

SILICATOS LAMELARES MODIFICADOS APLICADOS NA REMOÇÃO DE CROMO. ESTUDO COMPARATIVO

E. M. Pontes(1)

M. D. P. Moraes(1)

C. M. O. Raposo(1)

(1)Universidade Federal de Campina Grande - UAMG

Av. Aprígio Veloso, 882 - Universitário - 58429-900 - Campina Grande-PB

Fone: 83 21011170 - Fax: 83 21011169

e-mail: raposo@dmq.ufcg.edu.br

RESUMO

Silicatos lamelares in natura ou modificados são prontamente aplicáveis aos processos de sorção. A compreensão sobre as interações interfaciais é fator crítico para a elaboração de novos materiais com potencial para remediar poluentes descartados no meio ambiente. Desse modo, modificações por tratamento térmico, por inserção de surfactante têm sido adotadas em filossilicatos, estruturalmente similares, visando-se obter nanoparticulados. Esta pesquisa teve como objetivo avaliar a capacidade de adsorção de poluente metálico em vermiculita e em bentonita in natura e modificadas, esfoliada a 750 °C e organofilizada com o brometo de cetil trimetil amônio, respectivamente. As amostras minerais usadas foram a vermiculita, proveniente de jazida da região de Queimada Nova/PI/Brasil e a bentonita fornecida pela Bentonit União Nordeste/PB/Brasil. A caracterização dos pós, realizada por difração de raios X, fluorescência de raios X e por microscopia eletrônica de varredura, evidenciou melhor adsorção do metal cromo pela vermiculita sugerindo assim interações interfaciais mais efetivas.

Palavras-chave: vermiculita, bentonita, adsorção, caracterização.

INTRODUÇÃO

O interesse em modificar superfícies de materiais foi ampliado pelas possibilidades de aplicações variadas. Dentre os materiais destacam-se os minerais argilosos por favorecer modificações químicas por intercalação de

moléculas orgânicas ou mesmo por tratamento térmico⁽¹⁻⁴⁾. As reações de intercalação ocorrem por inserção topotática de espécies hóspedes na região entre as camadas dos hospedeiros, materiais lamelares. Na intercalação de compostos, ligações covalentes ocorrem nas lamelas e ligações fracas ocorrem entre as espécies hospedeiro/hóspede ou com solventes co-intercalados garantindo maiores estabilidades química, estrutural e térmica para o composto formado. As reações podem ser restritas a superfície do cristal ou a superfície das lamelas. Estes compostos são denominados materiais híbridos ou mais especificamente materiais lamelares inorganicamente modificados os quais podem ser usados na remoção de metais pesados de águas residuais^(5,6).

As pesquisas direcionadas para o tratamento de efluentes aquosos poluídos estão suportadas na iminente escassez de água dentro dos padrões potáveis⁽⁷⁾. Uma considerável parte dos dejetos lançados no meio ambiente provém do setor industrial. Atualmente, o tratamento adotado e a forma de descarte de resíduos poluentes de fontes quaisquer têm ocorrido de modo mais consciente, relativo, a busca pela redução dos impactos ambientais causados ao ecossistema⁽⁸⁻¹²⁾.

Este trabalho teve como objetivo modificar filossilicatos e avaliar comparativamente a eficiência destes na remoção de metal pesado.

MATERIAIS E MÉTODOS

As amostras minerais, vermiculita fração média *in natura*, partículas em tamanho entre (-4+2)mm, cedida pela Eucatex Mineração do Nordeste S.A./Piauí/Brasil, foi denominada de VM_{natural} e a bentonita, fornecida pela Bentonit União do Nordeste-BUN/Paraíba/Brasil, foi codificada de amostra B_{natural}. A capacidade de troca catiônica, CTC, da bentonita foi de 92 meq/100 g de argila, determinada pelo método descrito por Chen *et al.*⁽¹³⁾. A seleção destas amostras para estudo está fundamentada no perfil comercial apresentado.

Tratamento Térmico

A fração de vermiculita anteriormente referida recebeu tratamento prévio de lavagem com água destilada sendo em seguida seca em estufa a aproximadamente 110°C.12 h⁻¹. O tratamento de modificação térmica foi

realizado em estado estacionário usando-se forno mufla a $750^{\circ}\text{C} \cdot 2 \text{ min}^{-1}$. Estes processos foram realizados no Laboratório de Tratamento de Minérios da Unidade Acadêmica de Mineração e Geologia/CTRN/UFCG. A amostra foi então codificada como, $\text{VM}_{750^{\circ}\text{C}}$.

Hidrofobização da Bentonita

A hidrofobização, modificação orgânica, da bentonita foi realizada usando-se o brometo de cetil trimetil amônio, $[\text{C}_{16}\text{H}_{34}\text{N}(\text{CH}_3)_3]^+\text{Br}^-$, cetremide, em teor calculado em função da capacidade de troca. Após adição do agente de hidrofobização à dispersão da amostra o sistema permaneceu em repouso por 24 horas. Em seguida foram feitas a filtração, a lavagem, a secagem e o peneiramento para padrão ABNT em malha 200⁽¹⁴⁾. A amostra hidrofóbica foi denominada de amostra BH, bentonita hidrofóbica.

Procedimento de Adsorção

Os minerais, termicamente modificado e hidrofobizado, foram dispersos em uma solução aquosa de cloreto de cromo hexahidratado, Vetec, em concentração 10^{-1} M . O processo de adsorção, por contato, foi realizado a temperatura ambiente por aproximadamente 24 horas. As denominações adotadas foram, $\text{VM}_{750^{\circ}\text{C_Cr(III)}}$ e $\text{BH}_{\text{Cr(III)}}$, vermiculita média e bentonita, respectivamente, com destaque em subscrito para a espécie de metal adsorvida.

Caracterização das Amostras

Os materiais preparados foram caracterizados por difração de raios X, DRX, por fluorescência de raios X por energia dispersiva, EDX e por microscopia eletrônica de varredura, MEV.

As análises de DRX foram realizadas usando-se um equipamento SHIMADZU XRD-6000 com radiação de CuK_α e comprimento de onda $1,5406 \text{ \AA}$. O intervalo de varredura foi entre $2^{\circ} \leq 2\theta \leq 60^{\circ}$, com passo de $0,02/\text{seg}$, fendas do tipo Soller e step de $2^{\circ}/\text{min}$. Um espectrômetro SHIMADZU modelo EDX-720 foi usado para as análises de EDX e um microscópio eletrônico de varredura modelo SSX 550 SHIMADZU foi usado para avaliação dos aspectos morfológicos das amostras preparadas.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados de difração de raios X das amostras na forma natural, modificadas e após a adsorção com o cromo (III) estão apresentados nas Figuras 1, B_{natural} e VM_{natural} , 2, $VM_{750^{\circ}\text{C}}$ e $VM_{750^{\circ}\text{C-Cr(III)}}$, e 3, BH e $BH_{\text{Cr(III)}}$.

Registra-se em análise dos difratogramas das amostras, $VM_{750^{\circ}\text{C}}$ e $VM_{750^{\circ}\text{C-Cr(III)}}$, Figura 2, variações microestruturais, discretas, no conjunto das reflexões quando comparados entre si⁽¹⁵⁾. No entanto, a correlação dos perfis de DRX das formas, natural, Figura 1, e esfoliação, Figura 2, da vermiculita mostra que a modificação térmica promove mudanças estruturais significativas. A presença das espécies de cromo amplia o espaçamento basal evidenciado pela distância interplanar, plano (002) em destaque na Figura 2, o qual varia de 13,93 Å, vermiculita esfoliada, para 14,19 Å, vermiculita após adsorção do cromo (III). A estrutura não colapsada após o processo de adsorção, $VM_{750^{\circ}\text{C-Cr(III)}}$, indica pouca acessibilidade aos sítios ativos disponíveis não espaço interlamelar do filossilicato capazes de promover uma melhor adsorção das espécies de cromo (III). A presença do plano (060) na amostra $VM_{750^{\circ}\text{C}}$, Figura 2, caracteriza o mineral como tipicamente trioctaédrico indicando a presença do magnésio octaedricamente coordenado⁽¹⁶⁾.

Os resultados de DRX apresentados na Figura 3, BH e $BH_{\text{Cr(III)}}$, mostram novas fases minerais, para ambas as amostras, quando correlacionados com o resultado da bentonita natural, Figura 1. As distâncias basais de 31,64 e 38,38 Å, para a bentonita hidrofóbica e após adsorção do cromo (III), respectivamente, confirmam um aumento de 21 % no espaço entre camadas para a amostra $BH_{\text{Cr(III)}}$ por comparação com a amostra apenas modificada por inserção do surfactante, o cetremide. Tal fato sugere que as interações interfaciais para esta amostra, provavelmente, podem ter sido mais favoráveis.

O difratograma da amostra de bentonita natural mostra um espaçamento basal de 13,38 Å, $d_{(001)}$, característico de um mineral tipicamente lamelar, com predominância para a montmorilonita⁽¹⁷⁾. Os demais planos cristalográficos registrados devem-se a presença de minerais associados comuns aos argilos-minerais⁽¹⁸⁾. Comparando esta fase, B_{natural} , com a fase da bentonita hidrofóbica comprova-se um ganho interplanar basal de 136 % o que pode promover melhores, difusão e transporte das espécies oligoméricas de Cr (III).

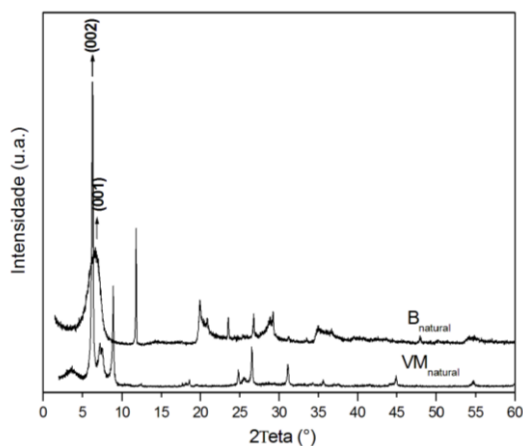


Figura 1 – Difratomogramas das amostras naturais, bentonita, B_{natural} , e vermiculita fração média, VM_{natural} .

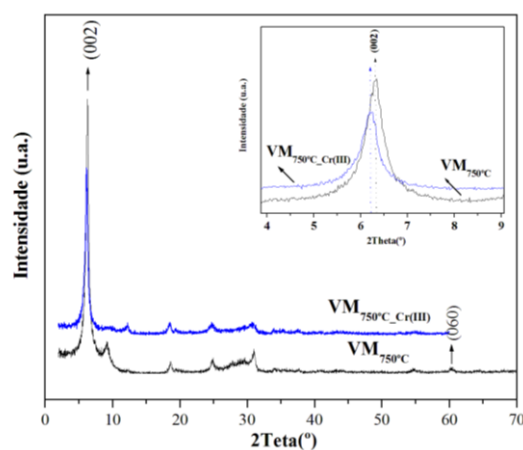


Figura 2 – Difratomogramas da vermiculita fração média esfoliada, $VM_{750^{\circ}\text{C}}$ e após adsorção com o cromo (III), $VM_{750^{\circ}\text{C_Cr(III)}}$.

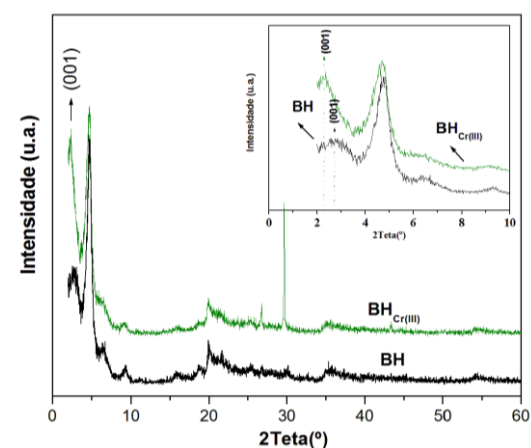


Figura 3 – Difratomogramas da bentonita hidrofóbica, BH, e após adsorção com o cromo (III), $BH_{\text{Cr(III)}}$.

As micrografias das amostras VM_{750°C_Cr(III)} e BH_{Cr(III)} com aumentos de 2000x, estão apresentadas na Figura 4. Observa-se na imagem da amostra VM_{750°C_Cr(III)} uma distribuição regular das folhas, indicada pelas setas, mostrando perfil estrutural próprio de um filossilicato⁽¹⁹⁾. Desse modo, fica evidenciado que a adsorção das espécies de cromo não modifica a estrutura cristalina da vermiculita conforme observado, também, pelos dados de DRX, Figura 2.

Na imagem da amostra BH_{Cr(III)}, Figura 4, registra-se distorções acentuadas das lamelas o que se deve, provavelmente, as inserções do surfactante, o cetremide, na região interlamelar da amostra de bentonita e das espécies de cromo (III) adsorvidas. As fases estruturalmente modificadas em relação às amostras naturais apresentadas na Figura 1 sugerem respostas distintas quando a capacidade de adsorção do Cr(III).

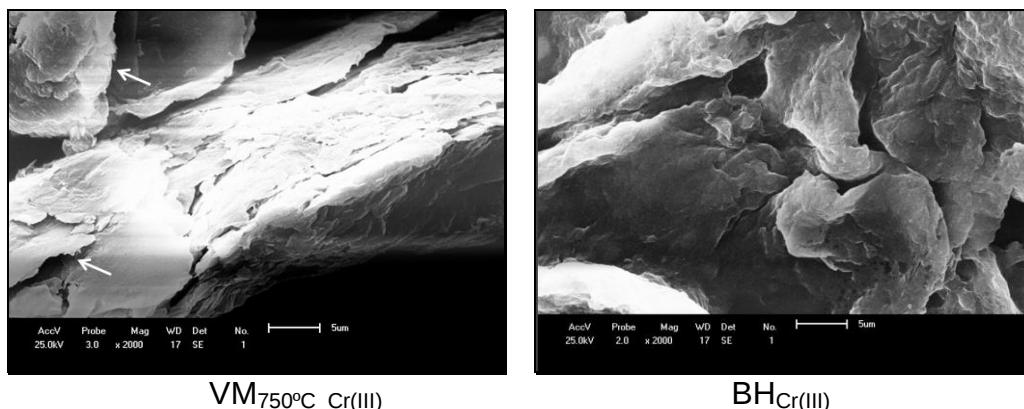


Figura 4 – Micrografias das amostras de vermiculita esfoliada e de bentonita hidrofóbica após adsorção com o cromo (III).

Os resultados de EDX apresentados na Tabela 1 para as amostras minerais após adsorção do metal cromo confirmam a eficiência do processo aplicado. As diferenças na capacidade de adsorção dos minerais aqui tratados, provavelmente, estão atribuídas aos processos de modificações estruturais previamente adotados, registrados por difração de raios X, Figuras 2 e 3, como também pelas propriedades intrínsecas destes. O mecanismo de retenção de metais depende da capacidade de troca de diferentes cátions nos argilos minerais, da área superficial, da porosidade e da densidade de carga lamelar. Segundo Abollino *et al.* (2008)⁽²⁰⁾ o metal cromo apresenta-se como aquele que

primeiramente é retido pela montmorilonita. Desse modo, os resultados obtidos sugerem que a inserção do surfactante cetremide na região interlamelar da bentonita, provavelmente, reduz a acessibilidade aos sítios ativos capazes de favorecer a sorção das espécies do metal cromo (III)^(21,22).

Tabela 1 - Percentuais de óxido de cromo das amostras, VM_{750°C-Cr(III)} e BH_{Cr(III)}, após adsorção com cromo (III) obtidos por fluorescência de raios X.

Amostra	Teor de Cr ₂ O ₃ (%)
VM _{750°C-Cr(III)}	8,721
BH _{Cr(III)}	2,598

CONCLUSÕES

As modificações estruturais foram registradas para ambos os minerais avaliados e evidenciadas pelos ensaios microestruturais de difração de raios X e microscopia eletrônica de varredura. A presença do surfactante no espaço basal da bentonita, provavelmente, atuou como uma barreira impedindo à adsorção do metal cromo de modo significativo. Foi comprovado que a vermiculita esfoliada a 750°C respondeu melhor ao processo de adsorção sugerindo que as interações interfaciais foram mais favorecidas.

AGRADECIMENTOS

Aos Laboratórios de Tratamento de Minérios da Unidade Acadêmica de Mineração e Geologia/CTRN e de Caracterização de Materiais da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais/CCT, ambos, da Universidade Federal de Campina Grande/PB pelos ensaios experimentais.

REFERÊNCIAS

1. SCAFFARO, R.; MISTRETTA, M. C.; LA MANTIA, F. P.; FRACHE, A. Effect of heating of organo-montmorillonites under different atmospheres. Appl. Clay Sci., v.45(4), p.185–193, 2009.
2. FONSECA, M. G.; AIROLDI, C. Híbridos inorgânico-orgânicos derivados da reação de filossilatos com Organossilanos. Quim. Nova, v.26, n.5, p.99-707, 2003.

3. TAO, Q.; YUAN, J.; FROST, R. L.; HE, H.; YUAN, P.; ZHU, J. Effect of surfactant concentration on the stacking modes of organo-silylated layered double hydroxides . Appl. Clay Sci., v.45, p.262–269, 2009.
4. MALAMIS, S.; KATSOU, E. A review on zinc and nickel adsorption on natural and modified zeolite, bentonite and vermiculite: examination of process parameters, kinetics and isotherms. J. Hazard. Mater., In Press., 2013.
5. WYPYCH, F. Interface Science and Technology. Elsevier Ltd, 2004.
6. ÇELIK, M. S. Interface Science and Technology. Elsevier Ltd, 2004
7. SILVA, C, S.; PEDROSO, M. F. M. Ecotoxicologia do cromo e seus derivados. Série Cadernos de Referência Ambiental, Centro de Recursos Ambientais, v.5, 2001.
8. PETER-VARBANETS, M.; ZURBRÜGG, C.; SWARTZ, C., PRONK, W. Decentralized systems for potable water and the potential of membrane technology. Water Res., v.43, p.245-265, 2009.
9. MEDEIROS-LEITÃO, S. A visão da água: o desafio do milênio. Instituto Nacional de Ensino e Tecnologia INETEC. Disponível em: <http://www.inetec.org.br/principal> acesso em: 02 de abril de 2013.
10. ARAÚJO, J. B. S.; PINTO FILHO, J. L. O. Identificação de fontes poluidoras de metais pesados nos solos da bacia hidrográfica do rio apodi-Mossoró/RN, na área urbana de Mossoró-RN. Revista Verde, v.5, n.2, p.80-94, 2010.
11. WISE, S. S.; SHAFFIEY, F.; LACERTE, C.; GOERTZ, C. E. C.; DUNN, J. L.; GULLAND, F. M. D. ABOUEISSA, A-M.; ZHENG, T.; WISE Sr., J. P. Particulate and soluble hexavalent chromium are cytotoxic and genotoxic to stellar sea Lion lung cells. Aquat. Toxicol., v.91, p.329-335, 2009.
12. BRUM, M. C. Remoção de cromo hexavalente de água por adsorção em argilas modificadas por surfactantes catiônicos. 2010. 146p. Tese (Doutorado em Ciências Engenharia Metalúrgica e de Materiais) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, RJ.
13. CHEN, T. J.; SANTOS, P. S. ; FERREIRA, H. C.; ZANDONADI, A. R.; CALIL, S. F.; CAMPOS, L. V. Determinação da Capacidade de Troca de Cátions e da Área Específica de Algumas Argilas e Caulins Cerâmicos Brasileiros pelo Azul de Metileno e sua Correlação com algumas Propriedades Tecnológicas. Cerâmica, v.20, p.305-327, 1974.
14. BENNA M.; KBIR-ARIGUIB N.; CLINARD C.; BERGAYA, F. Static filtration of purified sodium Bentonite clay suspensions. Effect of clay content. Appl. Clay Sci., v.19, p.103-120, 2001.
15. PDF - 16-0613

16. SOUZA SANTOS, P. Ciência e Tecnologia de Argilas. São Paulo: Edigard Blücher Ltda, 1989.
17. PDF: 13-0259.
18. MUNIZ, C. C.; JUNIOR, J. B. S.; SILVA, S. M. L.; RAPOSO. C. M. O. Avaliação da eficiência de distintos procedimentos de purificação aplicados em uma Bentonita nacional, In: 52º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Florianópolis, SC, 2008.
19. SANTOS, P. S. Ciência e Tecnologia de Argilas, 2ª edição, v.3, Editora Edgard Blücher Ltda, 1992.
20. ABOLLINO O., GIACOMINO A., MALANDRINO M., MENTASTI E. Interaction of metal ions with montmorillonite and vermiculite. Appl. Clay Sci., v.38, p.227–236, 2008.
21. MARINOS A. STYLIANOU, VASILIS J. INGLEZAKIS, KONSTANTINOS G. MOUSTAKAS SIMOS PH. MALAMIS, MARIA D. LOIZIDOU Removal of Cu(II) in fixed bed and batch reactors using natural zeolite and exfoliated vermiculite as adsorbents. Desalination, v.215, p.133–142, 2007.
22. KRAEPIEL, A. L.; KELLER, K.; MOREL, F. M. M. A Model for Metal Adsorption on Montmorillonite. J. Colloid Interf.Sci., v.210, p.43–54, 1999.

LAMELLAR SILICATES MODIFIED IN REMOVAL OF CHROMIUM. COMPARATIVE STUDY

ABSTRACT

Lamellar silicates or modified are readily applicable to sorption processes. The understanding of the interfacial interactions is critical for the development of new materials with potential to remediate pollutants discharged into the environment. Thus, modification by thermal treatment, by insertion or surfactant have been adopted in phyllosilicates, structurally similar, in order to obtain nanoparticle this research aimed to evaluate the adsorption capacity of metal pollutant in vermiculite and bentonite in fresh and modified exfoliated at 750°C and organophilized with cetyl trimethyl ammonium bromide, respectively. The mineral samples were used vermiculite from the mine region Queimada Nova/PI/Brazil and bentonite provided by Bentonit União Nordeste/PB/Brazil. The characterization of powders, performed by X-ray

diffraction, X-ray fluorescence and scanning electron microscopy showed better adsorption of chromium metal by vermiculite suggesting interfacial interactions more effective.

Key-words: vermiculite, bentonite, adsorption, characterization