



OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE DIATOMITA PARA TRATAMENTO DE ÁGUAS: Estudo para remoção de Cu e Zn

V. A. FONTES¹, D. R. SILVA¹ e F. A. O. FONTES¹

¹ UFRN/PPGCEP-Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Petróleo e Gás Natural
e-mail: vilsineiafontes@yahoo.com.br, djalma@ccet.ufrn.br,
franciscofontes@uol.com.br

RESUMO – A água produzida é o maior responsável pelo volume de efluentes oriundos de processos de produção, contendo componentes críticos como: sais inorgânicos, metais pesados (Fe, Cu, Pb, Cd, Zn, Ni, e outros), presença de óleo e de produtos químicos. A diatomita tem numerosas aplicações industriais devido a suas propriedades como área superficial, alta porosidade, fina granulometria, baixa densidade aparente, e permeabilidade, baixa condutividade térmica, alto ponto de fusão, cor clara, elevada capacidade de adsorção e inércia química. Suas principais aplicações são como agente de filtração, adsorção de óleos e graxos, carga industrial e isolante térmico. O presente trabalho tem como objetivo obter e caracterizar um adsorvente natural de baixo custo obtido de terras diatomáceas do município de Macaíba-RN (conhecida como tabatinga), investigando as suas propriedades para adsorção de metais pesados contidos em águas produzidas. Foi realizado ensaio de adsorção em coluna de leito fixo, utilizando uma solução salina contendo cobre e zinco, simulando a composição de águas produzidas do RN. O adsorvente foi caracterizado por fluorescência de raios-X, difração de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), elementos químicos (EDS), área superficial específica (BET) e granulometria a laser, sendo comparadas com as de outras diatomitas. Os resultados demonstraram excelente capacidade para adsorção dos metais cobre e zinco, testados.

PALAVRAS-CHAVE: Diatomita; Adsorção; Águas produzidas.

1. INTRODUÇÃO.

A preocupação com o meio ambiente, manifestada mais recentemente, de maneira efetiva através de ações por parte dos Organismos Internacionais e Órgãos Regulamentadores de países ou blocos de países comprometidos com políticas ambientais, tem servido como estímulo para o desenvolvimento de pesquisas que visam minimizar os efeitos dos efluentes industriais.

Como consequência do aperfeiçoamento tecnológico e da proliferação da indústria petrolífera, o volume de efluentes gerados é cada vez maior. O controle das condições em que estes resíduos são descartados em águas superficiais, compreende ação vital para redução de impactos ambientais e preservação de recursos naturais.

Água produzida é um efluente aquoso produzido durante as atividades de exploração e produção petróleo e gás, contendo geralmente, altos teores de sais e



uma mistura complexa de compostos orgânicos e inorgânicos, cuja composição varia durante a vida do campo e o seu volume tende a crescer à medida que o campo de petróleo envelhece. No geral, a água produzida consiste de água de formação, água naturalmente presente na formação geológica do reservatório de petróleo e água de injeção (denominada recuperação secundária) para aumentar a produção (Oliveira e Oliveira, 2000; Gabardo, 2007).

Os compostos dissolvidos nas águas produzidas apresentam em sua constituição diferentes concentrações de cátions (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Fe^{2+} ...) e ânions (Cl^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , HCO_3^- ...), sendo estes íons responsáveis pelo potencial de incrustação destas águas. Além destes íons, estas águas também contêm traços de vários metais pesados (Oliveira e Oliveira, 2000).

Dentre as diversas técnicas físico-químicas convencionais de tratamento de efluentes, que incluem troca iônica, precipitação – filtração, osmose reversa, recuperação eletroquímica, oxidação – redução, separação por membrana, a adsorção tem sido considerada como um dos mais efetivos e largamente utilizados para remoção de metais pesados (Lins, 2003).

Segundo o estudo feito por Ruthven (1984) adsorção é uma operação de transferência de massa, onde moléculas que estão presentes em uma fase fluida (gás, vapor ou líquido) se concentram espontaneamente sobre uma superfície, geralmente sólida. Desta forma, a adsorção está intimamente ligada à tensão superficial das soluções e a intensidade deste fenômeno depende da temperatura, da natureza e da concentração da substância adsorvida, da natureza e estado de agregação do adsorvente (o sólido finamente dividido) e do fluido em contato com o adsorvente.

A análise do impacto ambiental provocado pelo descarte da água produzida é geralmente avaliada pela toxicidade dos

constituintes e concentrações dos compostos orgânicos e inorgânicos.

No Brasil, a água produzida somente poderá ser lançada, direta ou indiretamente, no mar desde que obedeça às condições, padrões e exigências dispostos na Resolução (CONAMA nº 393, 2007) no qual o limite semanal de óleos e graxos é de 29 mg/L e de 42 mg/L, como limite máximo diário permitido. De acordo com a resolução (CONAMA nº 357, 2005) a quantidade máxima de cobre, manganês e zinco nos efluentes de qualquer fonte poluidora não devem ultrapassar o valor de 1,0 mg/L Cu e Mn, e 5,0 mg/L Zn para que possam ser descartados nos corpos de águas.

Nos últimos anos, tem-se observado o crescente interesse pelo estudo das propriedades físico-químicas dos minerais industriais (mineral não-metálico) ou minerais não convencionais como Diatomita, Vermiculita, Bentonita e entre outros, os quais podem auxiliar no processo de remoção de metais pesados, levando em conta o baixo custo e a possibilidade de recuperação. A abundância desses minerais é muito grande em nosso continente, principalmente no nordeste do Brasil.

A diatomita é mineral de origem sedimentar e biogênica, constituída a partir do acúmulo de carapaças de algas diatomáceas que foram se fossilizando, desde o período pré-cambriano, pelo depósito de sílica sobre a sua estrutura (França e Luz (2002). As carapaças são constituídas essencialmente de sílica amorfa hidratada ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), com cerca de 3 a 10% de água intercrystalina, a estrutura destas carapaças consiste em um agregado submicroscópico de cristalitos de cristobalita desordenada. O desordenamento dos cristalitos é devido aos seus tamanhos reduzidos (menor que $0,1\mu\text{m}$) e a substituição de O^{2-} por OH^- (Horn e Veiga (1980).

A terra diatomácea é um material leve e de baixa massa específica aparente, elevada área superficial, alta porosidade, cuja coloração varia do branco ao cinza escuro,



dependendo do teor de matéria orgânica e óxido de ferro existente. Além disso, este material é constituído principalmente por sílica opalina (58 até 91%) e impurezas tais como argilominerais, matéria orgânica, hidróxidos, areia quartzosa e carbonatos de cálcio e de magnésio. A maioria das diatomáceas apresenta tamanho entre 4 e 500 µm, bem como existem em mais de 12.000 espécies diferentes (Souza, 2003).

O valor da diatomita e seu largo uso é determinado pelas suas propriedades como: estrutura microscópica, porosidade, densidade aparente baixa, elasticidade, capacidade de absorção, inércia química, baixa condutividade térmica, peso específico baixo, granulometria, alta superfície específica. Estas se resumem basicamente em três fatores: forma de partículas, granulometria e composição.

Como as diatomitas no Brasil normalmente ocorrem associadas a argilas, areia de quartzo e óxidos de ferro, vários pesquisadores estudaram o seu beneficiamento visando a remoção dessas impurezas para obtenção de produtos, que depois de calcinados possam ser usados como agente de filtração (Sobrinho e Luz (1979), Horn e Veiga (1980), França e Luz (2002), França *et al.* (2002 e 2003).

O processo de beneficiamento desenvolvido no CETEM (Centro de Tecnologia Mineral) para produzir Diatomita com grau de filtração baseia-se na separação da Diatomita e material orgânico (raízes, pedaços de madeira, etc.), remoção de argila, desidratação, e calcinação. A temperatura de calcinação é considerada o mais crítico passo neste processo de beneficiamento e exige precisão no controle do processo (França *et al.*, 2003).

Melo (1989), estudou o processo de calcinação de algumas diatomitas dos municípios do Rio Grande do Norte, utilizando variáveis como: tempo de calcinação, natureza da diatomita,

temperatura de calcinação e quantidade de fluxante.

Dentro deste contexto, o presente trabalho tem como objetivo o processamento e a caracterização físico-química de terras de diatomáceas, utilizando métodos de análises como: fluorescência de raios X, difração de raios-X, superfície específica (método BET), microscopia eletrônica de varredura e EDS, granulometria a laser e Ensaio de Adsorção, avaliando a possibilidade de utilização desse material como adsorvente para a remoção de metais pesados e ou redução das concentrações de compostos salinos acima dos níveis aceitáveis para o descarte de águas produzidas.

2. MATÉRIAS E MÉTODOS

2.1. Processamento da Diatomita Bruta

O material diatomáceo utilizado neste trabalho, proveniente do município de Macaíba-RN, foi processado através das etapas de processamento como a lavra, sedimentação para remoção de argila, secagem e calcinação.

O fluxograma da figura 1 mostra o processamento da diatomácea, sendo lavrada de forma manual, e misturada com água (1:1 l/kg) em um agitador para formação de uma polpa (1000 rpm, 2 minutos). O material orgânico grosseiro foi removido utilizando uma peneira de 10 mesh tipo “Tyler”. Em seguida, foi desaguado em um recipiente de 10 litros para sedimentação da diatomita durante 24 horas. O sedimento foi filtrado e seco ao sol, sendo depois levado a estufa a 110 °C por 2 horas, promovendo a remoção de umidade e principalmente a eliminação da matéria orgânica fina contida na diatomita. Após o resfriamento foi desintegrado em almofariz e adicionado o fluxante carbonato de sódio (Na₂CO₃) na concentração de 4% (m/m), sendo submetida à calcinação em mufla (temperatura 900°C, 120 minutos). Depois de calcinada e desintegrada 25g amostras de diatomita foram selecionadas



entre as peneiras tipo “Tyler” 32 e 270 mesh destinado para coluna de leito fixo.

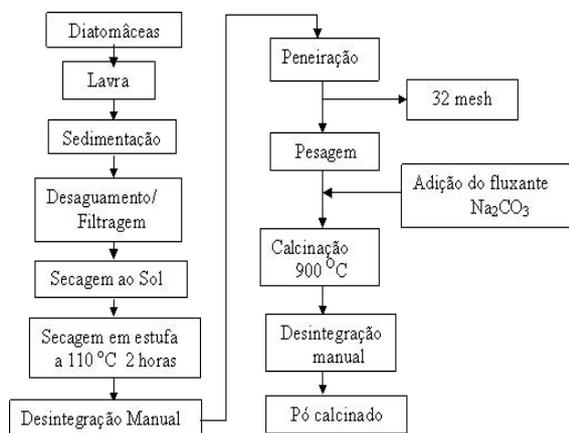


Figura 1. Fluxograma do Processamento da Diatomita Bruta

2.2. Caracterização da Diatomita

Fluorescência de raios-X: É uma técnica semi-quantitativa que possibilita determinar os elementos de maiores constituintes do material adsorvente sob a forma de óxidos. O silício e o alumínio são os principais constituintes da composição da diatomita e a relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ é um fator importante a ser informado sobre o material, pois através desta relação pode-se conhecer a aplicabilidade da mesma.

A composição química foi obtida por fluorescência de raios-X, utilizado o equipamento modelo EDX-700 da Shimadzu, do Laboratório de Ensaio de Materiais do CTGÁS. Para realizar a análise, as amostras encontravam-se com granulometria de 270 mesh.

Difratograma de raios-X: Fornece uma análise qualitativa das fases cristalina presentes numa determinada amostra, com uma sensibilidade acima de 0,5%, dependendo do grau de cristalinidade de cada fase. Quanto mais adequada à cristalinidade da fase, maior é a sensibilidade. Aplicável a substâncias orgânicas e principalmente minerais (França e Luz, 2002). Neste caso,

além das fases cristalinas do material, verifica-se o caráter amorfo da diatomita.

As amostras foram caracterizadas por difração de raios-X (DRX) em um equipamento da Shimadzu modelo XRD-7000, utilizando-se uma fonte de radiação de $\text{Cu-K}\alpha$, com voltagem de 30 kV, corrente de 30 mA e filtro de Ni. Os dados foram coletados na faixa (2θ) de 10 a 100 graus.

Área superficial (BET): O material foi determinada por meio de adsorção de N_2 a 77.3 K usando o método BET, através de um equipamento da Quantachrome modelo NOVA-2000. A amostra continha em torno de 1.464g, pré-tratada a 110 °C por 2 horas e previamente calcinada a 900 °C.

Caracterização morfológica do material diatomáceo: Foi feita por microscopia eletrônica de varredura (MEV, modelo ESEM-XL30 PHILIPS). Além disso, foi feita uma análise pontual por EDS (espectroscopia por dispersão de energia de raios-X), para determinação da composição química da amostra.

Granulometria a laser: é um método que consiste na determinação das dimensões dos aglomerados de partículas de uma amostra sólida pelos respectivos tamanhos. As amostras de diatomita foram caracterizadas a partir da análise granulométrica em um difratômetro a laser marca Microtrac, modelo microtrac S3500+SDC, em meio líquido (H_2O) para impedir a aglomeração de partículas e a contagem, onde a água é um meio dispersante e os resultados são apresentados em curvas de distribuição de tamanho de partículas.

2.3. Preparação da solução

A solução salina foi preparada utilizando-se sulfato de magnésio (MgSO_4), sulfato de Sódio (Na_2SO_4), sulfato de cálcio (CaSO_4), sulfato de cobre (CuSO_4), sulfato de zinco (ZnSO_4) e água ultra purificada, todas numa concentração de 10mg/L.



2.4. Ensaios de Adsorção

O ensaio de adsorção foi realizado em sistema de leito fixo, composto por uma coluna de vidro (leito fixo) com 11,3 mm de diâmetro interno e altura útil total de 100 mm. A percolação foi feita com a solução preparada, mantendo-se uma altura hidrostática constante de 535 mm. A figura 2 mostra o esquema utilizado no experimento.

A amostra de referência da solução de alimentação foi coletada antes de dar início ao ensaio. Aguardou-se que o escoamento estabilizasse, dando início ao ensaio dinâmico. Durante o ensaio, as amostras foram coletadas em intervalos regulares de tempo, durante 10 horas seguidas, e a concentração de metais foram determinadas por espectrometria. As medidas de vazão foram realizadas simultaneamente durante a coleta das amostras.

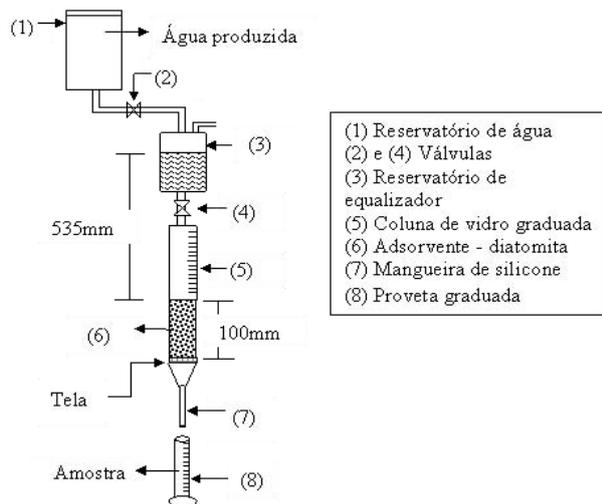


Figura 2 - Ensaio dinâmico de adsorção em Coluna de leito fixo (escala laboratorial).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 1 apresenta a composição química (em % em peso) e perda ao fogo, determinada por fluorescência de raios-X da amostra de diatomita *in-natura* e calcinada s/fluxo.

Os resultados indicam uma composição predominantemente dos óxidos: *in-natura* SiO₂ (88,53%), Al₂O₃ (5,80%) e calcinada s/fluxo SiO₂ (87,39%), Al₂O₃ (8,83%). Também estão presentes óxidos de metais alcalinos, metais alcalinos terrosos, e outros metais em menor percentual. O alto teor de sílica na estrutura da diatomita dá a sua credibilidade como um bom adsorvente.

A perda ao fogo encontrada na amostra *in-natura* foi de 4,88%, indicando que a quantidade de matéria orgânica na amostra *in-natura* é relativamente alta, e pode estar relacionada principalmente com a presença de impurezas. Na amostra calcinada s/fluxo apresentou 0,01%, mostrando-se praticamente isento de impurezas.

Tabela 1 - Composição química das amostras de diatomita.

Composição química	Amostras	
	In-natura	Calcinada s/fluxo
	(% em peso)	
SiO ₂	87,39	88,53
Al ₂ O ₃	5,80	8,83
Fe ₂ O ₃	0,52	0,64
TiO ₂	0,37	0,44
K ₂ O	0,34	0,45
MgO	0,22	0,53
CaO	0,21	0,27
SO ₃	0,09	0,14
V ₂ O ₅	0,04	0,04
MnO	0,03	0,04
Cr ₂ O ₃	0,03	0,04
CuO	0,02	0,02
ZnO ₂	0,02	-
ZrO ₂	0,02	0,02
NiO	0,02	-
Perda ao Fogo	4,88	0,01



O resultado da análise de difratometria de raios-X, na figura 3, mostra os picos correspondentes com as fases da diatomita, sendo a cristobalita (SiO_2) o componente principal, pico de $21,56^\circ$ relativo a cristobalita. A característica do difratograma demonstra um tamanho do cristalito refinado. A fase cristobalita obtida é resultado do efeito da temperatura no processo de calcinação e da porcentagem de adição de fluxante, criando mudanças na estrutura de silício, onde a fase cristalina do quartzo é transformada em fase cristobalita. A presença de fase amorfa compreende a sílica opalina.

As figuras 4(a), (b) e (c) mostram a morfologia da diatomita obtida na análise de MEV nas escalas 1, 10, e 20 μm , respectivamente. As carapaças formadas são identificadas, sendo observado um aspecto quebradiço devido principalmente a adição de fluxante. A fase cristobalita verificada no difratograma de raios-X está normalmente alojada nos orifícios das frústulas, assim os íons metálicos são adsorvidos nesses sítios.

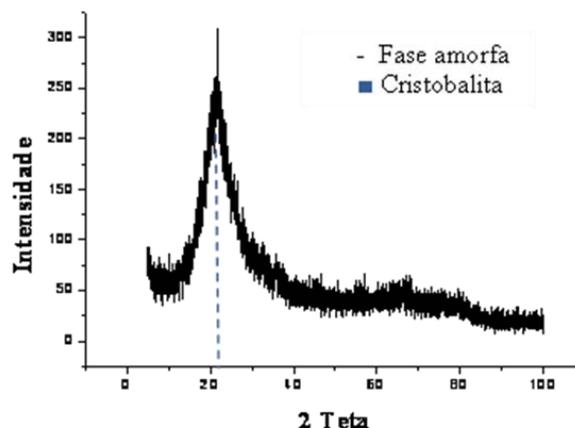


Figura 3 - Difratograma de diatomita calcinada a 900°C e 4% de fluxante

A análise de BET da diatomita calcinada revela uma área superficial de $4,52\text{ m}^2/\text{g}$, nas condições de 4% Na_2CO_3 , sendo compatível com os resultados encontrado na literatura.

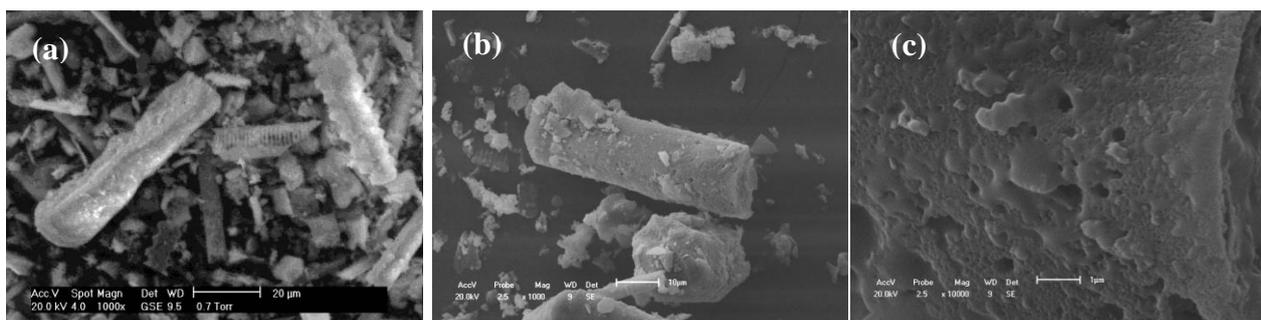


Figura 4(a), (b) e (c) - Micrografia (MEV) de diatomita calcinada (900°C , fluxante 4% Na_2CO_3) na escala de 1, 10 e 20 μm , respectivamente)



A figura 5 representa o espectro obtido pela análise EDS, mostrando a predominância em silício, alumínio e oxigênio, elementos que compõe a estrutura dos argilominerais, como também, sódio, elementos constituintes do mineral diatomita. Este dado confirma as informações obtidas do difratograma de raios-X, onde foi identificada reflexão correspondente a este mineral.

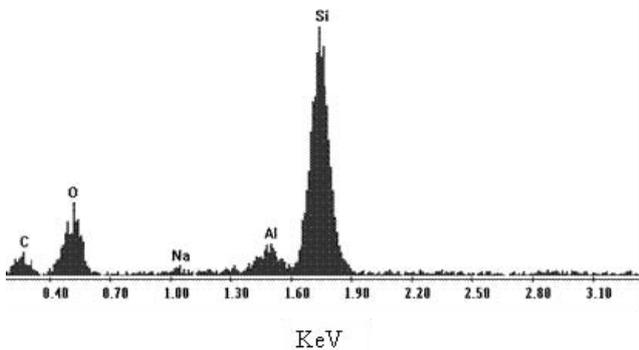


Figura 5 - Espectro de EDS de diatomita.

O gráfico apresentado para a análise granulométrica na Figura 6 apresenta uma distribuição de base larga (2 a 600 μ m) e bimodal, ficando evidente que a taxa de cisalhamento empregada para a dispersão (1000rpm por 2min) não foi suficiente para evitar a formação de aglomerados. O tamanho médio de partículas se encontra em torno de 55 μ m.

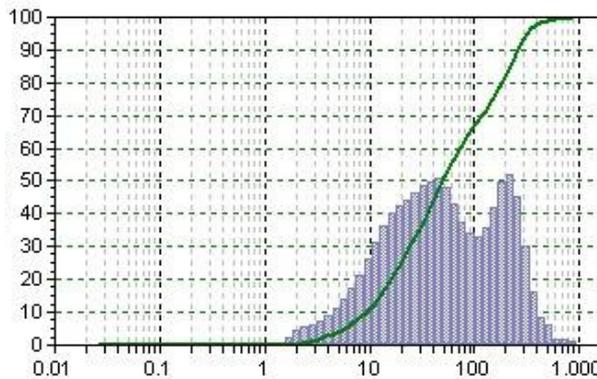


Figura 6 - Distribuição granulométrica da diatomita calcinada sem fluxante.

As concentrações dos íons de Ca, Na e Mg praticamente não sofreram alterações durante a percolação através da coluna, enquanto que a redução da concentração de íons de Cu e Zn demonstraram propriedades catiônicas da diatomita para adsorção de metais pesados da solução salina preparada.

A figura 7 apresenta o resultado do ensaio de adsorção na coluna de leito fixo para os íons de cobre e zinco. A curva de ruptura delinea o comportamento da adsorção ao longo do tempo, considerando-se os efeitos de dispersão e a zona de transferência de massa, até sua saturação (equilíbrio) para estes íons. Verificou-se que para uma altura hidrostática de 535 mm.c.a a vazão de escoamento da solução através do leito foi de 0,33 mL/min.

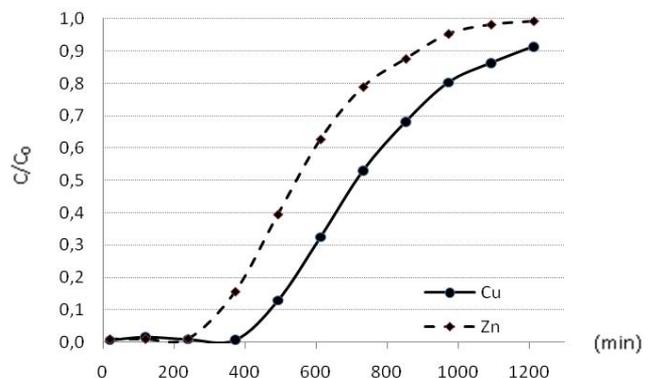


Figura 7. Curvas de Ruptura para adsorção de cobre e zinco em coluna de leito Fixo

As curva de rupturas da figura 7 mostram que ocorreu remoção de Cu durante um período de tempo mais acentuado do que para o Zn. O ponto de ruptura do cobre ocorre a 275 min, enquanto que para o zinco ocorreu a 240 min. Observa-se que a diatomita é seletiva para zinco e cobre, entretanto a capacidade de adsorção para o cobre foi maior do que para o zinco.



4. CONCLUSÕES

A metodologia utilizada no beneficiamento das terras diatomáceas mostrou-se satisfatória para obtenção de diatomita concentrada.

A diatomita calcinada revela como fase principal a cristobalida (SiO_2) e o fluxante (Na_2CO_3) possibilita a redução de impurezas e a formação de aglomerados de partículas de diatomita aumentando a porosidade do leito.

Os íons de cobre e zinco foram adsorvidos no leito fixo pela diatomita com seletividade diferente evidenciado pelos tempos de ruptura. O ponto de ruptura ocorreu 240 minutos para o zinco e 275 minutos para o cobre.

O ensaio de adsorção realizado com a solução de salina mostrou que a diatomita apresentou um bom resultado para íons de cobre e zinco, mas para os outros íons como sódio, manganês e cálcio não sofreram alterações para as concentrações de ensaios.

A diatomita apresenta-se como material alternativo a ser utilizado em processos de adsorção envolvendo a remoção de metais pesados, sendo investigados simultaneamente neste trabalho os metais cobre e zinco em concentrações presentes em águas produzidas do Rio Grande do Norte-Brasil.

5. NOMENCLATURA

BET	Área superficial específica
CETEM	Centro de Tecnologia Mineral
CTGÁS	Centro de Tecnologia do Gás
DRX	Difração de Raio-X
EDS	Espectrometria de Energia Dispersiva
K	kelvin
KeV	Kiloeletron-volt
kV	Kilovolts
MEV	Microscopia de Eletrônica de Varredura

mg/L	Miligrama por litro
m/m	Massa/massa [g/g]
mm	Milímetro
m^2/g	Metro quadrado por grama
mA	Miliampére
min	Minutos
NEPGN	Núcleo de Estudos de Petróleo e Gás
NUPEG	Núcleo de Pesquisa em Petróleo e Gás
rpm	Rotação por minutos
UFRN	Universidade do Rio Grande do Norte
μm	Micrometro
2θ	Angulo de difração
kg	Kilograma

6. REFERÊNCIAS

- CONAMA: Conselho Nacional de Meio Ambiente. Resolução nº 357, 2005
- CONAMA: Conselho Nacional de Meio Ambiente. *Resolução nº 393*, 2007.
- FRANÇA, S. C. A.; LUZ, A. B. Beneficiamento de diatomita da Bahia. *Série Rochas e Minerais Industriais* N° 7, Rio de Janeiro, CETEM/MCT, p.50, 2002.
- FRANÇA, S. C. A.; MILLQVIST, M. T.; LUZ, A. B. Beneficiation of Brazilian diatomite for filtration application industry. *Minerals & Metallurgical Processing*, February, v. 20, N°1, p. 42-46, CETEM/MCT, 2003.
- GABARDO, I.T. Caracterização química e toxicológica da água produzida descartada em plataformas de óleo e gás na costa brasileira e seu comportamento dispersivo no mar. Tese (Doutorado em Química) – Centro de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2007.
- HORN FILHO, F. X.; VEIGA, M. M. Beneficiamento do diatomito de Canavieira do Estado do Ceará. *Série Tecnologia Mineral* N°8, Seção Beneficiamento N° 6, 18p., CETEM/MCT, 1980.



KLEIN, S. L. Diatomita. DNPM/RN, 2007, aceso a 24 de Março 2009, <www.dnpm.gov.br/assets/galeriaDocumento/SumarioMineral2008/diatomita>

LINS, F. A. Remoção de Níquel e Zinco Utilizando Zeólita Natural Estilbita Através do Processo de Troca Iônica. Dissertação de mestrado. Universidade Federal de Pernambuco. Recife-PE, 2003.

LUZ, A. B.; FRANÇA, S. C. A. Beneficiation of brazilian diatomite for filtration application industry. *In*: Congresso SME Annual Meeting, Phoenix, Arizona (EUA). Rio de Janeiro, 2002.

OLIVEIRA, R. C. G.; OLIVEIRA, M. C. K. Remoção de contaminantes tóxicos dos efluentes líquidos oriundos da atividade de produção de petróleo no mar. *Boletim Técnico*, PETROBRAS, Rio de Janeiro, v.43, Nº 2, p. 129-136. abr./jun de 2000

RUTHVEN, D. M. *Principles of adsorption and adsorption Process*. New York. JohnWiley & Sons Inc. 1984.

SOBRINHO, J. A. C.; LUZ, A. B. Beneficiamento de Diatomita do Ceará. *Série Tecnologia Mineral Nº5*, Seção Beneficiamento Nº5, DNPM/CETEM, Brasília 34p. 1979

SOUZA, G.P.; FILGUEIRA M., Rosenthal, R., e Holanda, J. N. F. Caracterização de material compósito diatomáceo natural, *Revista Cerâmica*, v. 49, p. 40-43. 2003