

UTILIZAÇÃO DE VERMICULITA EM SISTEMA DESSALINIZADOR COM COLUNAS PERCOLADAS

Roberto Pinto Cucinelli Neto

Bolsista de Iniciação Científica, Eng. Química, UFRJ

José Fernandes de Oliveira Ugarte

Orientador, Eng. Químico, DSc.

Resumo

O presente estudo teve como objetivo a utilização da vermiculita expandida como meio filtrante, na remoção de íons presentes na água do mar. Realizou-se ensaios de caracterização tecnológica do mineral e, posteriormente, seu comportamento em colunas contendo vermiculita expandida percoladas por amostras de água da Praia de Copacabana (Rio de Janeiro) em diversos intervalos de tempo de residência.

Com dados sobre a cinética reacional, estrutura e composição química do mineral estimou-se as melhores condições para o uso de vermiculita no processo de dessalinização, obtendo-se uma eficiência entre 71 e 81% para o sistema operando em batelada. Sugeriu-se também a associação destas colunas a outros sistemas já empregados.

1. Introdução

A vermiculita é um aluminossilicato de fórmula $(Mg,Fe)_3 [(Si,Al)_4 O_{10}] (OH)_2 4H_2O$ da família dos filossilicatos. Sua estrutura cristalina contém duas camadas tetraédricas de silício e uma camada octaédrica de alumínio entre elas. Ambos os grupos possuem seus vértices formados por átomos de oxigênio ou hidroxila rodeados por pequenos cátions, principalmente Si^{4+} e Al^{3+} . Nas estruturas tetracoordenadas pode-se verificar também espécies como Fe^{2+} ou Fe^{3+} . Já as camadas octaédricas são complementadas por átomos de Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ti^{4+} , como também Cr^{3+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , e Li^+ , estes em menor número. As moléculas de água posicionam-se entre unidades de grupo formadas por duas camadas tetraédricas e uma octaédrica (Lins e Luz, 2005).

Em sua forma natural a vermiculita apresenta-se sob a forma de lamelas de coloração marrom e levemente dourada. Estudos com base na estrutura química do material mostram que a aplicação na temperatura de 900°C durante 5 minutos causa a evaporação das moléculas de água interlamelares. O ar quente gerado pela produção de vapor associado à rápida saída destas moléculas leva a um aumento de até 20 vezes o volume original, num processo denominado expansão ou esfoliação. As lamelas abertas e expostas garantem alto poder de adsorção de variados elementos, bem como baixa densidade (entre 0,15 e 0,25 g/cm³), área superficial específica entre 6,0 e 8,0 m²/g (granulação superfina), alta capacidade de troca iônica variando de 100 a 130 meq/(100g) e isolamento acústico e térmico.

Técnicas como osmose reversa, destilação e eletrodialise são as mais conhecidas e empregadas na dessalinização de água do mar para consumo humano. No entanto, ainda não se conhece um meio rápido e

economicamente viável para a solução deste problema cada vez mais grave em todo o mundo. Osmose reversa tem se mostrado muito útil, embora suas membranas de separação sejam caras e não tem longa durabilidade. Da mesma forma a destilação e a eletrodialise são processos importantes, porém limitados, principalmente porque não se aplicam a um largo intervalo de concentração salina, além de exigirem recursos onerosos (Tulou e Younus, 2005).

2. Objetivos

Utilizar a vermiculita expandida em um processo de dessalinização com colunas percoladas em fluxo contínuo e batelada. Analisando os parâmetros, como, saturação, cinética, tempo mínimo de adsorção e eficiência, e determinando as melhores condições. Além disso, foram apontados meios alternativos para a utilização da vermiculita associadas a outros sistemas de filtração e tratamento de águas salobras empregados atualmente.

3. Materiais e Métodos

3.1 Materiais

Os materiais utilizados neste estudo foram, amostra de vermiculita expandida com composição química $(K)_{0,33} (Mg)_{3,18} (Fe)_{0,37} [(Si)_{3,17} (Al)_{0,73} O_{6,63}] (OH)_2 2H_2O$ e granulação na faixa de 0,5 a 1,0 mm (superfina) fornecida pela Brasil Minérios, colunas acrílicas de diâmetro 4,1cm e altura de 29cm, amostras de água da Praia de Copacabana com concentração de sódio de 11800 mg/L, cloreto de 19000 mg/L e sulfato de 2800 mg/L.

3.2 Metodologia

Preparação e caracterização das colunas

O volume poroso é a quantidade retida nos poros do material, enquanto o volume de retenção é a quantidade armazenada entre as partículas de vermiculita. O volume total é a soma do volume poroso com o volume de retenção. Estes valores serão úteis no cálculo da quantidade de água necessária para ser colocada na coluna.

Inicialmente determinou-se o peso da coluna vazia, em seguida a coluna foi preenchida com três camadas, 40 g cascalho, 93,0g de vermiculita e uma segunda camada fina de cascalho, para compactar a vermiculita durante a percolação de água, uma vez que o mineral possui baixa densidade. As camadas foram compactadas e a coluna pesada, obtendo-se o (P1). A coluna foi então preenchida com água até 1centímetro acima do nível do cascalho, cuidadosamente para total remoção das bolhas de ar. Abriu-se a coluna até que o nível da água tangenciasse a superfície da camada de cascalho, sendo então pesada (P2). Drenou-se toda a água da coluna, deixando-a em repouso por 3 horas. Pesou-se novamente a coluna (P3).

Montagem e utilização do sistema

Na primeira etapa do ensaio o sistema operou em regime de batelada com vazão de 7,5 mL por minuto. Duas colunas idênticas à utilizada nos cálculos de volume de retenção, poroso e total, foram carregadas com 93 gramas de vermiculita. Para cada tempo, acrescido em 1 hora, a primeira coluna (C1) era carregada, de forma que retiramos alíquotas para tempos de 1, 2, 3, 4, até 17 horas de repouso. O que restava na coluna era armazenado em um recipiente que passaria pela segunda coluna (C2) sob o mesmo procedimento, só que para um tempo máximo de 12 horas de repouso ou saturação.

No sistema contínuo, foi utilizada a mesma vazão (entrada e saída) de sistema batelada. Neste processo, alíquotas foram coletadas de uma em uma hora, num total de 10 horas. Com isto comparamos o desempenho do sistema de colunas percoladas para os dois processos e traçando o melhor perfil a seguir.

4. Resultados e Discussões

4.1 Volume Total

O volume (V.T) necessário para encher uma coluna até o limite da camada superior de cascalho é dado abaixo.

$$V.T. = P2 - P1 = 947,3g - 752,3g = 195g \text{ ou } 195mL.$$

4.2 Volume Intersticial

Representa a quantidade de amostra que permaneceu adsorvido nos poros da vermiculita, após sua drenagem, que foi também chamado volume poroso ou intersticial.

$$V.I. = P3 - P1 = 810,5g - 752,3g = 58,2g = 58,2mL$$

4.3 Volume de Retenção

Este valor representa a quantidade de amostra presente entre as partículas de vermiculita. Uma vez que a coluna esteja totalmente molhada, este volume foi à quantidade que entrou e saiu da coluna.

$$V.R. = V.T. - V.I. = 195mL - 58,2mL = 137mL$$

4.4 Volume de Amostra para encher a coluna

Conhecidos os valores de volume de retenção, o volume poroso e o volume total, calculou-se o volume de 200 mL para o preenchimento de uma coluna seca. A partir desta etapa, a volume requerido decaiu para 140 mL, uma vez que a coluna já se encontrava eluída.

4.5 Processo em Batelada

4.5.1 Coluna 1

Os resultados das análises das alíquotas retiradas para cada tempo de saturação mostram que, na primeira coluna, a vermiculita rapidamente atinge um pico de adsorção pelo fato de suas lamelas estarem livre para interação com os íons. Com o aumento do tempo de saturação, a capacidade de adsorção do mineral diminui até um determinado tempo. A partir deste ponto, verifica-se que a quantidade armazenada no aluminossilicato torna-se desprezível, em consequência de sua saturação, ou seja, suas lamelas já se encontram carregadas, não sendo mais possível à adsorção iônica. Pela análise Figura 1(a), percebe-se ainda que, inicialmente, a capacidade de troca iônica pelos cátions livres interlamelares não atua de forma significativa.

A remoção é maior para o sódio em virtude da maior afinidade da vermiculita com cátions, devido ao grande número de cátions trocáveis em suas lamelas, principalmente potássio e magnésio (Aguiar, Guarino, *et al.*, 2002), e o mecanismo de troca é por difusão. Entre os ânions o cloreto tem preferência sobre o sulfato, uma vez que o sulfato é uma espécie iônica muito maior que o cloreto e seu raio de hidratação é maior, em virtude até de possuir uma carga negativa a mais que o cloreto. Por possuir forte interação com o sódio, representando 80% da composição da água do mar como cloreto de sódio e ainda possuir menor raio de hidratação, o cloreto possui maior preferência sobre o sulfato.

Em relação à cinética (Figura 1b), uma vez que as lamelas do mineral tornam-se gradativamente carregadas de íons e seu poder de troca também diminui, naturalmente a quantidade adsorvida inicia de forma crescente até um tempo máximo onde a taxa de remoção torna-se desprezível, indicando a saturação do aluminossilicato. Pela análise gráfica, verifica-se que, na primeira coluna, o tempo máximo para saturação é de 5 horas. A partir deste tempo, a remoção dos sais torna-se quase nula.

Com os dados da saturação e de cinética obtidos na primeira coluna, foi possível traçar uma curva para a eficiência em função do tempo de saturação, conforme apresentado na Figura 1(c). Os resultados mostram que no tempo de 1 hora a remoção dos íons ficou na faixa de 25 a 35%.

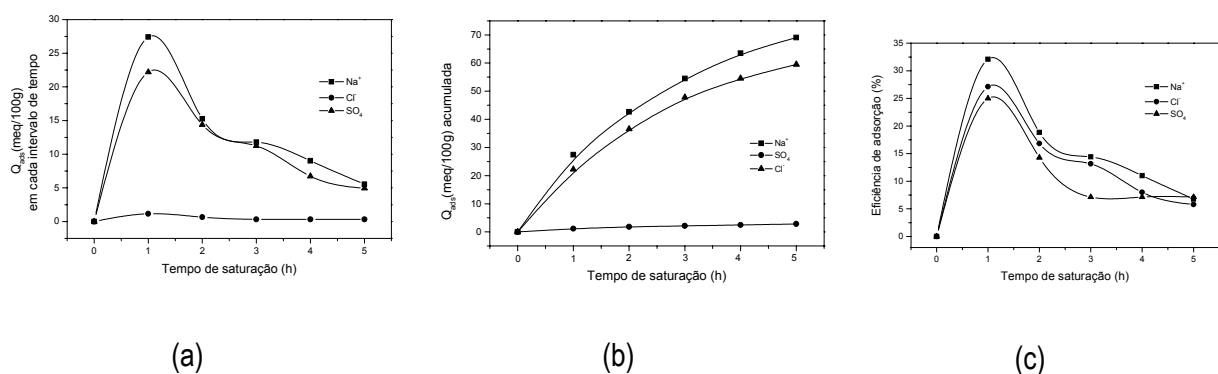


Figura 1. (a) Saturação, (b) Cinética e (c) Eficiência.

As isotermas encontradas são apresentadas nas Figuras 2(a,b,c) e correspondem ao modelo BET, que consiste na relação das quantidades adsorvidas e residuais tendo como objetivo principal indicar o tempo mínimo de adsorção de cada íon pela vermiculita. Uma vez calculado para uma coluna, será o mesmo para as demais, já que as relações de interação química entre o mineral e as espécies iônicas não se alteram. A equação geral para este modelo é:

$$\frac{q}{qm} = \frac{bC}{(C_s - C)[1 + (b - 1) * C / C_s]}$$

onde: q = quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa (mg/g), qm = quantidade máxima de soluto adsorvido por unidade de massa (mg/g), C= concentração do soluto na solução (mg/L), Cs= concentração de saturação do soluto na solução (mg/L), b = constante. O tempo mínimo (T) é calculado a partir de b, isto é, o termo independente da equação linearizada da isoterma BET $\rightarrow T \text{ (min)} = (b \times 60 \text{ min})/1\text{h}$. Aplicando esta relação para os valores obtidos na coluna C1 para cada íon, obteve-se para o sódio 49,8 minutos e para o cloreto 46,2 minutos e para o sulfato 127,8 minutos.

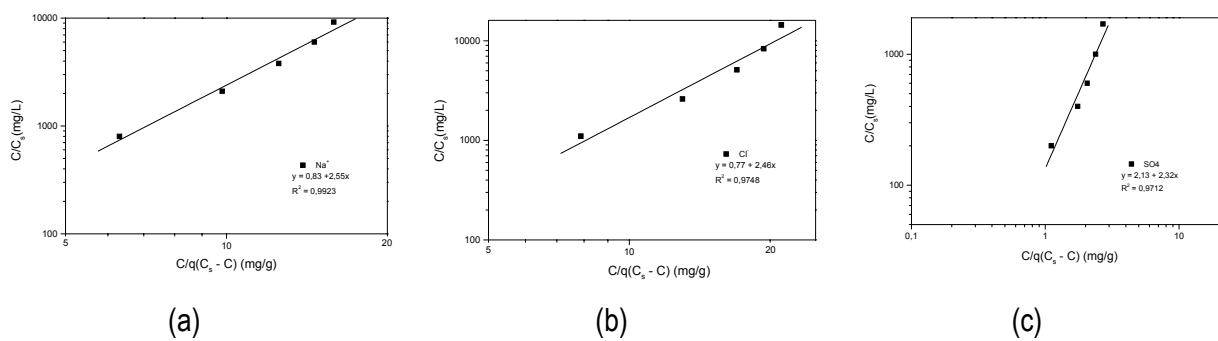


Figura 2. Isotermas BET linearizadas: (a) para sódio, (b) para cloreto e (c) para sulfato.

4.5.2 Coluna 2

Para a segunda coluna os comportamentos de saturação e cinética não se alteraram, conforme mostram as Figuras 3 (a,b). O cálculo da eficiência da segunda coluna (Figura 3c), mostra um comportamento bastante semelhante em relação à primeira. No entanto, verifica-se que a taxa de remoção para o tempo de 1 hora aumenta, ficando na faixa entre 50 a 61% para os íons em análise.

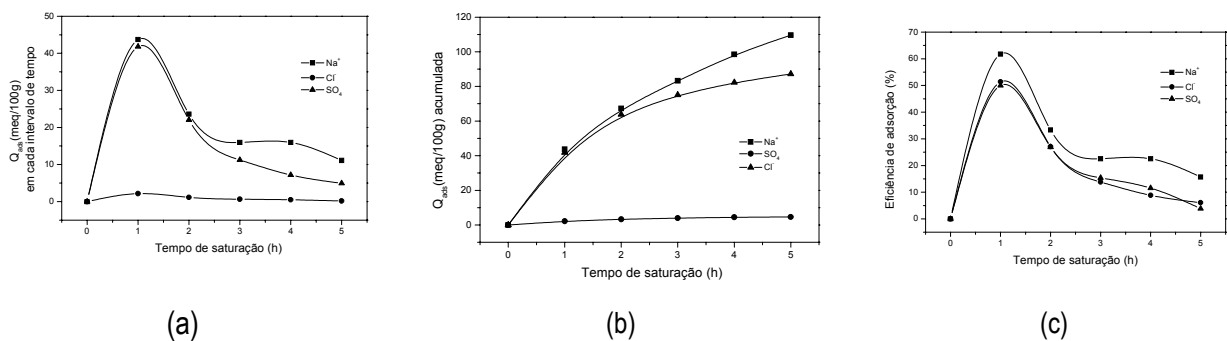


Figura 3. (a) Saturação, (b) Cinética e (c) Eficiência.

4.5.3 Eficiência total do sistema

Baseado nos resultados das duas colunas foi possível estabelecer um comportamento global do sistema, como uma unidade de dessalinização. O método de colunas percoladas atinge a faixa de 71 a 81% de remoção dos íons (sódio, cloreto e sulfato) da água em estudo, durante um tempo de saturação ou equilíbrio de 1 hora pelo mecanismo de deposição.

4.6 Processo Contínuo

Nesse processo, a troca iônica e a deposição interlamelar não atuam satisfatoriamente na adsorção iônica, implicando uma baixa eficiência e um elevado tempo para que ocorra uma remoção relevante (Figura 4a). Com isso, a adsorção em fluxo contínuo foi realizada apenas para o íon sódio, para demonstrar que o processo em batelada é mais eficiente nas condições que foram utilizadas no presente estudo.

Os dados obtidos para o tempo de 10 horas mostram que, no processo contínuo, a quantidade adsorvida de sódio está abaixo do valor encontrado no processo em batelada.

Os resultados encontrados para a cinética (Figura 4b), complementam a comportamento na saturação. Com a amostra eluindo continuamente pela coluna, a captação dos íons pelo aluminossilicato fica ineficaz, uma vez, que não ocorre troca e nem deposição relevante.

A eficiência do processo contínuo (Figura 5a) foi menor que no processo em batelada. Enquanto no segundo a eficiência é de 27% em no tempo de residência de 1 hora, o mesmo não ocorrendo no processo contínuo, onde o tempo necessário seria de 5 horas. O tempo de 32 horas encontrado na adsorção em fluxo contínuo (Figura 5b), ratifica os dados anteriores de que o processo em batelada apresenta um melhor desempenho do sistema de dessalinização.

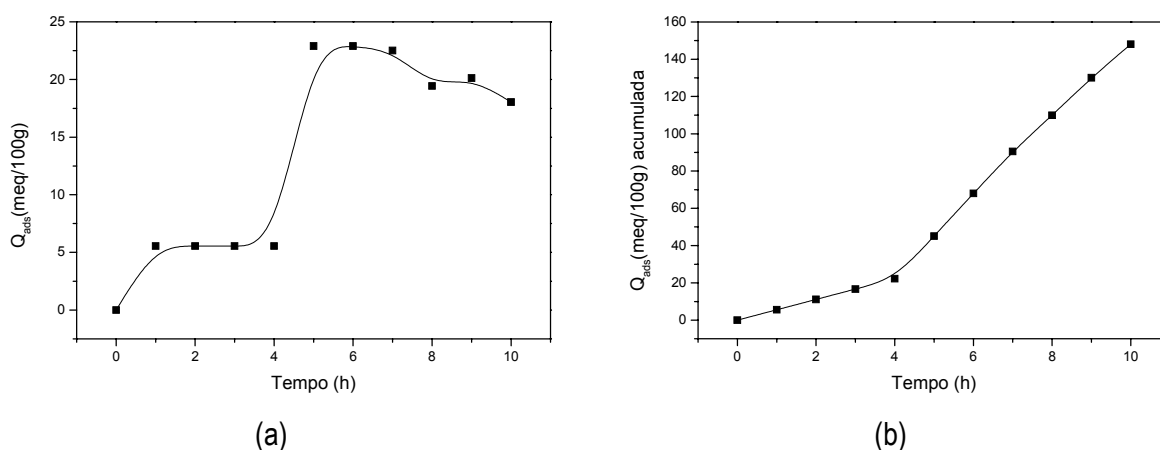


Figura 4. (a) Saturação, (b) Cinética.

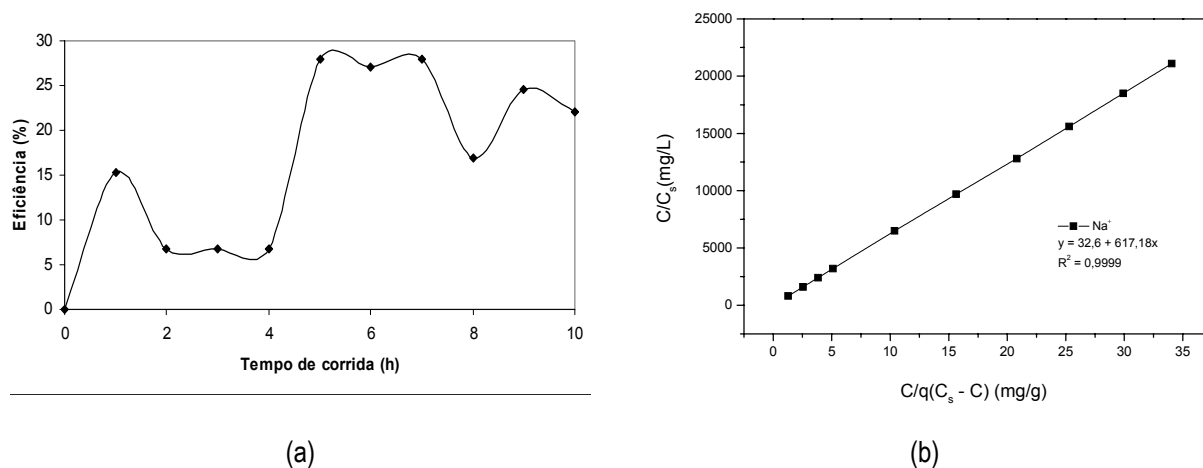


Figura 4. (a) Eficiência, (b) Isoterma BET linearizada para o sódio.

5. Conclusão

A vermiculita na forma expandida pode ser utilizada em sistemas de dessalinização com colunas percoladas, em processos de batelada com eficiência na remoção de íons Na^+ , por difusão iônica, e Cl^- e SO_4^{2-} , por deposição interlamelar, na faixa entre 71 a 81% para um tempo de residência ou equilíbrio de 1 hora. Embora este trabalho considere duas colunas interligadas, este processo pode ser constituído por mais colunas, de modo a aprimorar a filtração de água do mar. É importante ressaltar que este método pode ainda ser associado a outras tecnologias atualmente empregadas na dessalinização de salmouras ou águas salobras, como a osmose reversa, a destilação e a eletrodialise, como forma de diminuir os gastos, através do aumento da vida útil das onerosas membranas de filtração.

6. Agradecimentos

Ao orientador José Fernandes de Oliveira Ugarte pela oportunidade de adquirir novos conhecimentos além de toda a coordenação ao longo destes onze meses de projeto. A Doutora Marisa Bezerra de Mello Monte pela sua colaboração e discussões, a Eng^a. Química Maria Diaz pelo apoio e explanação no projeto. Aos amigos Leonardo Augusto Moreira e Débora Prado Batista Peixoto pela ajuda e empenho e a Eng^a. Química (M.Sc.) Antonieta Middea pelo suporte técnico, ao CETEM pela estrutura e condições necessárias e ao CNPq pelo suporte financeiro.

7. Referências Bibliográficas

- AGUIAR M R M P, GUARINO A W S, NEVES A C; Remoção de Metais Pesados de Efluentes Industriais por Aluminossilicatos; **Química Nova**, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Universidade do Rio de Janeiro, p.10, 2002.
- LINS F F, LUZ A B; Rochas & Minerais Industriais; **Adão Benvindo da Luz e Fernando Freitas Lins**, p. 677-681, 2005.
- TULOU K E, YOUNOS T; Overview of Desalination Techniques; **Universities Council on Water Resources**, p.1-7, 2005.
- UGARTE J F O; Estudo da Vermiculita como adsorvente de Óleo e Metal Pesado; **CETEM MCT**, p. 9-10, 12, 2005.