

UTILIZAÇÃO DA ATAPULGITA COMO SORVENTE NA REMOÇÃO DE MANGANÊS EM EFLUENTES DA INDÚSTRIA MINERAL ⁽¹⁾

Omar Juárez Soto²
Maurício Leonardo Torem³
Roberto Emery Trindade⁴

Resumo

O transporte de manganês em água é geralmente favorecido por condições não oxidantes. Os íons Mn^{2+} e os complexos de manganês constituem as principais espécies transportadas nos efluentes e nas águas subterrâneas. A estabilidade termodinâmica do manganês em uma ampla faixa de pH, no estado de oxidação (II), faz com que os processos tradicionais de remoção de metais fiquem pouco atrativos, na situação em que o metal se apresenta em concentrações muito baixas, próximas a 1 mg/L. O processo de sorção se apresenta como uma alternativa factível na remoção de metais dissolvidos em águas superficiais ou subterrâneas. O presente estudo visa os seguintes objetivos: caracterização do sorvente em função da sua morfologia, composição e área disponível para a sorção, e avaliação da possibilidade de utilização da atapulgita como sorvente. Foram obtidas isotermas de sorção mantendo os valores de pH e a temperatura constante, e se fizeram remoções de manganês seqüenciais com o objetivo de determinar o número de etapas e/ou a quantidade de sorvente a ser utilizado.

Palavras-chave: Atapulgita; Isotermas; Sorção; Remoção seqüencial.

¹ 60º Congresso Anual da ABM – Internacional, Julho 2005 – Belo Horizonte

² Engenheiro Químico Aluno de mestrado (DCMM – PUC)

³ Professor Associado (DCMM – PUC)

⁴ Pesquisador Titular (CETEM - MCT)

DCMM - Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia

CETEM - Centro de Tecnologia Minerária

1 INTRODUÇÃO

Os íons manganês II e os complexos de manganês constituem as principais espécies transportadas nos efluentes e nas águas subterrâneas (Olaf Wolfram, 1996). Acredita-se que o manganês dissolvido em águas naturais existe primariamente na forma iônica, principalmente como Mn^{2+} , $MnOH^+$ e $MnCl^+$ (Knox & Turner, 1980; DeVitre *et al.*, 1988; Roitz & Bruland, 1997).

Dentre as principais fontes de contaminação de águas com manganês, destacam-se: a queima de combustíveis fósseis, a utilização de alguns defensivos agrícolas e atividades industriais, como a drenagem ácida de minas, a lixiviação de depósitos sedimentares e a acidificação de lamas em lagoas profundas.

A drenagem ácida de minas é um processo de oxidação de sulfetos acelerado, devido a exposição das partículas sulfetadas à água e ao ar, formando ácido sulfúrico que vai solubilizando os metais contidos no minério. Os efluentes de minérios sulfetados podem ter valores de pH próximos a 2, elevada concentração de sulfatos (>2000 mg/L) e ferro e, dependendo dos minerais que acompanham os rejeitos, a drenagem ácida de minas pode conter, entre outros metais dissolvidos, o manganês (Michele Marie Deleo, 1994).

As águas subterrâneas quando atravessam depósitos calcários, ou provêm de depósitos sedimentares, apresentam grandes quantidades de dióxido de carbono dissolvido. Este dióxido de carbono acidifica as águas fazendo com que o manganês seja lixiviado do solo e mantido em estado de oxidação (II), devido à ausência de oxigênio dissolvido em águas subterrâneas, o que favorece sua estabilidade.

O manganês que provem da lixiviação das lamas presentes em lagoas profundas é devido a ambientes redutores gerados por acúmulo de matéria orgânica. Este acúmulo favorece a proliferação de bactérias facultativas anaeróbias, que utilizam os óxidos como receptores finais de elétrons, provocando a solubilização de metais como ferro e manganês (Jaudon *et al.*, 1989). A remoção de manganês vem sendo estudada utilizando diferentes processos.

Kessick e Morgan (1975) estudaram a oxidação do manganês II, em soluções bicarbonatas, já que o equilíbrio carbonato e bicarbonato causam um aumento no produto de solubilidade do carbonato de manganês, determinando cinéticas de oxidação lentas em pH 9 e em valores de pH maiores a cinética de oxidação aumenta exponencialmente. A Lloyd *et al.* (1983) estudaram os mecanismos de remoção de manganês no tratamento de águas, utilizando óxido de ferro hidratado para remover o manganês por precipitação e posterior sedimentação, determinando um valor ótimo de pH de 8.5 para esta operação.

Thornton *et al.* (1993) e Aziz e Smith (1995) estudaram a remoção de manganês percolando, através de um leito de particulados de calcário e “*wetland*”, precipitando-o sobre a superfície daquele mineral, em regime contínuo, conseguindo uma remoção média de 88%, assumindo que o manganês precipitado sobre a superfície do calcário foi oxidado por microorganismos.

A estabilidade termodinâmica do manganês na forma iônica em uma ampla faixa do pH, no estado de oxidação $2+$, faz que os processos tradicionais de remoção de metais por precipitação (como $Mn(OH)_2$, $MnCO_3$, Mn_2O_4) fiquem pouco atrativos. Sorventes minerais e/ou orgânicos de baixo custo vêm sendo estudados para a remoção de metais na forma iônica ou complexada e prometem ser uma alternativa no tratamento de efluentes de mineração e no tratamento de águas subterrâneas.

Entre os sorventes minerais as argilas têm atingido cada vez mais aplicações como sorventes para a remoção e imobilização de diferentes contaminantes tanto orgânicos como inorgânicos. Na fixação de fertilizantes nos solos para agricultura, na remediação de solos contaminados, no tratamento de efluentes industriais entre outros.

A atapulgita aparece como uma alternativa para a remoção de metais, dada sua elevada área superficial, sua estrutura em forma de cadeia, e seus canais onde moléculas de água podem substituir-se. Além da grande disponibilidade local em grandes jazidas.

A adsorção de metais pesados em argilas tem demonstrado ser significativamente diferente da adsorção em óxidos. No caso dos óxidos a fração adsorvida usualmente aumenta de 0 a 100% num intervalo de pH de duas a três unidades. Adsorção em silicatos difere de simples óxidos e hidróxidos em quatro formas:

- 1:1 Silicatos como caulinita consistem de uma folha tetraédrica de sílica e uma folha octaédrica de alumina ligadas juntas, compartilhando átomos de oxigênio entre as folhas de alumina e sílica. As camadas 1:1 permanecem juntas no cristal por ligações de ponte de hidrogênio.
- Os cristais levam sítios carregados negativamente em todos os valores de pH como resultado da substituição isomórfica.
- Em alguns silicatos, particularmente esmectitas 2:1, a ligação entre camadas é fraca, permitindo que cátions trocáveis residam nos espaços entre camadas.
- As arestas das camadas dos silicatos contêm sítios AlOH e SiOH. Estes sítios podem chamar-se SOH, e podem passar a SOH_2^+ e SO^- em baixo e em alto pH respectivamente.

Devido a estas características um íon pode sorver-se na superfície das argilas em três formas diferentes: troca iônica nos sítios de carga negativa permanente, troca iônica nos espaços entre camadas, e complexação na superfície nos sítios SOH (Angove et al., 1997).

As propriedades de troca catiônica de minerais de argila são determinadas amplamente pelas características das ligações catiônicas de cargas permanentes em sítios octaédricos e tetraédricos. Ligações oscilantes nas bordas da partícula do silicato podem gerar carga dependente do pH, a magnitude relativa de esta carga é pequena e tem pouca importância para intercâmbio catiônico (McBride, 1994).

Os grupos silanol são os sítios mais ávidos para adsorver cátions em valores de $\text{pH} < 7$, devido à dissociação deste grupo. Outros sítios comuns na borda são associados com grupos $-\text{Fe}-\text{OH}_2$ e $-\text{Al}-\text{OH}_2$, os quais são fracamente ácidos, para que estes sítios formem ligações de troca catiônica, a dissociação só ocorre a altos valores de pH.

O presente estudo visa o entendimento dos seguintes objetivos: caracterizar o sorvente, determinar a composição e área disponível para a sorção. Avaliar a possibilidade de utilização da atapulgita como sorvente na remoção de manganês de efluentes industriais e/ou de águas subterrâneas, determinar isotermas de sorção em diversos valores de pH e determinar o efeito de adições sucessivas do mineral na concentração final do Mn (II) efluente.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Reagentes

Soluções sintéticas foram preparadas a partir de $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ PA e foram ajustadas com soluções de NaOH e HCl de 0.05 M e 0.005M.

2.2 Caracterização da Atapulgita

Utilizou-se minério de atapulgita proveniente da fazenda São Pedro, Município de Nova Guadalupe, Estado de Piauí. Oliveira C. (2003) determinou 18% de quartzo, como principal contaminante, no minério de atapulgita de São Pedro “Clara”. Este minério foi purificado previamente através de peneiramento a úmido, seco e desagregado; só foi utilizado o produto abaixo de $20\mu\text{m}$ para a realização dos diferentes ensaios de sorção. Este procedimento de purificação foi utilizado por Da Luz (1975) para separar o quartzo principal contaminante deste minério.

A atapulgita pertence ao grupo das hormitas (argilominerais fibrosos) que também contemplam as sepiolitas. É um filossilicato 2:1 estruturalmente diferente dos outros argilominerais, apresenta folha octaédrica contínuas em apenas uma dimensão (formando fitas assemelhadas a estrutura em cadeia dos piroxênios e anfibólios), e folhas tetraédricas também divididas em forma de fitas por inversão, com os oxigênios apicais apontando alternadamente para cima e para baixo em fitas adjacentes, mas ainda ligadas. Figura 1 (C. Oliveira, 2003).

A atapulgita é um silicato de magnésio hidratado cuja fórmula aproximada da célula unitária cristalina é $\text{R}_5\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_2(\text{OH}_2)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, onde R é o cátion Mg^{2+} , o qual pode ser substituído parcialmente por Al^{3+} , Fe^{3+} e Fe^{2+} (Souza S., 1984). A atapulgita apresenta alta superfície específica teoricamente ao redor de $900\text{ m}^2/\text{g}$, mesmo que a superfície acessível seja muito inferior (Romero, 2000).

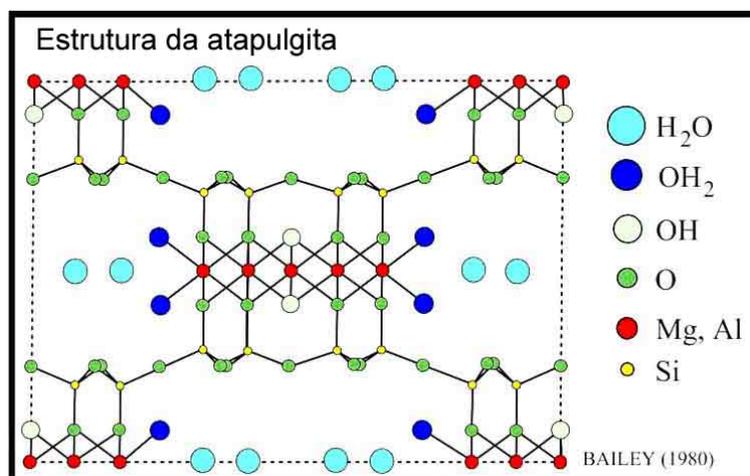


Figura 1. Representação da estrutura molecular da atapulgita (González et al., 1992)

A área superficial específica da atapulgita (BET) aumentou de $147\text{ m}^2/\text{g}$ no minério São Pedro Clara a $184\text{ m}^2/\text{g}$ na atapulgita purificada. A composição mineralógica foi determinada por difração de raios X (DRX), mostrando que no produto purificado ($<20\mu\text{m}$), o teor de quartzo diminuiu consideravelmente confundindo-se os referidos picos com os dos contaminantes menores como caulinita e magnetita. Os resultados da análise química por fluorescência de raios X FRX (Tabela 1) revelam a diminuição do teor de sílica e o aumento dos metais Mg, Al, Fe, principais constituintes da atapulgita.

Tabela 1. Fluorescência de raios X da amostra de atapulgita São Pedro Clara, atapulgita purificada < 20 μm .

Composto	Atapulgita São Pedro Clara	Atapulgita purificada < 20 μm
	%	%
SiO ₂	68,0	59,0
Al ₂ O ₃	12,0	15,0
MgO	5,5	7,4
Fe ₂ O ₃	4,8	5,9
K ₂ O	1,5	1,9
TiO ₂	0,84	0,90
CaO	0,19	0,22
MnO	0,14	0,11
BaO	0,069	---
P ₂ O ₅	0,03	0,05
*PF	7,7	8,5

A análise térmica das amostras de atapulgita apresenta principalmente quatro perdas de massa endotérmicas: a perda de massa endotérmica com $T_{\text{máx}} < 100$ °C (umidade), a perda de massa endotérmica próxima a $T_{\text{máx}} \approx 200$ °C (água zeolítica ou água presente nos canais, mas não ligada), a perda de massa endotérmica (água de coordenação e hidroxilas estruturais) com $T_{\text{máx}} \approx 470$ °C e uma mínima perda de massa endotérmica a 840 °C que poderia ser parte da hidroxila estrutural residual. Frost e Ding (2003) determinaram 5 perdas de massa endotérmica considerando duas perdas de massa a temperatura menor que 100 °C.

A Figura 2 mostra a morfologia acicular das partículas de atapulgita. O arranjo obtido dos agregados na figura 2(a) foi devido à operação de desagregação a que foi sujeita a amostra durante sua preparação. Na figura 2(b) se observa a morfologia das partículas de atapulgita com um aumento maior (20000X) e determinando-se o diâmetro da partícula médio em 150 nm.

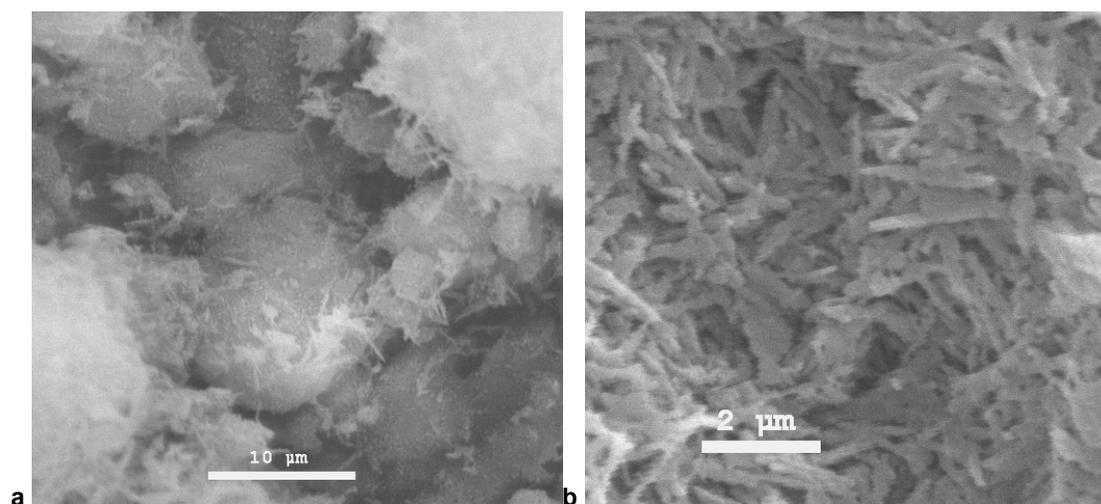


Figura 2 - Atapulgita purificada (< 20 μm) (a) seca, 5000X, (b) Atapulgita suspensa numa solução de 100 ppm de Mn e pH 6.5, 20000X.

2.3 Ensaios de Sorção em Batelada

Os ensaios de sorção foram realizados em frascos erlenmeyers de 150 ml. Depois da adição de 100 ml de solução de concentração conhecida de manganês e pH ajustado, foram adicionadas quantidades determinadas de atapulgita. Estas suspensões foram condicionadas num agitador a 150 rpm, a temperatura constante

durante um determinado período de tempo. O equilíbrio nas isotermas de sorção foi atingido em duas horas e o tempo para cada etapa nas adições sucessivas foi de 10 minutos. O sorvente foi separado por filtração a vácuo através de uma membrana Millipore de 0.45 μm de tamanho de poro. A concentração de manganês no filtrado foi determinada por espectrometria de absorção atômica.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Isotermas de Sorção de Manganês em Atapulgita

É bem conhecido que o manganês permanece na forma iônica desde valores de pH muito baixos até pH 8 - 9, em que o manganês começa a precipitar como hidróxido, mas isto está em função da concentração. Esta característica nos permitirá entender melhor o comportamento das isotermas de sorção a pH constante.

As isotermas de adsorção a 25°C e a pH constante são mostradas na Figura 3. As isotermas realizadas em valores de pH 4.5, 5.5, 6.5, 7.5 se agrupam de acordo com a classificação de Giles como isotermas de classe H. Estas isotermas se caracterizam pela alta afinidade de acordo com seu comportamento em baixas concentrações. Por outro lado a isoterma realizada a pH 8.5 pertence à classe LH subgrupo 3. Esta isoterma se caracteriza porque se mantém constante à medida que a concentração se aproxima a zero e pela sua alta afinidade. A alta afinidade pelo manganês em concentrações baixas, permite que a atapulgita possa ser utilizada para a remoção de manganês em altas e baixas concentrações.

A precipitação do manganês como hidróxido em pH 8.5 gera uma maior inclinação inicial na curva da isoterma com relação à seqüência crescente de valores de pH ensaiados. Neste pH não só ocorre a sorção de íons manganês, mas também ocorrem fenômenos de sorção de precipitados sobre a superfície das partículas de atapulgita, assim como a retenção do manganês precipitado pelo filtro utilizado.

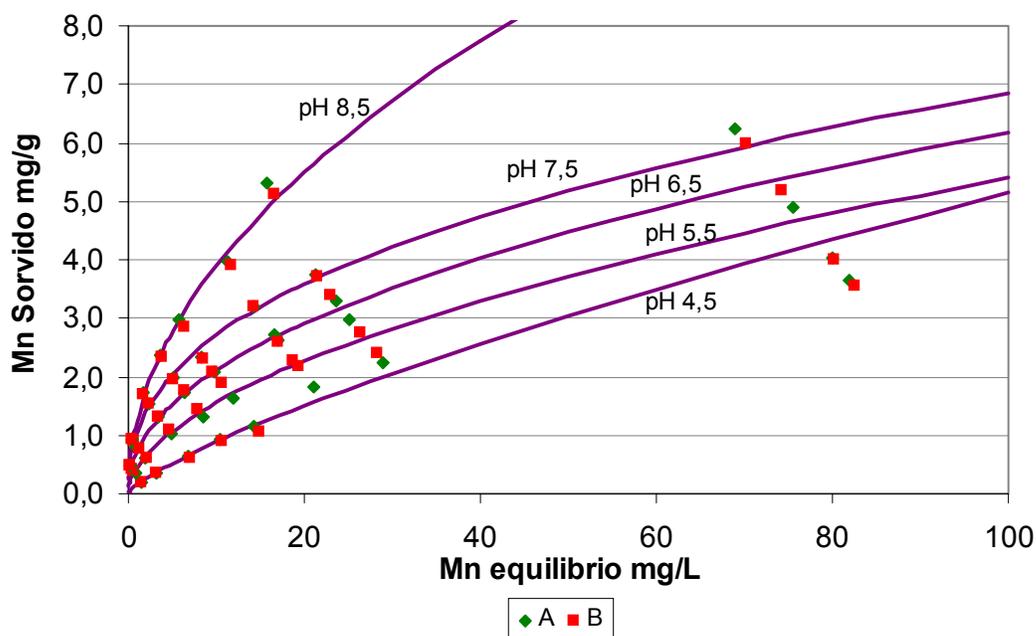


Figura 3. Isotermas de sorção de manganês em atapulgita a pH constante, com 0.5% de sólidos e a 25 C.

Na Tabela 2 se verifica que o modelo de Freundlich é o que melhor se ajusta aos dados experimentais. As isotermas a pH 4,5 e 5,5 foram as que apresentaram menor valor na correlação linear. Por outro lado a isoterma em pH 8.5 foi calculada sem considerar a maior concentração de equilíbrio, devido a que nesta concentração a maior parte do manganês precipitou como hidróxido, mesmo assim apresentou uma correlação lineal próxima a 1,00.

Tabela 2. Parâmetros da isoterma de Freundlich para os diferentes equilíbrios.

pH	n	K_F	R^2
4,5	1,323	0,156	0,9881
5,5	1,788	0,425	0,9821
6,5	2,206	0,745	0,9963
7,5	2,503	1,090	0,9967
8,5	1,988	1,266	0,9932

Pode-se apreciar também na Figura 4 como a inclinação da reta em pH 8.5 muda a seqüência aritmética da inclinação das isotermas de Freundlich nos valores de pH estudados, e intercepta de forma contrária a reta em pH 7.5.

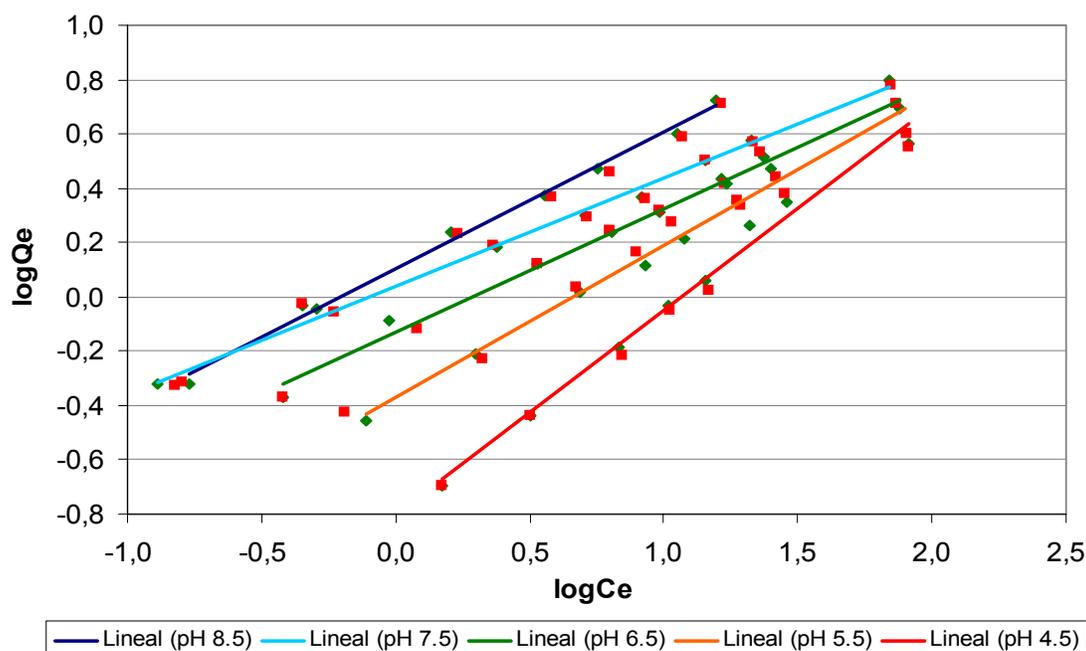


Figura 4. Linearização da isoterma de Freundlich a diferentes valores de pH.

3.2 Efeito do pH na Sorção de Manganês em Atapulgita

Na Figura 5 observamos que a sorção de manganês em atapulgita apresenta um comportamento linear crescente respeito do pH, em quanto o manganês permanece na forma iônica, um comportamento similar e apresentado por Alvarez-Ayuzo (2003) na sorção de Zn, Cd, Cu e Ni em sepiolita. Este comportamento se mantém linear desde pH 4.5 até 8.5 em concentrações menores a 20 mg/L, mas acima de 20 mg/L a tendência é alterada devido à precipitação de manganês como hidróxido acima de pH 8.

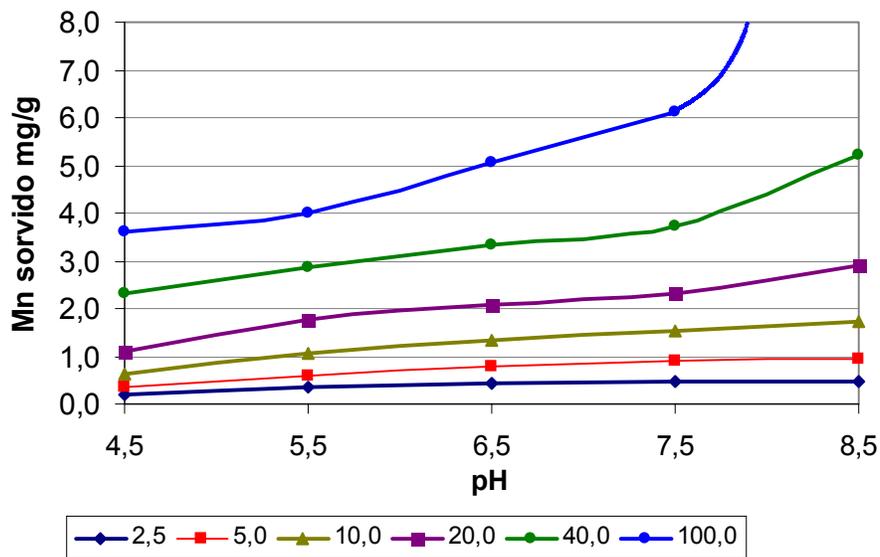


Figura 5. Efeito do pH na sorção de Manganês em atapulgita a diferentes concentrações iniciais de Mn em mg/L, com 0.5 % de sólidos e a 25 C.

A sorção de manganês em atapulgita pode ser aplicada para a remoção de manganês tanto em concentrações baixas, menor a 5 mg/L, já que apresenta alta afinidade segundo a classificação de Giles, (Hinz, 1974), nos valores de pH comumente encontrado em águas subterrâneas ou efluentes minérios depois de um tratamento primário de remoção de metais, ou em concentrações altas.

3.3 Efeito das Adições Sucessivas na Concentração Final do Mn (II) Efluente

A concentração inicial da solução e a percentagem de sólidos determinam o número de etapas necessário para remover o manganês a uma concentração desejada. O número de etapas necessário para remover manganês de uma solução sintética, com força iônica mínima (dada somente pelo sal de manganês) e com 1% de sólidos é ilustrado na Figura 6.

Pode observar-se uma inclinação similar nos intervalos da primeira e a segunda etapa de remoção, e no caso da curva de sorção a inclinação permanece constante até a quarta etapa. Este comportamento da atapulgita mostra que é possível remover o manganês numa só etapa até concentrações menores a 1 mg/L, mas com a utilização de uma maior quantidade de sorvente e a diminuição do teor de manganês no sorvente. A seleção do número de etapas e a quantidade de sorvente devem ser calculadas em função das isotermas de sorção, determinando uma quantidade de sorvente que possa remover acima de 80% de manganês, para que o número de etapas seja mínimo.

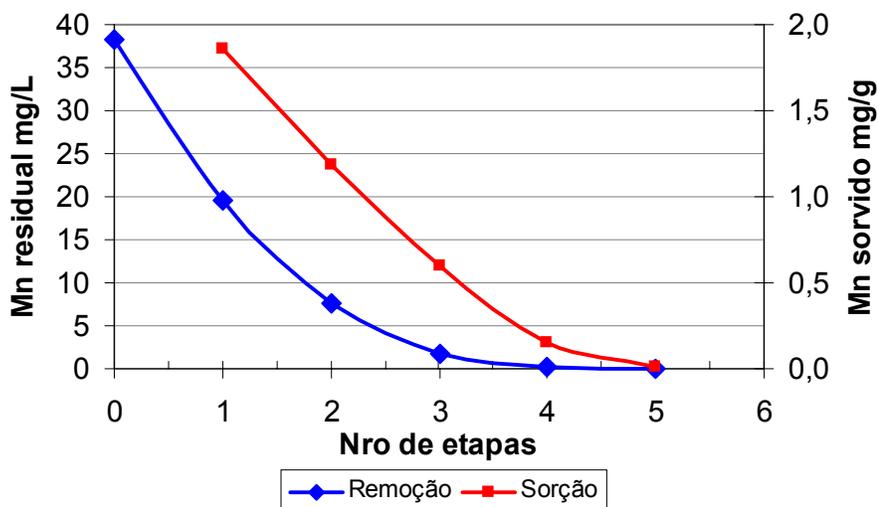


Figura 6. Número de etapas na remoção de manganês. Sorvente = 1.0%, pH =7.5, Mn = 40.0 mg/L, tempo de agitação 10 min/etapa e T= 25C

4 CONCLUSÕES

A sorção de manganês em atapulgita obedece ao modelo de Freundlich. A sorção de Mn^{2+} se dá no intervalo de pH 4.5 a 7.5 numa forma crescente e proporcional ao pH, mas em valores de pH de 8.5 e acima o manganês começa a precipitar como hidróxido.

A aplicabilidade da atapulgita como sorvente para a remoção de manganês de efluentes industriais e/ou de águas subterrâneas tem sido comprovada de acordo com a classificação das isotermas de Giles, a sorção inicial e a tendência linear na remoção nas adições sucessivas. A atapulgita pode ser utilizada tanto para a remoção de manganês de soluções com concentrações próximas a 1 mg/L como para soluções com concentrações altas de manganês.

A escolha da percentagem de sorvente e o número de etapas estarão em função das características da solução, e a escolha do processo de separação sólido líquido.

Agradecimentos

Os autores agradecem a CNPq e ao CETEM/MCT pelo apoio.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Wolfram, Olaf; Krupp, Ralf E. Hydrothermal solubility of rhodochrosite, Mn (II) speciation, and equilibrium constants, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v 60, n 21, p. 3983-3994, 1996
2. Knox, S.; Turner, D. R. Polarographic measurement of manganese(II) in estuarine waters, *Estuarine, Coastal, and Marine Science*, 10, p. 317-324, 1980
3. De Vitre, R. R.; Buffle, J.; Perret, D.; Baudat, R. A study of iron and manganese transformations at the O₂/S(-II) transition layer in a eutrophic lake (Lake Bret, Switzerland): a multimethod approach., *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 52, p. 1601-1613., 1988

4. Roitz, J. S.; Bruland, K. W. Determination of dissolved manganese(II) in coastal and estuarine waters by differential pulse cathodic stripping voltammetry., *Analytica Chimica Acta*, 344, p. 175–180, 1997
5. Deleo, Michele Marie. The removal of Manganese from acidic mine waters in laboratory wetlands: the relative contributions of geochemical and microbial processes, University of Wyoming, 1994
6. Jaudon, P.; Massiani, C.; Galea, J.; Rey, j. Groundwater pollution by manganese. Manganese speciation: application to the selection and discussion of an in situ groundwater treatment, *The Science of the Total Environment*, 84, p. 169-183, 1989
7. Morgan J. J. Principles and applications of water chemistry, Wiley, New York., 1967
8. Lloyd, A.; Grzeskowiak, R.; Mendham, J. The removal of manganese in water treatment clarification processes, *Water Research*, v 17, n 11, p. 1517-1523, 1983
9. Thornton, Frank C. Manganese removal from water using limestone-filled tanks, *ecological engineering*, 4, p. 11-18, 1995
10. Aziz A. Hamidi; Smith G. Removal of manganese from water using crushed dolomite filtration technique, *Water Research*, v. 30, n. 2, p. 489-492, 1996
11. Bailey, Susan E.; Trudy J. Olin; Bricka, Mark R.; Adrian, Dean D. A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals, *Water Research*, v 33, n 11, p. 2469-2479, 1999
12. McBride, murray B. Environmental chemistry of soils, New York Oxford University Press, 1994
13. Angove, Michael J.; Johnson, Bruce B.; Wells, John D. Adsorption of cadmium(II) on kaolinite, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 126, p. 137-147, 1997
14. Oliveira, Cristiano Honório. Caracterizacao tecnologica de atapulgitas do piaui., *Relatorio tecnico elaborado para o projeto CTPETRO.*, 2003
15. Da luz, Adam Benvindo. , , 1975
16. Santos, Pérsio de Souza. Tecnologia das argilas, Editora Edgard Blucher Ltda., 1975
17. Frost, R.L.; Ding, Z. Controlled rate thermal analysis and differential scanning calorimetry of sepiolites and palygorskites, *Thermochimica Acta*, 397 p. 119–128, 2003.
18. Alvarez-Ayuzo, E.; Garcia-Sanches, A.; Querol, X. Purification of metal electroplating waste water using zeolites, *Water research*, 37, p. 4855-4862, 2003
19. Hinz, Christoph. Description of sorption data with isotherm equations, *Geoderma*, 99, p. 225–243, 2001.

THE REMOVAL OF MANGANESE II USING ATTAPULGITE AS SORBENT IN THE MINERAL INDUSTRY⁽¹⁾

*Omar Juárez Soto²
Maurício Leonardo Torem³
Roberto Emery Trindade⁴*

Abstract

The manganese transport in water generally is favored by not oxidantes conditions. Ions Mn (II) and the manganese complexes constitute the main species carried in the effluent and underground waters. The thermodynamic stability of manganese in an ample interval of pH, in the state of oxidation 2+, makes traditional processes of metal removal little attractive, in the situation where the metal presents in very low concentrations, next the 1 mg/L. The sorption process appears as a feasible alternative in the dissolved metal removal in superficial or underground waters. The present study aims the following objectives: characterization of sorvente in function of its morphology, composition and available area for the sorption, evaluation of the possibility of use of the attapulgite as a sorvent. Sorption isotherms were obtain keeping constant pH values and temperature, and sequential manganese removal had become with the objective to determine de numbers of stages and/or de amount of sorvent to be used.

Key-words: Attapulgite; Isotherms; Sorption; Sequential removal.

¹60° Congresso Anual da ABM – Internacional, Julho 2005 – Belo Horizonte

²Chemical Enginner Master Student (DCMM – PUC-Rio)

³Associate Professor (DCMM – PUC-Rio)

⁴Associate Researcher (CETEM - MCT)

DCMM – Department of Materials Science and Engineering

CETEM- Centre for Mineral Technology