

INSTITUTO FEDERAL CATARINENSE – CÂMPUS ARAQUARI

**Gabriele P. Lucio, Grenda I. M. Silva, Juliana P. Gomes, Mariane R.
Graciano, Milena M. Vidi**

REMEDIÇÃO COM HIDRÓXIDOS LAMELARES

ARAQUARI/SC

2015

**Gabriele P. Lucio, Grenda I. M. Silva, Juliana P. Gomes, Mariane R.
Graciano, Milena M. Vidi**

REMEDIAÇÃO COM HIDRÓXIDOS LAMELARES

Trabalho final do Projeto Integrador apresentado ao Instituto Federal Catarinense – Câmpus Araquari como parte complementar à matriz curricular do Curso Técnico em Química Integrado ao Ensino Médio.

ARAQUARI/SC

2015

RESUMO

Apenas 0,77% de toda a água existente no planeta está disponível para o consumo humano. Considerando-se que as descargas de efluentes a partir de indústrias e estações de tratamento de esgoto têm contaminado muito os mananciais, existe a necessidade premente no desenvolvimento de novas técnicas de remediação de efluentes. Os hidróxidos lamelares por serem de baixo custo, não serem tóxicos nem agressivos ao meio ambiente e de fácil síntese, podem ser uma alternativa promissora.

ABSTRACT

Only 0,77% of the water in the planet is available to our human consumption. Considering that discharges of effluents from industries and sewage treatment plants have very contaminated water sources, there is a pressing need to develop new wastewater remediation techniques. The lamellar hydroxides may be a promising alternative because they are inexpensive, aren't toxic and harmful to the environment, and of easy synthesis.

SUMÁRIO

1 OBJETIVO.....	1
2 JUSTIFICATIVA.....	2
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	3
3.1 Efluentes.....	3
3.1.1 Efluentes gasosos.....	3
3.1.2 Efluentes líquidos.....	3
3.1.2.1 Domésticos.....	3
3.1.2.2 Industriais.....	3
3.1.2.3 Agrícolas.....	3
3.1.2.4 Pluviais urbanos.....	3
3.2 Íons sulfato e fosfato.....	3
3.3 Hidróxidos lamelares.....	4
4 METODOLOGIA.....	7
4.1 Síntese da brucita.....	7
4.2 Caracterização da brucita.....	7
4.3 Ensaio de remoção.....	9
4.4 Ensaio de toxicidade.....	9
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	11
5.1 Curvas de calibração.....	11
5.2 Definição de massa e tempo.....	12
5.3 Toxicidade das amostras.....	13
6 CONCLUSÃO.....	15
REFERÊNCIAS.....	16

1 OBJETIVO

Este projeto tem como objetivo retirar os íons SO_4^{2-} e PO_4^{3-} de efluentes industriais e urbanos com o uso de hidróxidos lamelares ou argilas aniônicas, verificar a eficiência deste processo, e avaliar a eficiência de um material em relação à sua cristalinidade.

2 JUSTIFICATIVA

Através dos anos o nível de indústrias e a urbanização vêm aumentando consideravelmente, causando um aumento de resíduos, se tornando cada vez mais necessário o tratamento destes.

Os íons presentes nesses efluentes podem ocasionar uma série de problemas à saúde humana, nos rios onde são despejados e nos seres vivos que neles habitam. Temos como propósito a retirada dos íons SO_4^{2-} (que causam irritações e também possuem propriedades laxativas em seres humanos) e PO_4^{3-} (que causam desenvolvimento excessivo de plantas aquáticas), visando a proteção do meio ambiente, a melhoria da qualidade das águas de rios e mares, a proteção da biodiversidade aquática e da saúde das pessoas que dependem de rios onde despejam efluentes para sobreviver.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 Efluentes

Efluentes são produtos líquidos e gasosos resultantes de diversas ações do homem. Em sua maioria, estão subdivididos em efluentes industriais e domésticos, porém existem outras divisões desses resíduos.

3.1.1 Efluentes gasosos: Chaminés industriais são os maiores emissores deste tipo. Efluentes gasosos são liberados em maiores quantidades em áreas urbanas industriais devido à ação, principalmente, da indústria e da liberação de gases pelos veículos automotores.

3.1.2 Efluentes líquidos: Este tipo de efluente tem origem em diversas fontes. Abaixo algumas dessas.

3.1.2.1 Domésticos: São caracterizados por portarem uma grande quantidade de material orgânico, pois são compostos de fezes, resto de comida, etc. Trazem ainda uma carga poluente por virem contendo produtos químicos como os de limpeza;

3.1.2.2 Industriais: Sua composição varia de acordo com o ramo da indústria que o libera. Por exemplo, indústrias agrícolas e alimentícias são ricas em matéria orgânica. Por outro lado, outros ramos da indústria produzem efluentes ricos em diversos compostos químico-tóxicos;

3.1.2.3 Agrícolas: Decorrem das atividades agrícolas. Ricos em nitrogênio, fósforo e enxofre, por conta dos adubos e agrotóxicos utilizados em plantações. De duas formas principais, os poluentes agrícolas atingem as águas: penetrando no solo e alcançando o lençol freático e quando levado pelas águas da chuva que lavam os solos contaminados por tais;

3.1.2.4 Pluviais urbanos: A água das chuvas que ocorrem nos centros urbanos lava o ambiente das cidades, trazendo consigo os poluentes presentes nestas. Poluentes estes como fuligem, compostos de carbono liberados por carros, dentre outros.

3.2 Íons sulfato e fosfato

O íon sulfato quando presente na água em concentrações superiores a 500 mg/L, além das propriedades laxativas, associado a íons cálcio e magnésio promove dureza permanente na água. Além disso, pode ser também um indicador de poluição de uma das fases da

decomposição da matéria orgânica, no ciclo do enxofre (World Health Organization, 1998). Esses íons provêm de fontes naturais como a dissolução dos solos e a oxidação do sulfeto, mas a principal fonte de descarga de sulfato na água é pela indústria. Para que a água seja considerada potável, a máxima concentração de sulfato permitida é 400mg/L. Em águas naturais, a concentração varia de 2 à 80mg/L, mas em áreas de despejos de resíduos pode chegar a 1000mg/L.

O íon fosfato é um macronutriente essencial no crescimento de algas fotossintéticas e cianobactérias (Haron, Wasay, 1997). A crescente eutrofização provocada por este íon nos ambientes aquáticos, causada por despejos domésticos e industriais dos centros urbanos, produz alterações artificiais na qualidade da água de rios, lagos e reservatórios. Tais mudanças implicam no acelerado crescimento de plantas aquáticas que ficam na superfície, e impedem a infiltração da luz do sol e do oxigênio produzido por elas, resultando na redução de oxigênio dissolvido e morte extensiva de peixes.

O procedimento mais utilizado para a remoção tanto do sulfato como do fosfato baseia-se no uso de floculantes (cloreto férrico, sulfato de alumínio e polieletrólito aniônico), o qual remove cerca de 65% de sulfato e 78% de fosfato (Burdick, Refling e Stensel, 1982).

3.3 Hidróxidos lamelares

O termo *hidróxido lamelar* é usado para designar hidróxidos com estrutura em camadas. Os hidróxidos lamelares são materiais muito versáteis, podem ser utilizados como matrizes para a imobilização de espécies ativas, tanto para remediação de efluentes, quanto para o monitoramento e sensoriamento de poluentes através da adsorção de contaminantes presentes em meio aquoso ou na atmosfera.

As propriedades dos hidróxidos lamelares podem ser combinadas com as de um composto intercalado, resultando em um híbrido cujas características são diferentes daquelas apresentadas pelas espécies individuais. Esses materiais geralmente apresentam baixa toxicidade, alta biocompatibilidade e, por isto, podem atuar como carregadores para liberação controlada de fármacos.

Também podem ser empregados como trocadores iônicos, catalisadores, precursores ou suporte para catalisadores.

No entanto, estes materiais apresentam estrutura desordenada e pouco cristalina, condição que dificulta a completa determinação estrutural via técnicas de difração de raios X,

ao mesmo tempo em que a análise da espectroscopia na região do infravermelho são laboriosas devido as sobreposições e alargamento de bandas, devido ao material ser hidratado.

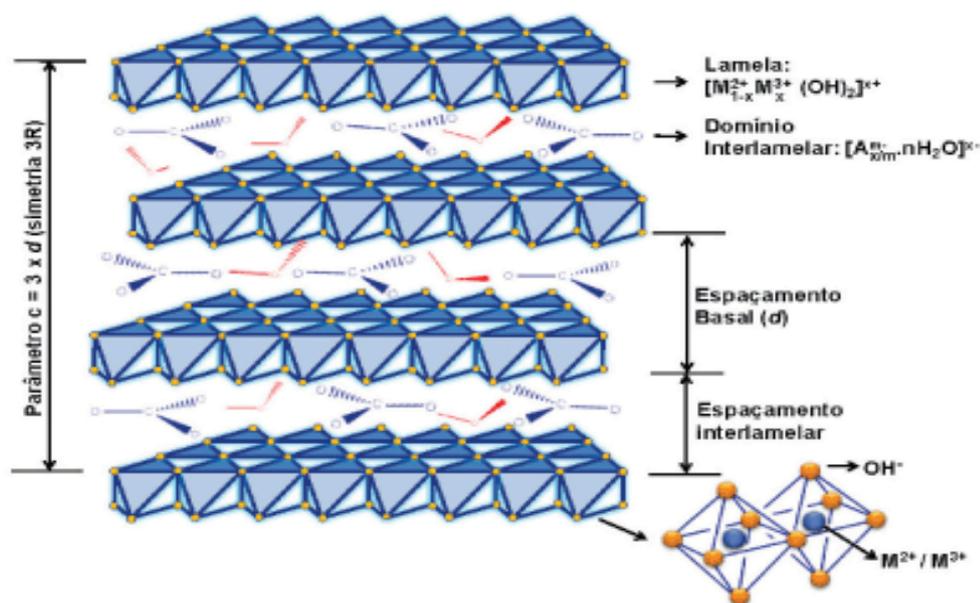
Este conjunto de fatores são obstáculos à caracterização dos compostos, e na maioria dos casos a análise da relação entre estrutura e o desempenho do material é fracamente definida.

Assim, o desenvolvimento de novos materiais e a alteração da funcionalidade de outros, para diversas aplicações tecnológicas, e em especial aquelas relacionadas com a aplicação em catálise esbarram na falta de conhecimento sobre a estrutura e as propriedades físico-químicas desses compostos.

Vários trabalhos têm se interessado no estudo e caracterização de dois grupos de compostos lamelares: os tipo-brucita (Figura 2), apresentados pela seguinte fórmula geral: $M^{2+}(OH)_2$, onde $M^{2+} = Mg^{2+}, Ca^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Fe^{2+}, Mn^{2+}$ ou Cd^{2+} , e os hidróxidos duplos lamelares (HDL) ou compostos tipo-hidrotalcita (Figura 1), representados genericamente como: $[M^{2+}_{(1-x)}Me^{3+}_x(OH)_2] \cdot (A^{n-})_{n/x} \cdot nH_2O$, onde M^{2+} , Me^{3+} e A^{n-} são cátions divalentes, trivalentes e ânions de carga n-, respectivamente.

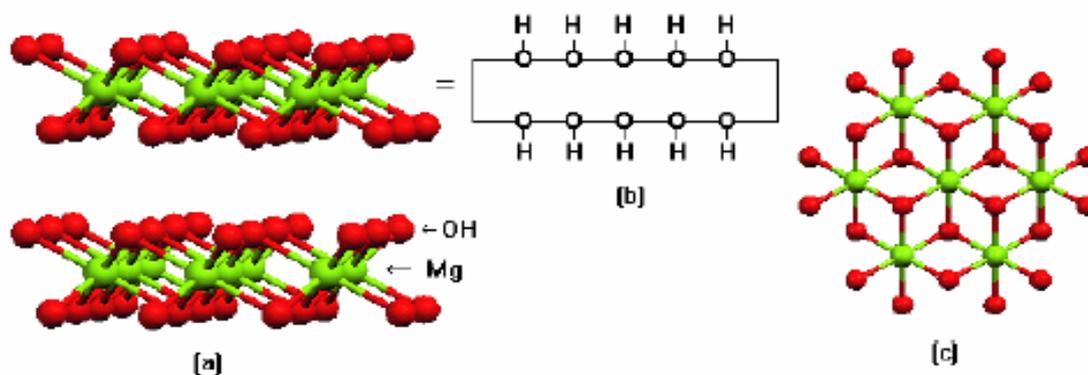
O cátion divalente M^{2+} pode ser $Mg^{2+}, Co^{2+}, Zn^{2+}, Cu^{2+}, Fe^{2+}, Ni^{2+}$ ou Mn^{2+} , enquanto o cátion trivalente, Me^{3+} , pode ser $Al^{3+}, Cr^{3+}, Fe^{3+}, Mn^{3+}, Ni^{3+}, Co^{3+}, Sc^{3+}$ ou Ga^{3+} . Dentre vários ânions de intercalação, pode-se citar alguns como: $F^-, Cl^-, Br^-, I^-, CO_3^{2-}, NO_3^-, SO_3^{2-}, CrO_4^{2-}, [Fe(CN)_6]^{4-}, [NiCl_4]^{2-}, V_{10}O_{28}^{6-}, Mo_7O_{24}^{6-}$, alquil-sulfatos, carboxilatos, porfirinas.

Figura 1. Representação esquemática da estrutura dos HDL (se A^{n-} é o íon carbonato e M^{2+}/M^{3+} é Mg e Al (3:1), o HDL é a hidrotalcita)



Fonte: <http://www.scielo.br> (2009).

Figura 2 - Estrutura da Brucita: Visão lateral (a), representação esquemática da lamela (b) e visão superior (c).



Fonte: Deer 1996

A utilização da brucita para a remoção de sulfato e fosfato não requer grandes investimentos e equipamentos, e tem demonstrado bons resultados em ensaios preliminares (Rittiman 2001). Na Brucita os átomos de magnésio são coordenados octaédricamente a seis grupamentos hidroxila, sendo estas unidades ligadas umas as outras pelas arestas produzindo lamelas bidimensionais neutras (Deer 1996).

Sendo neutra, a brucita pode reter íons através de três mecanismos principais:

- 1 – Retenção nas ligações insaturadas nas laterais da lamela.
- 2 – Reações de substituição de íons hidroxila basais superficiais e interlamelares.
- 3 – Retenção por reações nos defeitos basais das lamelas.

Considerando-se que esses mecanismos são raramente discutidos na literatura e que a remoção de oxoânions de águas é muito importantes do ponto industrial e saúde humana, pretende-se com o trabalho investigar a potencialidade da brucita como matriz lamelar para esse propósito.

4 METODOLOGIA

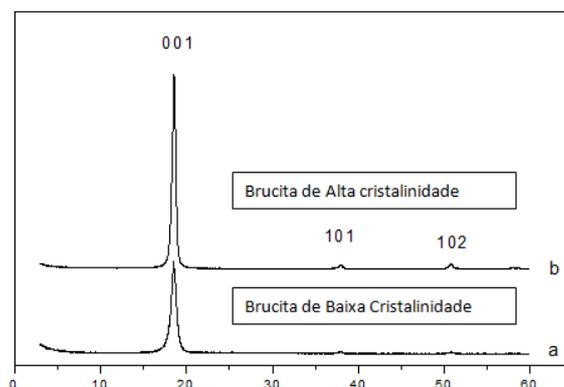
4.1 Síntese da brucita

A brucita foi obtida por precipitação química, reagindo uma solução de $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $0,085 \text{ mol.L}^{-1}$ com NH_4OH a 30%, com agitação magnética de 15 minutos e por 6 horas. Para investigar a influência do crescimento dos cristais, foram realizadas precipitações, a temperatura ambiente e outra a 60°C . E foram denominadas A (temperatura ambiente e 15 minutos de agitação), B (temperatura ambiente e 6 horas de agitação), C (temperatura de 60°C e 15 minutos de agitação) e D (temperatura de 60°C e 6 horas de agitação).

4.2 Caracterização da brucita

A brucita foi caracterizada por difratometria de raios-X, utilizando-se um difratômetro Shimadzu modelo XRD-6000. As medidas foram realizadas a uma velocidade de varredura de $2^\circ/\text{min}$, tensão de 40KV, corrente de 30 mA e radiação $\text{CuK}_{\alpha 1}$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$). As medidas de espectroscopia na região do infravermelho (FTIR). As amostras foram preparadas com pastilhas de KBr (1% de brucita em peso), acumulação de 16 medidas e resolução 2 cm^{-1} . A presença da brucita na amostra foi confirmada através de dados da literatura (JCPDC-ficha 44-1482),

Figura 3 – Difratoograma de raio-x da brucita A e brucita B. Indexação de picos incluída.



As medidas de espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), apresentam bandas que caracterizam a formação da brucita: 3698 e 3643 cm^{-1} associadas a presença de grupamentos hidroxilas superficiais, 3428 e 1652 cm^{-1} são relativas as moléculas de água

adsorvidas/absorvidas, 1115 e 1409 cm^{-1} relativa as vibrações C-O, provavelmente do CO_2 ou carbonato incorporado na amostra e bandas de 558 e 447 cm^{-1} relativas a vibração Mg-O.

Figura 4 – FTIR de brucita A e brucita B

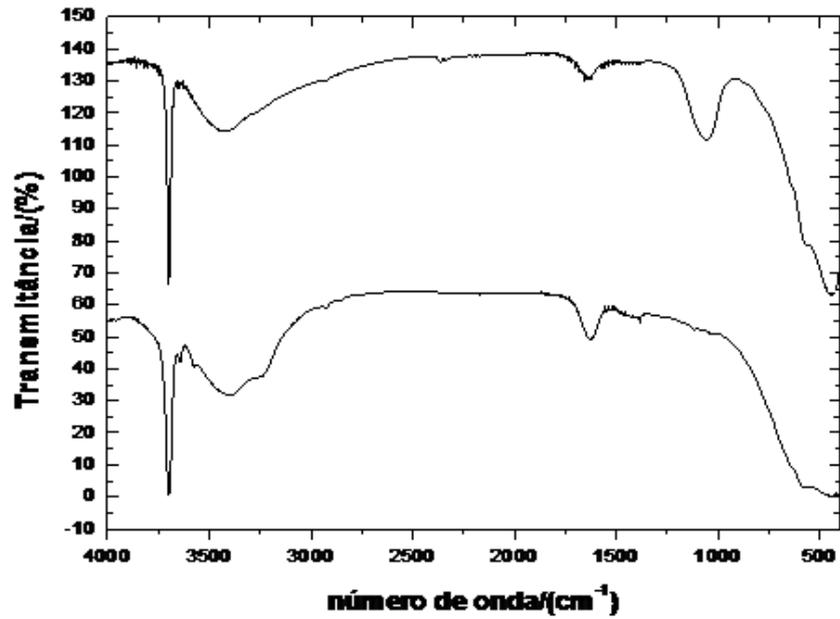


Figura 5 – Microscopia de varredura: brucita de baixa cristalinidade.

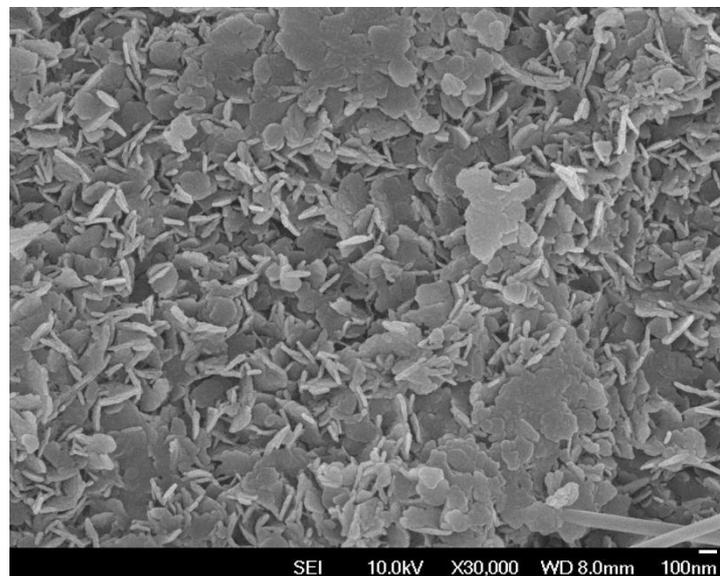
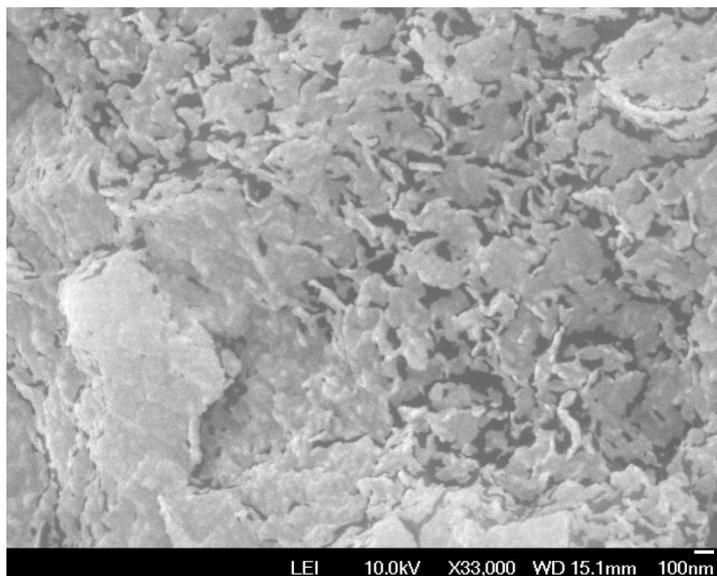


Figura 6 – microscopia de varredura: brucita de alta cristalinidade.



4.3 Ensaio de remoção

Durante a realização deste projeto, se fez necessário definir a massa e o tempo que a brucita faria a maior remoção dos ânions. A definição do tempo ideal ocorreu da seguinte maneira, foi adicionada uma mesma quantidade de brucita com sulfato e fosfato em meio aquoso, alíquotas de 5 ml foram retiradas a cada 30 minutos para a análise do teor de íons ainda presentes na solução. Os ensaios foram realizados em triplicata e o valor médio das medidas foi utilizado.

Os teores dos respectivos ânions foram determinados por UV/Vis. Para o íon sulfato foi o método espectrofotométrico de cloreto de bário (C.W. Ewing 1969), fazendo-se uma leitura em 460 nm. Para o íon fosfato, foi a metodologia espectrofométrica do metavanadato de amônio (Analytical Methods Committee 1960), com leitura em 465 nm.

4.3 Ensaio de toxicidade

Foram preparadas soluções de sulfato e fosfato (5 amostras com 200 ml para cada ânion) com concentração de 10 ppm. Através da definição de massa e tempo ideais para a remoção dos ânions, foi fixada a massa de 0,2 g de cada tipo de brucita (A, B, C e D) e o tempo de 4 horas de agitação. As amostras foram divididas da seguinte forma:

- 1 – Solução de fosfato + brucita tipo A;
- 2 – Solução de fosfato + brucita tipo C;
- 3 – Solução de fosfato + brucita tipo B;
- 4 – Solução de fosfato + brucita tipo D;
- 5 – Solução de sulfato + brucita tipo A;
- 6 – Solução de sulfato + brucita tipo C;
- 7 – Solução de sulfato + brucita tipo B;
- 8 – Solução de sulfato + brucita tipo D;
- 9 – Solução de fosfato;
- 10 – Solução de sulfato.

Após terminada a agitação, foi feita a filtração do precipitado brucita+ânions adsorvidos.

Foi utilizado o método Microtox, que utiliza a bactéria marinha bioluminescente *Vibrio fischeri*. Foi necessária a reativação da bactéria, pois são liofilizadas para o armazenamento. As dez amostras foram salinizadas e houve um reajuste do pH para manter o processo osmótico da bactéria estável e assim garantir a veracidade dos resultados da análise. As soluções e a bactéria foram expostas a uma temperatura de 15°C no aparelho Easy Cool Umwelt. Foi adicionado 0,1 ml de bactéria nas duplicatas e medido a luminescência emitida por elas antes de ser misturada às soluções, utilizando o sistema BioFix Lumi-10. Logo após, as soluções foram adicionadas e foi necessário um tempo de 15 minutos de reação para serem medidas novamente. Nesse teste medimos a redução da luminescência emitida naturalmente pela bactéria quando ela é colocada em contato com um agente tóxico.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Curvas de calibração para sulfato e fosfato.

As curvas foram obtidas pelos métodos citados na subseção 4.3, e foram utilizadas como parâmetro para análise do teor de íons retirados das soluções pela brucita.

Figura 7 – Curva de calibração para o sulfato

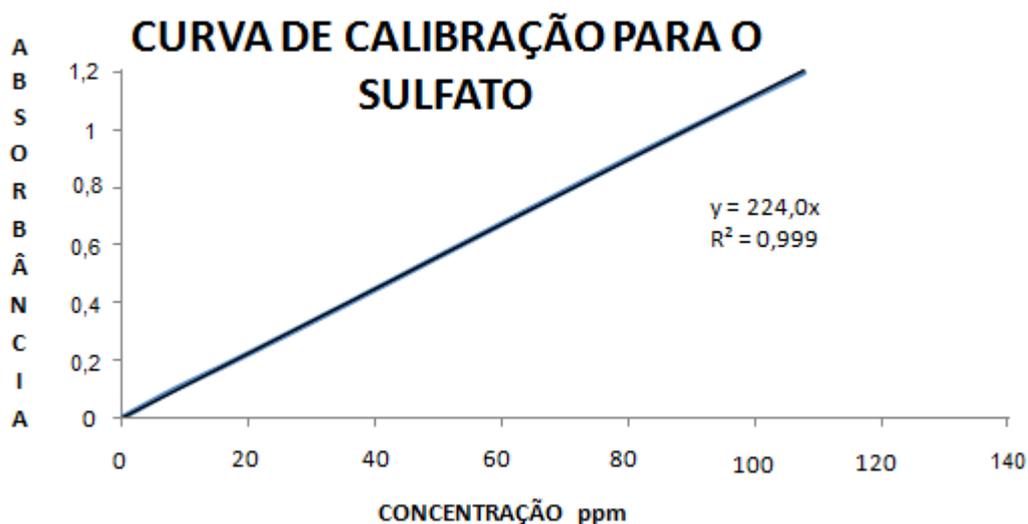
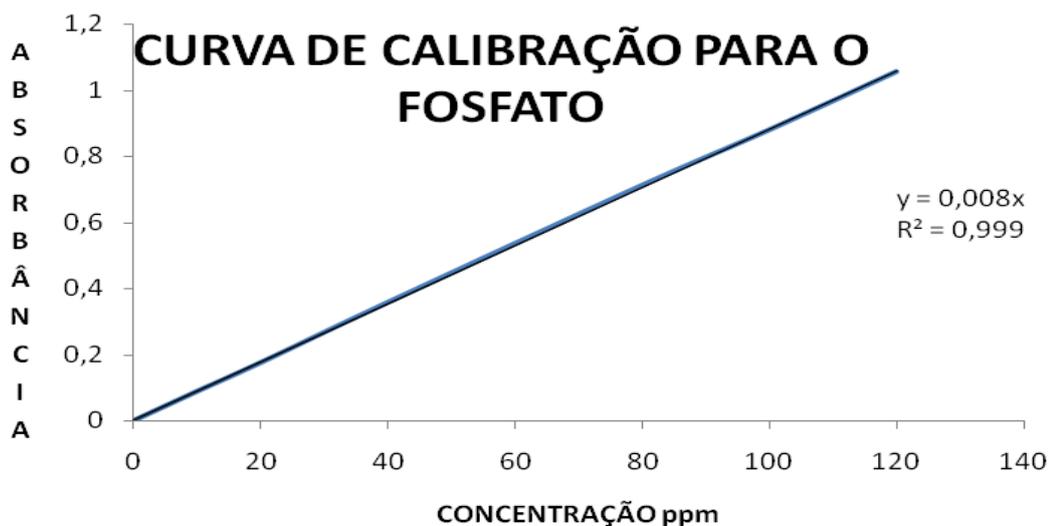


Figura 8 – Curva de calibração para o fosfato



5.2 Definição de massa e tempo

Figura 9 – Definição de tempo ideal para a remoção do sulfato.

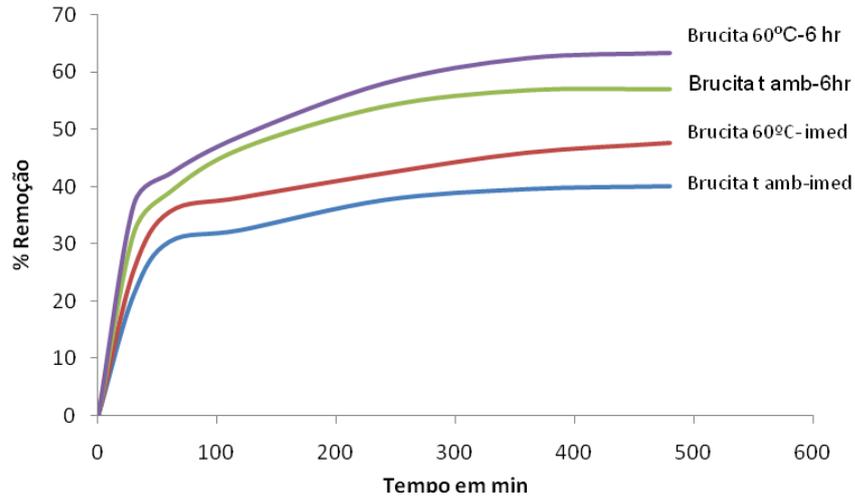
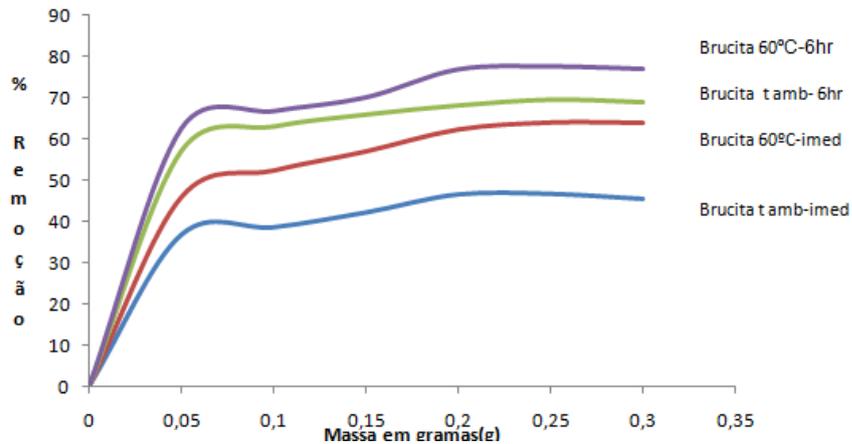


Figura 10 – Definição de massa ideal para a remoção do sulfato.



Através dos gráficos foi definido o tempo de 4h à 6h de agitação, como remoção máxima de sulfato e a partir desse tempo a variação é mínima, não havendo a necessidade de mais tempo de agitação. A massa de brucita que obteve melhor remoção dos ânions foi 0,2 g e a adição de mais brucita causou saturação da solução e conseqüente desperdício. Os mesmos resultados foram obtidos para o fosfato.

Figura 11 – Definição de tempo ideal para a remoção do fosfato.

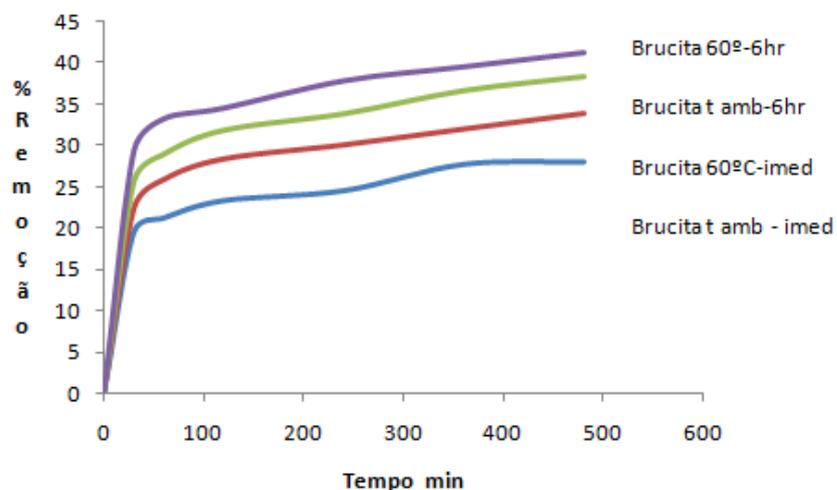
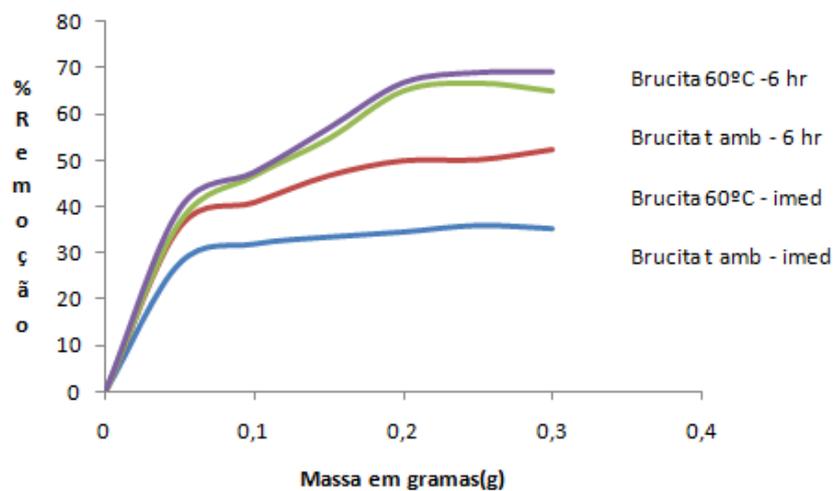


Figura 12 – Definição de massa ideal para a remoção do fosfato.



5.3 Toxicidade das amostras para a bactéria *Vibrio fischeri*

Figura 13 – tabela de toxicidade das amostras 1 à 10 para a bactéria *Vibrio fischeri*.

AMOSTRA	FT	CE20	CE50
1	Não tóxica	-	-
2	Não tóxica	-	-
3	*	*	*
4	*	*	*
5	Não tóxica	-	-
6	Não tóxica	-	-
7	Não tóxica	-	-
8	Não tóxica	-	-
9	32	3,81	2.355,81
10	32	2,39	231,31

De acordo com a tabela pode-se concluir que as amostras que foram tratadas com a brucita (com exceção das amostras 3 e 4) não são tóxicas para a *Vibrio fischeri*, mostrando que houve a remoção dos ânions se comparadas às amostras 9 e 10, que têm fator de toxicidade 32.

As amostras 3 e 4 não obtiveram resultados corretos, pois houve um erro na filtração do precipitado brucita+ânions adsorvidos, deixando passar partes do precipitado para a solução, que foi novamente centrifugada e filtrada. Quando o ensaio de toxicidade foi repetido para essas amostras, observou-se que a inibição da bioluminescência da bactéria ainda foi alta, e uma possível explicação para isso é que como o precipitado permaneceu muito mais tempo que o esperado na solução, houve uma hidrólise que fez com que os ânions retornassem para a solução.

6 CONCLUSÃO

A brucita apresentou bons resultados na remoção dos íons sulfato e fosfato de soluções aquosas, comparáveis aos métodos tradicionais de floculação. Nos ensaios realizados observou-se que existe um limite de saturação em função do tempo de agitação e massa de brucita utilizada para a remoção.

As condições de síntese alteram o tamanho, cristalinidade dos cristais e conseqüentemente área superficial, fatores decisivos no mecanismo de fixação dos íons a estrutura da brucita. A brucita que obteve maior cristalinidade foi a brucita tipo D (agitação por 6h à 60°C), portanto foi a que adsorveu mais ânions.

Estudos estão em progresso para um método de fixação da brucita para sua melhor utilização em efluentes.

Através dos dados até então avaliados, a brucita pode ser um alternativa promissora e de baixo custo para o tratamento de efluentes industriais e domésticos.

REFERÊNCIAS

- COLÉGIOWEB. **A poluição das águas e do solo**. Disponível em: <<http://www.colegioweb.com.br/poluicao/a-poluicao-das-aguas-e-do-solo.html#ixzz3Z7yWhUah>>. Acesso em: 10 Mai. 2015.
- PIVELI, Roque P. Curso: **Qualidade das águas e poluição: aspectos físico-químicos**. Disponível em: <<http://www.leb.esalq.usp.br/disciplinas/Fernando/leb360/Fasciculo%207%20-%20Anions%20em%20Aguas.pdf>>. Acesso em: 10 Mai. 2015.
- JIVAGO, Douglas. **Efluentes**. Disponível em: <<http://www.infoescola.com/ecologia/efluentes/>>. Acesso em 10 Mai. 2015.
- CUNHA, Vanessa R. R. *et al.* **Hidróxidos duplos lamelares: nanopartículas inorgânicas para armazenamento e liberação de espécies de interesse biológico e terapêutico**. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422010000100029>. Acesso em 10 Mai. 2015.
- CREPALDI, Eduardo L.; VALIM, João B. **Hidróxidos duplos lamelares: síntese, estrutura, propriedades e aplicações**. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/qn/v21n3/3279.pdf>>. Acesso em 10 Mai. 2015.
- COSTA, Deyse Gomes. **Cálculos *ab initio* da energia de formação de compostos tipo-brucita**. 85 f. Dissertação – Mestrado em Química, Instituto de Ciências Exatas, Departamento de Química, Universidade Federal de Juiz de Fora, 2007.
- COSTA, D. G. *et al.* **Structural and energetic analysis of $Mg_xM_{(1-x)}(OH)_2$ ($M = Zn, Cu$ or Ca) brucite-like compounds by DFT calculations**. *J. Phys. Chem. C*; v. 112, p. 10681-10787, 2008.
- COSTA, D. G. *et al.* **Structural Model Proposition and Thermodynamic and Vibrational Analysis of Hydrotalcite-Like Compounds by DFT Calculations**. *J. Phys. Chem. C* 2010, 114, 14133-14140.
- COSTA, D. G.; ROCHA, A. B.; SOUZA, W. F.; CHIARO, S. S. X.; LEITÃO, A. A.; ***Ab Initio* simulation of changes in geometry, electronic structure, and Gibbs free energy caused by dehydration of hydrotalcites containing Cl^- and CO_3^{2-} counteranions**. *J. Phys. Chem. C* 2011, 115, 3531-3537.
- Analytical Methods Committee, Society of Analytical Chemistry, London, (1960)
- C.R. Burdick, D.R. Reffing, D.H. Stensel, *J. Water Pollution Control Feder.*, 54 (1982) 1078.
- C.W.Ewing – *Instrumental Methods of Analysis*, MacGraw – Hill Book Co, N.Y. (1969)
- W.A. Deer, R.A. Howie, J. Zussman, *An Introduction to the Rock-Forming Minerals* Addison Wesley, Harlow, 1996, 571-572
- V.C. Farmer, *Infrared Spectra of mineral*, in: V.C. Farmer (Ed.), *Mineral Society Monograph 4*, Mineralogical Society, London, 1974, 138-139.