

# UTILIZAÇÃO DO REJEITO FINAL DA REMOÇÃO DE CROMO POR ESMECTITA EM SÍNTESE ORGÂNICA

João Paulo Pinheiro Porto

Bolsista de Iniciação Científica, Eng. Química, UFRJ.

Júlio César Guedes Correia

Orientador - Químico, D. Sc.

Roberto Carlos da C. Ribeiro

Co-orientador - Engenheiro Químico.

## RESUMO

O aumento progressivo da contaminação por metais pesados nos sistemas aquáticos levou nos a estudar meios de remoção e utilização desses metais.

O uso de argilominerais para tal intervenção já vem sendo estudado e efeitos como pH e tempo são critérios de extrema importância e devem ser estudados.

Nesse trabalho utilizou-se uma esmectita brasileira (montmorilonita) na remoção de cromo III, variando-se os valores de pH de 1 a 10 e o tempo de 5, 15 e 30 minutos. Os resultados de remoção foram tratados por meio de regressão linear múltipla e planejamento experimental, utilizando-se o software **Statistica** para determi-

nação de qual parâmetro, pH ou tempo, exerce maior influência na potencialidade de remoção. Com base nestes resultados, pôde-se otimizar o método de remoção do metal pela esmectita, sendo o rejeito deste processo (argila contendo cromo adsorvido) utilizado numa síntese orgânica de difícil execução. A análise estatística mostrou que a influência do pH é maior que a do tempo na remoção do metal. Quanto à utilização do rejeito em reações orgânicas, este se mostrou bastante vantajoso, pois a reação apresentou rendimento de 64%, cerca de quatro vezes maior que o rendimento na ausência do metal.

## 1. INTRODUÇÃO

Há vários anos, rios, canais, lagoas e mares, vem recebendo direta ou indiretamente, efluente industrial contendo metais pesados. O despejo desses efluentes sem qualquer tratamento vem contribuindo para o acúmulo desses metais nas águas e sedimentos. A exposição dos seres humanos em

águas contendo metais pesados pode causar uma série de doenças de extremo risco à saúde.

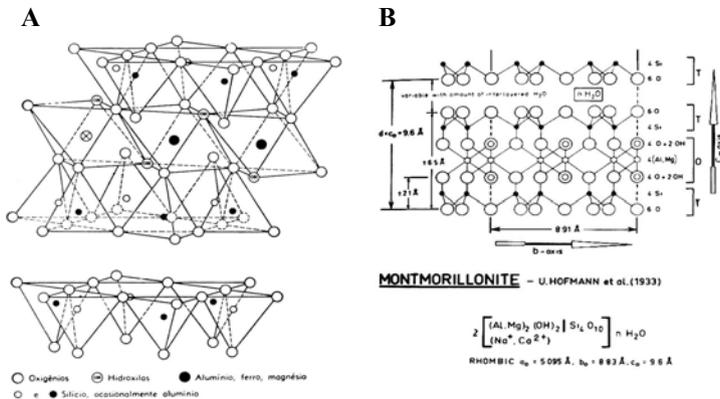
Foi constatado que esses metais presentes nos sedimentos de fundo e nas partículas em suspensão são mais facilmente absorvidos pelos seres vivos. Essa absorção ocorre através de processos fisiológicos de absorção (plantas) ou de nutrição (peixes) (CERQUEIRA, 1999).

Vários métodos de remoção de metais pesados vêm sendo estudados nas últimas décadas e o uso de argilominerais, tais como as bentonitas, vem crescendo nos últimos anos (CERQUEIRA, 1999 & RIBEIRO e AGUIAR, 2001).

Bentonita é o nome genérico das argilas constituídas essencialmente de minerais do grupo das esmectitas, independentemente de sua origem ou ocorrência. As esmectitas possuem como características principais o alto poder de inchamento, até 20 vezes seu volume inicial, atingindo espaços interplanares de até 100 Å, alta área superficial (até 800 m<sup>2</sup>/g), capacidade de troca catiônica (CTC) na faixa de 60 a 170 meq/100g e tixotropia.

A estrutura das esmectitas é composta por dois tipos de unidades estruturais: uma folha de tetraedros de sílica, ligados pelos oxigênios localizados nos vértices da base, e uma folha de octaedros de alumina ligados pelas faces laterais como indicado na Figura 01. As características estruturais das esmectitas são:

- ⇒ Unidade estrutural tipo 2:1;
- ⇒ Carga superficial entre 0,2 e 0,6 por fórmula unitária;
- ⇒ Apresentam inchamento (afastamento das camadas) quando em presença de água.



**FIGURA 1:** Esquemas estruturais de uma esmectita (montmorilonita) (flossilicato 2:1 dioctaédrico do grupo das esmectitas).

O alto poder de remoção dos metais pesados por parte das esmectitas, deve-se principalmente às substituições isomórficas que costumam ocorrer na rede, provocando uma grande variação na sua composição química. As substituições mais comuns são de  $\text{Si}^{4+}$ , nos tetraedros, por cátions trivalentes ( $\text{Al}^{3+}$  ou  $\text{Fe}^{3+}$ ) e de  $\text{Al}^{3+}$ , nos octaedros, por cátions divalentes ( $\text{Mg}^{2+}$  ou  $\text{Fe}^{2+}$ ) levando a uma deficiência de cargas e a um potencial negativo na superfície do argilomineral. Outros fatores como as ligações químicas quebradas nas arestas das partículas e a substituição do hidrogênio por hidroxila também contribuem para este desequilíbrio de cargas na estrutura. Para compensar essa deficiência, existem cátions hidratados entre as camadas estruturais, os quais podem ser trocados por outros cátions adsorvidos (Capacidade de troca catiônica) (MOORE e REYNOLDS, 1989).

De acordo com os estudos de ADELEYE, 1995, HUANG e HAO, 1989, CERQUEIRA, 1999 & RIBEIRO e AGUIAR, 2001, o poder de remoção dos argilominerais é afetado essencialmente por dois parâmetros, a variação dos valores de pH e do tempo de contato entre os metais pesados e o argilomineral.

Um problema que vem sendo enfrentado durante muitos anos é a utilização dos metais pesados removidos dos efluentes, pois mesmo adsorvidos em argilominerais, continuam sendo um problema ambiental. O emprego desse

rejeito como complexante em algumas reações orgânicas seria uma maneira de contornar este problema.

Uma reação orgânica que se encaixa neste contexto é a síntese de halodrinas. Estas são compostos orgânicos que possuem em carbonos vicinais um halogênio e uma hidroxila e são muito utilizados como intermediários para a síntese de muitos produtos naturais com atividade biológica, principalmente na formação do grupo funcional epóxido. Esse grupo é gerado pelo tratamento da halodrina com qualquer base. Os resultados são excelentes para substratos sensíveis a ácido; por exemplo, estireno e  $\alpha$ -metil-estireno que polimerizam.

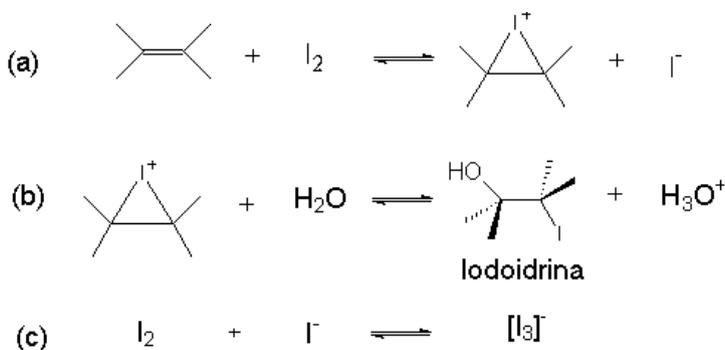
Diferentes rotas para obtenção de halodrinas tem sido estudadas:

- ⇒ A partir de outra halodrina já existente via  $SN_2$ ;
- ⇒ A partir da abertura de epóxido com ácido;
- ⇒ Redução de  $\alpha$ -halo-cetonas;
- ⇒ A partir de alquenos.

Contudo:

- ⇒ Por meio de outra halodrina já existente via  $SN_2$  seria muito trabalhosa;
- ⇒ A rota via abertura de epóxidos com ácido não é comum, já que a função das halodrinas é formar o epóxido;
- ⇒ A rota através da redução de  $\alpha$ -halo- cetona é muito cara e de difícil manuseio devido à toxicidade do substrato (MATTOS e SANSEVERINO, 1994).

A rota a partir de alquenos é a mais coerente sendo as clorodrinas e as bromodrinas preparadas facilmente e com bons rendimentos a partir da halogenação de alquenos em meio aquoso (CORNFORTH e GREEN, 1970). Contudo, as iododrinas não são preparadas por esta técnica. O motivo pode estar associado à reversibilidade das etapas a e b e/ou ao decréscimo da concentração de iodo na etapa c, (Figura 02).



**FIGURA 02:** Mecanismo para a formação da iodoidrina a partir de alquenos

Esta reação só é eficiente na presença de agente complexantes do íon iodeto ( $I^-$ ), como por exemplo,  $AgNO_3$ ,  $HgO$  e  $CuO.HBF_4$  dentre outros. Entretanto, o uso de agentes complexantes gera um grave problema ambiental, uma vez que estes reagentes são descartados ao final da reação. A recuperação destes agentes complexantes se torna difícil devido a sua instabilidade. A utilização de argila com metais adsorvidos seria uma alternativa para esta reação, já que, ao final do processo, os íons se mantêm adsorvidos à argila permitindo, sua recuperação e reutilização em outras reações.

## 2. OBJETIVO

O objetivo do presente trabalho é utilizar o metal cromo III, adsorvido em uma esmectita, como complexante do lodo na reação de formação da Iodoidrina afim de minimizar um problema ambiental e aumentar o rendimento desta reação. Para a otimização da técnica de remoção, será feito previamente um tratamento estatístico a fim de se determinar qual dos parâmetros, pH ou tempo, afetam mais significativamente o poder de remoção do metal pesado pela argila.

### **3. MATERIAL**

#### **3.1 Amostra**

A bentonita (montmorilonita) utilizada neste trabalho foi adquirida na indústria Fulmont, do Estado de São Paulo.

### **4. METODOLOGIA**

#### **4.1 Análise Química da Argila**

A análise química foi efetuada por meio do aparelho de emissão atômica com plasma acoplado indutivamente (ICP) JARREL – ASH, modelo ICAP 900. O método de abertura da amostra consistiu na fusão de 0,2 g de argila juntamente com bórax e carbonato de sódio, em mufla a 1000 °C, durante 4 minutos. O material fundido foi transferido para um becher e foram adicionados 150 mL de água régia. A solução resultante foi transferida para um balão volumétrico e analisada.

#### **4.2 Adsorção do Metal na Argila**

A adsorção foi realizada com uma solução 5 ppm de nitrato de cromo,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , que foi agitada em 0,03 g de argila. A faixa de pH estudada foi de 1 a 10 e os tempos de agitação foram 5, 15 e 30 minutos. Após esse tempo a mistura foi centrifugada e os sobrenadantes foram analisados por absorção atômica.

#### **4.3 Tratamento Estatístico**

O tratamento estatístico foi aplicado nos resultados de remoção obtidos anteriormente e foi dividido em duas etapas. A primeira consistiu de regressão linear múltipla e a segunda de planejamento experimental.

Para regressão linear múltipla definiu-se o pH e o tempo como variáveis independentes e a concentração como variável dependente no campo de trabalho do *software* **Statistica**. No caso do planejamento experimental,

foram utilizados os valores das réplicas e os valores extremos de pH (1 e 10) e tempo (5 e 30 minutos). Definiu-se o módulo do planejamento como fatorial  $2^K$  e o modelo de trabalho definido como geral. O número de réplicas também deve ser definido e nesse caso o valor é 1. Fixados tais parâmetros iniciou-se o planejamento experimental.

#### **4.4 Adsorção otimizada do Metal na Argila**

A adsorção foi realizada com uma solução 5 ppm de nitrato de cromo,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , que foi agitada em 0,03 g de argila, em pH 8 e durante o tempo de 5 minutos. Após esse tempo a mistura foi centrifugada e o sobrenadante foi analisado por absorção atômica.

#### **4.5 Preparação da Iodidrina**

Em um balão de 50mL, adiciona-se 2mL de água destilada, 5mmol de ciclohexano, 15mL de éter etílico e 1g da argila contendo o metal cromo III. Por último adiciona-se 0,95g de iodo gradativamente, em pequenas porções. Deixa-se a reação em refluxo por 24 horas. Após este tempo, filtra-se a solução e o filtrado é colocado em um funil de separação, onde se adiciona 20mL de  $\text{CHCl}_3$ . A camada orgânica é retirada para outro funil, onde se adiciona 5mL de tiosulfato de sódio (3 vezes). A camada orgânica resultante retorna ao funil, onde se adiciona 5 mL de salmoura (3 vezes). O produto obtido é seco por 30 minutos em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  e, em seguida, é filtrado e levado para um rotoevaporador. Por fim, o produto é pesado e analisado por cromatografia gasosa. Este experimento também foi realizado na ausência da argila com cromo III adsorvido, a fins de comparação.

### **5. RESULTADOS E DISCUSSÃO**

#### **5.1 Análise química da argila**

Os resultados da análise química da argila estão apresentados na Tabela 01, nesta pode-se observar uma razão  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  de 2,6, compatível com a literatura (CERQUEIRA, 1999). Foi verificado um alto teor de  $\text{Ca}^{2+}$  na camada interlamelar. O teor de  $\text{Mg}^{2+}$  encontrado sugere que esse metal encontra-se presente na estrutura do aluminossilicato provavelmente em substituição isomórfica na camada octaédrica. O alto teor de  $\text{Fe}^{3+}$  pode ser

atribuído tanto a substituição isomórfica tetraédrica, quanto a presença de óxido de ferro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) adsorvido na superfície do argilo mineral.

**TABELA 01:** Composição percentual obtida por absorção atômica:

Composição (%)							
$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{MgO}$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{CaO}$	$\text{TiO}_2$
59,50	22,25	11,40	2,26	0,01	0,42	2,93	1,23

## 5.2 Adsorção do Metal

A Tabela 02 mostra os valores de remoção do metal cromo nos diferentes valores de pH e tempo, observa-se que o aumento do pH e do tempo favorece a adsorção do metal na argila. Quanto à comprovação de qual parâmetro atua mais significativamente na remoção, discutiremos mais tarde por meio dos resultados de regressão linear múltipla e planejamento experimental obtidos com o tratamento estatístico.

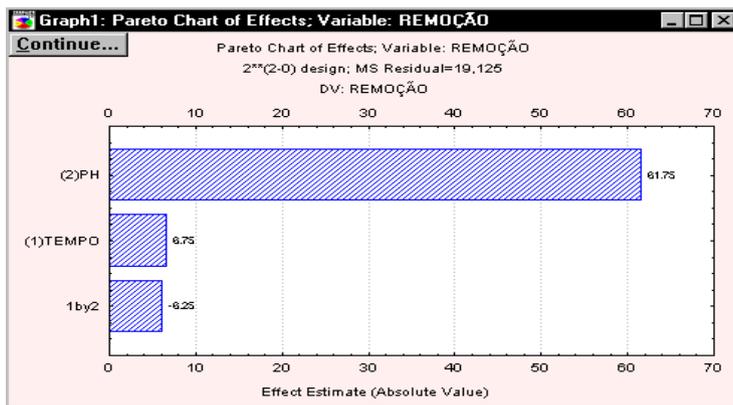
**TABELA 02:** Percentual de remoção de íons cromo em função do tempo e pH

pH	Tempo					
	5 minutos		15 minutos		30 minutos	
1	31%	29%	33%	36%	37%	40%
2	46%	34%	45%	42%	49%	57%
3	49%	58%	52%	63%	59%	72%
4	51%	73%	57%	76%	61%	82%
5	56%	75%	64%	81%	70%	90%
6	60%	82%	67%	88%	74%	93%
7	89%	92%	94%	95%	94%	98%
8	97%	95%	97%	97%	98%	99%
9	97%	97%	97%	98%	98%	99%
10	97%	99%	98%	99%	98%	99%

## 5.3 Tratamento Estatístico

### 5.3.1 Regressão Linear Múltipla

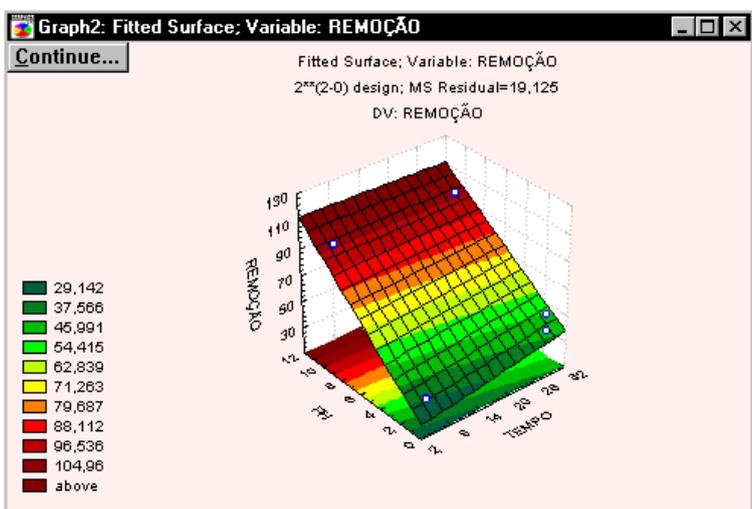
Por meio desta análise, obteve-se o diagrama de Pareto, apresentado na Figura 03, onde os valores de maior significância podem ser avaliados. Por meio dele comprova-se que os valores de pH apresentam maior significância na remoção do metal do que o tempo.



**FIGURA 03:** Diagrama de Pareto

### 5.3.2 Planejamento Experimental

O diagrama de remoção do metal em função do tempo e pH pode ser obtido neste planejamento e está apresentado na Figura 04. Nele se pode observar que em valores elevados de pH e tempo a remoção é maior, enquanto valores mais baixos de pH e tempo prejudicam a mesma. Observa-se que com tempo constante e aumento do pH, o valor da remoção aumenta consideravelmente, indicando a forte atuação do pH na remoção. Quando se fixa o pH e se aumenta o tempo, ocorre aumento no percentual de remoção, porém não tão significativo quanto o pH. Comprova-se então o poder mais significativo do pH do que o tempo.



**FIGURA 04:** Diagrama de remoção do metal em função do pH e tempo

#### 5.4. Formação da Iodidrina:

Os rendimentos das reações de formação da iodidrina podem ser observados na Tabela 03. Verifica-se que na ausência do íon metálico, o rendimento obtido foi de 15%. Já em presença da argila contendo o metal adsorvido o rendimento obtido foi de 64%, indicando a forte influência do metal nesta reação.

**TABELA 03:** Rendimento percentual de formação de iodidrina

Condições de reação	Rendimento (%)
Sem argila	15
Argila contendo cromo	64

## 6. CONCLUSÕES

Pode-se concluir com este trabalho que os valores de pH e tempo não se afetam mutuamente e que variações no tempo e pH afetam significativamente a remoção do metal.

Com base no modelo proposto para análise do planejamento de experimentos, determinou-se a interação entre as variáveis independentes e dependentes e pôde observar a influência mais significativa do pH na remoção do metal do que o tempo. Estes resultados serviram para a otimização da reação de adsorção do metal.

Observou-se que a reação da iodidrina, de difícil execução, pôde ser realizada com maior rendimento, utilizando-se a argila contendo metal pesado.

## **7. AGRADECIMENTOS**

Os autores gostariam de agradecer a técnica do CETEM, Grace Maria Britto, a professora da UERJ, Mônica Regina M. P. de Aguiar, ao CETEM e ao CNPq.

## **8. BIBLIOGRAFIA**

- ADELEYE, S. A., RĂUTIU, R. & WHITE, P. G., Clay minerals as sorbents for nuclear reactor activation products, *Journal of Materials Science*, 30, 583-588, 1995.
- CERQUEIRA, A. A., Monografia de especialização em química ambiental, Instituto de Química, Universidade do estado do Rio de Janeiro, 1999.
- CORNFORTH, J.H. & GREEN, D.T. (1970) *J. Chem. Soc. C* 846.
- HUANG, C. P. & HAO, J. O., Removal of Some Heavy Metals by Mordenite, *Environmental Technology Letters*, Vol. 10, 863 – 874, 1989.
- MATTOS, M.C.S. & SANSEVERINO, A.M.J., *J. Chem. Res.* 188-189
- MOORE, D.M. & REYNOLDS, Jr. R. C., *X-ray Diffraction and the Identification of Clay Minerals*, 1989, Oxford University Press.
- RIBEIRO, R. C. C. & AGUIAR, M. R. M. P., *Estudo da atividade de Argilas Brasileiras em Síntese Orgânica, Relatório de Atividades, Universidade do Estado do Rio de Janeiro*, 2001.