada foram obtidos em um difratômetro Panalytical X'PERT PRO MPD (PW3040/60) usando $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.540598 \text{ \AA}$) filtrada com níquel. Na análise foram usadas as seguintes condições:

voltage de 40 kV; corrente 30 mA; escaneamento entre 5 e 65°; tamanho de passo de 0.016°; modo de varredura contínua e tempo de contagem de 99,7s.

4.3.2 Morfologia e composição química semi-quantitativa

A morfologia e a composição química estimada das amostras bruta e funcionalizada foram realizadas por microscopia eletrônica de varredura combinada com espectroscopia de energia dispersiva de raios-X, MEV/EDS, em equipamento da marca Zeiss, modelo Sigma-VP e detector de EDS IXRF modelo Sedona-SD acoplado. Para o imageamento, as amostras foram metalizadas com ouro e analisadas no modo elétrons secundários, as condições de análise foram: corrente do feixe de elétrons = 80 μ a, voltagem de aceleração constante = 10 KV. A caracterização do MEX também foi realizada pela mesma técnica, porém a voltagem de aceleração foi alterada para 20 KV e distância de trabalho de 8,5 mm.

4.3.3 Espectro de absorção na região do infravermelho

Análises de espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier, IVTF, foram conduzidas tanto nas amostras de vermiculita como no xantato obtido, usando um espectrômetro da marca Thermo, modelo IR100, na região de 4000 – 400 cm^{-1} utilizando a técnica da patilha de KBr.

4.3.4 Análise termogravimétrica

A análise térmica, ATG, das vermiculitas foram conduzidas usando uma termobalança da SHIMADZU, modelo DTG-60AH. As curvas TG foram obtidas com 10 mg de amostra submetida a uma razão de aquecimento de 20°/min a partir da temperatura ambiente até 1100° C sob fluxo de N₂ (40 cm^3/min).

4.3.5 Área superficial específica e volume de poros

Análises de fisissorção de nitrogênio a -196° C foram realizadas em um equipamento Quantachome, modelo Nova 2200e para determinação da área superficial específica e volume total de poros das amostras bruta e funcionalizada. Os resultados foram plotados pelos métodos Brunauer-Emmett-Teller - BET e Barrett-Joyner- Helenda - BJH.

4.3.6 Micrografias

A forma dos cristais de MEX obtidos foi visualizada em microscópio com câmera da marca Leica modelo EZ4D.

4.4 SIMULAÇÃO DE UMA BARRAGEM DE REGEITOS CONTAMINADA COM ÍONS COBRE II

Testes de adsorção foram realizados para comparar a eficiência das amostras brutas e quimicamente modificadas. Nestes testes, foi simulado as condições existentes numa barragem de rejeito de beneficiamento de minério de cobre, para isso foi produzida uma solução do metal a partir do lixiviamento ácido de um minério oxidado cedido pela empresa Vale S/A, figura 3, que apresentou sua majoritariedade mineral em malaquita ($\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$). O teor de cobre foi obtido a partir de uma curva padrão do elemento preparada pela dissolução de carbonato de cobre P.A., ($\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$), da marca Dinâmica, que apresenta composição idêntica à do principal mineral presente na amostra.



Figura 4 - Minério de cobre oxidado cedido pela empresa Vale S/A *in natura*. Fonte: Acervo próprio de 2017.

Na lixiviação, 6 g do minério oxidado cominuído foi adicionado a 30 mL de HCl 0,5 mol.L⁻¹ sob agitação (200 rpm) por um período de 15 min a temperatura ambiente (Habbasche, Alane e Tifouti, 2009). O material particulado foi filtrado e o licor extraído diluído com 30 mL do mesmo ácido lixiviante de forma a permitir o cálculo do teor de cobre dentro da concentração presente na curva padrão.

A partir da etapa anterior, a solução de cobre inicialmente preparada foi diluída em água deionizada nas concentrações de 7 e 14 mg.L⁻¹, razões muito maiores que a especificada na portaria do CONAMA 430/2011 que é de 1 mg.L⁻¹, simulando assim o teor do íon como contaminante em uma barragem de rejeito do processamento do mineral oxidado.

4.5 TESTE DE ADSORÇÃO DE ÍONS COBRE II

O teste de adsorção foi conduzido nas seguintes condições: 0,5 g de amostra do adsorvente (vermiculita bruta ou sódio ativada) foram adicionadas 10 mL de soluções (7 e 14 mg.L⁻¹) de Cu²⁺, a suspensão foi agitada durante 3 horas à temperatura ambiente. Após esse período o material foi filtrado sob pressão reduzida e o teor de Cu²⁺ medido em fase líquida na faixa do ultravioleta/visível (UV/VIS) em um equipamento da marca Varian, modelo 50 Probe, em célula de quartzo de caminho óptico de 1 cm e em comprimento de onda de 740 nm. Os testes foram realizados à temperatura ambiente e pH 1 e 1,5 para manter as condições o mais próximo possível da realizadas nas indústrias do setor. O pH das suspensões (vermiculita + solução de Cu²⁺) também foi medido antes e depois do processo de adsorção.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O difratograma da vermiculita bruta, figura 5 A, apresentou reflexões características e concordantes com resultados presentes na literatura, ficha ICSD 01-074-1732, a $6,13^\circ$ ($d = 1,43$ nm, 002), $12,28^\circ$ ($d = 0,72$ nm, 004), $18,46^\circ$ ($d = 0,48$ nm, 006), $24,69^\circ$ ($d = 0,36$ nm, 008), 31° ($d = 0,28$ nm, 0010) (Santos *et al.* 2014).

No difratograma referente a vermiculita sódica, figura 5 B, nitidamente observa-se a mudança estrutural, acompanhada pela variação da distância entre as camadas (d 002) que diminuiu de 1,43 para 1,20 nm, esse evento pode ser relacionado a lixiviação dos cátions hidratados trocáveis presentes no espaço entre camadas do material, seguido da perda de cristalinidade do material o que é visualizada pela diminuição da intensidade e alargamento da principal reflexão do mineral, provocado pelo processo de lixiviação e ativação sódica (Moraes *et al.* 2017).

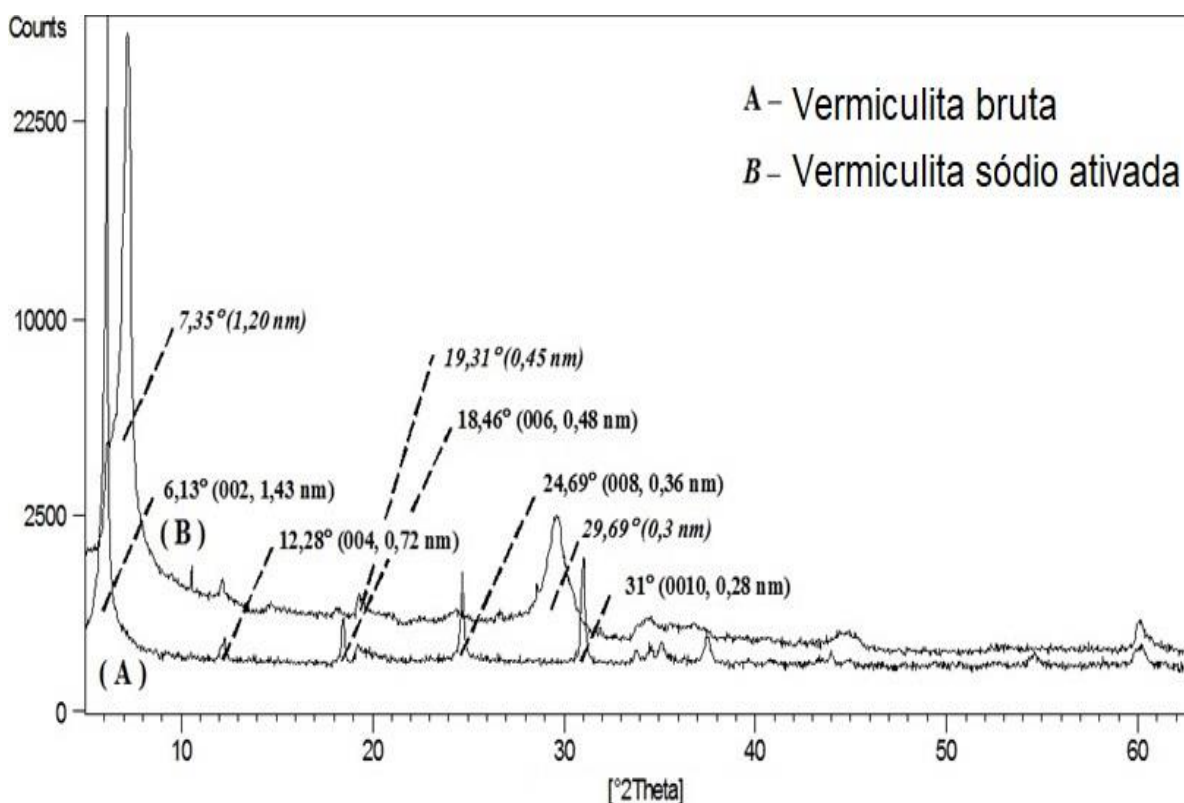


Figura 5 - Difratogramas de raios-x das vermiculitas bruta (A) e sódio ativada (B).

A figura 6 apresenta os imageamentos da vermiculita bruta (A), e sódio ativada (B), o que revelou uma morfologia em forma de lâminas esfoliadas e desagregadas, possivelmente ocorrido pelo processo de pulverização empregado em ambos os materiais.

Na tabela 2, é possível visualizar a provável composição química de ambos os materiais. No material funcionalizado, a elevada concentração de enxofre e principalmente do

sódio, inexistente no material de partida, é atribuída ao processo o qual o material foi submetido.

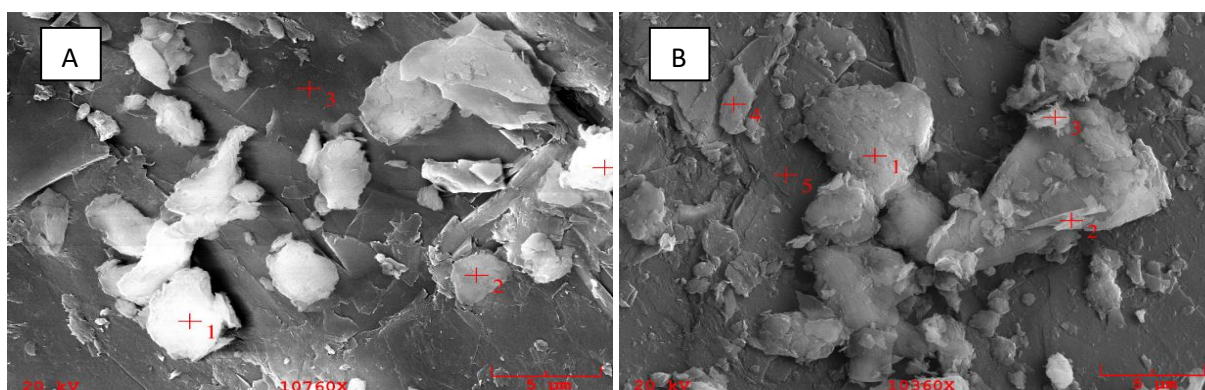


Figura 6 - Microscopia eletrônica de varredura das vermiculitas, (A) bruta e (B) sódio ativada.

A lixiviação causou a depleção da concentração dos íons metálicos como ferro, manganês, cálcio, cromo, titânio, níquel e potássio, o que aponta para a troca iônica entre parte desses elementos e o sódio. Essas lixiviações devem promover as modificações estruturais observadas pela DRX, principalmente as relativas a perda de íons ferro, o que pode influenciar em um aumento de carga no mineral, pois este é mais provável existir associado a substituição isomórfica do alumínio na folha octaédrica da camada do mineral.

Tabela 2. Composição química estimada por EDS das vermiculitas bruta e sódio ativada.

Vermiculita bruta													
Pontos	O	Si	Al	Mg	Fe	Ca	K	Ni	Ti	Cr	Mn	S	Na
1	30,17	12,52	8,19	12,27	28,90	0,45	0,16	1,29	3,34	2,05	0,46	0,20	-
2	21,71	9,74	8,45	10,38	39,20	0,45	0,15	2,19	2,83	3,95	0,73	0,22	-
3	13,02	7,64	8,90	8,52	49,46	0,32	0,23	3,12	3,44	4,56	0,42	0,37	-
4	35,15	15,19	9,06	14,49	20,22	0,43	0,17	0,82	1,53	2,15	0,34	0,45	-
Vermiculita sódio ativada													
1	41,38	22,00	8,81	17,50	3,30	0,05	0,08	0,39	0,63	0,52	0,03	0,53	4,78
2	44,23	20,68	8,40	17,75	2,72	0,05	0,05	0,41	0,44	0,42	0,10	0,50	4,30
3	43,41	20,16	8,66	18,14	2,98	0,08	0,06	0,54	0,43	0,40	0,07	0,64	4,43
4	43,76	20,58	8,85	16,65	3,02	0,05	0,06	0,33	0,56	0,49	0,06	0,48	5,11
5	39,57	23,31	9,32	16,22	4,50	0,08	0,04	0,31	0,76	0,73	0,08	0,46	4,62

A figura 7 apresenta o espectro de absorção na região do infravermelho dos materiais sob estudo, as bandas localizadas a 3400 cm^{-1} são características do estiramento de OH e a 1650 cm^{-1} as vibrações de deformação das moléculas de água presentes no material (Ritz *et al.* 2014). A banda característica de vibração de estiramento de Si-O é observada a 1000 cm^{-1} (Hongo, Yoshino e Yamazaki, 2012). Outras bandas a 720 e 670 cm^{-1} foram atribuídas a vibrações de deformação do plano M-O-Si (M = Fe, Al, Mg) (Steudel *et al.* 2009), a banda 453 cm^{-1} foi atribuída a grupos de siloxano (Si/O/Si) da vermiculita (Madejová *et al.* 2009). A atenuação nas bandas relacionadas as moléculas de OH e H_2O no material sódio ativado é atribuída a perda de água durante o processo de funcionalização, o que se deve principalmente a maior quantidade de enxofre presente, o que pode está criando um caráter hidrofóbico no material.

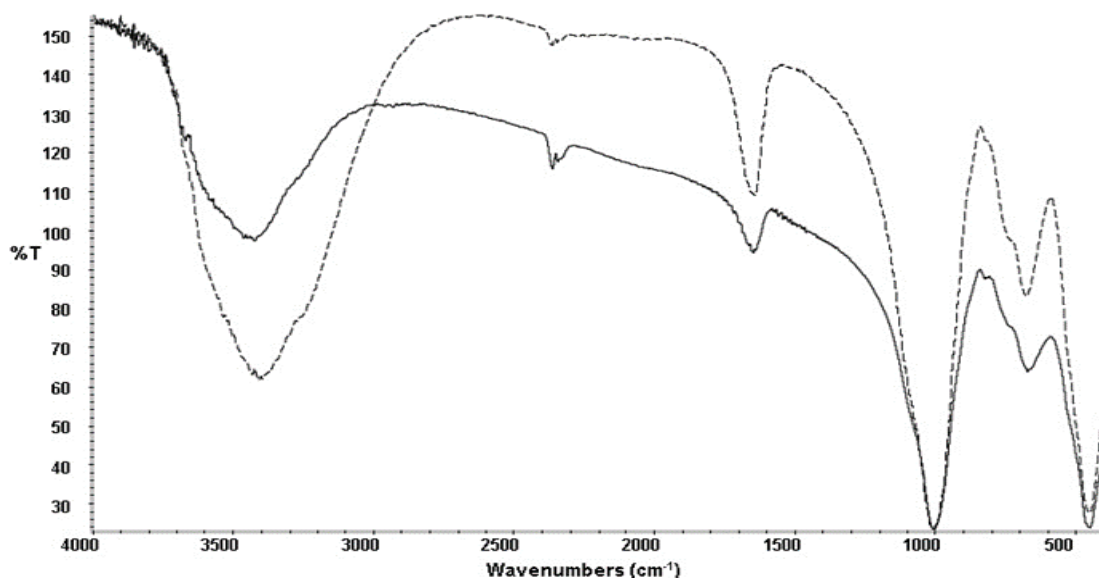


Figura 7 - Espectros de absorção na região do infravermelho das vermiculitas bruta (----) e sódio ativada (—).

Na figura 8 é observado as isotermas de adsorção/dessorção das amostras, o método relaciona o volume de gás N_2 adsorvido e dessorvido com sua pressão relativa na superfície da amostra permitindo sua caracterização quando comparados a resultados encontrados na literatura. O material bruto apresentou isoterma do tipo II com histerese tipo H3 típicas de partículas agregadas com poros em forma de fenda (Leofanti *et al.* 1998, Sing *et al.* 1985), mesmo perfil apresentado pelo material sódio ativado, a área superficial específica (AS) do material bruto foi de $14\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ e volume de poros (VP) de $0,018\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$, as quais diminuíram com o processo de sódio ativação para AS de $11\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ e VP de $0,015\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$. Essa redução

em AS e VP é possivelmente associada a lixiviação de íons menores do material e a entrada de íons menores que obstruem seus poros como o Sódio, reduzindo assim a área superficial e o volume de poros.

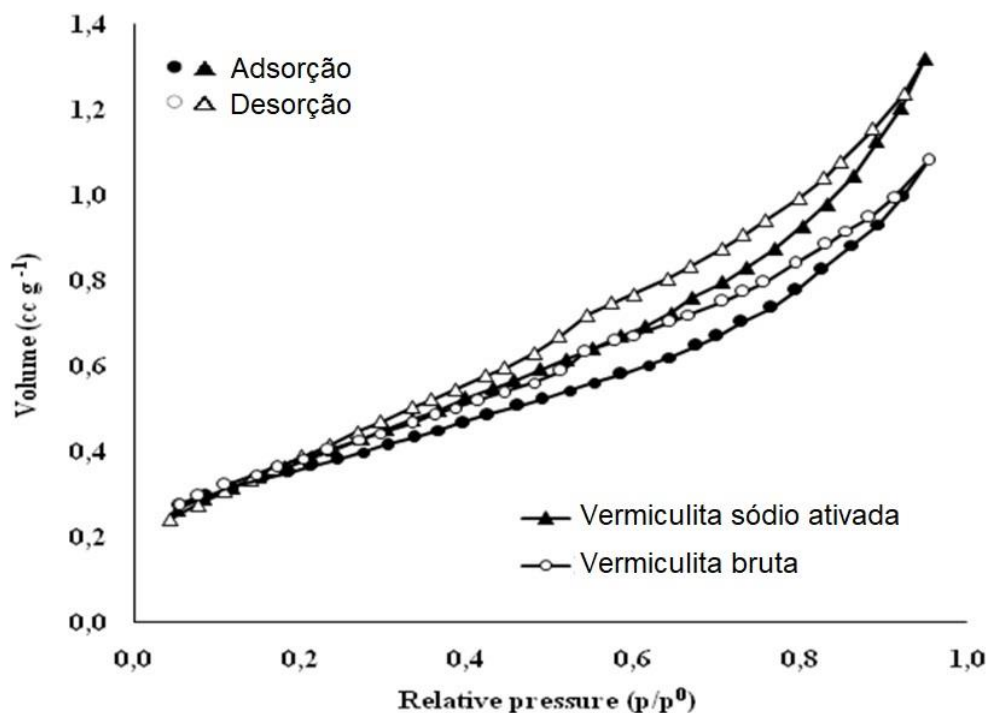


Figura 8 - Isotermas de adsorção/dessorção de N₂ das amostras.

Curvas TG das vermiculitas são apresentadas na figura 9. A perda de massa que ocorrem aproximadamente entre 20° C e 275° C no material bruto, correspondente a aproximadamente a 13,8 % é atribuído a água adsorvida superficialmente e ocorrendo entre as camadas do argilomineral que estão associadas a cátions presentes nessa região, as perdas de massa ocorrendo entre 800° C e 1050° C podem estar associadas a água estrutural e colapso da estrutura cristalina. No material sódio ativado os pontos máximos de perdas de massa ocorrem mais precocemente entre 60°C e 120° C, correspondendo a aproximadamente 13,3 %, comparado ao material bruto, isso se deve ao menor teor de água presente no material, onde encontra-se provavelmente camadas monomoleculares de água adsorvida aos íons sódio substituídos, diferentemente do material bruto que apresenta multicamadas devido à variedade de íons metálicos presentes Huo *et al.* 2012, Su *et al.* 2016).

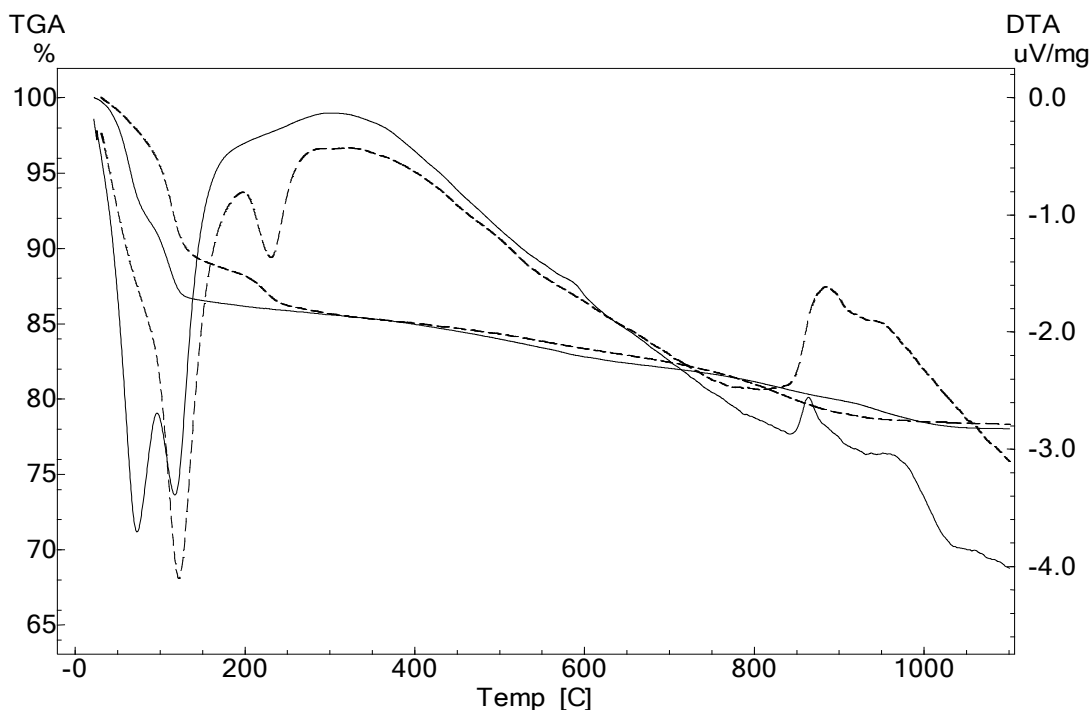


Figura 9 - Curvas ATG para as vermiculitas, bruta (----) e sódio ativada (—).

A tabela 3, mostra os resultados dos testes de adsorção de cobre e pH para as amostras, o que comprova que a ativação sódica da vermiculita dobrou a eficiência de adsorção do material para ambas as concentrações testadas obtendo os melhores resultados na concentração mais baixa de cobre 7 mg.L^{-1} , os testes demonstram que a saturação do material foi alcançada para ambas as concentrações de cobre. Os resultados obtidos para as amostras de bentonita apresentaram baixa adsorção de íons cobre que se mantiveram após o tratamento químico. Já as amostras de caulim flint não apresentaram adsorção. Essa disparidade entre as amostras testadas pode estar associada a seletividade iônica dos materiais testados. Os resultados semelhantes obtidos antes e após o tratamento das amostras de bentonita e caulim flint sugerem que não houveram alterações estruturais nestas amostras após o tratamento químico.

Tabela 3 - Dados de adsorção de íons Cu^{2+} para as amostras brutas e funcionalizadas.

Amostras	Cu^{2+} inicial na água (g.L^{-1})	pH Inicial	Cu^{2+} adsorvido (%)	pH final
VERM	7	1.5	38	2,5
	14	1	19	3.0
NaVERM	7	1.5	79	3.5
	14	1	42	4
BENT. BRUT.	7	1.5	25	2
	14	1	12	3
BENT. ATIV.	7	1.5	23	2.5
	14	1	11	3.5
CAULIM BRUT.	7	1.5	0	1.5
	14	1	0	1
CAULIM ATIV.	7	1.5	0	2
	14	1	0	1.5

Como subproduto da síntese da vermiculita sódio ativada foi obtido uma forma de xantato metálico conforme pode ser observado na figura 10.



Figura 10 - Cristalização do xantato metálico. Fonte: Acervo próprio de 2018.

Micrografias do analito, uma em especial apresentada na figura 11, permitiu identificar que a estrutura do material ocorre na forma de agulhas amarelas características desta classe de composto.

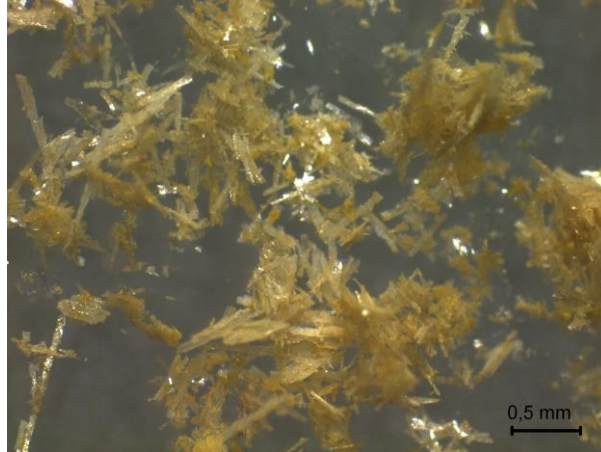


Figura 11 - Micrografia do xantato metálico.

As imagens de MEV do MEX obtido está apresentado na Figura 12(A), 12(B), e 12(C) o que denota a presença de três fases na amostra de MEX. A figura 12(A) apresentou a maior fase, cristais bem formados com cerca de 500 μm , sem oxigênio, silício e alumínio na sua composição, como observado na tabela 4, provavelmente devido a fuga desses elementos evidenciada por vários orifícios nos cristais. Esta fase é um material com base em enxofre/carbono e está associado a vários metais (Ti, Ni, Fe, K, Mn, Cr e Ca). A figura 12(B) exibiu uma forma de drusa com tetraedros de cerca de 300 μm de silício/alumínio e oxigênio ricos em enxofre e sódio, mais uma vez os mesmos metais estão presentes.

A Fig. 12(C) mostrou uma morfologia hexagonal de cerca de 50 μm , composta por enxofre, carbono, oxigênio, silício, alumínio, magnésio e outros metais, esta fase parece ser uma fase inicial de formação das duas fases anteriormente descritas.

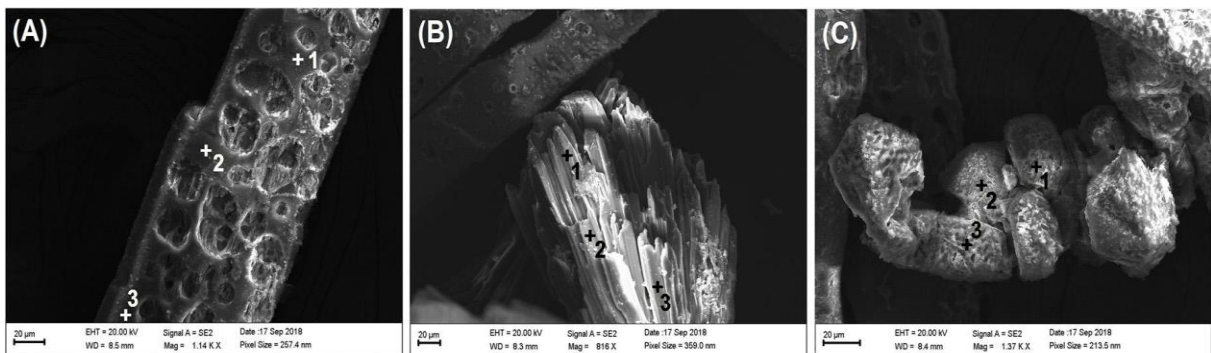


Figura 12 - Imagens de MEV do xantato metálico (A) fase maior (C) fase drusa (C) fase hexagonal.

A partir da análise de EDS foi possivelmente indicar que todas as três fases foram capazes de fixar ferro em suas estruturas, além de outros metais que são oriundos do processo de lixiviação ao qual foi submetida a vermiculita.

Tabela 4 - Dados de EDS para as fases de xantato metálico.

elementos	Fase maior			fase druso			fase hexagonal		
	Pontos			Pontos			Pontos		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3
O	-	-	-	44.15	49.21	40.16	2,03	3,07	2.49
C	18.11	22.48	15,67	9,26	9,94	6,28	3,82	8,64	8,61
Si	-	-	-	0,38	0,19	1,02	0,11	0,16	0,15
al	-	-	-	1,18	0,60	1,95	0,27	0,38	0,30
Fe	0,11	0,12	0,14	0,23	0,15	0,90	0,07	0,17	0,11
Ca	0,04	0,04	0,04	0.20	0,07	0,25	0,04	0,05	0,03
K	0,11	0,04	0,07	0,16	0,05	0,31	0,07	0,05	0,03
Ni	0,32	0,43	0,41	0,38	0,24	0,74	0,21	0,46	0,24
Ti	1,53	1,18	1,44	0,34	0,08	0,51	1,04	0,47	0,73
Cr	0,06	0,06	0,13	0,28	0,14	0,44	0,09	0,08	0,10
Mn	0,08	0,08	-	0,31	0,11	0,72	0,13	0,14	0,08
N / D	0,10	0,05	0,07	37.55	34,53	35.23	0,11	0,11	0,41
S	79.53	75,51	82,03	5.55	4,68	11.50	92.00	86,21	86,71
Total	99,99	99,99	100	99,97	99,99	100	99,99	99,99	99,99

Na figura 13 está apresentado o espectro de IVFT da amostra MEX, os dados são muito semelhantes aos obtidos por investigações anteriores (Chang 2008; Kariper 2014). As bandas em 1416 cm^{-1} podem ser assinaladas as vibrações simétricas de $-\text{CH}_3$, bandas de estiramento assimétrico e simétrico de C-O-C foram registados a 1200 e 1120 cm^{-1} . Em 998 cm^{-1} a banda observada foi atribuída a vibração de estiramento S-C-S. Vibrações, característica dos grupos xantato (C-S) foram observados a 839 , 664 e 538 cm^{-1} .

O mesmo processo de sódio ativação foi aplicado a uma bentonita caracterizada por Moraes *et al.* 2010 e em um rejeito de caulim utilizado por Nascimento *et al.* 2011, porém os resultados dos testes de adsorção obtidos e apresentados na tabela 3 não foram significativos para justificar a continuidade dos estudos com estes materiais.

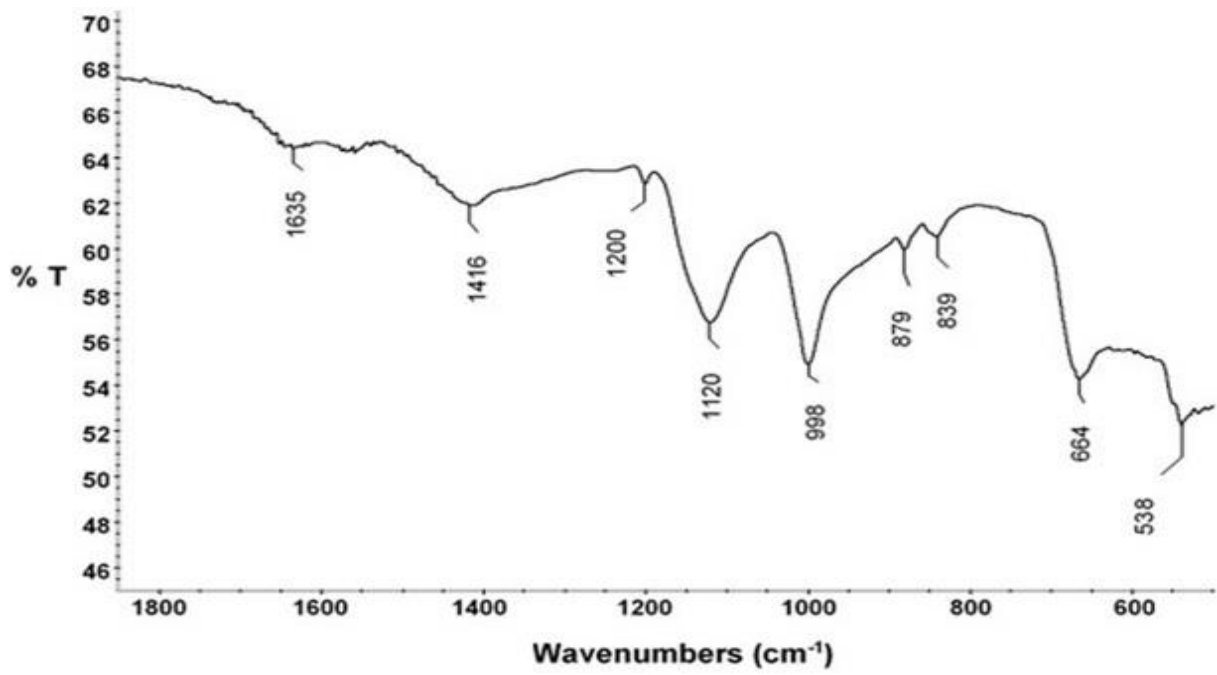


Figura 13 - Espectro de IVTF da amostra de xantato metálico.

6. CONCLUSÕES

O tratamento químico ao qual a vermiculita foi submetida demonstrou eficiência ao produzir uma vermiculita sódica diferente dos processos tradicionais para sua obtenção. Além de possibilitar a formação de um subproduto, um tipo de xantato metálico, a partir do resíduo de síntese de partida, o xantato produzido talvez possa ser utilizado em processos industriais de troca iônica, o que necessita de novos estudos para avaliar suas propriedades e viabilidade de aplicação.

Os testes de adsorção foram realizados em soluções contendo 7 e 14 mg. L⁻¹ de íons cobre II, concentração muito superior a estabelecida pela CONAMA, a vermiculita sódica apresentou resultados surpreendentes, ao adsorver 79% e 42% do cobre em solução de 7 e 14 mg.L⁻¹ respectivamente, quando comparados a vermiculita bruta que adsorveu 38% e 19% nas mesmas concentrações. Os resultados sugerem uma eficiência de adsorção superior a 100% da vermiculita sódica em relação a vermiculita bruta, fazendo deste um excelente insumo para a aplicação na prevenção e remediação de possíveis acidentes ambientais causados por contaminação de cobre em águas residuais principalmente da indústria da mineração.

No geral, o presente trabalho alcançou seu objetivo além de apresentar inovações científicas ao apresentar um novo processo para a produção de uma vermiculita sódica além de demonstrar sua aplicabilidade na adsorção de íons cobre.

Os resultados obtidos deste trabalho foram se mostraram tão relevantes que a pesquisa foi publicada no periódico “Journal of Hazardous Materials” doi 10.1016/j.jhazmat.2018.11.086, no ano de 2019 conforme apresentado no anexo A.

REFERÊNCIAS

- Abollino O., Giacomino A., Malandrino M., Mentasti E. The efficiency of vermiculite as Natural sorbent for heavy metals. Application to contaminated soil. *Water Air Pollut*, Turin, **181**: 149-160.
- Agência Nacional de Águas – Ana; Instituto Brasileiro de Mineração – Ibram. (2006). *A gestão dos recursos hídricos e a mineração*. Brasília, 71-121p.
- Aguiar M. R. M. P & Novaes A.C. Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos. *Quimica Nova*, Rio de Janeiro, **25** (6B): 1145-1154.
- Ahmed Md. J. K & Ahmaruzzaman M. 2016. A review on potential usage of industrial waste materials for binding heavy metal ions from aqueous solutions. *Journal of Water Process Engineering*, Silchar, **10**: 39–47.
- Altenhofen S., Wiprich M. T., Nery L.R., Leite C. E., Vianna M. R. M. R., Bonan C. D. 2017. Manganese (II) chloride alters behavioral and neurochemical parameters in larvae and adult zebrafish. *Aquatic Toxicology*, **182**: 172- 183.
- Amália L. L., Ivna G. F., Estephano B. O., Márcia T. R. D. M. 2017. Atividade mineradora e impactos ambientais em uma empresa cearense. In: SBGFA, 17º Smpósio Brasileiro de Geografia Física. *Anais*, Disponível em: ocs.ige.unicamp.br/ojs/sbgfa/article/view/2255 Acesso em: 15 ago. 2019.
- Baraúna O. S. 1991 *Estudo das Argilas que Recobrem as Camadas de Gipsita da Bacia Sedimentar do Araripe*. MS. Dissertation. Instituto de Geociências, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 155 p.
- Borba, C. E. 2006. *Modelagem da Remoção de Metais Pesados em Coluna de Adsorção de Leito Fixo*. MS. Dissertation, Universidade Estadual de Campinas. Campinas - SP, 163 p.
- Borges V. F. S. 2018. *Remoção de íons metálicos de efluentes utilizando bentonitas e diatomita tratadas com microemulsões*. MS. Dissertation, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal. 107 p.
- Caldarone M.A., Gruber K.A., Burg R.G. 1994. High-reactivity metakaolin: A new generation mineral admixture. *Concrete International*, Índia. **16**: 37-40.
- Campos D., Martins E., Alvarenga J., Ferreira J., Bispo S. 2016. Peneira Molecular Para Metais Pesados. In: 56º CBQ, Congresso Brasileiro de Química. (CBQ), Belém. *Anais*, Disponível em: abq.org.br/cbq/2016/trabalhos/14/9245-18029.html. Acesso em: 30/10/2019.
- Cercená R. 2013. *Preparação, caracterização, propriedades mecânicas e térmicas de sistemas EPDM/caulim e EPDM/nanocaulim*. PhD Thesis , Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis 208p.

- Cheng H., Liu Q., Yang J., Zhang Q., Frost R. L. 2010. Thermal behavior and decomposition of kaolinite–potassium acetate intercalation composite. *Thermochimica Acta*, Beijing, **503**: 16-20.
- Chui Q. S. H. 2005. Uso de vermiculita massapé paulistana como adsorvedora de metais. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, Itatiba, **10** (1): 58-63
- Coelho A. C. V., Santos P. S. 2007. Argilas especiais: argilas quimicamente modificadas - Uma Revisão. *Química Nova*, São Paulo, **30** (5): 1282-1294.
- Coelho A. C. V., Santos P. S. Santos H. S. 2007. Argilas especiais: O que são, caracterização e propriedades. *Química Nova*, São Paulo, **30** (1): 146-152.
- Conselho Nacional de Meio Ambiente - CONAMA. 2011. *Resolução n. 430*, de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução no 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA.
- Dalzochio T., Goldoni A., Rodrigues G. Z. P., Petry I. E., Silva L. B., Gehlen G. 2016. Gill histopathology and micronucleus test of *Astyanax jacuhiensis* (Cope, 1894) (*Teleostei, Characidae*) to evaluate effects caused by acute exposure to aluminum. *Biotemas. Biotemas*, **29** (1): 75-83.
- Duffus J. H. 2002 “Heavy Metals”— A meaningless term?. *Pure Appl. Chem*, Scotland, **74** (5): 793–807.
- Bergaya F., Aouad A., Mandalia T. 2006. Pillared Clays and Clay Minerals. In: F. Bergaya. 1^a ed. *Handbook of Clay Science*, Amsterdam, Elsevier, p. 393-421.
- Fonseca M. G., Wanderley F. A., Silva G. O., Arakaki H. N. L., Eespínola P. G. J. 2007. Tg and DSC as tools for confirming hybrid vermiculites derived from intercalation. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Paraíba, **87** (3): 783-787.
- Gupta S. S., Bhattacharyya K. S. 2012. Adsorption of heavy metals on kaolinite and montmorillonite: a review. *Physical Chemistry Chemical Physics*, Guwahati, **14**: 6698–6723.
- Habbasche, N., Alane N., Tifouti L. 2009 Leaching of copper oxide with different acid solutions, *Chem. Eng. J. El Hadjar*, **152**: 503–508.
- Hang, Q., Hao X., Duan L. 2018. Synthesis of crosslinked starch-graft-polyacrylamide-sodium xanthate and its performances in wastewater treatment, *J. Hazard. Mater*, Lanzhou, **159**: 548–553.
- Hashem F. S., Amin M. S., El-Ganal S. M. A. 2015. Chemical activation of vermiculite to produce highly efficient material for Pb²⁺ and Cd²⁺ removal. *Applied Clay Science*, Medina, **115**: 189-200.
- Hongo T., Yoshino S. A., Yamazaki A. 2012. Mechanochemical treatment of vermiculite in vibration milling and its effect on lead (II) adsorption ability. *Applied Clay Science*, Shinjuku, **70**: 74-78.

Huo X., Wu L., Liao L., Zhiguo X. Lijuan W. 2012. The effect of interlayer cations on the expansion of vermiculite. *Powder Technology*, Beijing, **224**: 241–246.

Instituto Brasileiro de Mineração - IBRAM. 2018. *Relatório Anual de Atividades Minerárias*. 40 p. Relatório técnico. Disponível em: portaldaminerao.com.br/ibram/wp-content/uploads/2018/07/Diagrama%20A7%20A3o_Relat%20B3rioAnual_vers%20A3oweb.pdf. Acesso em: 30. set. 2019.

Kahn L. 2015. *Excesso de cobre*. Disponível em: vivaintegral.com.br/saude/excesso-de-cobre. Acesso em 17 de out de 2019.

Kariper İ. A & Özpozan T. 2014. Optical properties of cobalt xanthate films on different substrates. *J. Min. Metall. Mater*, Kayseri, **21** (7): 736-737.

Klaassen C. D. 2008. *Casarett and Doull's: Toxicology: the basic science of poisons*; sétima edição. . 7ª ed. Kansas, DPTT, 933.

Lacin O., Bayrak B., Kourkut O., Sayan E. 2005. Modeling of adsorption and ultrasonic desorption of cadmium (II) and zinc (II) on local bentonite. *Journal of Colloid and Interface Science*, Erzurum, **292**: 330-335.

Lagaly G. Ziesmer S. 2003. Colloid chemistry of clay minerals: the coagulation of montmorillonite dispersions. *Advances in Colloid and Interface Science*, **100**: 105- 128.

Leite A. L., Freitas I. G., Oliveira E. B., Marino M. T. R. D. 2017. Atividade mineradora e impactos ambientais em uma empresa. *In: SBGFA, 17º Simpósio Brasileiro de Geografia Física e Aplicada*, Fortaleza. *Anais*, Disponível em: ocs.ige.unicamp.br/ojs/sbgfa/article/view/2255/2262. Acesso em: 15 set. 2019.

Leofanti G., Padovan M., Tozzola G. 1998 Surface area and pore texture of catalysts. *Catalysis Today*, Milano, **41**: 207-219.

Levay G., Smart R. St. C., Skinner W. M. 2001. The impact of water quality on flotation performance. *The Journal of the South African Institute of Mining and Metallurgy*, Australia, **101** (2): 69-75.

Li Y., Sun, D., Pan X., Zhang B. 2009. Kaolinite intercalation precursors. *Clays and Clay Minerals*, Lanzhou, **57**: (6): 779-786.

Líbano E. V. D. G., Visconte L. L. Y., Pacheco É. B. A. 2011. Propriedades Térmicas de Compósitos de Polipropileno e Bentonita Organofílica. *Polímeros*, Campo Grande, **22**: (5): 430-435.

Libes. S. M. 2009. *Introduction to marine biogeochemistry*. 2ª ed. South Carolina, Elsevier, 982 p.

Lima M. O., Mendes L.C. S., Queiroz T. K. L., Costa B. N. S., Sailva M. M. C., Ferreira D. P. M., Júnior N. T. V., Carneiro B. S., Marques L. C. A., Faial K. C. F. 2018. *Avaliação preliminar dos impactos ambientais referente ao transbordo e lançamentos irregulares de*

efluentes de lama vermelha da cidade de Barcarena, estado do Pará. Folha SC.48. Barcarena. Pará, IEC. P. 1-51. (Avaliação de qualidade de água).

Luz A. B & Lins F. F. 2005. *Rochas e Minerais Industriais*. Usos e especificações. Rio de Janeiro, CETEM/MCT. Rio de Janeiro. RJ. 727 p.

Madejová J., Pentrak M., Palkova H., Near-infrared spectroscopy: a powerful tool in studies of acid- treated clay minerals. *Vib. Spectrosc*, Bratislava, **49**: 211–218.

Malerba J., Milanez B., Wanderley L. J. 2012. *Novo marco legal da mineração no Brasil: Para quê? Para quem?*. 1ª ed. Rio de Janeiro, 162 p.

Martinello P. 2014. *Obtenção de uma caulinita intercalada com acetato de potássio via processo mecanoquímico em imersão em solução*. MS. Dissertation, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Pato Branco, 56 p.

Martines, F. 2015. A three-dimensional conceptual framework of corporate water responsibility. *Organization & Environment*, Monitoba. **28** (2): 137-159.

Mills G. A., Mcevoy J. E., Bohning J. J. 1996. The Houdry Process: for the catalytic conversion of crude petroleum to high-octane gasoline. *A National Historic Chemical Landmark*, Pennsylvania, **0** (0): 1-8. Disponível em: acs.org/content/dam/acsorg/education/whatischemistry/landmarks/houdry/the-houdry-process-catalytic-conversion-commemorative-booklet.pdf. Acesso em: 17 de out de 2019.

Moraes D. S., Angélica R. S., Costa C. E. F., Rocha F. G. N., Zamian J. R. 2010. Mineralogy and chemistry of a new bentonite occurrence in the eastern Amazon region, northern Brazil. *Applied Clay Science*, Belém, **48**: 475-480.

Moraes, D., Miranda L., Angélica R., Rocha F. G., Zamian, J. 2017. Functionalization of Bentonite and Vermiculite after the Creation of Structural Defects through an Acid Leaching Process. *Journal of the Brazilian Chemical*. **29** (2): 320-327.

Morais D. R. P., Delgado R. C. O. B., Mota A. L. N., Santiago R. C. 2015. Caracterização de Turfa e Vermiculita Hidrofobizadas por Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho - FTIR. *In: V Encontro Regional de Química & 4º Encontro Nacional de Química*. São Paulo. *Anais*, p. 1140-1147.

Mota A. L. F. 2018. *Uso da vermiculita na adsorção do corante vermelho reativo BF - 4B e do óleo presente em água produzida sintética*. Trabalho de conclusão de curso, Departamento de Ciências Ambientais e tecnológicas, Universidade Federal do Semiárido, Mossoró, 46 p.

Muniz D. H. F & Oliveira-Filho E. C. 2006. Metais pesados provenientes de rejeitos de mineração e seus efeitos sobre a saúde e o meio ambiente. *Universitas: Ciências da Saúde*, v. **4** (1): 83-100.

Nabinger D. D., Altenhofen S., Bitencurt P. E. R., Nery L. R., Leite, C. E., Viana M. R. M. R., Bonan C. D. 2018. Nickel exposure alters behavioral parameters in larval and adult zebrafish. *Science of Total Environment*, **624** (15): 1623-1633.

- Nascimento, L. A. S.; Tito, L. M. Z.; Angélica, R. S.; Costa, C. E. F.; Zamian, J. R.; Rocha Filho, G. N. 2011. Esterification of oleic acid over solid acid catalysts prepared from Amazon flint kaolin. *Appl. Catal. B: Environmental*, **101**: 495 - 503.
- Nobrega, A. F. 2007. *Potencial de aproveitamento de resíduos de caulim paraibano para o desenvolvimento de argamassas de múltiplo uso*. MS. Dissertation, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 121.
- O'Connell D. W., Birkinsha C., O'Dwyer T. F. 2008 Heavy metal adsorbents prepared from the modification of cellulose: a review. *Bioresour Technol*, Limerick, 99: 6709 - 6724.
- Rebouças A. C., Braga B., Tundisi J. G. 2002. *Águas doces no Brasil: capital ecológico, uso e conservação*. 2ª. Ed. São Paulo: Escrituras, 703 p.
- Ritz M, Zdrávková J, Valásková M. 2014. Vibrational spectroscopy of acid treated vermiculites. *Vib. Spectrosc.* **70**: 63–69.
- Rocha A. F. 2008. *Cádmio, chumbo, mercúrio – A problemática destes metais pesados na Saúde Pública?*. Monografia, Universidade do Porto, Porto, 63 p.
- Rodrigues G. Z P., Machado A. B., Gehlen G. 2019. Influência de metais no comportamento reprodutivo de peixes, revisão bibliográfica. *Scientific Journal of Environmental Sciences and Biotechnology*. Rio Grande do Sul, **5** (1): 04-13.
- Rodrigues M. G. F., Silva M. L. P., Silva M. G. C. 2004. Caracterização da argila bentonítica para utilização na remoção de chumbo de efluentes sintéticos. *Cerâmica*, Campina Grande, **50**: 190-196.
- Sampaio A. J., Luz A. B., Andrade C. M., França S. C. A. 2018. *Água no processamento mineral*. In: Luz A. B. 6ª. ed. Tratamento de Minérios. Rio de Janeiro, CETEM/MCTIC, p. 753-793.
- Sánchez A.G., Ayuso E.A., Blas O.J. 1999. Sorption of heavy metals from industrial waste by low-cost mineral silicates. *Clay Minerals*, Salamanca, **34**: 469-477.
- Santana R. A. A. B., Soares C., Riella H. G. 2016. Geopolymers with a high percentage of bottom ash for solidification/immobilization of different toxic metals. *Journal of Hazardous Materials*, Florianópolis, **318**: 145-153.
- Santos P. S. 1989. *Ciência e tecnologia de argilas*. 2ª ed. São Paulo, 408p
- Santos S. S. G., Silva, H. R. M., Souza A. G. 2014. Acid-leached mixed vermiculites obtained by treatment with nitric acid. *Applied Clay Science*, Teresina, **104**: 286–294.
- Silva M. E. 2003. *O Caulim do rio Capim*. MS. Dissertation, Universidade Candido Mendes, Rio de Janeiro, 113 p.
- Sing K. S. W., Everett D. H., Haul R. A. 1985. W. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. *Pure & Appl. Chem*, Brunel. **57** (4): 603-619.

Smalley M. V. 1ª ed. 2006. *Clay swelling and colloid stability*. Taylor & Francis Group, London, 272. (Físico-química).

Soares S. F. R. C., Accioly A. M. A., Marques M. S. L. C. T., Siqueira O. J., Moreira S. M. F. 2001. Acúmulo e distribuição de metais pesados nas raízes, caule e folhas de mudas de árvores em solo contaminado por rejeitos de indústria de zinco. *Revista Brasileira de Fisiologia Vegetal*, Lavras, **13** (3): 302-315.

Souza M. B. S., Rezende E. N, Victor V. C. S. 2016. Responsabilidade civil das mineradoras pelo reuso da água. *Argumenta Journal Law*, Jacarezinho-PR, **24**: 301-322.

Studel A., Batenbug L., Fischer, H. R. 2009. Alteration of swelling clay minerals by acid activation. *Appl. Clay Sci*, Karlsruhe, 44: 105–115.

Su X., Ma L., WEI J. Structure and thermal stability of organo-vermiculite. *Applied Clay Science*, Jingdezhen, **132**: 261–266.

Tonietto A., Silva J. J. M. C. 2011. Valoração de danos nos casos de mineração de ferro no Brasil. *Revista Brasileira de Criminalística*, Brasília, DF. **1** (1): 31-38.

VALE. 2019. *Relatório de sustentabilidade 2018*. p. 70-73. Relatório técnico. disponível em: vale.com/brasil/PT/aboutvale/relatorio-de-sustentabilidade-2018/Paginas/default.aspx. Acesso em: 15 ago 2019.

VALE. *Cobre*. 2019. Disponível em: vale.com/brasil/PT/business/mining/copper/Paginas/default.aspx. Acesso em 15 de out de 2019.

Vareda J. P., Valente A. J. M., Durães L. 2019, Assessment of heavy metal pollution from anthropogenic activities and remediation strategies: a review, *Journal of Environmental Management*, **246**: 101-118.

Zhang K., Xu J., Wang K.Y., Cheng L., Wang J., Liu B. 2009. Preparation and characterization of chitosan nanocomposites with vermiculite of different modification. *Polymer Degradation and Stability*, Tai'an, **94**: 2121-2127.

Zhu Hong-Xiang, Cao Xue-Juan, He Yu-Cai, Kong Qiao-Ping, He Hui, Wang Jin. 2015. Removal of Cu²⁺ from aqueous solutions by the novel modified bagasse pulp cellulose: Kinetics, isotherm and mechanism. *Carbohydrate Polymers*, China **129**: 115–126.

ANEXO - A

“NEW SODIUM ACTIVATED VERMICULITE PROCESS. TESTING ON Cu^{2+}
REMOVAL FROM TAILING DAM WATERS”

Journal of Hazardous Materials 366 (2019) 34–38



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Hazardous Materials

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jhazmat

New sodium activated vermiculite process. Testing on Cu^{2+} removal from
tailing dam waters



Dorsan S. Moraes^{a,*}, Elizabeth M.S. Rodrigues^b, Cláudio N. Lamarão^a, Gisele T. Marques^a,
Augusto F.S. Rente^a

^a Instituto de Geociências, Universidade Federal do Pará (UFPA), 66075-110, Belém, PA, Brazil

^b Instituto de Ciências Exatas e Naturais, Universidade Federal do Pará (UFPA), 66075-110, Belém, PA, Brazil

ARTICLE INFO

Keywords:

Vermiculite
Sodium activation
Adsorption
Copper
Like-xanthate

ABSTRACT

New sodium activated vermiculite was used as Cu^{2+} adsorbent on water simulating the composition of tailing dam of a copper mine in the north region of Brazil. Starting material was vermiculite applied as thermal insulator and adsorbent of Sigma-Aldrich chemical products packs. Characterization was made by X-ray powder diffraction (XRD), Fourier transformed infrared spectroscopy (FTIR), scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS), thermogravimetric analysis (TGA) and N_2 adsorption-desorption (77 K) to raw vermiculite (VERM) and sodium activated vermiculite (NaVERM) and SEM/EDS and FTIR to by-product metal like-xanthate. Activation process was very successful improving the Cu^{2+} adsorption in acidic medium by vermiculite from 38 to 79%. A bonus of the activation process was a production of metal like-xanthate (MEX) by hydrometallurgical leaching process.

1. Introduction

Copper hydrometallurgical leaching process is very widespread by industries due their low cost and low environmental damages. In this process metals are obtained by their ores by preparing a solution of a salt of the metal and recovering the metal from the solution. The operations usually involved are leaching of the metal or metal compound in acid solution, separation of the waste and purification of the leach solution, and the precipitation of the metal or one of its pure compounds from the leach solution by chemical products or electrolysis. Intermediate separations are conducted to recover by-products, isolate impurities, or enhance the productivity of subsequent unit operations [1]. Waste with metal ions in their composition was targeted to tailing dam, a serious risk to leaks at water rivers close to metal mine. Several new materials have been used to adsorb copper on natural waters [2–5]. Functionalized clayminerals are employed very successfully like adsorbents and catalysts [6,7].

Vermiculite, general formula $X_4(Y_{2-3})O_{10}(OH)_2M.nH_2O$, where M is exchangeable cation (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Na^+ , K^+) positioned in the interlayer space that compensate negative layer charge, Y is the cation in octahedral sheets (Mg^{2+} , Fe^{2+} or Fe^{3+} , Al^{3+}), and X is the cation in tetrahedral sheets (Si^{4+} , Al^{3+}), is a high-charge 2:1 hydrous phyllosilicate mineral, formed by weathering or hydrothermal

alteration of biotite ($\text{K}(\text{Mg},\text{Fe})_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{F},\text{OH})_2$) or phlogopite ($\text{KMg}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{F},\text{OH})_2$). The negative layer charge of vermiculites results from the substitution of Si^{4+} by trivalent cations in tetrahedral positions. Vermiculite structures contain water in interlayer spaces. The hydration properties are controlled by the interlayer cations Mg^{2+} and minor amounts of Ca^{2+} , Na^+ and K^+ . The cation radius and charge influence the degree of hydration state in the interlayer and the stacking layer sequences. The hydration state of vermiculite was defined by the number of water layers in the interlayer space. Interlayer water and cations determine the thickness of the structural unit (2:1 layer and interlayer space), and are direct linked to the basal space of Mg-vermiculite value of 1.44 nm is typical for two-water layers, 1.150 nm for one-water layer and 0.902 nm for zero-water layer hydration state [8,9].

Cu^{2+} removal from diluted water solutions are not effective by via classical methods. Vermiculite surface allows ion exchanges very useful on Cu^{2+} adsorption due the presence of interlayers Ca^{2+} e Mg^{2+} which ones could be easily exchangeable by K^+ , Na^+ , Rb^+ , Cs^+ , Li^+ and NH_3^+ . Like-xanthates (MEX) could be produced as by-product of sodium activation of vermiculites, used on metallic ions adsorbents in natural waters and as flocculants in the mining industry [3,4].

The goal of this work was sodium activation of a disposal vermiculite by NaOH/CS_2 in one step synthesis, tested as Cu^{2+} removal from

* Corresponding author.

E-mail address: dorsan@ufpa.br (D.S. Moraes).

<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.11.086>

Received 27 September 2018; Received in revised form 20 November 2018; Accepted 21 November 2018

Available online 23 November 2018

0304-3894/ © 2018 Elsevier B.V. All rights reserved.