

# AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DE METAL PESADO EM VERMICULITAS ESFOLIADAS

Lima, J. F.(1)

Silva, P. S.(1)

Hanken; R. B. L.(1)

Raposo, C. M. O.(2)

(1)Universidade Federal de Campina Grande – UAEMa

(2)Universidade Federal de Campina Grande - Unidade Acadêmica de Mineração e Geologia – Aprígio Veloso, 882 – Bodocongó

Aprígio Veloso, 882 – Bodocongó

Fone: (xx 83) 33101172 – FAX: (xx 83) 33101169 – CEP: 58429-900

[e-mail: raposo@dmq.ufcg.edu.br](mailto:raposo@dmq.ufcg.edu.br)

## RESUMO

*Segmentos da sociedade moderna têm visto com atenção a problemática de agentes poluentes, de um modo geral, presentes na natureza, os quais têm causado danos irreversíveis ao ecossistema. A vermiculita, um filossilicato, com estrutura do tipo t-o-t, altamente carregado, tem sido investigada como um agente trocador de cátions, cujas aplicações, quando esfoliada, são amplas. Este trabalho tem como objetivo avaliar a capacidade de adsorção de cromo (III), concentrações molares, em concentrados médio, fino e super fino de vermiculitas esfoliadas. Os resultados obtidos da caracterização por espectroscopia no infravermelho e por difração de raios X dos sólidos preparados mostraram variações significativas na quantidade de metal adsorvido em função do tamanho de partículas dos concentrados.*

Palavras-chave: Vermiculitas esfoliadas, Cromo (III), Adsorção

## INTRODUÇÃO

Com o crescimento das atividades industriais a contaminação, tanto do solo como das águas, com metais pesados vem aumentando o que tem afetado o

ecossistema e conseqüentemente à saúde humana. Portanto, vários segmentos da sociedade moderna têm visto com atenção, nas últimas décadas, tal problemática<sup>(1,2)</sup>. Diversos procedimentos têm sido propostos para reduzir a mobilidade de metais pesados, e a adsorção por superfícies adsorventes, tais como os minerais argilosos<sup>(3-8)</sup>. Estes materiais consistem de tetraedros,  $\text{SiO}_4$ , e de octaedros,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . A vermiculita apresenta-se com estrutura cristalina 2:1, (t-o-t), possui grande capacidade de troca iônica e elevada área superficial. A maioria das aplicações da vermiculita é para o material esfoliado. O produto esfoliado é inodoro, não irrita a pele nem os pulmões, não conduz eletricidade, é isolante térmico e acústico, não se decompõe e não se deteriora ou apodrece<sup>(9)</sup>. Devido a estes fatores, a aplicabilidade deste mineral no mercado vem aumentando de modo considerável, não apenas na construção civil, na indústria e na agricultura, principalmente, por possibilitar a utilização, como adsorvente de metais pesados<sup>(10,11)</sup>. No Brasil, os principais depósitos de vermiculita estão localizados nos estados de Goiás, Bahia, Piauí, Paraíba e Paraná<sup>(9)</sup>. Este trabalho teve como proposta avaliar a capacidade de adsorção do metal  $\text{Cr}(\text{III})$  em distintas concentrações molares por vermiculitas modificadas termicamente, em concentrados médio, fino e super fino.

## MATERIAIS E MÉTODOS

As amostras de vermiculita, concentrados médio, fino e superfino foram fornecidas pela União Brasileira de Mineração/UBM/PB/Brasil. A esfoliação das amostras foi realizada no Laboratório de Tratamento de Minérios/UAMG/UFCG e então, cedida para este trabalho. As amostras foram denominadas de  $\text{VME}_{\text{Cr}^{3+}/\text{X}}$ ,  $\text{VFE}_{\text{Cr}^{3+}/\text{X}}$  e  $\text{VSFE}_{\text{Cr}^{3+}/\text{X}}$ , vermiculitas média, fina e superfina expandidas respectivamente. Os subscritos,  $\text{Cr}^{3+}$  e x indicam, o metal adsorvido e a concentração da solução de cromo usada respectivamente.

### Procedimento de Adsorção do Metal Pesado

Foram preparadas suspensões das amostras de vermiculita, para as frações acima referidas, em solução aquosa com espécies de  $\text{Cr}(\text{III})$ , a partir do cloreto de cromo hexahidratado, variando entre 1-4 mmol(s). O processo, por contato, foi realizado sob agitação constante, em temperatura ambiente por aproximadamente 24 horas. As amostras foram separadas, lavadas e secas em estufa em torno de 60

°C por 24 horas. Em seguida preparadas foram cominuídas na granulometria de 200 mesh.

### Caracterização das Amostras Minerais

Os ensaios de difração de raios X, DRX, foram realizados pelo método qualitativo do pó em um equipamento SHIMADZU XRD-6000, com radiação de  $\text{CuK}\alpha$ ,  $\lambda = 1,5406$ , intervalo de varredura de  $1,5^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$ , passo de  $0,02/\text{seg}$  e fendas Soller.

A espectroscopia no infravermelho, FTIR, das amostras foi realizada usando-se um espectrofotômetro modelo NICOLET TM360 na região entre  $4000$  e  $400 \text{ cm}^{-1}$ . As amostras foram mescladas com KBr, moldadas em pastilhas sob pressão de  $5 \text{ t. } 30 \text{ seg}^{-1}$ .

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os difratogramas das amostras,  $\text{VME}_{\text{Cr}^{3+}} / 1 \leq x \leq 4$ , são apresentados nas Figuras 1((a), (b), (c) e (d)) respectivamente. Observam-se perfis distintos em função do aumento da concentração de Cr(III) usada. As variações são mais evidentes, quanto às intensidades dos picos para valores de  $2\theta$  em torno de  $6,29$ - $6,34^\circ$  e  $8,86$ - $8,96^\circ$ . Observam-se inversões nas intensidades destas duas primeiras reflexões, correspondendo a distâncias de  $14,04$ - $13,93 \text{ \AA}$  e  $9,97$ - $9,86 \text{ \AA}$ , respectivamente, as quais se tornam mais acentuadas com o aumento da concentração de Cr(III). Para a máxima concentração de solução usada, aproximadamente  $4 \text{ mmols}$ , a inversão de intensidades é significativa podendo estar associada, provavelmente, ao Cr(III) adsorvido. Observam-se também variações de intensidades na região entre  $25$  e  $40^\circ$  em função do teor de cromo em solução.

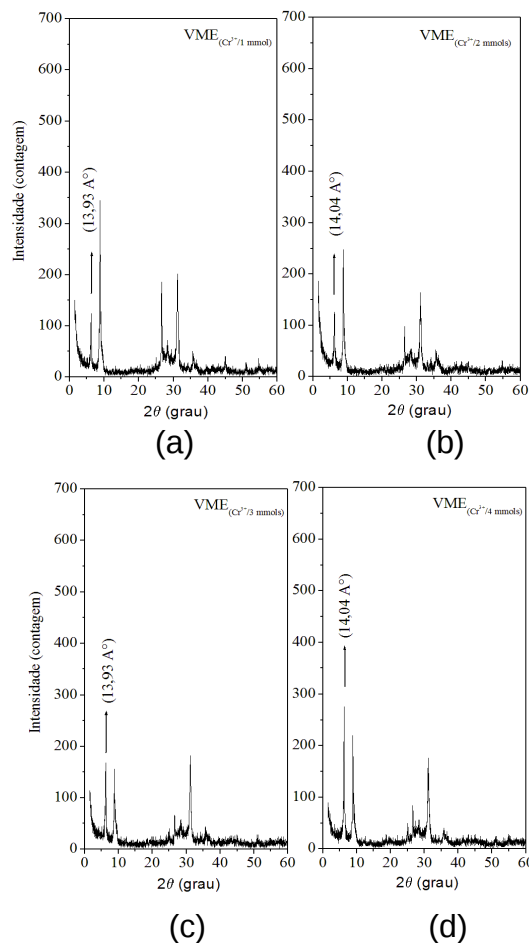


Figura 1 – Difrátogramas das amostras de vermiculita média esfoliada,  $VME_{Cr^{3+}/1 \leq x \leq 4}$ , modificada com Cr(III) secas a aproximadamente 60 °C.

Os resultados de DRX das demais amostras estudadas, ou seja,  $VFE_{Cr^{3+}/1 \leq x \leq 4}$ , e  $VSFE_{Cr^{3+}/1 \leq x \leq 4}$  são apresentados nas Figuras 2 ((a), (b), (c) e (d)) e 3((a), (b), (c) e (d)), respectivamente. Os dados apresentados, em ambos os casos, são similares inclusive no que se refere às variações de intensidades observadas para os dois primeiros picos, para valores médios de 2theta em torno de 6,34 e 8,90°. Contudo, nestes casos, não se observa, como anteriormente, uma completa inversão nas intensidades das reflexões referidas. Por comparação entre as sequências de frações analisadas observa-se que não houve mudanças significativas para a distância interplanar associada ao plano (002) em todos os casos, Figura 4. Contudo, as mudanças registradas nos perfis de DRX, sugerem a formação de fases hidratadas como consequência do processo de troca catiônica realizado<sup>(2)</sup>.

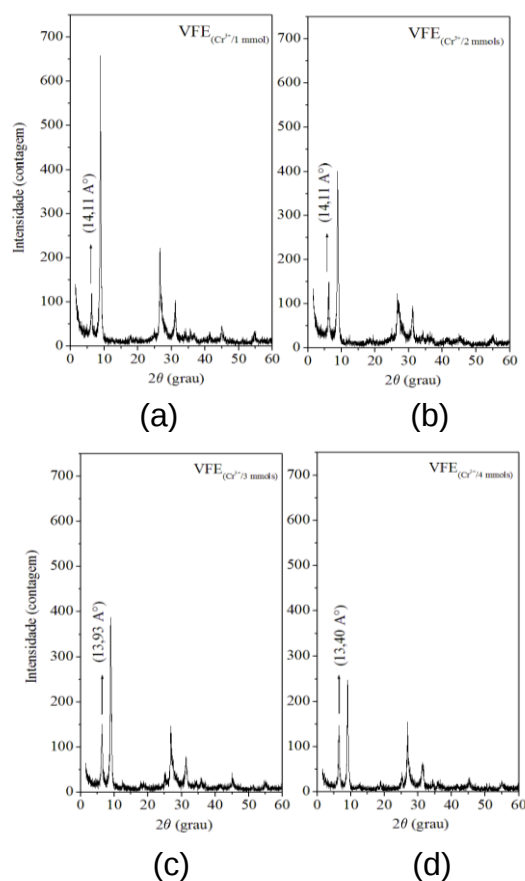


Figura 2 – Difrátogramas das amostras de vermiculita fina esfoliada,  $VFE_{Cr^{3+}/1 \leq x \leq 4}$ , modificada com Cr(III) secas a aproximadamente  $60^\circ\text{C}$ .

Os minerais argilosos são bons adsorventes para metais pesados em soluções aquosas como consequência, não só da alta capacidade de troca catiônica, mas, pela alta área específica associada aos pequenos tamanhos de partículas. A literatura tem mostrado que um aumento na força iônica supre mais íons  $Na^+$  os quais competem com os íons de metal pesado, para os sítios de adsorção, especialmente para os sítios planares, cavidades siloxana, os quais são considerados de menor afinidade e ocorrerá maior afinidade nos sítios das arestas, que consistem de grupos silanol e aluminol<sup>(12,13)</sup>.

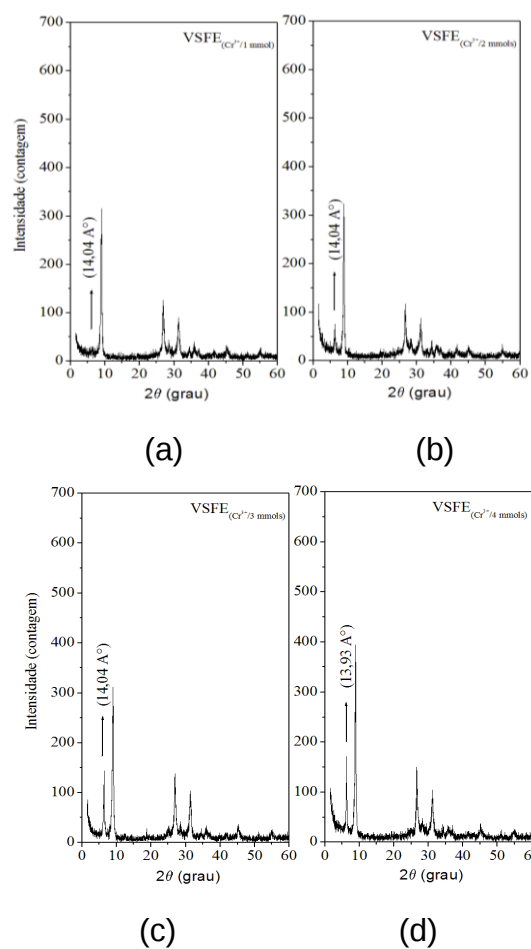


Figura 3 – Difratogramas das amostras de vermiculita superfina esfoliada,  $\text{VSFE}_{\text{Cr}^{3+}/1 \leq x \leq 4}$ , modificada com Cr(III) secas a aproximadamente 60 °C.

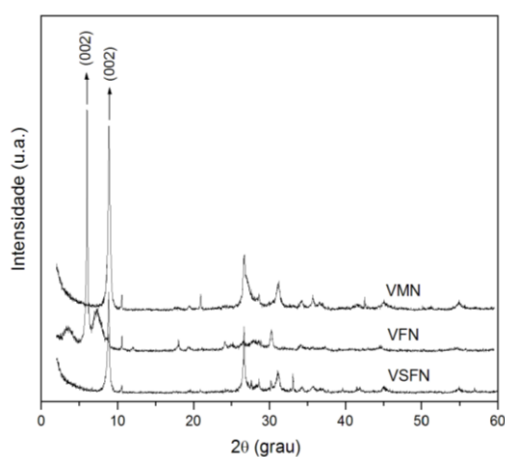


Figura 4 – Difratogramas das amostras de vermiculitas *in natura*, frações média, fina e super fina.

Uma distribuição relativa de metal, Cr(III), adsorvido está apresentada na Figura 5. Observam-se valores crescentes de adsorção deste metal, de modo geral, com o aumento da concentração de cromo adsorvido em todos os casos. No entanto, uma variação mais significativa registra-se para a amostra de  $VME_{Cr^{3+}/1 \leq x \leq 4}$ . Tal fato pode estar relacionado ao tamanho de partícula da amostra que, possivelmente, apresentando uma maior área superficial possui maior número de sítios ativos, ou seja, maior número de agentes de troca iônica<sup>(12)</sup>. Para as amostras,  $VFE_{Cr^{3+}/1 \leq x \leq 4}$  e  $VSFE_{Cr^{3+}/1 \leq x \leq 4}$  as distribuições mostram-se semelhantes. Apresentam-se crescentes no início do processo de troca iônica para em seguida se manterem constantes.

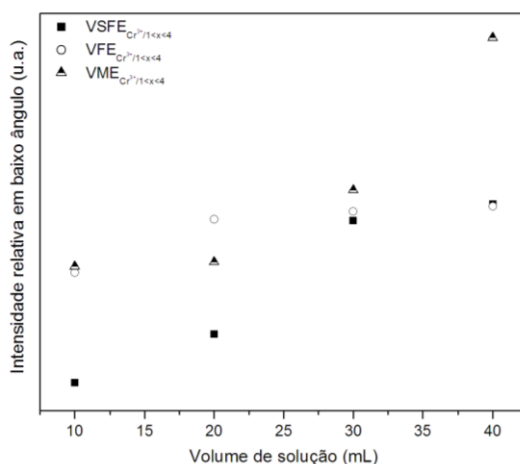


Figura 5 – Distribuição relativa de metal, Cr(III), adsorvido em vermiculitas, frações média, fina e super fina secas a 60°C.

### Espectroscopia do Infravermelho (FTIR)

Os espectros no infravermelho das amostras, Figuras 6 ((a)-(c)), mostram-se similares. As bandas referentes ao estiramento,  $\nu(OH)$ , e deformação,  $\delta(OH)$ , dos grupos hidroxílicos de água livre estão registradas em torno de 3408-3388 e 1640-1637  $cm^{-1}$  respectivamente, para todas as amostras. A banda registrada, em todos os espectros, na região de torno de 1004  $cm^{-1}$  é atribuída ao estiramento Si-O-Si; e em 688  $cm^{-1}$  a vibração do Al-O<sup>(14,15)</sup>.

Para os perfis das amostras,  $VME_{Cr^{3+}/1 \leq x \leq 4}$ , bandas em 2958 e 2895  $cm^{-1}$  estão registradas, mais significativamente. Estas absorções são típicas de estiramentos do

grupo C-H, provavelmente, devido às impurezas orgânicas intrínsecas nesta matriz<sup>(15)</sup>. Estas absorções não são evidenciadas nos demais espectros,  $VFE_{Cr^{3+}}^{3+}/1 \leq x \leq 4$   $VSFE_{Cr^{3+}}^{3+}/1 \leq x \leq 4$ , o que pode ter sido consequência do tratamento térmico aplicado, considerando uma quantidade discreta deste tipo de impureza nas amostras referidas.

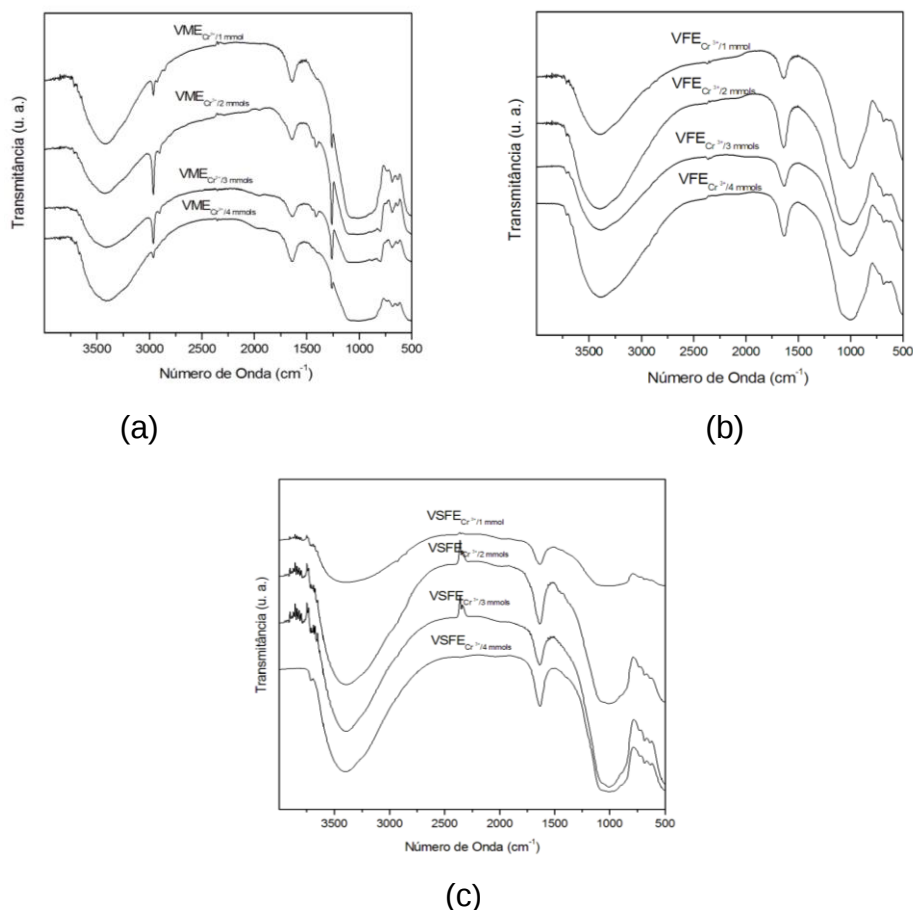


Figura 6 - Espectros de FTIR das amostras de vermiculita esfoliadas frações (a) média, (b) fina e (c) super fina modificadas com Cr(III) e secas a 60 °C.

## CONCLUSÕES

Os resultados da caracterização por difração de raios X das amostras modificadas pela adsorção de cromo,  $VME_{Cr^{3+}}^{3+}/1 \leq x \leq 4$ ,  $VFE_{Cr^{3+}}^{3+}/1 \leq x \leq 4$  e  $VSF_{Cr^{3+}}^{3+}/1 \leq x \leq 4$ , em concentrações variando entre 1-4 mmols apresentaram uma sequência de reflexões as quais podem caracterizar fases hidratadas como consequência da adsorção de espécies do metal em estudo. Em análise comparativa, entre todas as frações, uma adsorção mais significativa foi registrada para a fração média

esfoliada, o que, provavelmente, pode estar associada ao tamanho de partícula que parece ter sido um parâmetro de influência significativa para o processo de adsorção das espécies de Cr(III). Os perfis de espectroscopia no infravermelho mostraram absorções típicas de filossilicatos e, bandas próprias de matéria orgânica foram evidenciadas apenas para as amostras de vermiculita, fração média esfoliada. Diferenças observadas relativas à capacidade total de adsorção deste mineral, não são ainda, no momento, completamente compreendidas.

#### AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem pelo fornecimento das amostras à União Brasileira de Mineração/UBM/PB/Brasil e a UAMG/UFCG e a UAEMA/UFCG pelo apoio na realização dos experimentos e ao CNPq/PIBIC pela bolsa de IC.

#### REFERÊNCIAS

1. MALANDRINO, M.; ABOLLINO, O.; IANCOMINO, A.; ACETO, M.; MENTASTI, E. Adsorption of Heavy Metals on Vermiculite: Influence of pH Organic Ligands. **J. Colloid Interf. Science**, v.299, 537-546, 2006.
2. FONSECA M. G.; OLIVEIRA, M. M.; ARAKAKI, L. N. H.; ESPINOLA, J. G. P.; AIROLDI, C. Natural Vermiculite as an Exchanger support for Heavy Cations in Aqueous Solution. **J. Colloid Interf. Science**, v.285, 50-55, 2005.
3. ANDRADE, M. C.; DUARTE, A. C. P.; FRANÇA, S. C. A.; MONTE, M. B. M.; SAMPAIO, J. A. – **Adsorção de aminas em minerais industriais para recuperação de efluentes**. In: Anais do XIX Encontro Nacional de Tratamento de minério e Metalurgia Extrativa, Recife, v.2, p.331-337, 2002.
4. SANCHEZ, A. G.; AYUSO, E. A.; BLAS, O. J. Sorption of heavy metals from industrial waste by low-cost mineral silicates. **Clay Minerals**, v.34, p.469-477, 1999b.
5. AGUIAR, M. R. M. P.; NOVAES, A. C. Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos. **Química Nova**, v.25, n.6B, p.1145-1154, 2002.

6. RODRIGUES, M. G. F.; SILVA, M. L. P.; SILVA, M. G. C. Caracterização da argila bentonítica para utilização na remoção de chumbo de efluentes sintéticos. **Cerâmica**, v.50, p.190-196, 2004.
7. CHUI, Q.;S.;H. Uso de vermiculita massapé paulistana como adsorvedora de metais. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v.10, n.1, p.58-63, 2005
8. LACIN, O.; BAYRAK, B.; KORKUT, O.; SAYAN, E. Modeling of adsorption and ultrasonic desorption of cadmium (II) and zinc (II) on local bentonite. **J. Colloid Interf. Science**, v. 292, p. 330-335, 2005
9. PARENTE, R. C.; OLIVEIRA, U. L – **Perfil analítico da vermiculita**, DNPM, Brasília, n.60. 1986.
10. FRANÇA, S. C. A.; LUZ, A. B. **Utilização de vermiculita como adsorvente de compostos orgânicos poluentes**. Relatório Técnico, CETEM/MCT, Rio de Janeiro, 2002.
11. MINEBRA – Minérios Brasileiros – **Mineração e industrialização**, Ltda., Vermiculita Prospecto, 2002.
12. ABOLLINO, O.; GIACOMINO, A; MALANDRINO, M.; MENTASTI E. Interaction of Metal íons with Montmorillonite and Vermiculite. **Appl. Clay Science**, v.38, p.227-236, 2008.
13. KRAEPIEL, A. M. L.; KELLER, K.; MOREL, F. M. M. A Model for Metal Adsorption on Montmorillonite. **Appl. Clay Science**, v.210, p.43-54, 1999.
14. COLTHUP, N. B.; DALY, L. H.; WIBERLEY, S. E. **Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy**. United States of America: Academic Press Limited, 1990
15. SCHOSSELER, P. M.; GEHRING, A. U. Transition Metals in Llano Vermiculite Samples: An EPR Study. **Clays and Clay Minerals**, v. 44, n. 4, p. 470-478, 1996.

## EVALUATION OF THE CAPACITY OF HEAVY METAL ADSORPTION IN EXFOLIATED VERMICULITE

### ABSTRACT

*Many groups from modern society have seen with attention the issues of pollutants, generally present in nature, those same that have caused irreversible damages to the environment. The Vermiculite, a phyllosilicate, with t-o-t structure, have high interlamelar charge, has been studied as cationic exchanger, whose application when exfoliated, are increased. This work has the objective of evaluate the absorption capacity of chromium (III), in different concentrations, in high, slim and medium concentrations of exfoliated vermiculites. The results obtained from the characterization by spectroscopy in infrared and by diffraction of x-ray from prepared solids showed important variations in the quantity of adsorbed metal in order the size of the concentrated particles.*

*Key-words: Exfoliated Vermiculites, Chromium, Adsorption*