



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAIBA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

OBTENÇÃO DE ISOTERMAS DE TROCA IÔNICA DE Cu^{2+} , Co^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} , Cr^{3+} , Cd^{2+} E Zn^{2+} EM VERMICULITA E SUAS CARACTERIZAÇÕES

MICHELLE MENEZES DE OLIVEIRA

João Pessoa - PB – Brasil

Fevereiro/2008



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

OBTENÇÃO DE ISOTERMAS DE TROCA IÔNICA DE Cu^{2+} , Co^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} , Cr^{3+} , Cd^{2+} E Zn^{2+} EM VERMICULITA E SUAS CARACTERIZAÇÕES

MICHELLE MENEZES DE OLIVEIRA*

Dissertação apresentada como
requisito para obtenção do
título de Mestre em Química
pela Universidade Federal da
Paraíba.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Maria Gardênnia da Fonseca

*Bolsista CAPES

João Pessoa - PB – Brasil

fevereiro/2008

048o Oliveira, Michelle Menezes de.
Obtenção de isotermas de troca iônica de Cu^{2+} , Co^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} , Cr^{3+} , Cd^{2+} e Zn^{2+} em vermiculita e suas caracterizações / Michelle Menezes de Oliveira. – João Pessoa, 2008.
92 p.: il.
Orientadora: Maria Gardênnia da Fonseca
Dissertação (Mestrado) – UFPB / CCEN
1. Química Inorgânica. 2. Troca Iônica. 3. Filossilicatos. 4. Vermiculita.

UFPB / BC

CDU: 546 (043)

Obtenção de Isotermas de Troca Iônica de Cu^{2+} , Co^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} , Cr^{3+} , Cd^{2+} e Zn^{2+} em Vermiculita e suas Caracterizações.

Aprovada pela banca examinadora:



Profa. Dra. Maria Gardênia da Fonseca
Orientadora



Prof. Dr. Robson Fernandes de Farias
Examinador



Prof. Dr. Silmar Andrade do Monte
Examinador

Dedico este Trabalho a toda minha família, os quais me apoiaram e me ajudaram em toda essa jornada, que mesmo diante das dificuldades consegui vencer. Dedico também ao meu noivo Alberto, que esteve ao meu lado em todos os momentos.

AGRADECIMENTOS

- A DEUS, por toda maravilha alcançada;
- A Prof^a. Dr^a Maria Gardênnia da Fonseca, por toda dedicação, orientação, apoio e pela grande oportunidade cedida a minha pessoa de realizar esse trabalho;
- Aos professores do LCCQS: Dr^a Luiza Nobuko Hirota Arakaki e Dr^o José Geraldo de Paiva Espínola;
- Aos colegas do LCCQS: Ulisses, Ana Fernanda, Ane Josana, Albaneide, Ana Paula, Oberto, Josiane, Vera, Vaeudo, Ariane, Edson, Evandro, Saloana, Jackeline, Handerson, Hundenberg e Eveliny;
- Aos meus amigos Ramon, André e Márcia;
- Aos meus professores: Edvan, Conceição, Régis, Teresa e Regiane por todo apoio oferecido;
- Ao funcionário, Marcos Pequeno secretário da Pós-Graduação pela paciência em sempre me atender;
- Ao Prof^o. Dr. Cláudio Airoidi, por disponibilizar o LATEMAT e o IQ-UNICAMP para realização das análises;
- Ao Prof^o. Dr^o. Robson Fernandes de Farias, por toda paciência em me atender nas determinações das análises de termogravimetria;
- A CAPES pelo incentivo financeiro concedido.

Resumo

Título: Obtenção de Isotermas de Troca Iônica de Cu^{2+} , Co^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} , Cr^{3+} , Cd^{2+} e Zn^{2+} em Vermiculita e suas Caracterizações.

Autor: Michelle Menezes de Oliveira

Orientadora: Prof^a Dr^a Maria Gardênnia da Fonseca

A vermiculita, um silicato lamelar natural de alta carga, foi investigado como trocador iônico em solução aquosa em que íons de magnésio presentes na região interlamelar trocam com cátions pesados de Cu^{2+} , Co^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} , Cr^{3+} , Cd^{2+} e Zn^{2+} na interface sólido/líquido. A extensão de cada reação de troca iônica foi dependente do tempo da reação, pH e concentração do cátion. O tempo máximo apresentou a seguinte ordem $\text{Pb}^{2+} < \text{Ni}^{2+} = \text{Cr}^{3+} < \text{Cu}^{2+} = \text{Zn}^{2+} < \text{Co}^{2+} = \text{Cd}^{2+}$, que corresponderam a intervalos entre 12 a 72 h. O melhor desempenho no processo de troca iônica foi observado para níquel conforme representado pela capacidade de troca N_f , cujos valores foram 0,50; 0,48; 0,59; 0,60; 0,76; 0,84 e 0,93 mmol g^{-1} para $\text{Cd}^{2+} < \text{Cr}^{3+} < \text{Pb}^{2+} < \text{Zn}^{2+} < \text{Co}^{2+} < \text{Cu}^{2+} < \text{Ni}^{2+}$, respectivamente. A capacidade de troca foi dependente da variação de pH entre 1 a 9, sendo significativamente superior em meio alcalino. Os dados das isotermas foram ajustados à equação modificada de Langmuir em que as variações de energia livre de Gibbs foram obtidas. Correlações entre a capacidade máxima de retenção, a entalpia e volume de hidratação foram obtidas. Um decaimento exponencial foi observado para a máxima capacidade adsorviva e a entalpia de hidratação dos íons, sendo o valor inferior para o íon maior de chumbo. Os sólidos saturados com cátions apresentaram uma diminuição no espaçamento basal em comparação com a vermiculita original, cujos dados podem ser relacionados a fases hidratadas características de cada cátion, sendo o valor inferior para o sólido contendo chumbo. A vermiculita em sua forma natural mostrou várias vantagens como alta disponibilidade, facilidade de manuseio, baixo custo e seletividade frente a outros sólidos. Portanto, vermiculita pode ser utilizado como um adsorvente potencial para tratamento de soluções aquosas contendo íons pesados.

Palavras chaves: Troca iônica, filossilicatos, vermiculita.

Abstract

Title: Obtention of isotherms of ionic exchange of Cu^{2+} , Co^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} , Cr^{3+} , Cd^{2+} and Zn^{2+} in Vermiculite and their characterizations.

Author: Michelle Menezes de Oliveira

Supervisor: Prof^a Dr^a Maria Gardênnia da Fonseca

The natural high-charged lamellar silicate vermiculite was investigated as an exchanger matrix in doubly distilled water solution, to exchange magnesium inside the lamella, with the heavy cations Cu^{2+} , Co^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} , Cr^{3+} , Cd^{2+} and Zn^{2+} at the solid/liquid interface. The extension of each exchange reaction was dependent on time of reaction, pH and cation concentration. The maximum time presented the following order $\text{Pb}^{2+} < \text{Ni}^{2+} = \text{Cr}^{3+} < \text{Cu}^{2+} = \text{Zn}^{2+} < \text{Co}^{2+} = \text{Cd}^{2+}$, that corresponded to 12 to 72 h. The best performance was observed for nickel, as represented by the exchange capacity N_f , which values gave 0,50; 0,48; 0,59; 0,60; 0,76; 0,84 e 0,93 mmol g^{-1} for $\text{Cd}^{2+} < \text{Cr}^{3+} < \text{Pb}^{2+} < \text{Zn}^{2+} < \text{Co}^{2+} < \text{Cu}^{2+} < \text{Ni}^{2+}$, respectively. This capacity is dependent on pH interval variation from 1 to 9, being significantly increased in alkaline condition. The isotherms data were adjusted to a modified Langmuir equation and from the data the spontaneous Gibbs free energy were calculated. Correlations were obtained through the maximum capacity against the cation hydration volume and hydration enthalpy plot. An exponential correlation was also observed for maximum capacity versus enthalpy of hydration plot, indicating a difficulty of the less hydrated cation lead. The saturated matrices with cations presented a decrease in interlayer distance in comparison with the original vermiculite, which data can be related to the hydrated phases, characteristic for each cation, with a lowest value for lead. Vermiculite shows several advantages as high available, easy handling, low-cost adsorbent, and selectivity over another solids. Hence vermiculite could be useful as a potential adsorbent for treatment of aqueous solutions containing heavy ions.

Keywords: Ion exchange, phyllosilicates, vermiculite.

SUMÁRIO

1.0 INTRODUÇÃO	1
1.1 Objetivos.....	4
1.2 Revisão da literatura.....	5
1.2.1 Silicatos.....	5
1.2.1.1 Argilas e suas aplicações.....	11
1.2.1.2 Vermiculita.....	12
1.2.2 Troca Iônica.....	13
1.2.3 Outras propriedades dos argilo-minerais.....	17
1.2.3.1 Área superficial.....	17
1.2.3.2 Acidez das Argilas.....	18
1.2.4 Adsorção.....	19
2.0 METODOLOGIA EXPERIMENTAL	24
2.1 Substancias químicas.....	25
2.2 Preparação das amostras.....	25
2.2.1 Purificação da vermiculita.....	25
2.2.1.1 Eliminação da matéria orgânica.....	25
2.2.1.2 Eliminação do óxido de ferro.....	26
2.2.1.3 Argila monoiônica (VNa).....	26
2.2.2 Soluções metálicas.....	26
2.2.3 Tampões.....	27
2.3 Determinação das isotermas de troca iônica em vermiculita.....	27
2.3.1 Isoterma de tempo.....	27
2.3.2 Isoterma de concentração.....	29
2.3.3 Influência do pH.....	29
2.4 Caracterizações.....	30
2.4.1 Análise Química.....	30
2.4.2 Difractometria de Raios-X.....	30
2.4.3 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho.....	31
2.4.4 Análise termogravimétrica.....	31

2.4.5 Determinação da capacidade de troca catiônica da vermiculita...	32
2.5 Preparação de vermiculita saturada com os íons metálicos.....	32
3.0 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	33
3.1 Caracterização da vermiculita original.....	34
3.1.1 Composição química, CTC e área superficial.....	34
3.1.2 Difração de Raios-X.....	35
3.1.3 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho.....	38
3.1.4 Análise termogravimétrica.....	40
3.2 Processos de troca iônica realizado com a vermiculita pura.....	41
3.2.1 Isotermas de tempo.....	41
3.2.2 Isotermas de concentração.....	46
3.2.3 Determinação de parâmetros a partir da equação modificada de Langmuir.....	52
3.2.4 Influência do pH.....	54
3.3 Caracterização da vermiculita saturada com os íons metálicos.....	62
3.3.1 Difração de Raios-X.....	62
3.3.2 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho.....	68
3.3.3 Análise termogravimétrica.....	69
4.0 CONCLUSÃO.....	81
5.0 REFERÊNCIAS.....	84

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 – Constituintes dos filossilicatos a) visão planar de uma camada tetraédrica hexagonal ideal e b) camada octaédrica com grupos hidroxila no interior.....	8
Figura 1.2 – Representação dos arranjos de filossilicatos do tipo a) 1:1 e b) 2:1.....	9
Figura 1.3 – Estrutura idealizada da vermiculita.....	13
Figura 1.4 - Classificação das isotermas segundo Gilles.....	20
Figura 2.1 – Relação entre a absorvância (Abs) e a concentração do Cobre em solução aquosa.....	28
Figura 2.2 - Relação entre a absorvância (Abs) e a concentração de Níquel em solução aquosa.....	28
Figura 2.3 - Relação entre a absorvância (Abs) e a concentração de Chumbo em solução aquosa.....	29
Figura 3.1 – Difratoograma de raios-X da vermiculita pura.....	36
Figura 3.2 - Difratoograma de raios-X da vermiculita sódica.....	38
Figura 3.3 - Espectro na região do infravermelho da vermiculita pura..	39
Figura 3.4 - Espectro na região do infravermelho da vermiculita sódica.....	39
Figura 3.5 - Curva termogravimétrica da vermiculita pura.....	40
Figura 3.6 – Curva termogravimétrica da vermiculita sódica (a) e sua forma derivada (b).....	41
Figura 3.7 - Influência do tempo na troca iônica de cobre (II) em vermiculita a 298 K e 1 atm.....	42
Figura 3.8 - Influência do tempo na troca iônica de cobalto (II) em vermiculita a 298 K e 1 atm.....	42
Figura 3.9 - Influência do tempo na troca iônica do chumbo (II) em vermiculita a 298 K e 1 atm.....	43
Figura 3.10 - Influência do tempo na troca iônica do níquel (II) em vermiculita a 298 K e 1 atm.....	43
Figura 3.11 - Influência do tempo na troca iônica de cromo (III) em	

vermiculita a 298 K e 1 atm.....	44
Figura 3.12 - Influência do tempo na troca iônica de cádmio (II) em vermiculita a 298 K e 1 atm.....	44
Figura 3.13 - Influência do tempo na troca iônica de zinco (II) em vermiculita a 298 K e 1 atm.....	45
Figura 3.14 - Isotermas de tempo dos metais pesados em vermiculita a 298,15 K e 1 atm.....	46
Figura 3.15 - Isoterma de troca iônica de cobre (II) a várias concentrações em vermiculita a 298 K e 1 atm e sua forma linearizada.....	47
Figura 3.16 - Isoterma de troca iônica de cobalto (II) a várias concentrações em vermiculita a 298 K e 1 atm e sua forma linearizada.....	47
Figura 3.17 - Isoterma de troca iônica do chumbo (II) a várias concentrações em vermiculita a 298 K e 1 atm e sua forma linearizada.....	48
Figura 3.18 - Isoterma de troca iônica do níquel (II) a várias concentrações em vermiculita a 298 K e 1 atm e sua forma linearizada.....	48
Figura 3.19 - Isoterma de troca iônica de cromo (III) a várias concentrações em vermiculita a 298 K e 1 atm e sua forma linearizada.....	49
Figura 3.20 - Isoterma de troca iônica de cádmio (II) a várias concentrações em vermiculita a 298 K e 1 atm e sua forma linearizada.....	49
Figura 3.21 - Isoterma de troca iônica de zinco (II) a várias concentrações em vermiculita a 298 K e 1 atm e sua forma linearizada.....	50
Figura 3.22 - Isotermas de troca iônica dos metais pesados em vermiculita a 298,15 K e 1 atm.....	51
Figura 3.23 - Correlação entre a quantidade de íons trocados e o volume de hidratação dos cátions metálicos nos processos de troca	

iônica em vermiculita a 298 K e 1 atm.....	53
Figura 3.24 - Processo genérico de troca iônica em vermiculita apresentando a matriz inicial saturada em magnésio e após o processo de troca por íon M^{2+}	53
Figura 3.25 - Correlação entre a quantidade dos cátions metálicos trocados em vermiculita a 298 K e 1 atm e a entalpia de hidratação dos íons.....	54
Figura 3.26 - Isoterma de troca iônica de cobre (II) em vermiculita a vários pH a 298 K.....	55
Figura 3.27 - Isoterma de troca iônica de cobalto (II) em vermiculita a vários pH a 298 K.....	56
Figura 3.28 - Isoterma de troca iônica de chumbo (II) em vermiculita a vários pH a 298 K e 1 atm.....	57
Figura 3.29 - Isoterma de troca iônica de níquel (II) em vermiculita a vários pH a 298 K e 1 atm.....	58
Figura 3.30 - Isoterma de troca iônica de cromo (III) em vermiculita a vários pH a 298 K e 1 atm.....	59
Figura 3.31 - Isoterma de troca iônica de cádmio (II) em vermiculita a vários pH a 298 K e 1 atm.....	60
Figura 3.32 - Isoterma de troca iônica de zinco (II) em vermiculita a vários pH a 298 K e 1 atm.....	61
Figura 3.33 - Difractogramas de raios-X da vermiculita pura (a) e trocada com os metais cromo (b), cádmio (c) e zinco (d).....	63
Figura 3.34 - Difractogramas de raios-X da vermiculita sódica trocada com os metais cobre (a), cobalto (b), chumbo (c) e níquel (d).....	65
Figura 3.35 - Difractogramas de raios-X da vermiculita sódica trocada com os metais cromo (a), cádmio (b) e zinco (c).....	67
Figura 3.36 - Espectro na região do infravermelho da vermiculita pura (a) e trocada com os metais cromo (b), cádmio (c) e zinco (d).....	68
Figura 3.37 - Espectro na região do infravermelho da vermiculita sódica (a) e trocada com os metais cobre (b), cobalto (c) e níquel (d).	69
Figura 3.38 - Curva termogravimétrica da vermiculita pura com o	

metal cromo (a) e sua forma derivada (b).....	70
Figura 3.39 - Curva termogravimétrica da vermiculita pura com o metal cádmio (a) e sua forma derivada (b).....	71
Figura 3.40 - Curva termogravimétrica da vermiculita pura com o metal zinco (a) e sua forma derivada (b).....	72
Figura 3.41 - Curva termogravimétrica da vermiculita sódica com o metal cobre (a) e sua forma derivada (b).....	73
Figura 3.42 - Curva termogravimétrica da vermiculita sódica com o metal cobalto (a) e sua forma derivada (b).....	74
Figura 3.43 - Curva termogravimétrica da vermiculita sódica com o metal níquel (a) e sua forma derivada (b).....	75
Figura 3.44 - Relação entre a perda de massa entre 298 - 1200 K para as vermiculitas sódica e saturadas com íons metálicos e o raio iônico dos íons metálicos.....	77
Figura 3.45 - Relação entre a perda de massa total entre 298 - 1200 K para as vermiculitas sódica e saturadas com íons metálicos e o volume de hidratação dos íons.....	78
Figura 3.46 - Relação entre a perda de massa total entre 298 - 750 K para as vermiculitas sódica e saturadas com íons metálicos e o volume de hidratação dos íons.....	79
Figura 3.47 - Relação entre a perda de massa total entre 900 - 1200 K para as vermiculitas sódica e saturadas com íons metálicos e o volume de hidratação dos íons.	80

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1 - Classificação dos silicatos de acordo com o arranjo dos grupos tetraédricos SiO_4	6
Tabela 1.2 - Classificação dos filossilicatos relacionados aos minerais argilosos, considerando o tipo de lamela (Tipo), grupo (Grupo) com carga da fórmula (x), subgrupo (Subg) e exemplo das espécies (Esp).	10
Tabela 1.3 - Capacidade de troca catiônica (CTC) de argilominerais determinada pelo método de saturação com o cátion amônio.....	16
Tabela 3.1 - Dados de análise elementar da vermiculita.....	35
Tabela 3.2 - Dados experimentais de DRX da vermiculita pura.....	37
Tabela 3.3 - Dados das isotermas de tempo.....	45
Tabela 3.4 - Resultados da aplicação do modelo de Langmuir ao processo de troca iônica dos metais pesados em vermiculita a 298 K e 1 atm.....	52
Tabela 3.5 - Espécies de Cu (II) em valores de pH variados a 298 ± 1 K e 1 atm.....	56
Tabela 3.6 - Espécies de Co (II) em valores de pH variados a 298 ± 1 K e 1 atm.....	57
Tabela 3.7 - Espécies de Pb (II) em valores de pH variados a 298 ± 1 K e 1 atm.....	58
Tabela 3.8 - Espécies de Ni (II) em valores de pH variados a 298 ± 1 K e 1 atm.....	59
Tabela 3.9 - Espécies de Cr (III) em valores de pH variados a 298 ± 1 K e 1 atm.....	60
Tabela 3.10 - Espécies de Cd (II) em valores de pH variados a 298 ± 1 K e 1 atm.....	61
Tabela 3.11 - Espécies de Zn (II) em valores de pH variados a 298 ± 1 K e 1 atm.....	62
Tabela 3.12 - Dados experimentais de DRX da vermiculita pura trocada com os metais cromo, cádmio e zinco.....	64

Tabela 3.13 – Dados experimentais de DRX da vermiculita sódica trocada com os metais cobre, cobalto, chumbo e níquel.....	66
Tabela 3.14 – Dados experimentais de DRX da vermiculita sódica trocada com os metais cromo, cádmio e zinco.....	67
Tabela 3.15 - Percentuais das perdas de massa (Δm) através das curvas termogravimétricas nos intervalos de temperatura (ΔT) dos sólidos contendo os vários cátions metálicos.....	76

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURA

V _{pura}	Vermiculita pura
V _{Na}	Vermiculita sódica
V _{Cu²⁺}	Vermiculita saturada com o íon metálico cobre
V _{Co²⁺}	Vermiculita saturada com o íon metálico cobalto
V _{Pb²⁺}	Vermiculita saturada com o íon metálico chumbo
V _{Ni²⁺}	Vermiculita saturada com o íon metálico níquel
V _{Cr³⁺}	Vermiculita saturada com o íon metálico cromo
V _{Cd²⁺}	Vermiculita saturada com o íon metálico cádmio
V _{Zn²⁺}	Vermiculita saturada com o íon metálico zinco
M ⁿ⁺	Íon metálico
TG	Termogravimetria
DRX	Difratometria de Raios-X
IV	Infravermelho
CTC	Capacidade de Troca Catiônica
C _s	Concentração do cátion remanescente
N _f	Quantidade de cátions fixos na matriz por grama
N _i	Quantidade de cátions inicial por grama
N _s	Quantidade de cátions fixos na matriz por grama da Equação de Langmuir
b	Constante da Equação de Gibbs
ΔG ^o	Energia Livre de Gibbs
X _s	Fração em mol do soluto no sobrenadante
a ₁ e a ₂	Atividades do soluto e do solvente
X ₁ ' e X ₂ '	Frações em mol do soluto e do solvente em solução
X ₁ ^σ e X ₂ ^σ	Concentrações em termos de frações molares em mol do soluto e do solvente
ΔC	Variação na concentração do soluto antes (C _i) e após a adsorção (C _f)

Capítulo I
INTRODUÇÃO

1.0 INTRODUÇÃO

O uso de substâncias tóxicas expõe o ser humano a problemas de saúde e segurança. Determinadas substâncias podem causar efeitos tóxicos através da inalação, ingestão ou absorção pela pele. Esses problemas podem ser de efeito imediato ou a longo prazo, temporário e em alguns casos irreversível. Os dois maiores fatores que influenciam na toxicidade de uma substância química é a sua dosagem e forma como foi injetado no ser humano [1, 2]. Alguns metais pesados são necessários à vida de organismos em determinadas concentrações, mas acima disso tornam-se tóxicos.

Os íons de metais pesados representam formas de contaminação de recursos hídricos, cuja qualidade das águas se torna cada vez mais comprometida, podendo ser disseminados via cadeia alimentar. A presença desses íons nos efluentes gerados nos diversos tipos de indústrias tem-se tornado um problema tecnológico e/ou econômico, pois estes metais devem ser removidos dos efluentes antes de serem descarregados no meio ambiente [3, 4]. Dessa forma, a poluição química tanto de natureza orgânica como inorgânica, decorrente dos despejos residenciais e industriais acabam atingindo principalmente os recursos hídricos. Como uma das conseqüências, observa-se as mudanças nas características físicas, químicas e biológicas das águas, as quais interferem na sua qualidade, impossibilitando o seu uso para o consumo humano [5].

Alguns metais pesados são substâncias altamente tóxicas e não são compatíveis com a maioria dos tratamentos biológicos de efluentes existentes. Dessa forma, efluentes contendo esses metais não devem ser descartados na rede pública, para tratamento em conjunto com o esgoto doméstico, e sim devem ser pré-tratados [5]. Metais pesados em excesso podem causar muitas doenças e sérios problemas fisiológicos, já que são acumulativos nos organismos, e possuem a característica de não serem biodegradáveis [6]. Os resíduos contendo cádmio, cromo, manganês e

níquel possuem alto poder de contaminação e, com facilidade, atingem os lençóis freáticos ou mesmo reservatórios e rios, que são as fontes de abastecimento de águas das cidades [7].

Os metais pesados ocorrem no ambiente aquático sob diversas formas: em solução na forma iônica ou na forma de complexos solúveis orgânicos ou inorgânicos; formando ou ficando retidos às partículas coloidais minerais ou orgânicas; ficando retidos no sedimento; ou incorporados à biotas [8]. A interconversão entre essas diferentes formas é dependente, principalmente, das condições de pH, força iônica, temperatura, da presença de ligantes disponíveis, da velocidade das correntezas e da atividade biológica. Portanto, uma diminuição na velocidade de fluxo favorece a sedimentação, enquanto um pH elevado e uma maior força iônica induzem a precipitação.

As formas em que os metais encontram-se em solução determinam o tratamento específico a ser escolhido ou a adaptação de tratamento convencional [8].

A remoção ou redução da concentração de íons tóxicos presentes em efluentes industriais pode ser feita por meio de diversos processos, tais como precipitação química, troca iônica, fitoextração, ultra filtração, osmose reversa, eletrodialise e adsorção [9].

Os graves problemas ambientais gerados pelo aumento considerável dos descartes de efluentes industriais, contaminados com metais pesados, nos rios e mares, aliados às leis ambientais cada vez mais rigorosas, estimularam as pesquisas nesta área, visando a obtenção de métodos alternativos de baixo custo e mais eficientes tratamentos de águas e despejos. Alguns exemplos desses métodos são: ultra filtração, remoção por biomassa de plantas aquáticas, utilização de matéria orgânica morta, emprego de microorganismo, precipitação de metais por solos incinerados, precipitação e flotação de sulfetos e resinas de troca-iônica [8].

As resinas de troca iônica e carvão ativado são muito utilizados nas indústrias para a remoção de íons em água potável ou em águas de

caldeira e purificação de substâncias orgânicas e inorgânicas [10]. Entretanto, a utilização desse material no tratamento de efluentes contendo metais pesados é economicamente inviável. Além disso, todas estas técnicas tradicionais são inadequadas para a descontaminação de grandes volumes de efluentes contendo metais pesados em baixas concentrações [7]. Desse modo, diversos materiais não convencionais têm sido objetos de estudos para a remoção de íons metálicos de soluções aquosas, como por exemplo, os aluminossilicatos, os quais apresentam baixo custo e alta disponibilidade [8,10].

Nessa direção o propósito do presente trabalho de pesquisa é a utilização da vermiculita, um mineral argiloso natural encontrado na Paraíba na região de Santa Luzia, para processos de troca iônica de íons de metais pesados como: cobre (II), cobalto (II), chumbo (II), níquel (II), cromo (III), zinco (II) e cádmio (II) em solução aquosa.

1.1 Objetivos

O presente trabalho tem como objetivo geral a aplicação da vermiculita em processos de troca iônica de cátions de metais pesados, como: cobre (II), cobalto (II), chumbo (II), níquel (II), cromo (III), cádmio (II) e zinco (II), em solução aquosa, visando caracterizar esse sólido como um possível adsorvente para íons de metais pesados.

Os objetivos específicos são:

- Caracterizar a vermiculita precursora proveniente de Santa Luzia, Sertão Paraibano, e a vermiculita saturada com os íons metálicos, por técnicas como Difração de Raios-X, espectroscopia na região do infravermelho, termogravimetria e análises químicas, com o objetivo de estudar melhor suas propriedades e os efeitos causados pelos íons metálicos após o processo de troca iônica.

- Obter as isotermas de troca iônica em solução aquosa envolvendo a vermiculita e os cátions de cobre, cobalto, chumbo, níquel, cromo, cádmio e zinco em que fatores como tempo de reação, concentração dos reagentes e pH do meio serão avaliados.

- Estabelecer a ordem de seletividade do sólido frente aos metais investigados.

- Correlacionar as isotermas experimentais a modelos como o da equação modificada de Langmuir.

1.2 Revisão da literatura

1.2.1 Silicatos

Os silicatos são os minerais mais abundantes da crosta terrestre e são formados por unidades estruturais extremamente estáveis contendo tetraedros, representados por SiO_4 . Nesta estrutura o íon Si^{4+} está rodeado por quatro oxigênios, logo, exatamente metade da carga de um íon O^{2-} é compartilhada. No entanto, a carga do íon O^{2-} pode ser neutralizada com duas ligações para dois íons Si^{4+} . Isto é, o íon O^{2-} faz a ponte entre dois tetraedros ligando dois grupos $(\text{SiO}_4)^{4-}$, dando origem a um grupo $(\text{Si}_2\text{O}_7)^{6-}$, e assim por diante. A este fenômeno dá-se o nome de **polimerização** [11]. Os três oxigênios de cada tetraedro são compartilhados com o silício de três tetraedros vizinhos. Esses três oxigênios compartilhados ficam no mesmo plano, sendo referidos como basais. O quarto oxigênio de cada tetraedro não é compartilhado com outro tetraedro de silício, ficando livre para ligar-se a outros elementos, sendo chamado de oxigênio apical [12,13]. Dependendo desta propriedade de polimerização e da amplitude da participação de oxigênio entre os tetraedros, a estrutura dos silicatos pode ser constituída de tetraedros independentes, arranjos de grupos tetraédricos múltiplos, independentes, cadeias simples, cadeias duplas ou faixas, folhas ou armações tridimensionais. Assim, os silicatos podem ser classificados em

6 classes distintas, como mostra a Tabela 1.1 , conforme o arranjo dos tetraedros [14].

As diversas classes de silicatos apresentam diferenças, devido a sua constituição, quanto à vulnerabilidade à poluição. Os minerais secundários desempenham importante papel na retenção de resíduos tóxicos, tendo uma função filtrante de agentes contaminantes. Dentre os vários grupos, a classe dos filossilicatos, os quais desempenham essa função, é a que possui uma maior participação dentro da química de materiais. Dentro dessa categoria estão inseridos os minerais argilosos, os quais são mais extensamente investigados. Do ponto de vista químico, esses minerais são silicatos que contêm basicamente alumínio e magnésio (podendo conter outros elementos como Fe, Ca, Na, K e outros), sendo que na composição geral, invariavelmente acompanham moléculas de água que se apresentam em uma estrutura lamelar ou fibrosa [15].

Tabela 1.1 - Classificação dos silicatos de acordo com o arranjo dos grupos tetraédricos SiO₄.

Classe	Arranjos dos tetraedros SiO₄
Nesosilicatos	Isolados
Sorosilicatos	Duplos
Ciclossilicatos	Anéis
Inossilicatos	Cadeias simples ou duplas
Filossilicatos	Folhas
Tectossilicatos	Estruturas tridimensionais

O grupo dos aluminossilicatos é originado pela substituição parcial de átomos de silício por átomos de alumínio. Os principais componentes deste grupo são as argilas e as zeólitas [16]. Como o alumínio apresenta valência 3+ (Al³⁺) menor do que a do silício 4+ (Si⁴⁺), a estrutura do

aluminossilicato apresenta uma carga negativa para cada átomo de alumínio. Esta carga é balanceada por vários outros tipos de espécies como cátions alcalinos ou alcalino-terrosos, chamados de cátions de compensação, intersticiais ou trocáveis, normalmente o Na^+ , K^+ ou Ca^{2+} que são livres para se moverem nos canais da rede e podem ser trocados por outros cátions em solução. A outra fonte de carga negativa nos minerais ocorre nas arestas quebradas das folhas de silício e de alumínio, nas bordas de certos minerais como a caulinita e na superfície dos óxidos de Fe e de Al, que também possuem hidroxilas expostas [17].

As estruturas cristalinas dos argilominerais são constituídas por camadas tetraédricas de silício (tetracoordenado) e octaédricas de alumínio (hexacoordenado), sendo chamadas de folhas tetraédricas e folhas octaédricas, respectivamente. Os vértices dos grupos tetraédricos e octaédricos são compostos por íons oxigênio ou por íons hidroxila, que estão ao redor de pequenos cátions, principalmente Si^{4+} e Al^{3+} , ocasionalmente Fe^{3+} e Fe^{2+} , nos grupos tetraédricos e Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ti^{4+} , ocasionalmente Cr^{3+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Li^+ , nos grupos octaédricos, geralmente com certo grau de substituição isomórfica [18].

A folha tetraédrica consiste de tetraedros de SiO_4 ordenados de tal maneira que três oxigênios de cada tetraedro são compartilhados com o silício de três tetraedros vizinhos, resultando em um anel hexagonal de tetraedros (dois tetraedros adjacentes compartilham somente um oxigênio) (Figura 1.1) [19,20]. Os planos basais são formados por esses três oxigênios compartilhados. Já o quarto oxigênio de cada tetraedro não é compartilhado com outro tetraedro de silício, ficando livre para ligar com outros elementos poliedrais (oxigênio apical). Contudo, todos os oxigênios apontam para a mesma direção, formando os planos basal e apical de oxigênios [12].

Os grupos octaédricos também estão ligados hexagonalmente em camadas octaédricas conforme ilustra a Figura 1.1 [19,20]. De acordo com a valência do cátion, existem duas maneiras de preencher os sítios octaédricos. A primeira é quando um cátion divalente, como Mg, está

presente em todas as posições octaédricas, formando a estrutura trioctaedral (para cada três sítios octaedrais, todos estão ocupados por cátions). Cada hidroxila é ligada com três cátions divalentes, garantindo a neutralidade da estrutura. A segunda possibilidade é a presença de cátions trivalentes, como Al, com coordenação octaédrica. Agora apenas dois cátions são necessários, formando a estrutura dioctaedral, em que cada hidroxila é ligada com dois cátions (para cada três posições octaédricas, apenas duas são ocupadas por cátions), para preservar a eletroneutralidade [12].

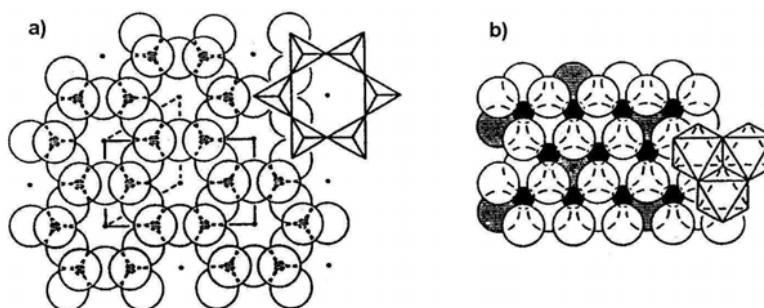


Figura 1.1 – Constituintes dos filossilicatos a) visão planar de uma camada tetraédrica hexagonal ideal e b) camada octaédrica com grupos hidroxila no interior.

As lâminas tetraédricas e octaédricas podem se encaixar para formar camadas (compostas por duas ou mais lâminas) de várias maneiras, dando origem às estruturas dos argilominerais. Os silicatos de estrutura lamelar podem ser divididos em grupos ou famílias: a) camadas 1:1; b) camadas 2:1; c) camadas 2:2 ou 2:1:1 [13]. A Figura 1.2 mostra as estruturas de argilominerais pertencentes às classes 1:1 e 2:1.

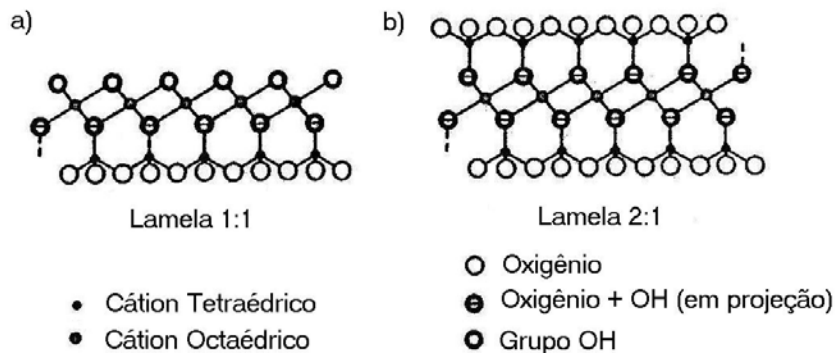


Figura 1.2 – Representação dos arranjos de filossilicatos do tipo a) 1:1 e b) 2:1.

As ligações entre os íons dentro das lâminas são fortes, porém as ligações das folhas entre si são mais fracas. Quando as lamelas são eletricamente neutras, a região interlamelar se encontra vazia e as lamelas adjacentes são mantidas através de interações fracas, do tipo Van Der Waals. Essas ligações fracas são responsáveis pela fácil clivagem paralela aos planos basais, de onde resulta a morfologia da maioria das partículas dos argilominerais [14]. As técnicas como difração de raios-X, análise térmica diferencial e gravimetria, microscopia eletrônica de transmissão e de varredura análise química e ressonância magnética nuclear no estado sólido permitem a identificação e classificação dos diversos minerais [14].

Os filossilicatos estão, portanto, classificados convenientemente com base no tipo de lamela 1:1 ou 2:1, carga da lamela e tipo de espécie interlamelar, em oito grupos. Esses grupos são ainda subdivididos de acordo com o tipo de camada octaédrica (di ou tri), composição química, geometria da superposição das camadas individuais e região interlamelar [21], apresentados na Tabela 1.2.

Tabela 1.2 - Classificação dos filossilicatos relacionados aos minerais argilosos, considerando o tipo de lamela (Tipo), grupo (Grupo) com carga da fórmula (x), subgrupo (Subg) e exemplo das espécies (Esp).

Tipo	Grupo	Subg	Esp
1:1	Serpentina-caulin x~0	Serpentina	Crisotila, antigorita
		Caulin	Caulinita, nacrita
2:1	Talco-pirofilita x~0	Talco	Talco, willemseita
		Pirofilita	Pirofilita
		Saponita	Saponita, hectorita
		Montmorilonita	Montmorilonita, beidelita
		Trioctaédrica	Vermiculita trioctaédrica
		Dioctaédrica	Vermiculita dioctaédrica
		Trioctaédrica	Biotita, lepidolita
		Dioctaédrica	Muscovita, paragonita
		Trioctaédrica	Clintonita
		Dioctaédrica	Margarita
2:1	Clorita X~variável	Trioctaédrica	Chamosita
		Dioctaédrica	Donbassita
		Di, trioctaédrica	Sudoita
		Sepiolita	Sepiolita
2:1	Sepiolita-paligorskita X~variável	Sepiolita	Sepiolita
		Paligorskita	Paligorskita

Deve-se destacar ainda, dentro destes grupos de minerais, os grupos expansíveis (montmorilonita), os de expansibilidade limitada (vermiculita) e não expansíveis (ilita). Nos filossilicatos expansíveis várias reações no espaço interlamelar envolvendo processos de troca iônica e intercalação de moléculas neutras, complexos metálicos, polímeros ou organocátions tem sido reportadas [22].

1.2.1.1 Argilas e suas aplicações

O termo argila, um material natural de textura terrosa, é aplicado a materiais de baixa granulometria (inferior a $2\mu\text{m}$) e que podem desenvolver plasticidade quando misturados com uma quantidade limitada de água. Esses materiais surgem do intemperismo, da ação hidrotermal ou da deposição como sedimentos fluviais, marinhos, lacustres ou eólicos [23].

O Brasil produz os seis tipos de argilas, consideradas argilas industriais: caulins, argilas plásticas para cerâmica branca, argilas refratárias, bentonitas, terras fuller ou argilas decolorantes naturais e argilas para cerâmica estrutural [24].

Nos últimos cinquenta anos, o interesse no estudo das argilas como sorventes na remoção e/ou tratamento de resíduos perigosos vem crescendo muito, principalmente no que diz respeito a sua composição, estrutura (grande área superficial específica, estabilidades química e mecânica) e propriedades fundamentais dos constituintes das argilas e dos solos. As formas de ocorrência e a relação das argilas com suas aplicações tecnológicas têm sido também estudadas [21]. Devido ao seu baixíssimo custo, elas podem ser utilizadas como carga nas indústrias de plástico, tintas, inseticidas, produtos farmacêuticos e veterinários, com a finalidade de aumentar o volume e modificar as propriedades desses materiais [14].

Pode-se classificar as argilas em dois tipos, como: argilas catiônicas e argilas aniônicas. As argilas catiônicas são aquelas encontradas na natureza, as quais possuem lamelas de aluminossilicatos carregadas negativamente, com cátions trocáveis no espaçamento interlamelar que equilibram a carga da lamela. Já as argilas aniônicas, normalmente sintetizadas por serem mais raras na natureza, como a brucita, possuem cargas positivas que se devem às camadas do hidróxido do metal, a qual é equilibrada por ânions e moléculas de água intersticiais [25].

Não é possível descrever uma argila por um número pequeno de propriedades. Os fatores que controlam as propriedades de uma determinada argila são: composição mineralógica; distribuição granulométrica das partículas; teor de eletrólitos, dos cátions trocáveis e dos sais solúveis, qualitativa e quantitativamente; natureza e teor dos componentes orgânicos; características texturais dos depósitos argilosos, tais como forma dos grãos de quartzo, grau de orientação ou paralelismo das partículas dos argilominerais, silicificação e outros.

1.2.1.2 Vermiculita

A vermiculita é um silicato argiloso hidratado lamelar de magnésio, alumínio e ferro, que pode resultar da alteração de uma mica em esmectitas. As moléculas de água que intercala as camadas de alumínio e silício na estrutura do mineral responde pelo seu elevado índice de expansão. A sua fórmula estrutural pode ser aproximadamente $(\text{Mg,Ca})_{0.7}(\text{Mg,Fe,Al})_{6.0}[(\text{Al,Si})_8\text{O}_{20}](\text{OH})_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, sendo o Mg^{2+} ou Ca^{2+} os cátions interlamelares trocáveis. A vermiculita é usada em construções de edifícios, em atividades agrícolas e industriais, em horticultura, dentre outros usos. Uma aplicação importante da vermiculita é como material adsorvente, devido as suas propriedades de troca iônica, semelhante a algumas argilas e zeólitas, podendo ser utilizada em processos de remoção de contaminantes orgânicos e na purificação de águas residuais contendo sais dissolvidos. Os tradicionais produtores mundiais de vermiculita: Austrália, Brasil, China, Quênia, África do Sul, EUA e Zimbábue [26]. O seu nome é derivado do latim *vermiculus* que significa pequeno verme, devido a esse material se expandir a altas temperaturas, e as suas partículas se movimentarem de forma semelhante à dos vermes [18].

A vermiculita, particularmente, é um mineral hidratado, considerado como micas trioctaédricas, resultante da substituição do Si^{4+} por Al^{3+} nas folhas tetraédricas, e o Fe^{3+} e Al^{3+} para substituições de Mg^{2+} nas folhas

octaédricas, resultando em alta carga estrutural e alta CTC. A elevada carga estrutural resulta em uma alta energia de adsorção de cátions hidratados entre as lamelas, mantendo juntas as suas unidades [27].

A vermiculita, como já foi mencionada, é constituída por lamelas ou placas de perfil hexagonal, devido ao arranjo hexagonal dessas unidades constituintes das folhas de silicato e de hidróxido de alumínio. É pertencente ao grupo das argilas do tipo trilaminar (2:1), isto é, aquelas compostas por uma folha de octaedros de Mg ou Al intercalada por duas de tetraedros de Si conforme a estrutura idealizada na Figura 1.3.

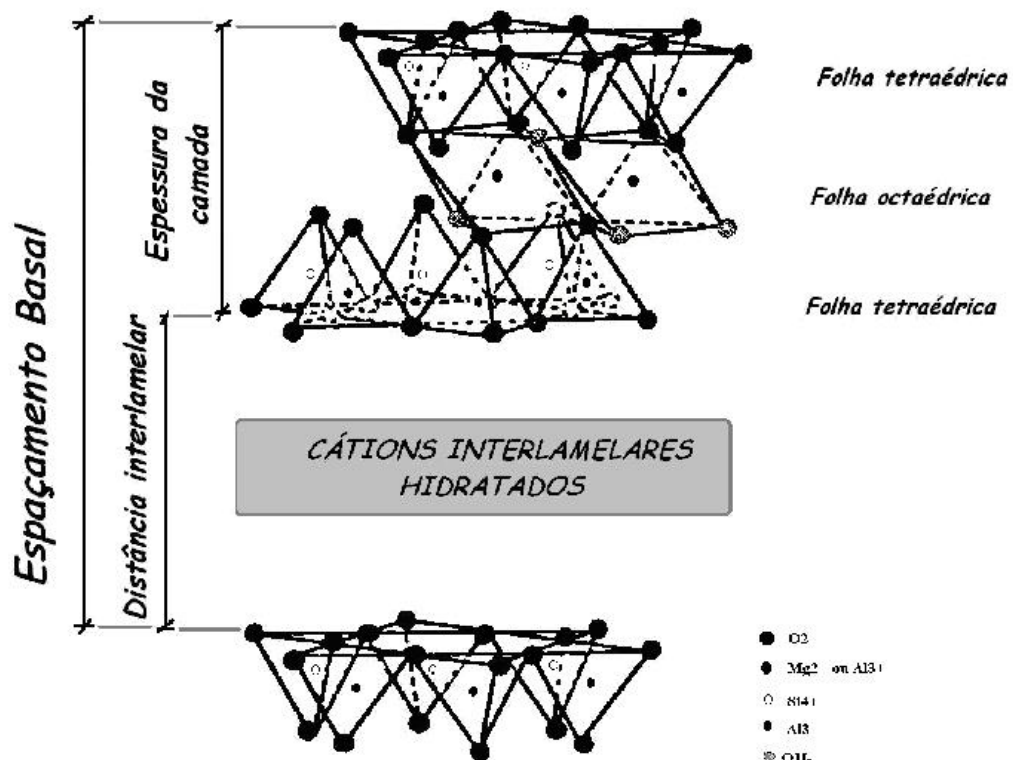


Figura 1.3 – Estrutura idealizada da vermiculita.

1.2.2 Troca Iônica

Como já foi mencionado, os minerais sofrem várias modificações estruturais durante o processo de intemperismo que provocam o aparecimento de cargas negativas em suas superfícies. Por exemplo, pode

haver átomos de Al^{3+} numa estrutura em que deveria estar um de Si^{4+} , o que resulta no aparecimento de uma carga negativa. Esta substituição é chamada de substituição isomórfica ou iônica. E, portanto, pelo princípio da eletroneutralidade exige que as cargas negativas associadas a essas superfícies sólidas sejam compensadas por quantidade equivalente de cargas positivas na forma de prótons ou de espécies catiônicas.

Esses cátions retidos pela superfície exclusivamente por forças eletrostáticas podem ser trocados por outros cátions, por estarem livres nos canais da rede e por sua exposição aos outros cátions da solução, daí tem-se uma troca iônica [28].

Portanto, o processo de troca iônica consiste na substituição de um íon de uma matriz sólida (cátions intersticiais) por um íon presente em solução. Podendo ser representado através da equação geral:



A quantidade total de cátions trocáveis que podem ser retidos por uma argila é conhecida como capacidade de troca catiônica (CTC), a qual vai depender de muitos fatores como origem e formação da argila [29-33].

A quebra da eletroneutralidade na estrutura cristalina devido às substituições isomórficas que ocorrem na natureza, às ligações químicas quebradas nas arestas das partículas e à interação dos íons H_3O^+ com as cargas nestas ligações quebradas, são a causa da capacidade de troca catiônica das argilas. Portanto, o saldo de cargas negativas é satisfeito por cátions que são atraídos por ambas às superfícies interna e externa das lamelas.

O comportamento da troca iônica nas argilas depende basicamente dos seguintes fatores como natureza das espécies catiônicas (tamanho, carga e grau de hidratação), os quais desempenham papel importante na capacidade de adsorção entre o sólido e o íon metálico. O poder de troca de um cátion será maior, quanto maior for a sua valência e menor a sua

hidratação. A força com que um íon é atraído é proporcional à sua carga iônica e por conseqüência, íons de maior valência são mais fortemente atraídos pelo material [34].

Entre cátions de mesma valência, a seletividade aumenta com o raio iônico, em função do decréscimo do grau de hidratação, pois quanto maior for o volume do íon, mais fraco será seu campo elétrico na solução e, conseqüentemente, menor o grau de hidratação [35]. Logo, para uma mesma série de íons, o raio hidratado é geralmente inversamente proporcional ao raio iônico do cristal. Entretanto, o grau de hidratação do íon depende da viscosidade da solução, da temperatura, da presença de interferentes e de vários outros fatores, podendo ter um valor variável em função de determinada aplicação [36].

No caso de cátions monovalentes, a seletividade segue a seguinte seqüência: $H^+ > Cs^+ > Rb^+ > NH_4^+ > K^+ > Na^+ > Li^+$. Para cátions bivalentes a seqüência é a seguinte: $Ba^{2+}, Sr^{2+}, Ca^{2+}, Mg^{2+}$. O íon K^+ , de diâmetro 2,66 Å, ajusta-se bem às cavidades do arranjo hexagonal dos átomos de oxigênio de 2,80 Å de diâmetro ficando, desta forma, fortemente preso no arranjo. Na ilita, depois de sua secagem, o potássio fixa-se quase irreversivelmente, sendo este fato muito importante para a adubação de solos agrícolas [14].

Outros fatores que governam o comportamento de troca iônica nas argilas são: temperatura, concentração das espécies catiônicas na solução, espécies aniônicas associadas aos cátions em solução, solvente empregado e característica estrutural da argila [37]. A reação química de troca iônica não requer somente um meio líquido para ocorrer; pode efetuar-se entre faces ou, ainda, entre partículas do argilomineral e outro mineral qualquer [14].

No entanto, uma importante característica dos minerais argilosos está na sua alta capacidade de troca iônica e grande área de superfície específica, associada ao pequeno tamanho da partícula, tornando-os capaz de imobilizar componentes tóxicos, e por esse motivo, os minerais vêm sendo muito utilizados em tratamentos de efluentes industriais na

remoção de metais pesados [26]. Como a remoção de metais pesados pelo processo de troca iônica depende diretamente da CTC do aluminossilicato, a medida da capacidade de troca de um aluminossilicato é um parâmetro importante para a utilização desses materiais em processos de extração de metais [38].

A Tabela 1.3 mostra a variação da capacidade de troca de alguns argilominerais, determinada pelo método de saturação com o cátion amônio [14].

Tabela 1.3 - Capacidade de troca catiônica (CTC) de argilominerais determinada pelo método de saturação com o cátion amônio [14].

ARGILA	CTC (meq/100g de argila)
Caulinita	3 – 15
Haloisita 2H ₂ O	5 – 10
Haloisita 4H ₂ O	10 – 40
Ilita	10 – 40
Clorita	10 – 40
Sepiolita-ataulgita	20 – 35
Esmectita	80 – 150
Montmorilonita	80 – 200
Vermiculita	100 – 150

Dentre esses minerais, a vermiculita é a que apresenta maior capacidade de troca de cátions. Na montmorilonita, por exemplo, esses sítios estão localizados tanto na superfície externa quanto na intercâmara, em virtude da carga negativa presente no sítio de Al hexacoordenado, enquanto na caulinita os sítios ativos são restritos à superfície externa. A comparação das curvas de neutralização das formas ácidas da caulinita e da montmorilonita evidenciou a diferença de acidez desses argilominerais.

Essas diferenças na capacidade de troca catiônica devem-se a natureza e localização dos sítios ativos na rede do argilomineral.

Comparando vários adsorventes naturais para a remoção de cátions metálicos como Pb (II), Cr (III), Cu(II), Fe(II), Al(III), Ni (II), Cd (II), Mn (II), Zn (II), Ca (II) e Mg (II) de soluções ácidas, a vermiculita é, dentre os outros adsorventes, o mais efetivo para a remoção de Pb(II) e de Cr (III) em efluentes industriais [39].

Na vermiculita e na montmorilonita processos de adsorção por cátions de metais pesados podem ocorrer por dois mecanismos: através da troca catiônica nos sítios planares, resultando na interação entre os íons metálicos e as cargas negativas presentes no mineral; e também através da interação com os grupos Si-O⁻ e Al-O⁻ na superfície externa desses minerais [38].

Deve-se também lembrar que os minerais argilosos também podem reter espécies aniônicas e neutras. A adsorção de ânions ocorre em locais com cargas positivas temporárias, como o AlOH²⁺ e o FeOH²⁺, formados através da associação de íons H⁺ com o OH e O nas superfícies dos minerais argilosos. Enquanto que as espécies neutras são adsorvidas principalmente por interações de Van der Waals ou dipolo-dipolo, ou através de pontes de hidrogênio [38].

1.2.3 Outras propriedades dos argilo-minerais

1.2.3.1 Área superficial

A área de superfície específica é um outro fator importante na determinação do uso das argilas para inúmeras aplicações inclusive na troca iônica. Ela é definida como a área da superfície externa somada a área da superfície interna das partículas constituintes por unidade de massa. Sendo que a superfície externa é mais difícil de ser determinada com precisão, devido à superfície de um sólido ser raramente lisa numa escala atômica, porém, pode ser considerada como um envoltório que

cerca as partículas ou aglomerados, superfícies de rachaduras, poros e cavidades que são mais largos do que profundos. Já a superfície interna compreende as paredes dos demais poros, rachaduras e cavidades [40,41].

É através das informações das isotermas de adsorção-dessorção na temperatura do N₂ líquido que se avalia a área específica de muitos dos aluminossilicatos, observando as modificações texturais ocorridas nos sólidos com o equacionamento adequado dado [41].

Existem dois modelos clássicos para o cálculo da área específica, são eles: o modelo BET, desenvolvido para multicamadas; e o modelo Langmuir, desenvolvido para monocamadas ou para adsorção química [42]. O modelo BET é o mais utilizado para essa determinação. Logo, com a equação de BET determina-se o volume de nitrogênio necessário para recobrir com uma monocamada a superfície do adsorvente e por fim determinar a área superficial do sólido [42].

O significado de área específica nos aluminossilicatos pode ser entendido pela existência de porosidade em algumas argilas, que são os espaços existentes entre as lamelas individuais, os quais não estão preenchidos por cátions e suas águas de hidratação. Nos processos de remoção de íons de metais pesados, a área de superfície específica influencia em grande parte, pois quanto maior o volume dos poros existentes na argila, melhor será o seu desempenho nesses processos de remoção de metais pesados.

1.2.3.2 Acidez das argilas

Nos aluminossilicatos, encontramos sítios com caráter ácido de Brønsted e ácido de Lewis. Os sítios de Brønsted são relativos às moléculas de água interlamelar coordenadas aos cátions trocáveis, enquanto que os sítios de Lewis são encontrados no centro de coordenação do íon de Al³⁺, quando este substitui os íons de Si⁴⁺ nas folhas tetraédricas [43,44].

A acidez de Brönsted, que é definida como a capacidade da superfície para doar prótons, é quantificada e especificada pela concentração de cátions trocáveis na superfície da argila e pelo efeito da polarização das águas de coordenação. Pois quanto mais cátions trocáveis a argila tiver em sua estrutura, provenientes da compensação pelas cargas negativas surgidas das substituições isomórficas, mais ácido ela será [43].

Enquanto que um sítio ácido de Lewis é um sítio com grande afinidade por um par de elétrons em um orbital não ocupado. No entanto, quanto maior o número de substituições isomórficas (Si^{4+} por Al^{3+}) mais ácido será a superfície interna da argila [44].

1.2.4 Adsorção

A adsorção ocorre sempre que duas fases imiscíveis são colocadas em contato, assim a concentração de uma substância numa fase é maior na interface do que no seu interior, e esta substância acaba se acumulando na superfície da outra, ou seja, o processo de adsorção consiste na concentração de uma superfície na interface de duas fases imiscíveis [45].

Basicamente o estudo da adsorção na interface sólido-líquido consiste na determinação da mudança de concentração que ocorre quando certa quantidade de solução entra em equilíbrio com uma conhecida quantidade do adsorvente. Com base na mudança de concentração do soluto na solução, a quantidade adsorvida de um dado componente pode ser determinada e plotada em função da concentração deste mesmo componente na solução de equilíbrio, obtendo-se uma curva conhecida, chamada, isoterma de adsorção.

Genericamente as isotermas de adsorção sólido – solução podem ser classificadas baseado na forma inicial da isoterma, segundo sistema desenvolvido por GILLES [46], em quatro classes: **S**, **L**, **H**, e **C**, que são

classificadas em subgrupos dependendo do comportamento em concentração mais alta, conforme ilustrado na Figura 1.4.

Vejamos a caracterização de cada uma dessas classes:

L (Langmuir): Concavidade para baixo, é a mais comum e representa adsorção em monocamadas.

S: Côncavas, seguidas freqüentemente por um ponto de inflexão, aparentando a forma de um S.

H: Representam adsorções extremamente fortes na região de baixa concentração.

C: Comum em adsorvente microporoso, possui inicialmente uma porção linear, indicando partição constante do soluto entre a solução e a superfície do adsorvente.

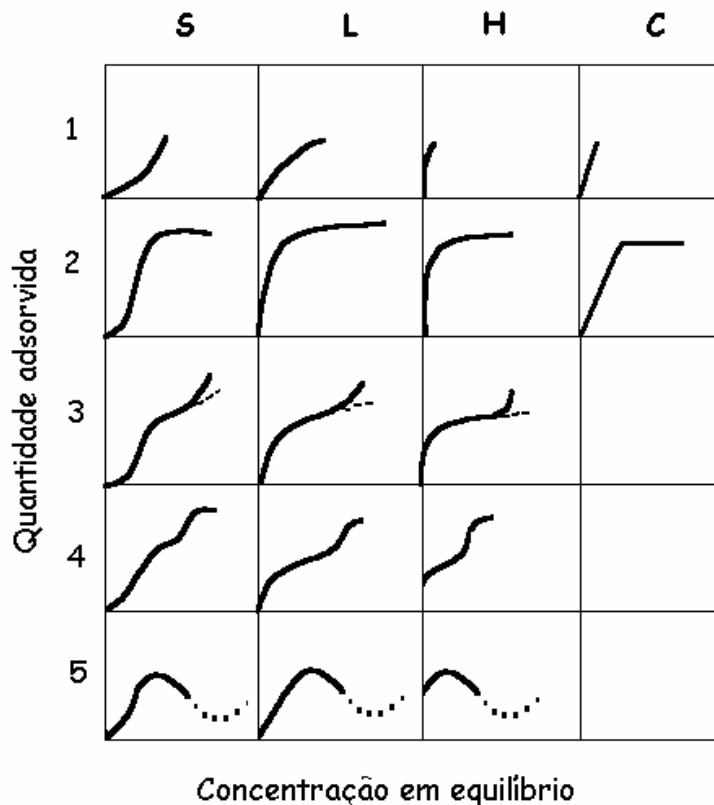


Figura 1.4 - Classificação das isotermas segundo Gilles [46].

O modelo Langmuir admite que a superfície do sólido consiste de um certo número de sítios ativos, onde toda espécie adsorvida interage

apenas com um sítio, formando assim, uma monocamada sobre a superfície [47,48].

A solução de um componente em contato com a superfície de um sólido adsorvente forma um sistema que pode ser definido pelas grandezas que aparecem na relação:

$$N_f = \frac{(N_i - N_s)}{m} = \frac{V\Delta C}{m} \quad (1)$$

Onde, N_f é a quantidade de soluto adsorvido por massa do adsorvente em gramas; ΔC é a variação na concentração do soluto antes (C_i) e após a adsorção (C_f), ou seja, $\Delta C = (C_i - C_f)$, e V é o volume total da solução.

Para um sistema em equilíbrio, N_f é função da fração molar X_s e da temperatura. Na prática, os experimentos são realizados a temperatura constante, assim, o valor de N_f é função somente da fração molar da solução, $N_f = f_T(X_s)$.

Considerando o sistema no equilíbrio, à temperatura de 298 K e a volume constante, o processo de adsorção de um soluto, em solução, por um sólido adsorvente é representado pela competição entre o soluto e o solvente em contato com a superfície.

A constante de equilíbrio, K , pode ser dada por:

$$K = X_1^\sigma X_2' / X_1' X_2^\sigma \quad (2)$$

Sendo X_1^σ e X_2^σ as concentrações em termos de frações molares em mol do soluto e do solvente na superfície adsorvente; X_1' e X_2' as frações em mol do soluto e do solvente na solução, as quais podem ser substituídas pelas atividades do soluto a_1 e do solvente a_2 , para soluções diluídas.

$$K = X_1^\sigma a_2 / X_2^\sigma a_1 \quad (3)$$

Sendo este tratamento restrito a soluções diluídas, a_2 é praticamente constante. Assim pode-se escrever:

$$K_e = K/a_2 \quad (4)$$

Observando que $X_1^\sigma + X_2^\sigma = 1$, a Equação (4), pode ser descrita como:

$$X_1^\sigma = K_e a_1 / 1 + K_e a_1 \quad (5)$$

Substituindo X_1^σ por N_f/N_s , onde N_f é quantidade de soluto por grama de adsorvente, a cada concentração de equilíbrio, e N_s é o número de sítios propícios a adsorção por unidade de massa do adsorvente, que corresponde à quantidade máxima de soluto adsorvido por grama do adsorvente, podemos escrever a Equação (6) como:

$$N_f = N_s K_e a_1 / 1 + K_e a_1 \quad (6)$$

Em soluções diluídas a atividade (a_1) pode ser substituída por X_s (fração em mol do soluto no sobrenadante). Desta forma, espera-se uma proporcionalidade entre N_f e X_s , porém à medida que X_s aumenta, N_f tenderá para o valor limite da capacidade de adsorção N_s e a partir daí N_s torna-se constante.

O valor de K_e é uma medida da intensidade de adsorção que também é chamada de constante interfacial e estar relacionada diretamente com a constante de equilíbrio K .

Considerando uma aproximação com a condição ideal e trabalhando algebricamente a Equação (6) obtém-se a Equação (7), conhecida como equação de Langmuir.

$$\frac{X_s}{N_f} = [N_s K_e]^{-1} + \frac{X_s}{N_s} \quad (7)$$

O número de sítios ativos (\mathbf{N}_s) e a constante de equilíbrio da reação (\mathbf{K}_e) são calculados a partir do coeficiente angular e do coeficiente linear da reta, respectivamente.

Uma outra forma da Equação (7) é utilizá-la substituindo a grandeza X_s por C_s (concentração molar do soluto na solução sobrenadante), ficando com a forma:

$$\frac{C_s}{N_f} = [N_s K_e]^{-1} + \frac{C_s}{N_s} \quad (8)$$

Capítulo II
***METODOLOGIA
EXPERIMENTAL***

2.0 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

2.1 Substancias químicas

- Vermiculita – foram obtidas amostras do sólido natural originadas da região de Santa Luzia;
- Nitratos divalentes hidratados de cobre, cobalto, níquel, chumbo, cádmio e zinco (MERCK) e o nitrato de cromo (III) (MERCK), sem purificação prévia;
- Ácido clorídrico (MERCK);
- Cloreto de potássio (CARLOS ERBA);
- Cloreto de Sódio (MERCK);
- Biftalato de potássio (MERCK);
- Ácido acético (MERCK);
- Acetato de sódio (MERCK);
- Tris (hidróximetil)-aminometano - THAM (MERCK);
- Peróxido de hidrogênio (MERCK);
- Água deionizada.

2.2 Preparação das amostras

2.2.1 Purificação da vermiculita

2.2.1.1 Eliminação da matéria orgânica

Após a obtenção da vermiculita em seu estado natural, foi feita uma purificação. Iniciou-se com a lavagem de 200,0 g da argila com água deionizada e em seguida seca por dois dias a temperatura ambiente. Na argila seca, sob agitação, foi adicionada uma solução tampão de acetato de sódio pH = 5, mantendo-se a agitação e o aquecimento até haver a estabilização da temperatura em aproximadamente 213 K.

Em seguida foi então adicionado 120,0 cm³ de peróxido de hidrogênio, mantendo-se as mesmas condições por três dias, garantido assim toda retirada da matéria orgânica.

Por fim, passado esse tempo, a mistura foi centrifugada e lavada por três vezes com água deionizada.

2.2.1.2 Eliminação do óxido de ferro

Para remover os óxidos de ferro presentes na argila, tomou-se o material obtido anteriormente e tratou-o com 150,0 cm³ de solução de HCl 0,15 mol dm⁻³, sob agitação e aquecimento de 313 K. Após 2 h, adicionou-se 0,10 g de NaCl. A mistura foi então decantada e o sólido obtido foi tratado com 150,0 cm³ de ácido cítrico 100,0 g dm⁻³ a 313K e agitação por 2 h. O mesmo procedimento foi repetido por mais duas vezes e por fim, a argila foi filtrada e lavada com água deionizada até o teste de cloro dar negativo.

2.2.1.3 Argila monoiônica (VNa)

A argila obtida anteriormente foi colocada em uma solução de NaCl 1,0 mol dm⁻³, durante 7 h, sob agitação a uma temperatura de 313 K. O mesmo procedimento foi repetido por mais duas vezes, e finalmente, a argila foi lavada com água deionizada em abundância e seca a vácuo em temperatura ambiente.

2.2.2 Soluções metálicas

Foram preparados 1,0 dm³ de cada solução de nitrato do metal com na concentração de 0,01 mol dm⁻³ e 100,0 cm³ na concentração 0,02 mol dm⁻³.

2.2.3 Tampões

Foram preparados tampões variando de ácido a básico. O tampão KCl/HCl de pH = 1,15 foi preparado adicionando alíquotas do ácido clorídrico $0,2 \text{ mol dm}^{-3}$ em cloreto de sódio $0,2 \text{ mol dm}^{-3}$, até atingir o pH desejado, com o auxílio de um pHmetro. O mesmo procedimento foi tomado para os demais tampões $\text{C}_8\text{H}_5\text{KO}_4/\text{HCl}$ de pH = 3,53 sendo o ácido clorídrico e o biftalato de potássio com concentrações $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ ambos. Para o tampão HAc/NaAc de pH = 5,20 foi utilizado ácido acético e o acetato de sódio a $0,2 \text{ mol dm}^{-3}$ e finalmente o tampão THAM/HCl de pH = 9,00 com o ácido clorídrico e o THAM a $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ [49].

2.3 Determinação das isotermas de troca iônica em vermiculita

2.3.1 Isoterma de tempo

A obtenção das isotermas de troca iônica em meio aquoso foi realizada pelo método da batelada. Nesses experimentos, amostras com massa (m) de aproximadamente 50,0 mg do sólido foram suspensas em $20,0 \text{ cm}^3$ de soluções aquosas de concentração $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ dos sais. A suspensão foi, então, mecanicamente agitada em um banho termostatizado a 298 K, em tempos variados de 12 a 96 h, sendo alíquotas do sobrenadante removidas, com o auxílio de uma pipeta, e as quantidades dos cátions metálicos determinadas através do espectrofotômetro de absorção atômica da marca GBC modelo 908AA. A faixa de concentração linear de cada cátion metálico foi de 1 a 5 ppm para cobre, 1,8 a 8 ppm para cobalto, 1,8 a 9 ppm para níquel, 2 a 20 ppm para chumbo, 2 a 15 ppm para cromo, 0,2 a 1,8 para cádmio e 0,4 a 1,5 para zinco, conforme alguns ilustrado nas Figuras 2.1 a 2.3.

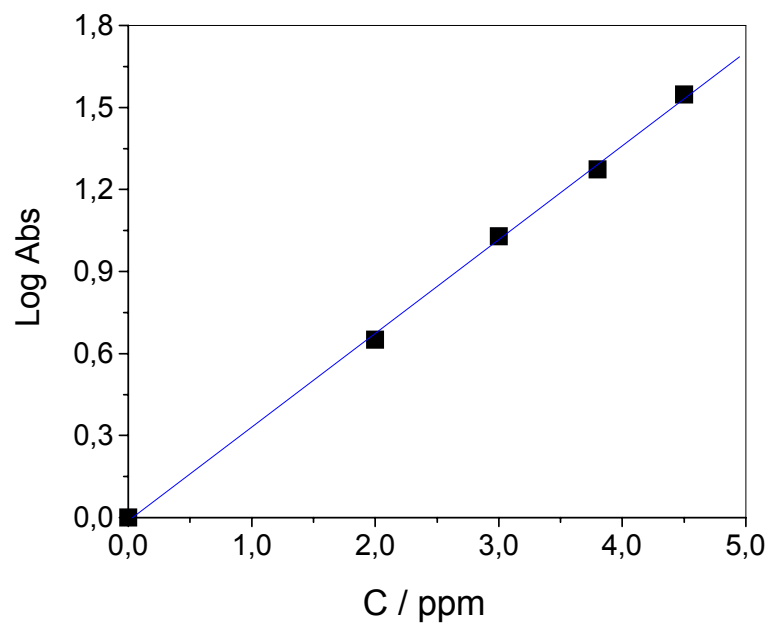


Figura 2.1 – Relação entre a absorbância (Abs) e a concentração do cobre em solução aquosa.

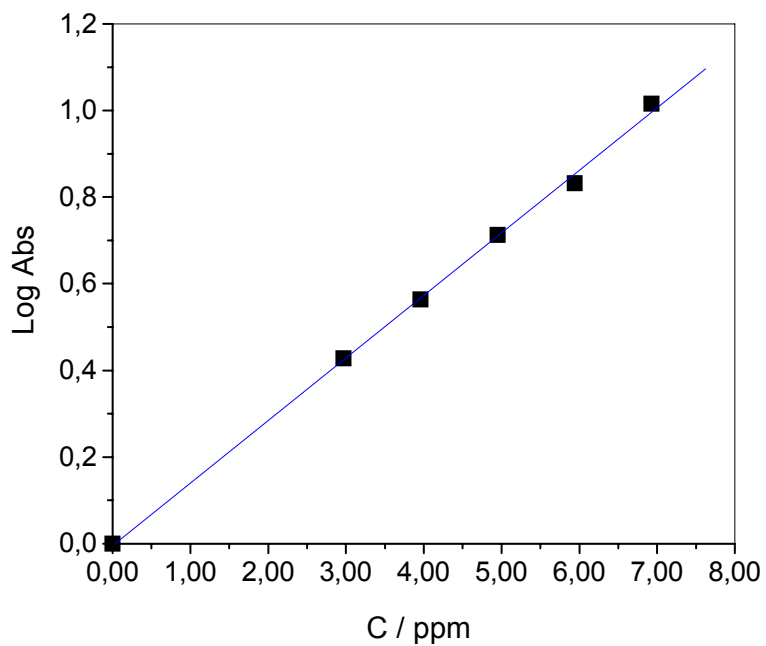


Figura 2.2 - Relação entre a absorbância (Abs) e a concentração de níquel em solução aquosa.

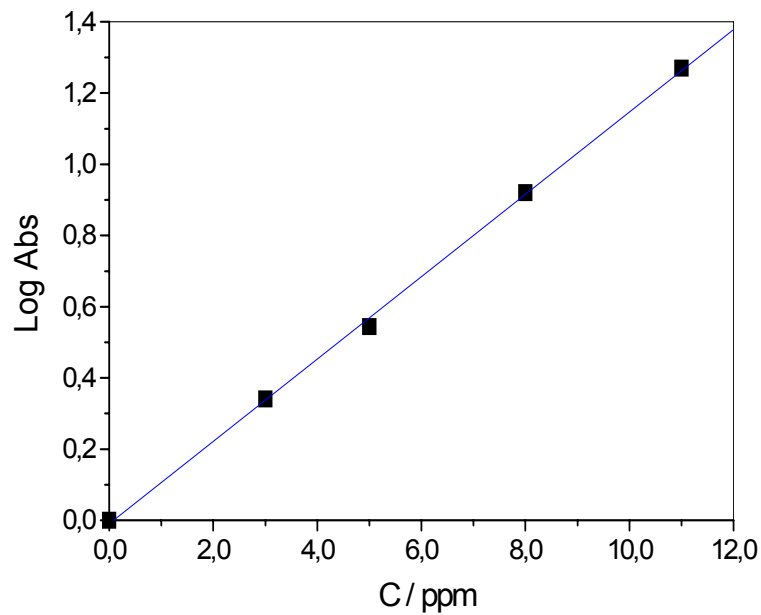


Figura 2.3 - Relação entre a absorvância (Abs) e a concentração de chumbo em solução aquosa.

Assim pode-se determinar a quantidade de cátion trocado (Nf) por grama de argila pela diferença entre a quantidade de cátion inicial (Ni) e aquela presente após o equilíbrio (Ns) conforme a Equação (9).

$$N_f = (N_i - N_s)/m \quad (9)$$

2.3.2 Isoterma de concentração

Estabelecido o tempo da reação, a influência da concentração do cátion metálico foi avaliada, adotando-se o mesmo procedimento da isoterma de tempo, sendo que utilizando concentrações crescentes do cátion metálico na faixa entre 10^{-3} a 10^{-2} mol dm^{-3} .

2.3.3 Influência do pH

A obtenção das isotermas de troca iônica a vários pH foi feita tomando-se amostras de aproximadamente 50,0 mg do sólido que foram suspensas em 10,0 cm^3 de solução 0,02 mol dm^{-3} do metal e 10,0 cm^3 de

tampão de pH. Os tampões utilizados foram: KCl/HCl de pH = 1,15; C₈H₅KO₄/HCl de pH = 3,53; HAc/NaAc de pH = 5,20 e THAM/HCl de pH = 9,00 [49]. A suspensão foi, então, mecanicamente agitada em um banho termostaticado a 298 K por 48, 72, 24, 12, 12, 72 e 48 h para os cátions de Cu (II), Co (II), Ni (II), Pb (II), Cr (III), Cd (II) e Zn (II), respectivamente. Após o equilíbrio, a quantidade de cátion metálico remanescente foi determinada similarmente às outras isotermas.

2.4 Caracterizações

2.4.1 Análise Química

A amostra de vermiculita foi inicialmente tratada com uma mistura 1:1 em volume de HCl e HF. Os metais solubilizados foram analisados por absorção atômica e os teores de silício e alumínio por gravimetria.

2.4.2 Difractometria de Raios-X

As amostras de vermiculita original e trocada com os metais foram caracterizadas por difração de raios-X. O aparelho utilizado foi o difratômetro Shimadzu modelo XD3A, trabalhando com uma diferença de potencial no tubo de 30 KV e uma corrente elétrica de 20 mA. A radiação utilizada foi a de $K\alpha Cu$. A varredura foi feita na faixa de $2\theta = 1,5 - 70^\circ$ a uma velocidade de $0,67^\circ s^{-1}$.

Dentre as várias técnicas de caracterização de argilominerais, a técnica de difração de raios-X é a mais indicada na determinação das fases cristalinas, pois uma análise química reportaria os elementos químicos presentes no material, mas não a forma como eles estão ligados. Isto é possível porque na maior parte dos cristais, os átomos se ordenam em planos cristalinos separados entre si por distâncias da mesma ordem de grandeza dos comprimentos de onda dos raios-X. Ao incidir um feixe

de raios-X em um cristal, o mesmo interage com os átomos presentes, originando o fenômeno de difração [50].

A difração de raios-X é interpretada pela Lei de Bragg, através da Equação (10), a qual estabelece a relação entre o ângulo de difração e a distância entre os planos que a originaram, sendo característico de cada fase cristalina.

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (10)$$

Onde:

d = distância interlamelar (Å)

θ = ângulo de difração

λ = comprimento de onda dos raios-X incidentes

n = número inteiro

2.4.3 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho

Os espectros de absorção na região do infravermelho da vermiculita pura e trocada com os metais foram obtidos no espectrofotômetro Bomem série MB, através da técnica da pastilha de brometo de potássio com 1% em massa da amostra. A resolução foi de 4 cm^{-1} , os espectros foram obtidos na região de $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ e o número de acumulações foi 30.

2.4.4 Análise termogravimétrica

A vermiculita pura e trocada com metais pesados foi caracterizada por análise termogravimétrica. As curvas termogravimétricas (TG) foram obtidas em uma termobalança Du Pont 951, interfaciada ao computador Du Pont, modelo 9900, sob razão de aquecimento programada em 10 K min^{-1} , numa atmosfera de Nitrogênio. E a faixa de temperatura utilizada foi de $300 - 1239 \text{ K}$.

2.4.5 Determinação da capacidade de troca catiônica da vermiculita

A capacidade de troca catiônica da vermiculita foi determinada pelo método de saturação da argila com o íon NH_4^+ [51].

Uma amostra de 3,0 g da argila foi suspensa em 250 cm^3 de uma solução 3 mol dm^{-3} de NH_4Cl , a suspensão foi agitada durante 8 horas. Este procedimento foi repetido por mais duas vezes e por fim o sólido foi lavado várias vezes com água deionizada e seca a vácuo a temperatura ambiente.

A vermiculita saturada com íons amônio foi submetida à análise elementar de nitrogênio realizada em um instrumento da Perkin Elmer modelo PE 2400.

2.5 Preparação de vermiculita saturada com os íons metálicos

Após a obtenção das isotermas de concentração, amostras de vermiculita saturadas com os íons de cobre, cobalto, níquel, chumbo, cádmio, zinco e cromo foram obtidas. O procedimento envolveu o uso de 1,0 g de vermiculita sódica que reagiu com 100 cm^3 a $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$. A suspensão foi agitada em banho termostatizado a 298 K pelo tempo previamente estabelecido nas isotermas de tempo. Após esse período, o sólido foi filtrado, lavado com água deionizada e seco a temperatura ambiente. O procedimento foi repetido por mais duas vezes. Finalmente o sólido foi seco a 310 K sob vácuo. Os vários sólidos contendo íons pesados foram denominados de VCu^{2+} , VCo^{2+} , VNi^{2+} , VPb^{2+} , VCd^{2+} , VZn^{2+} e VCr^{3+} .

Os sólidos foram caracterizados por espectroscopia na região do infravermelho, termogravimetria e difratometria de Raios-X.

Capítulo III
*RESULTADOS E
DISCUSSÃO*

3.0 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesse trabalho a vermiculita foi aplicada como trocador iônico, na qual a seletividade e especificidade foram as principais propriedades exploradas. O processo de troca iônica, que acontece através de uma matriz inorgânica, constitui um sistema heterogêneo, no qual o equilíbrio ocorre na interface sólido – líquido, onde outros cátions livres na região interlamelar podem ser trocados pelos cátions presentes na solução. Nesse aspecto, alguns parâmetros que influenciam nesse processo de troca iônica, como características químicas e físicas, tempo de reação, pH, concentração dos reagentes, foram investigados. Além disso, foram abordadas as diversas caracterizações com a vermiculita original e saturada com metais pesados após o processo de troca iônica.

3.1 Caracterização da vermiculita antes do processo de troca iônica

3.1.1 Composição química, CTC e área superficial

A composição química da vermiculita, na identificação de seus constituintes, é de fundamental importância para a sua aplicação em inúmeros processos. Neste aspecto a vermiculita, proveniente da região de Santa Luzia, foi caracterizada por análise elementar, cujos resultados estão na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Dados de análise elementar da vermiculita

Constituintes	Percentual
SiO ₂	44,62
Al ₂ O ₃	9,18
Fe ₂ O ₃	5,46
CaO	0,78
MgO	20,44
Na ₂ O	0,11
K ₂ O	0,48
Perda ao fogo	18,93

Os dados sugerem um mineral de boa qualidade tendo em vista a ausência de metais pesados com exceção do ferro, que é muito comum nesse tipo de material, e altos teores de silício, alumínio e magnésio.

A perda ao fogo (aquecimento a 1000 °C) deve-se principalmente a água intercalada de coordenação, a composição dos grupos hidroxilas dos argilominerais e dos hidróxidos presentes como Al(OH)₃ e Fe(OH)₃. Além destes, compostos como matéria orgânica, sulfetos, carbonatos e sulfatos, se presentes, estão também incluídos nesta determinação.

Considerando os dados presentes, a fórmula estrutural da amostra estudada, mostrou a seguinte composição geral: Al_{1,66}Si_{6,85}Mg_{4,68}O₂₀(OH)₄Ca_{0,128}Na_{0,032}K_{0,094}Fe_{0,63}. A CTC, determinada pelo método de saturação da argila com o íon NH₄⁺, e a área de superfície específica, calculada pelo método BET, foram 1,35 meq g⁻¹ e 16,0 m² g⁻¹, respectivamente.

3.1.2 Difração de Raios-X

A Figura 3.1 mostra o difratograma de raios-X da vermiculita pura. O primeiro pico representa a reflexão no plano (002), correspondendo a $2\theta = 6,28^\circ$ equivalente a uma distância interlamelar de 14,06 Å. Este

valor corrobora com o fornecido na literatura. Os demais picos também são característicos da vermiculita [52], a qual possui uma seqüência de lamelas regulares e bem organizadas, como indicado na série de reflexões basais mostradas na Tabela 3.2.

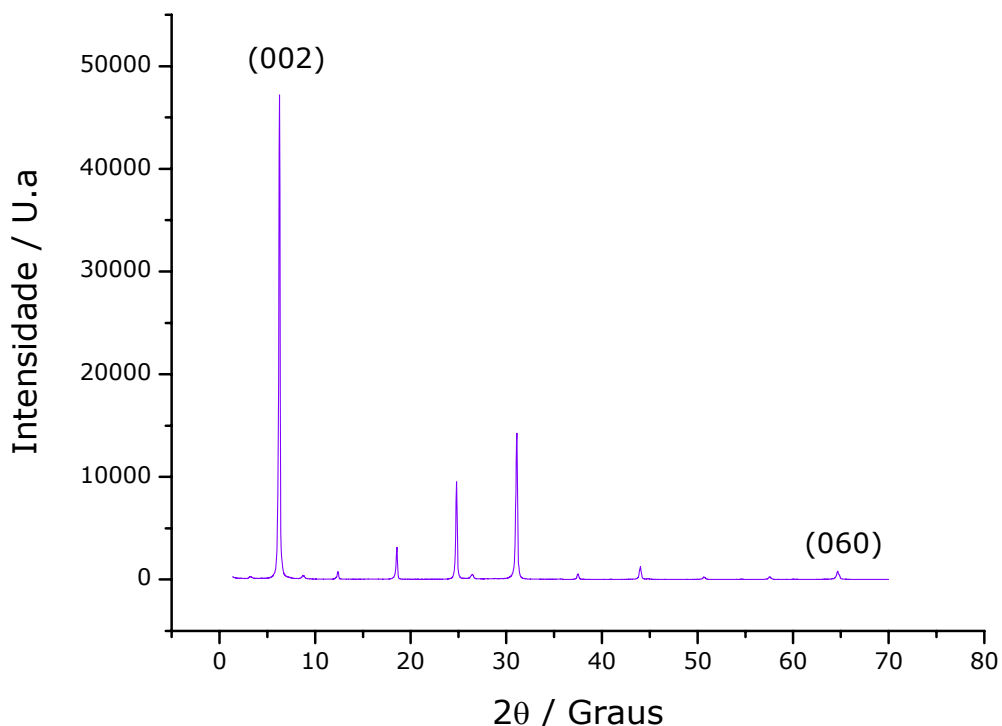


Figura 3.1 – Difratoograma de raios-X da vermiculita pura.

Os dados de DRX apresentados na Figura 3.1 mostraram que a vermiculita é de alta pureza e cristalinidade. A reflexão no plano (060) possibilita a distinção entre minerais dioctaédricos e trioctaédricos, pois a dimensão de *b* na cela unitária é sensível ao tamanho dos cátions que ocupam os sítios da folha octaédrica [53]. O mineral é classificado como dioctaédrico se os valores de *d* (060) estiverem entre 1,49 e 1,50 Å, e como trioctaédrica para o intervalo de 1,51 e 1,53 Å. Nesse caso, o valor de **d** na reflexão do plano (060) para a vermiculita estudada foi 1,44 Å, indicando que a mesma é do tipo dioctaédrica.

Tabela 3.2 – Dados experimentais de DRX da vermiculita pura

(00l)	2θ (graus)	d (Å) (d = nλ/2senθ)
002	6,28	14,06
004	12,38	7,14
006	18,56	4,78
008	24,8	3,59
010	31,1	2,87
060	64,66	1,44

A figura 3.2 mostra os dados de DRX da vermiculita sódica. A reflexão no plano (002), corresponde a $2\theta = 6,027^\circ$ equivalente a uma distância interlamelar de 14,65 Å. Não se observa alterações significativas, em relação ao difratograma da vermiculita pura. A diferença marcante está na grande intensidade dos picos da vermiculita sódica. No entanto, ambos os difratogramas demonstraram alta cristalinidade da vermiculita.

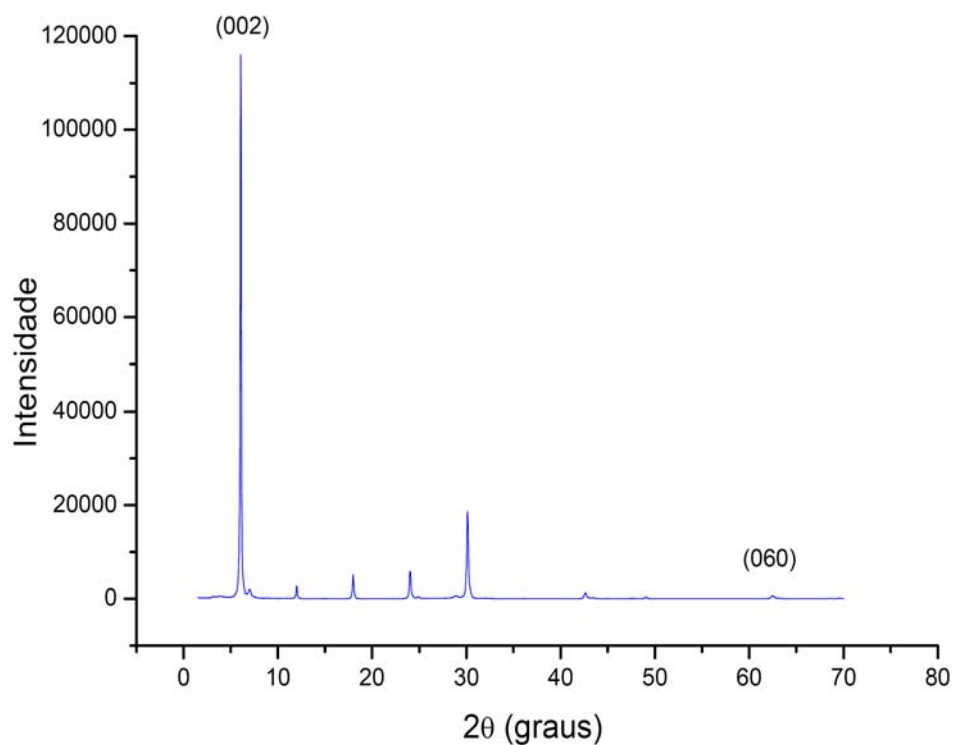


Figura 3.2 - Difratoograma de raios-X da vermiculita sódica.

3.1.3 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

O espectro na região do infravermelho da vermiculita pura e sódica, mostrados nas Figuras 3.3 e 3.4, respectivamente, apresentaram absorções em 3450 cm^{-1} atribuída à vibração de estiramento da ligação O-H, uma outra banda em 1640 cm^{-1} referente à deformação angular da água, confirmando a presença de moléculas de água na região interlamelar e águas adsorvidas por ligações de hidrogênio. É visualizado também uma banda em 997 cm^{-1} referente ao estiramento assimétrico Si-O-Si e Si-O-Al [54,55], em 814 cm^{-1} referente às vibrações de deformação do grupo Al-OH outra em 680 cm^{-1} associado à deformação do grupo Al-O e uma em 480 cm^{-1} atribuída a deformação do grupo Si-O.

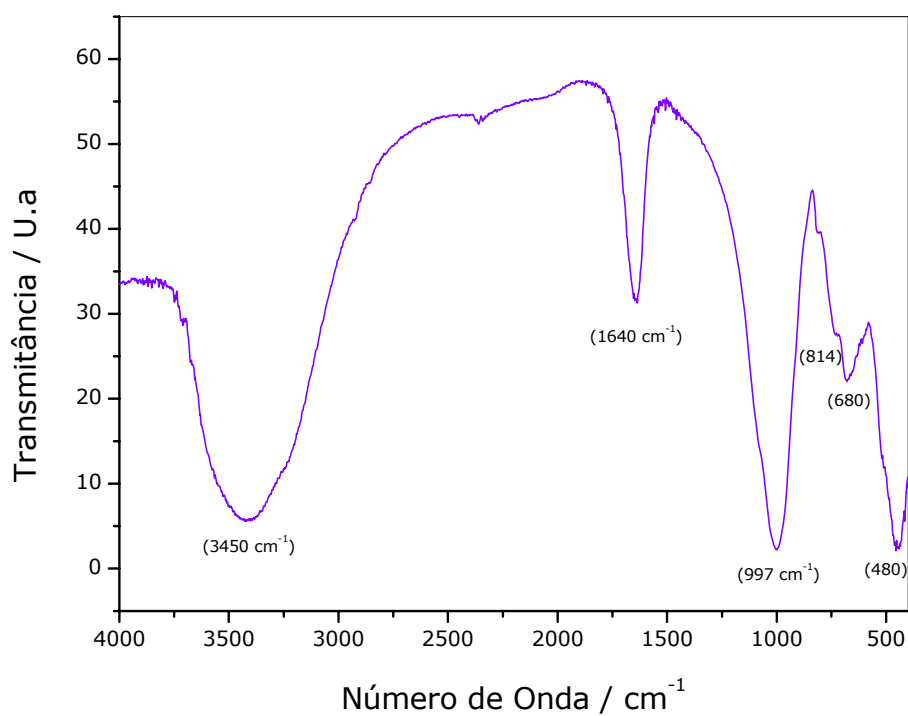


Figura 3.3 - Espectro na região do infravermelho da vermiculita pura.

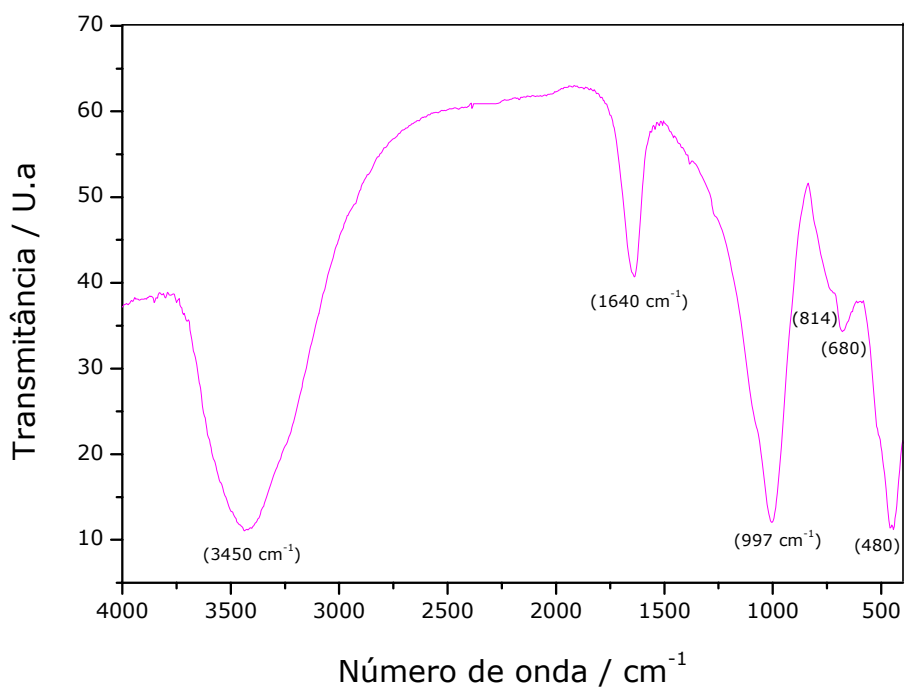


Figura 3.4 - Espectro na região do infravermelho da vermiculita sódica.

3.1.4 Análise termogravimétrica

Os dados de termogravimetria da vermiculita pura e sódica são apresentados na Figura 3.5 e 3.6, respectivamente. A curva de TG da vermiculita pura apresenta duas etapas de decomposição térmica, uma de 10,7%, ocorrendo entre as temperaturas de 303 – 751 K, estando relacionada à eliminação da água de adsorção e da água de coordenação presentes no espaço interlamelar e um outra de 1,4% entre 1010 – 1150 K, referente a desidroxilação da vermiculita. Para a amostra de vermiculita sódica, a curva de TG apresenta duas etapas de decomposição térmica. Uma decomposição de 4,5%, ocorrendo entre as temperaturas de 299 – 462 K, estando também relacionada à eliminação da água de adsorção e da água de coordenação do espaço interlamelar. E uma segunda decomposição entre 826 – 1242 K de 3,0%, referente à eliminação gradativa das hidroxilas estruturais da vermiculita. Para a vermiculita, a eliminação de água por decomposição das hidroxilas é gradativa e ocorre entre 823 e 1123 K [56].

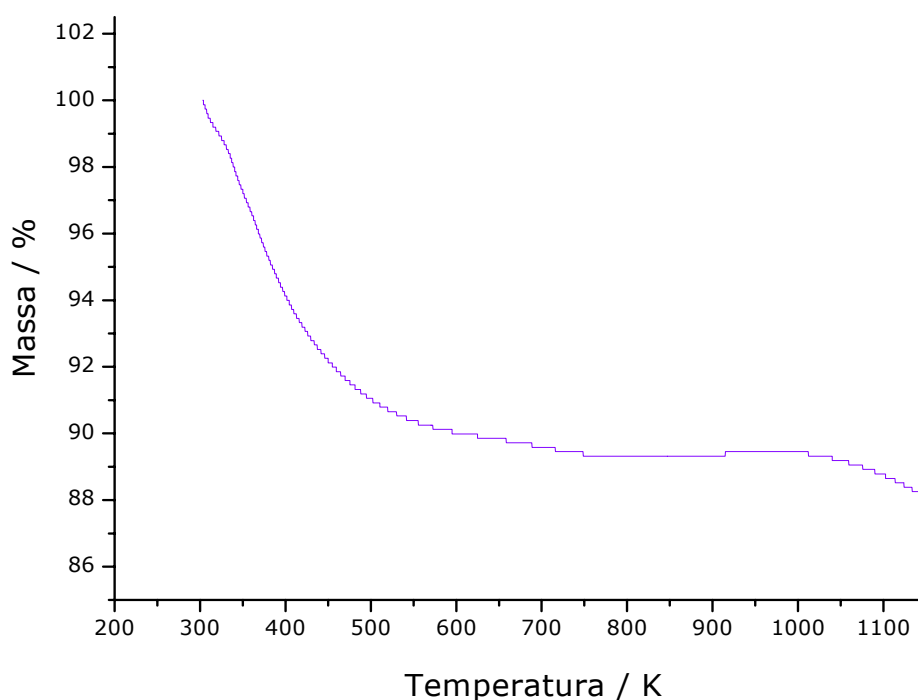


Figura 3.5 - Curva termogravimétrica da vermiculita pura

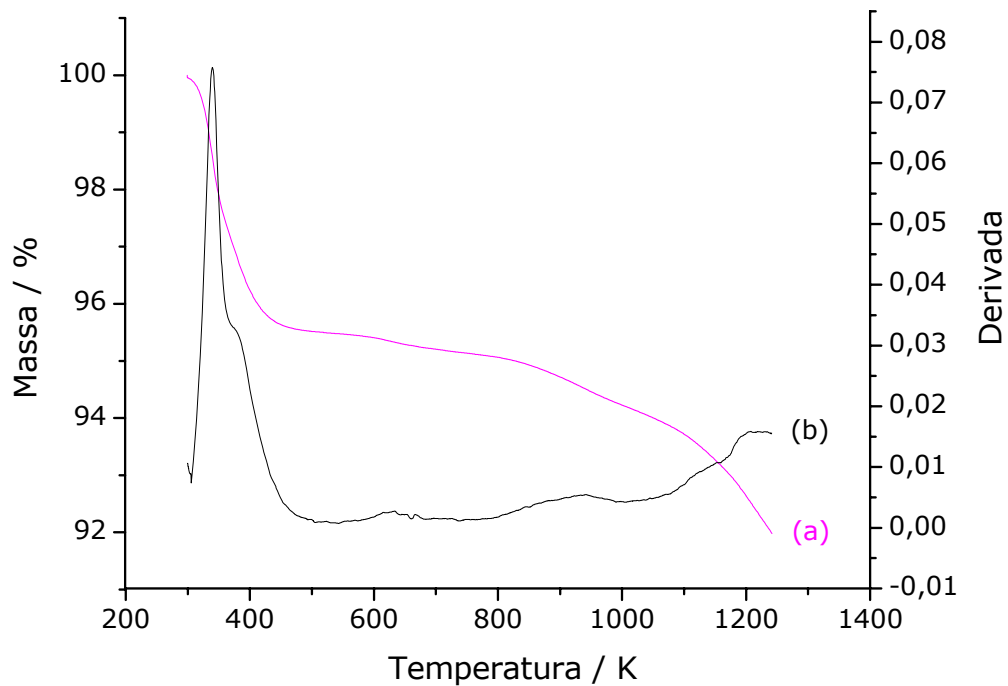


Figura 3.6 – Curva termogravimétrica da vermiculita sódica (a) e sua forma derivada (b)

3.2 Processos de troca iônica realizado com a vermiculita pura

3.2.1 Isoterma de tempo

A influência do tempo de contato entre os íons em solução e o adsorvente é de suma importância para a eficiência do processo, uma vez que se a reação for mantida por um tempo inferior ao necessário o equilíbrio não será atingido satisfatoriamente. Assim, o efeito do tempo de contato dos cátions metálicos cobre, cobalto, chumbo, níquel, cromo, cádmio e zinco com a vermiculita são vistos nas Figuras 3.7 a 3.13, respectivamente.

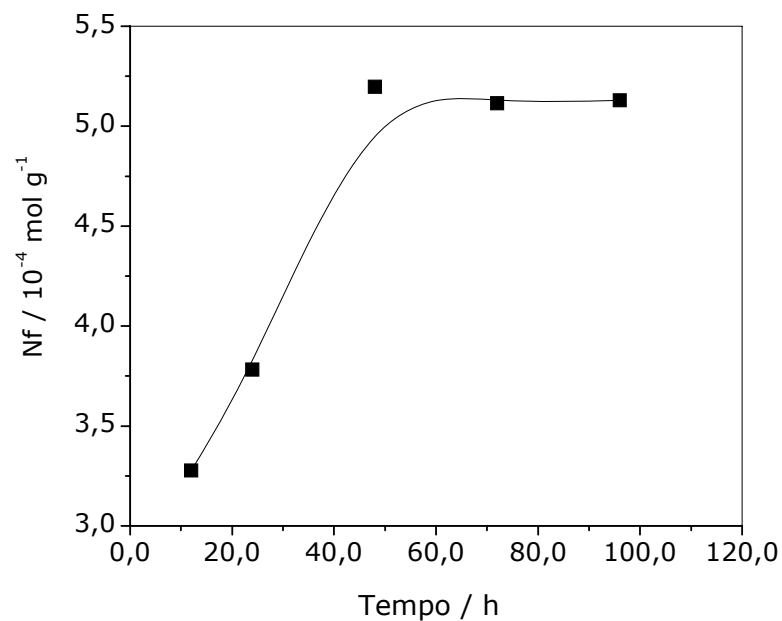


Figura 3.7 – Influência do tempo na troca iônica de cobre (II) em vermiculita a 298 K e 1 atm.

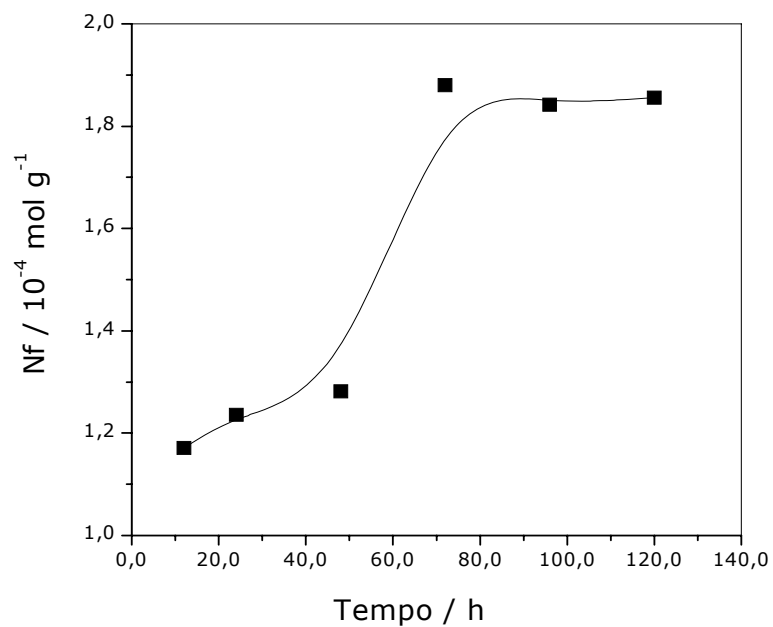


Figura 3.8 – Influência do tempo na troca iônica de cobalto (II) em vermiculita a 298 K e 1 atm.

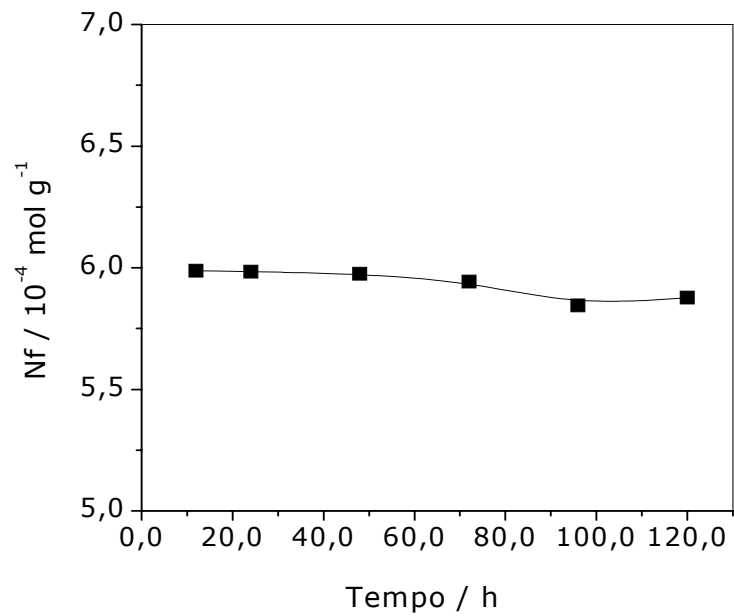


Figura 3.9 – Influência do tempo na troca iônica do chumbo (II) em vermiculita a 298 K e 1 atm.

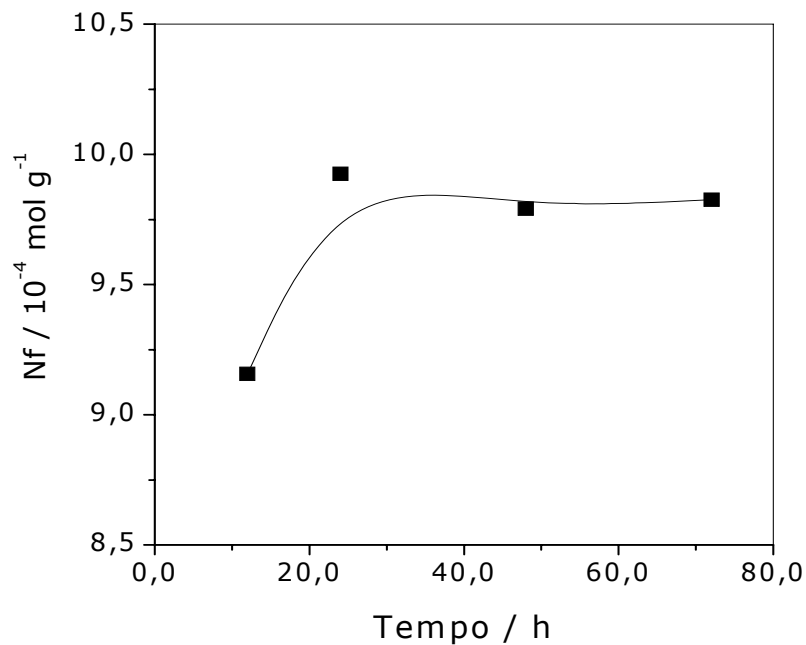


Figura 3.10 – Influência do tempo na troca iônica do níquel (II) em vermiculita a 298 K e 1 atm.

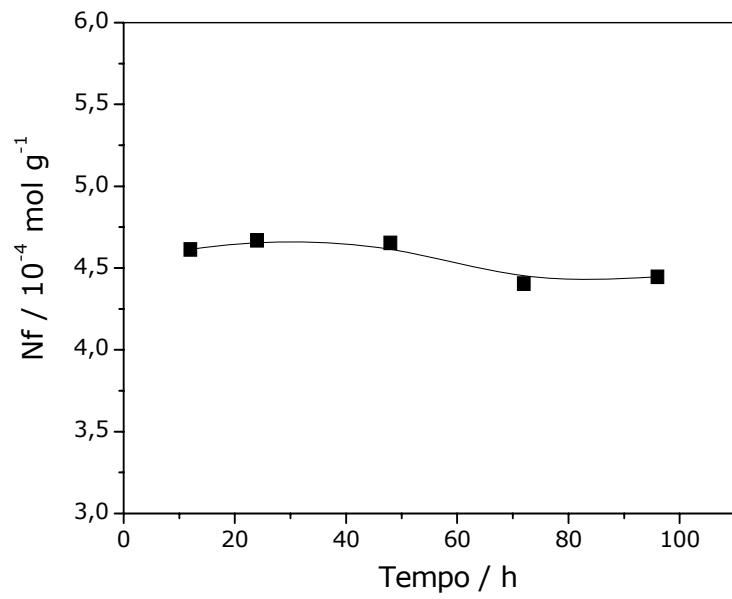


Figura 3.11 – Influência do tempo na troca iônica de cromo (III) em vermiculita a 298 K e 1 atm.

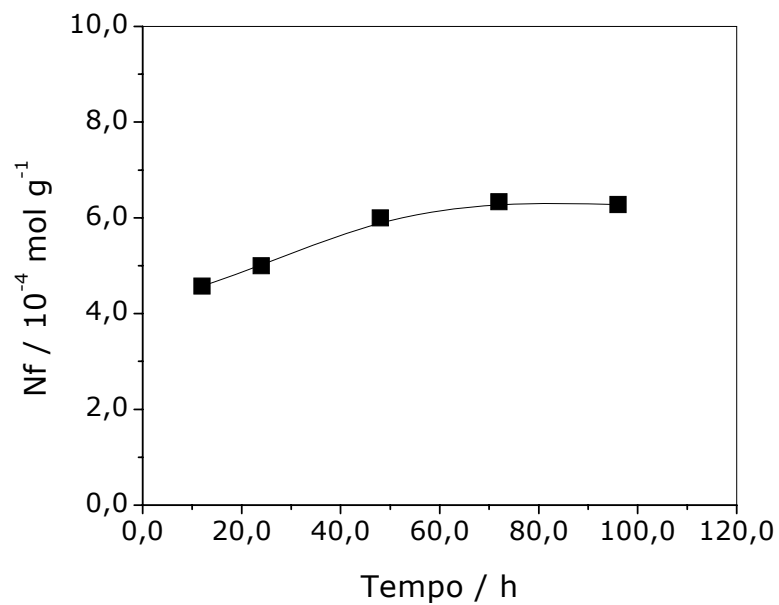


Figura 3.12 – Influência do tempo na troca iônica de cádmio (II) em vermiculita a 298 K e 1 atm.

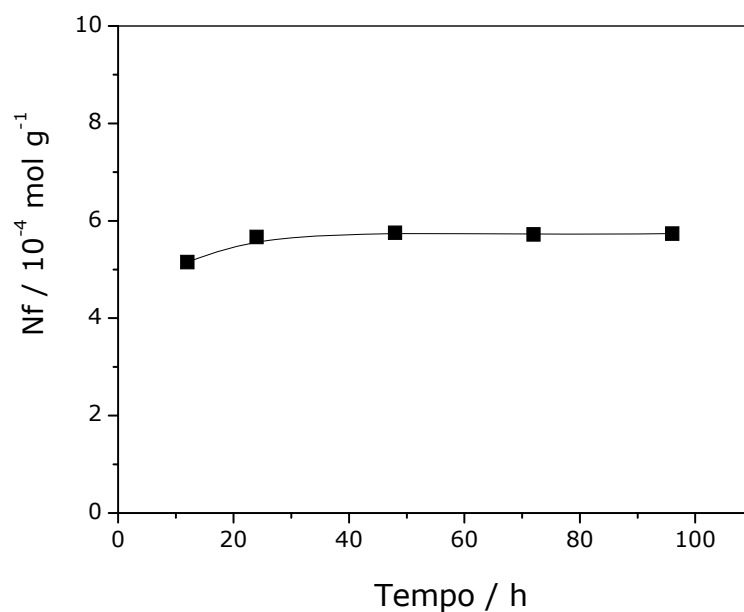


Figura 3.13 – Influência do tempo na troca iônica de zinco (II) em vermiculita a 298 K e 1 atm.

A Tabela 3.3 apresenta dados das isotermas de tempo dos cátions metálicos com a vermiculita.

Tabela 3.3 – Dados das isotermas de tempo

Metais	Tempo de equilíbrio (h)	Nf (10⁻⁴ mol g⁻¹)
Pb ²⁺	12	5,99
Ni ²⁺	24	9,92
Cr ³⁺	24	4,70
Cu ²⁺	48	5,20
Zn ²⁺	48	5,80
Co ²⁺	72	1,88
Cd ²⁺	72	6,33

As isotermas de tempo de todos os metais analisados podem ser vistos na Figura 3.14, sendo o tempo de retenção máximo seguindo a ordem $Pb^{2+} < Ni^{2+} = Cr^{3+} < Cu^{2+} = Zn^{2+} < Co^{2+} = Cd^{2+}$.

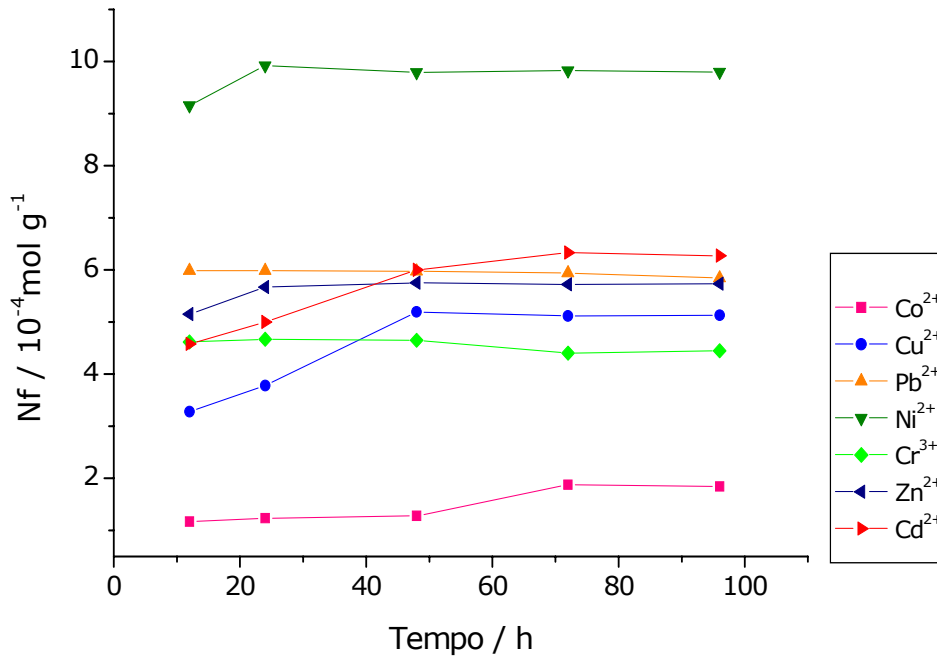


Figura 3.14 - Isotermas de tempo dos metais pesados em vermiculita a 298,15 K e 1 atm.

3.2.2 Isoterma de concentração

A construção das isotermas permite calcular a quantidade do cátion adsorvido pela vermiculita. Assim, a influência da concentração do cátion metálico está ilustrada individualmente para os diversos íons nas Figuras 3.15 a 3.21, conjuntamente com o ajuste dos dados à equação modificada de Langmuir. Conforme se observa há uma correlação razoável entre os dados experimentais e o modelo de Langmuir.

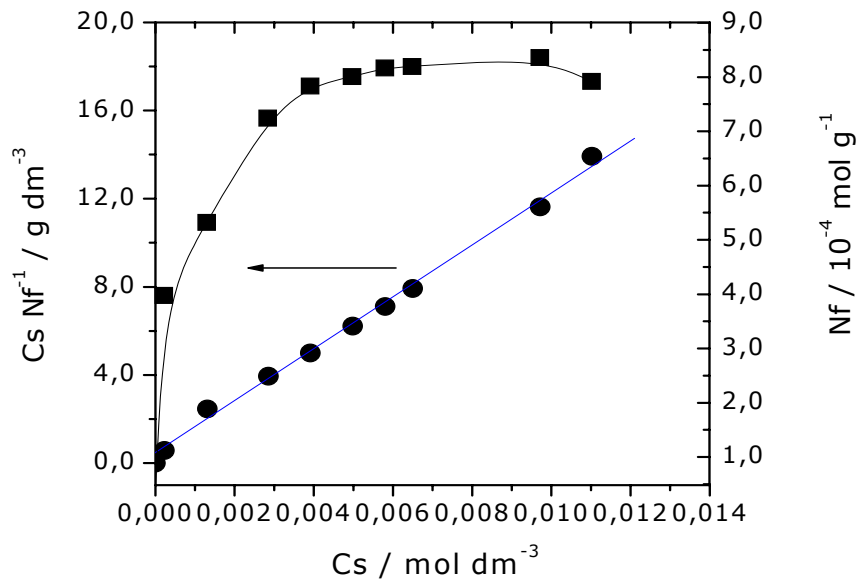


Figura 3.15 - Isotherma de troca iônica de cobre (II) a várias concentrações em vermiculita a 298 K e 1 atm e sua forma linearizada.

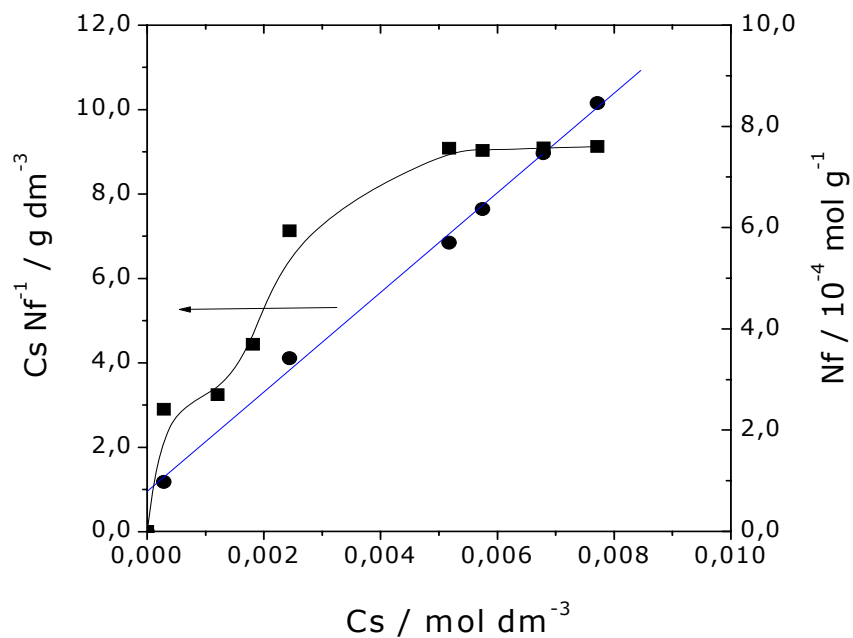


Figura 3.16 - Isotherma de troca iônica de cobalto (II) a várias concentrações em vermiculita a 298 K e 1 atm e sua forma linearizada.

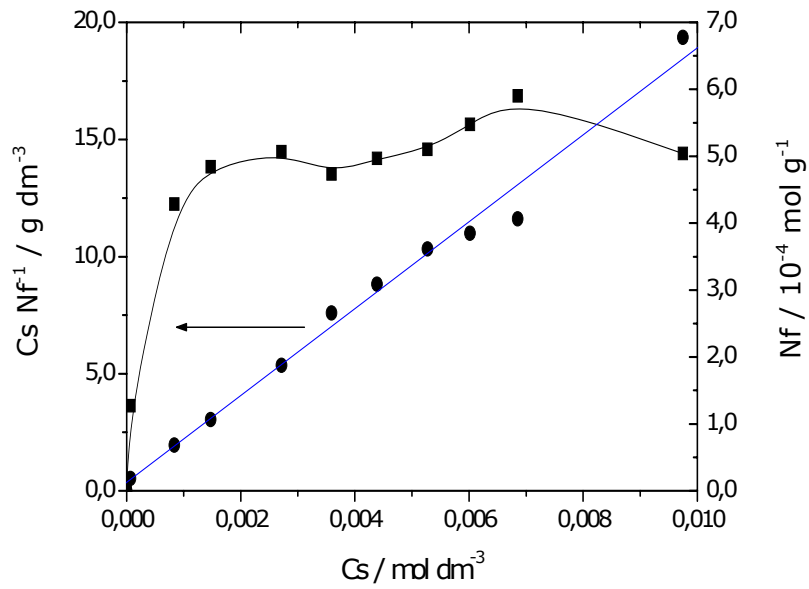


Figura 3.17 - Isotherma de troca iônica do chumbo (II) a várias concentrações em vermiculita a 298 K e 1 atm e sua forma linearizada.

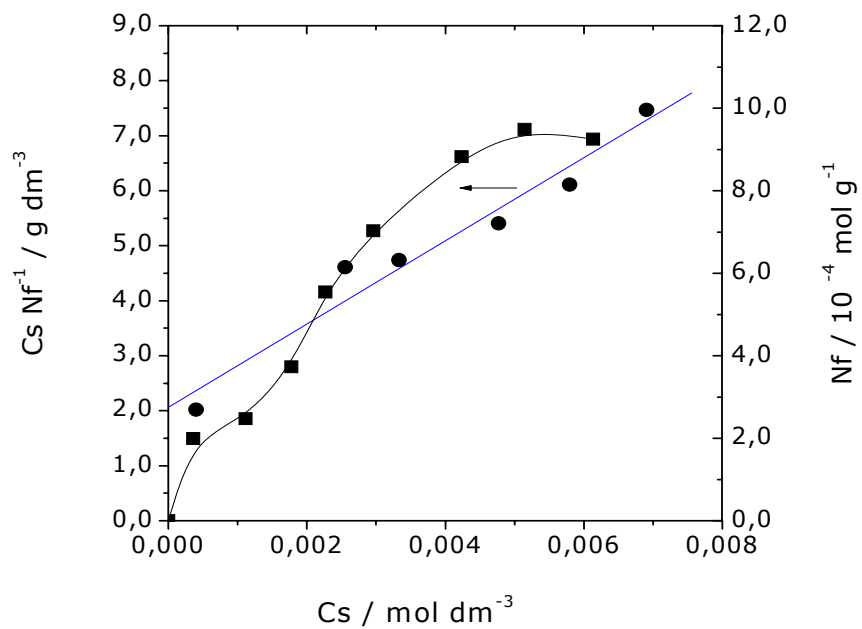


Figura 3.18 - Isotherma de troca iônica do níquel (II) a várias concentrações em vermiculita a 298 K e 1 atm e sua forma linearizada.

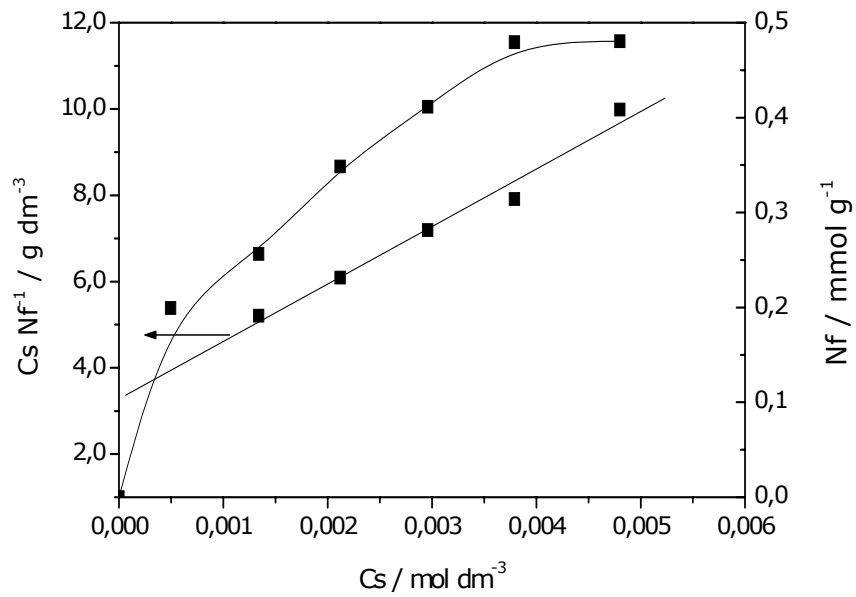


Figura 3.19 - Isotherma de troca iônica de cromo (III) a várias concentrações em vermiculita a 298 K e 1 atm e sua forma linearizada.

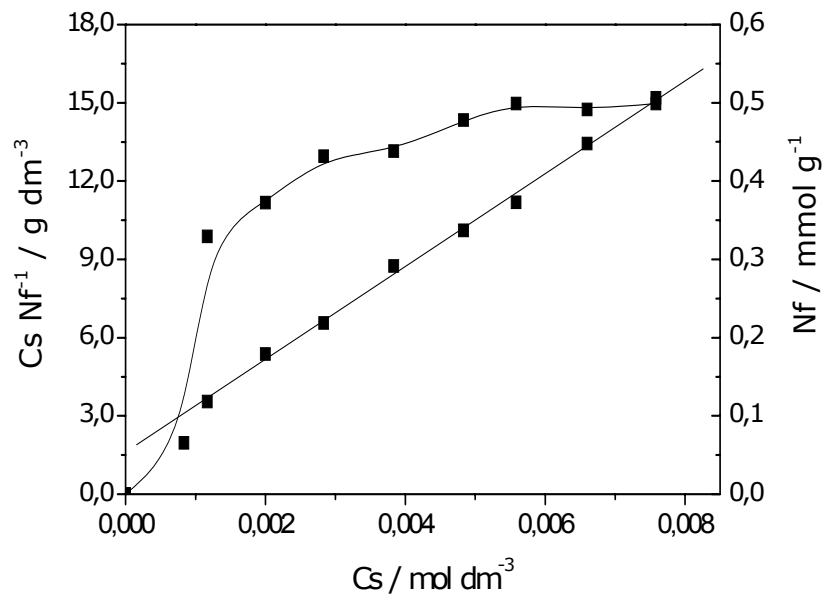


Figura 3.20 - Isotherma de troca iônica de cádmio (II) a várias concentrações em vermiculita a 298 K e 1 atm e sua forma linearizada.

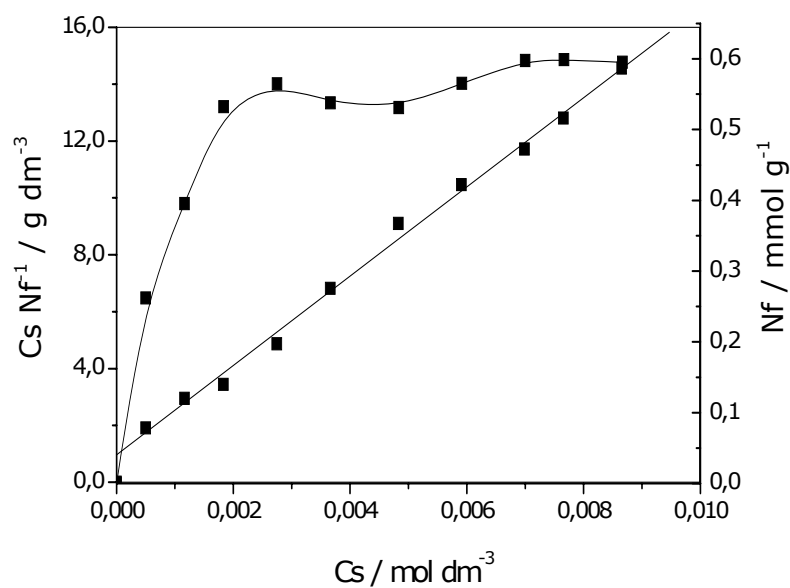


Figura 3.21 - Isotherma de troca iônica de zinco (II) a várias concentrações em vermiculita a 298 K e 1 atm e sua forma linearizada.

A Figura 3.22 apresenta as isothermas de troca iônica de todos os metais analisados, as quais podem ser classificadas, conforme Guilles, no tipo 2L para o caso do Cu^{2+} e Cd^{2+} , 2S para Co^{2+} e Ni^{2+} , 5L para Pb^{2+} , 1L para Cr^{3+} e 4S para o caso do Zn^{2+} . A ordem de adsorção crescente observada foi $\text{Cd}^{2+} < \text{Cr}^{3+} < \text{Pb}^{2+} < \text{Zn}^{2+} < \text{Co}^{2+} < \text{Cu}^{2+} < \text{Ni}^{2+}$.

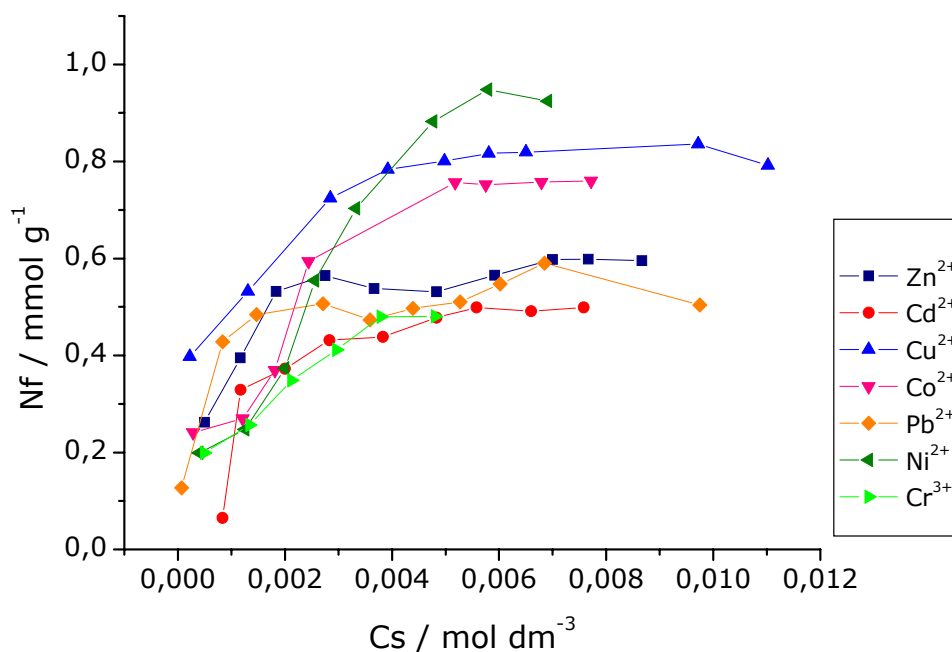


Figura 3.22 - Isotermas de troca iônica dos metais pesados em vermiculita a 298,15 K e 1 atm.

Os resultados do ajuste ao modelo de Langmuir encontram-se resumidos na Tabela 3.4. Conforme se observa houve um ajuste razoável para os íons de cobre, chumbo, zinco e cádmio. Para o íon de cobalto ($r = 0.996$) foram desprezados os valores mais baixos das concentrações do íon.

Seguindo o modelo em monocamada, pela constante de equilíbrio, K , se determinou a energia livre padrão, ΔG° , associada ao processo de troca através da equação de Gibbs:

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln K \quad (11)$$

Onde,

R = constante dos gases ideais;

T = temperatura absoluta.

Tabela 3.4 – Resultados da aplicação do modelo de Langmuir ao processo de troca iônica dos metais pesados em vermiculita a 298 K.

Cátion	Nf/ mmol g ⁻¹	Ns / mmol g ⁻¹	Ke	ΔG° / kJ mol ⁻¹	r
Pb ²⁺	0,59	0,539	5126	-31,13	0,9934
Cu ²⁺	0,84	0,849	2434	-29,29	0,9978
Ni ²⁺	0,95	1,320	366	-24,59	0,9775
Co ²⁺	0,76	0,848	1237	-27,61	0,9986
Cr ³⁺	0,48	0,751	406	-24,85	0,9800
Zn ²⁺	0,60	0,639	1607	-28,26	0,9969
Cd ²⁺	0,50	0,563	1100	-27,32	0,9987

3.2.3 Determinação de parâmetros a partir da equação modificada de Langmuir

Os dados obtidos nas isotermas foram relacionados a diversos parâmetros que podem ser dominantes nesse tipo de reação. Uma das correlações verificadas refere-se ao volume de hidratação dos íons e os valores de Nf, vistos na Figura 3.23, onde se observa que os íons menores são mais favoráveis ao processo de troca iônica. Genericamente esse processo de troca iônica está ilustrado na Figura 3.24 na tentativa de facilitar o entendimento de algumas outras correlações que foram verificadas.

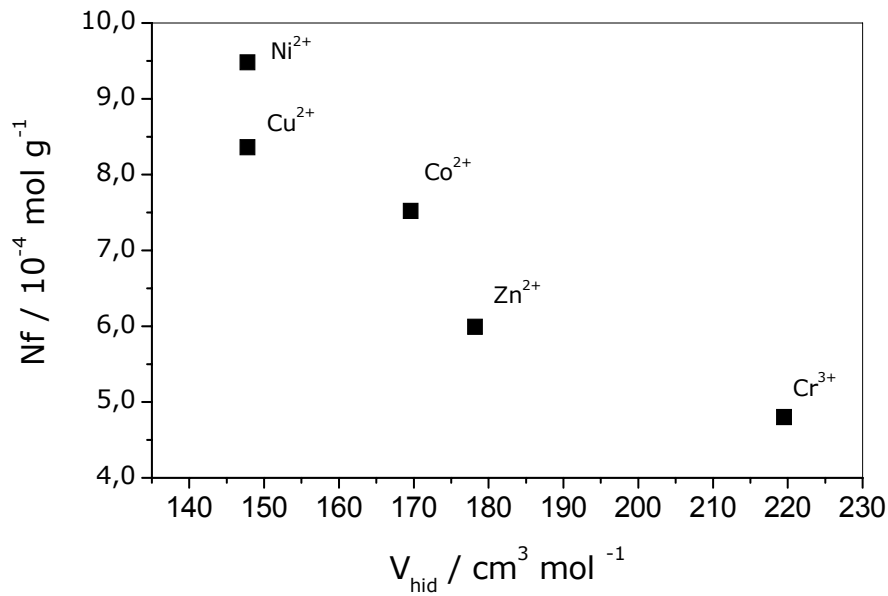


Figura 3.23 - Correlação entre a quantidade de íons trocados e o volume de hidratação dos cátions metálicos nos processos de troca iônica em vermiculita a 298 K e 1 atm.

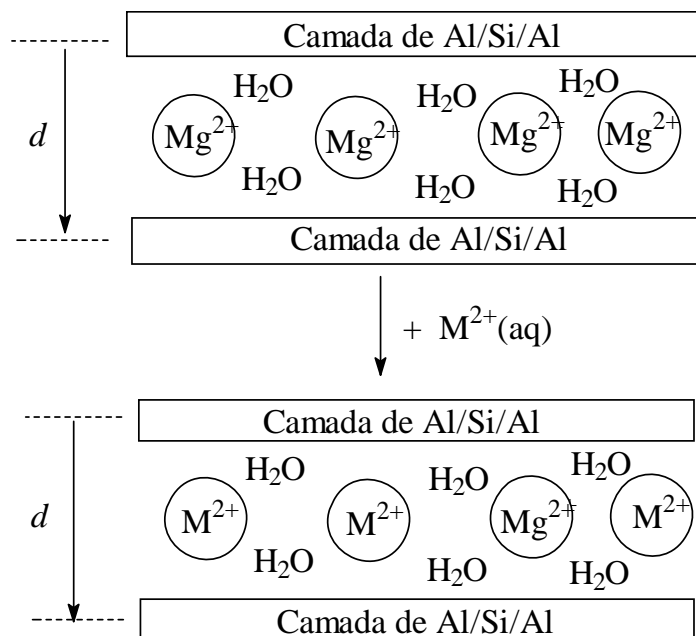


Figura 3.24 - Processo genérico de troca iônica em vermiculita apresentando a matriz inicial saturada em magnésio e após o processo de troca por íon M^{2+} .

Na tentativa ainda de visualizar os diversos fatores que influenciam o processo de troca iônica foram também utilizados os dados de entalpia de hidratação dos íons [57-59] e a quantidade máxima de íon trocado, conforme Figura 3.25. Observa-se, um decaimento exponencial do níquel ao cádmio, indicando que no processo de troca o íon é trocado na forma hidratada. Dessa forma, como a hidratação do Cd^{2+} é menos favorável do ponto de vista termodinâmico (menor valor de entalpia exotérmico), este apresentou o menor valor de Nf seguido dos demais cátions.

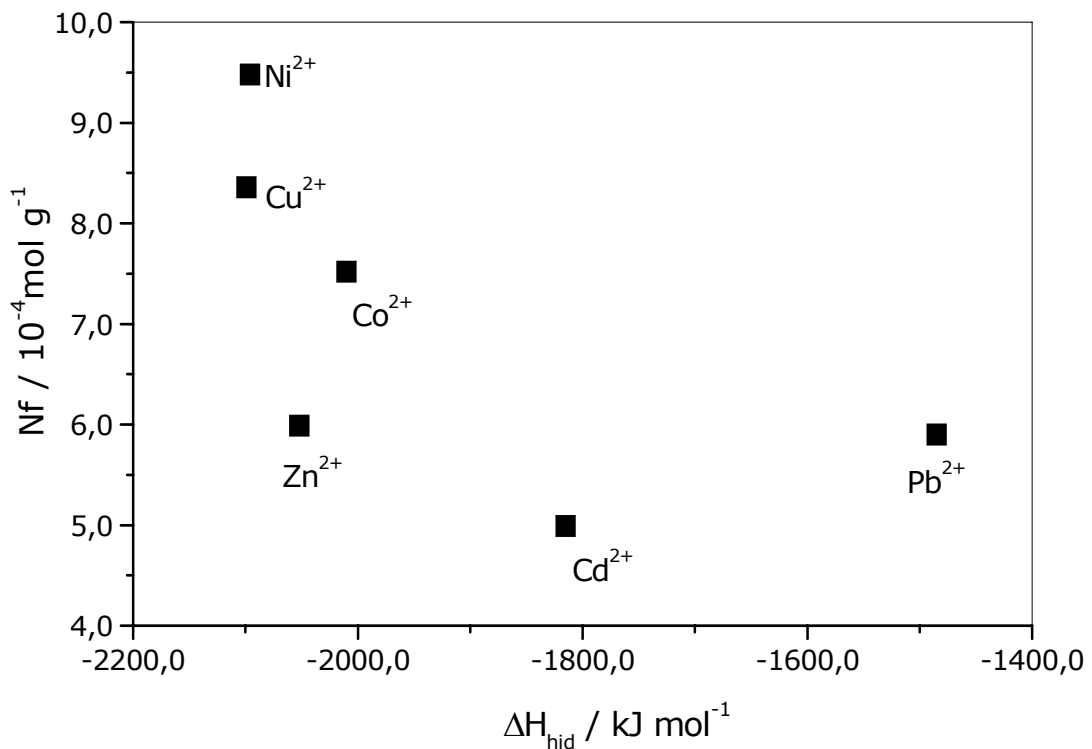


Figura 3.25 - Correlação entre a quantidade dos cátions metálicos trocados em vermiculita a 298 K e a entalpia de hidratação dos íons.

3.2.4 Influência do pH

O efeito do pH na intensidade da troca iônica dos cátions metálicos cobre, cobalto, chumbo, níquel, cromo, cádmio e zinco com a vermiculita estão ilustrados nas Figuras 3.26 a 3.32, respectivamente.

As concentrações das várias espécies dos íons metálicos foram calculadas utilizando o programa MINTEQ para todos os valores de pH trabalhados, cujos resultados estão apresentados nas Tabelas 3.5 a 3.11.

Para o caso do cobre (II) em toda faixa de pH estudada a espécie dominante é o íon de cobre livre, com exceção do pH 9,0 em que a espécie em maior quantidade é complexo de hidroxido. Nesse caso, nos pHs inferiores, os baixos valores observados podem ser devidos a alta concentração de íons hidrônio que também competem pelos sítios de troca iônica. No caso dos íons complexos, além da troca iônica interlamelar poderá ocorrer fixação dos íons por interação eletrostática na superfície externa. Esse processo ocorre concomitantemente ao processo da troca interlamelar.

Para o íon de cobalto (II) um processo parecido pode estar ocorrendo, no entanto, em pH 9,0 a quantidade de íon livre ainda é muito alta.

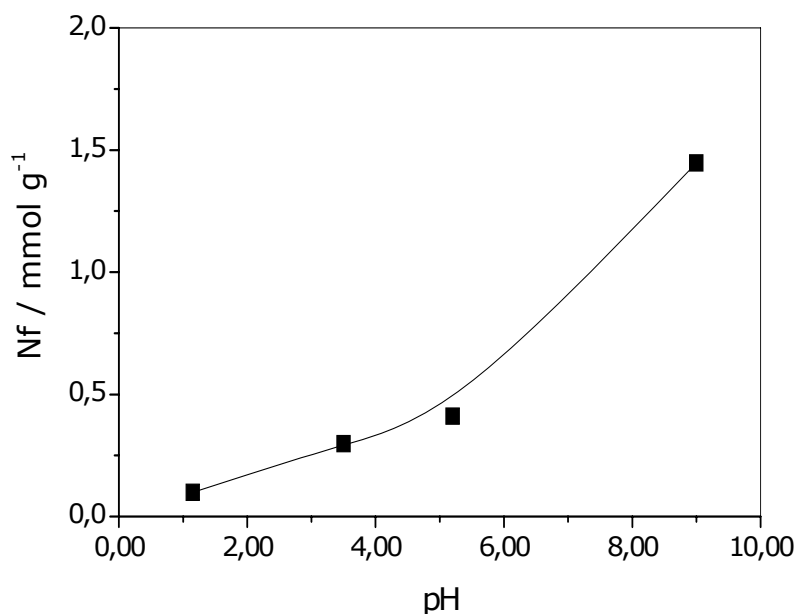


Figura 3.26 - Isoterma de troca iônica de cobre (II) em vermiculita a vários pH a 298 K.

Tabela 3.5 - Espécies de Cu (II) em valores de pH variados a 298 ± 1 K e 1 atm.

pH	Espécie	%
1,15	Cu^{2+}	100
3,53	Cu^{2+}	99,99
5,20	Cu^{2+}	98,69
	$\text{Cu}_2(\text{OH})_2^{2+}$	0,90
	CuOH^+	0,33
	$\text{Cu}_2\text{OH}^{3+}$	0,07
9,00	Cu^{2+}	0,02
	$\text{Cu}_2(\text{OH})_2^{2+}$	1,14
	$\text{Cu}_3(\text{OH})_4^{2+}$	97,76
	CuOH^+	0,39
	$\text{Cu}(\text{OH})_3^-$	0,03
	$\text{Cu}(\text{OH})_2$ (aq)	0,66

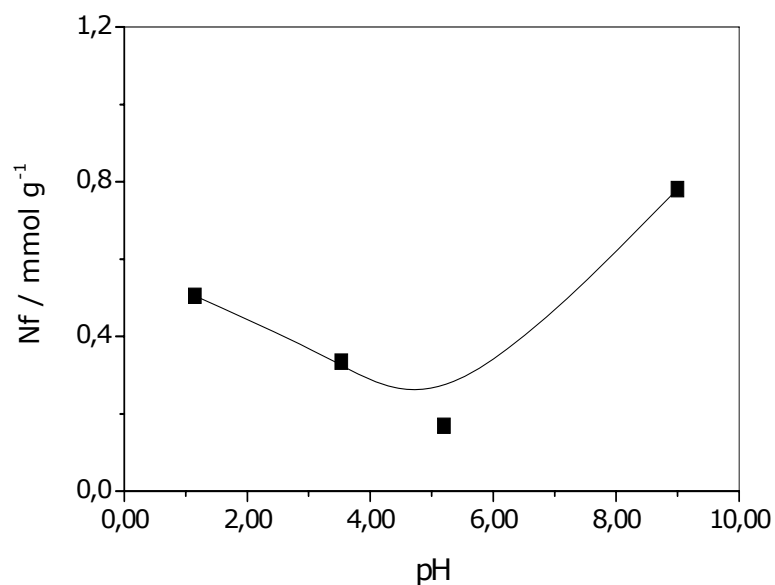


Figura 3.27 - Isoterma de troca iônica de cobalto (II) em vermiculita a vários pH a 298 K.

Tabela 3.6 - Espécies de Co (II) em valores de pH variados a 298 ± 1 K e 1 atm.

pH	Espécie	%
1,15	Co^{2+}	100
3,53	Co^{2+}	100
5,20	Co^{2+}	99,99
9,00	Co^{2+}	63,81
	$\text{Co}_4(\text{OH})_4^{4+}$	21,50
	CoOH^+	8,65
	$\text{Co}(\text{OH})_2$ (aq)	6,04

Conforme se observa na Tabela 3.7, em pH 9,0 não há íons de chumbo livre, mas praticamente todo o chumbo está presente na forma de complexos hidroxio. Nesse caso o alto valor na retirada de chumbo (II) pode ser fixação na superfície da vermiculita.

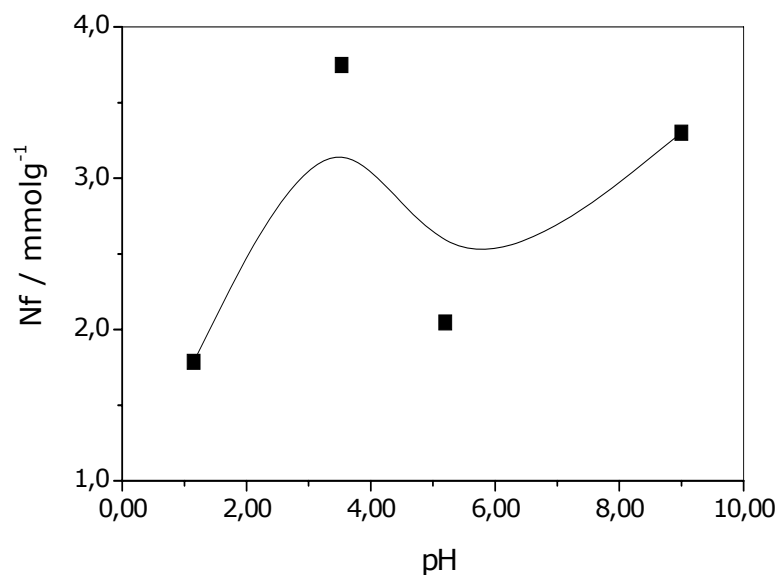


Figura 3.28 - Isoterma de troca iônica de chumbo (II) em vermiculita a vários pH a 298 K e 1 atm.

Tabela 3.7 - Espécies de Pb (II) em valores de pH variados a 298 ± 1 K e 1 atm.

pH	Espécie	%
1,15	Pb^{2+}	100
3,53	Pb^{2+}	99,99
5,20	Pb^{2+}	99,59
9,00	PbOH^+	0,26
	$\text{Pb}_2\text{OH}^{3+}$	0,15
	Pb^{2+}	0,17
	$\text{Pb}_3(\text{OH})_4^{2+}$	91,41
	$\text{Pb}_4(\text{OH})_4^{4+}$	4,20
	PbOH^+	3,27
	$\text{Pb}(\text{OH})_2 (\text{aq})$	0,95
	$\text{Pb}(\text{OH})_3^-$	0,01

Para o caso do cátion de Ni (II) observa-se que em pH 9,0 além do complexo de hidróxido, há formação do hidróxido solúvel que não podem ser desprezadas.

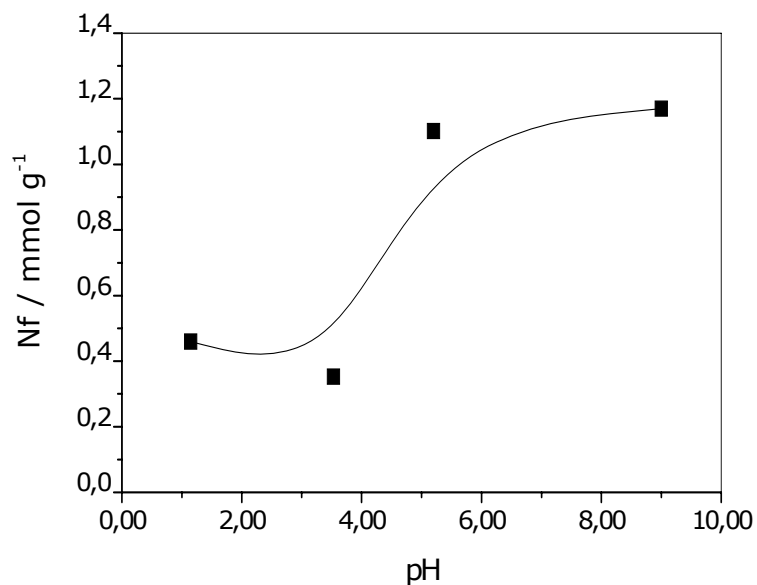


Figura 3.29 - Isoterma de troca iônica de níquel (II) em vermiculita a vários pH a 298 K e 1 atm.

Tabela 3.8 - Espécies de Ni (II) em valores de pH variados a 298 ± 1 K e 1 atm.

pH	Espécie	%
1,15	Ni^{2+}	100
3,53	Ni^{2+}	100
5,20	Ni^{2+}	99,99
9,00	Ni^{2+}	87,31
	$\text{Ni}(\text{OH})_2$ (aq)	5,19
	$\text{Ni}(\text{OH})_3^-$	0,06
	NiOH^+	7,44

No caso do íon de Cr (III), mesmo em pH 3,5 a quantidade de complexos hidroxó e hidróxido de cromo (III) solúvel são bastante significativas e, portanto o processo de adsorção envolve mais de um tipo de mecanismo como sugerido.

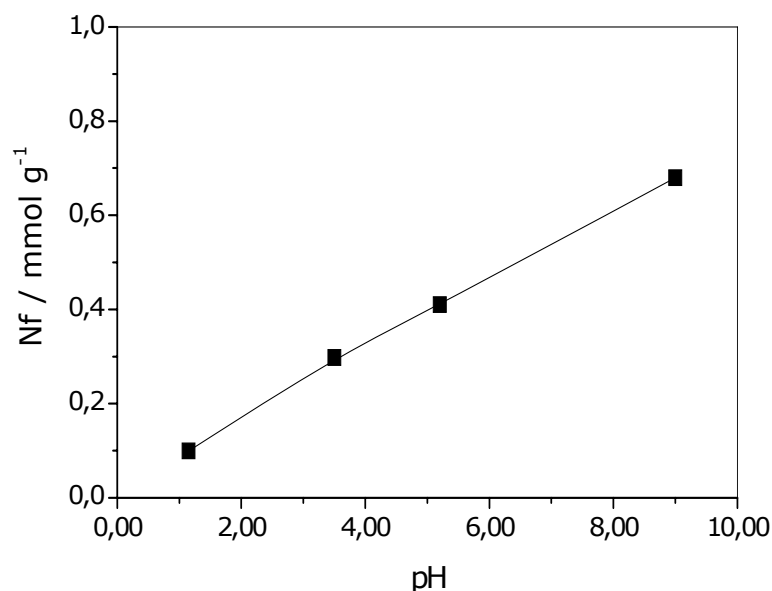


Figura 3.30 - Isoterma de troca iônica de cromo (III) em vermiculita a vários pH a 298 K e 1 atm.

Tabela 3.9 - Espécies de Cr (III) em valores de pH variados a 298 ± 1 K.

Cátion	Espécies	pH / % espécies			
		1.15 (%)	3.50 (%)	5.20 (%)	9.00 (%)
Cr ³⁺	Cr ³⁺	99.810	60.448	0.064	<0.001
	Cr(OH) ₂ ⁺	<0.001	0.0250	35.140	0.219
	Cr(OH) ₂ ²⁺	<0.124	24.570	62.780	<0.001
	Cr ₂ (OH) ₂ ⁴⁺	<0.001	14.189	0.143	<0.001
	Cr ₂ (OH) ₄ ⁵⁺	<0.001	0.796	0.015	<0.001
	Cr(OH) _{3(aq)}	<0.001	<0.001	1.853	99.790

Os íons de cádmio (II) apresentam um comportamento semelhante aos de cobalto. Por outro lado, o zinco em pH 9,0 há uma quantidade apreciável quase 90% de hidróxido de zinco solúvel que pode estar sendo adsorvido na superfície.

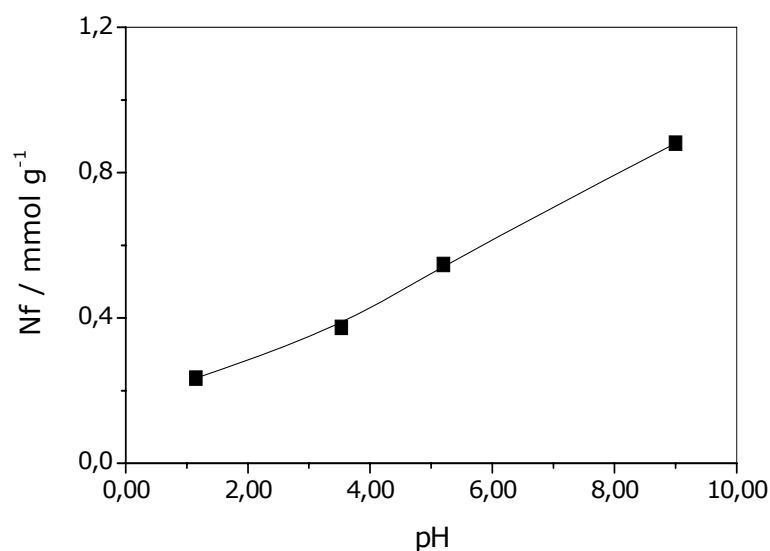


Figura 3.31 - Isoterma de troca iônica de cádmio (II) em vermiculita a vários pH a 298 K e 1 atm.

Tabela 3.10 - Espécies de Cd (II) em valores de pH variados a 298 ± 1 K e 1 atm.

pH	Espécie	%
1,15	Cd^{2+}	100
3,53	Cd^{2+}	100
5,20	Cd^{2+}	99,99
9,00	Cd^{2+}	93,93
	$\text{Cd}_2\text{OH}^{3+}$	0,81
	CdOH^+	4,99
	$\text{Cd}(\text{OH})_2$ (aq)	0,28

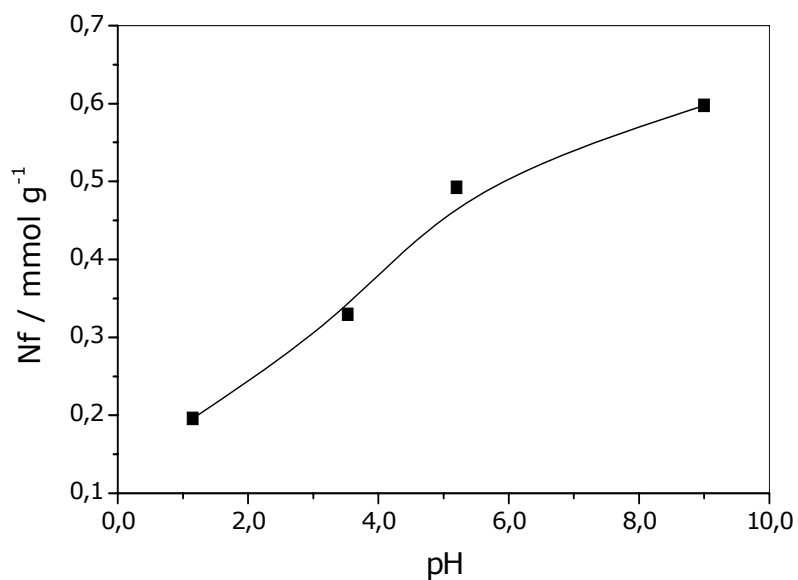


Figura 3.32 - Isoterma de troca iônica de zinco (II) em vermiculita a vários pH a 298 K e 1 atm.

Tabela 3.11 - Espécies de Zn (II) em valores de pH variados a 298 ± 1 K e 1 atm.

pH	Espécie	%
1,15	Zn^{2+}	100
3,53	Zn^{2+}	100
5,20	Zn^{2+}	99,99
	$ZnOH^+$	0,01
9,00	Zn^{2+}	8,09
	$Zn(OH)_3^-$	0,28
	$Zn_2(OH)^{3+}$	0,01
	$ZnOH^+$	7,02
	$Zn(OH)_2_{(aq)}$	84,60

3.3 Caracterização da vermiculita saturada com os íons metálicos

3.3.1 Difração de Raios-X

Na Figura 3.33 os dados de DRX mostraram que houve uma pequena alteração, não tão significativa, na distância interlamelar da vermiculita pura trocada com os metais cromo, cádmio e zinco. A vermiculita pura utilizada neste trabalho possui distância interlamelar igual a $14,06 \text{ \AA}$ e os difratogramas (b), (c) e (d), da vermiculita trocada com esses metais, apresentaram, referentes às difrações no plano 002, picos em $6,36^\circ$ equivalente a uma distância interlamelar d de $13,89 \text{ \AA}$, em $6,2^\circ$ equivalente a uma distância interlamelar de $14,24 \text{ \AA}$ e em $6,42^\circ$ equivalente a $13,75 \text{ \AA}$, respectivamente, e esses dados estão apresentados na Tabela 3.12. O leve afastamento de 2θ pode ser devido à hidratação do íon metálico na região interlamelar. Pôde-se observar também que não houve a ocorrência de novos picos e os difratogramas (b), (c) e (d) apresentaram ainda picos relativos à Vermiculita, só que com bem menos intensidade, evidenciando uma modificação considerável na cristalinidade da amostra.

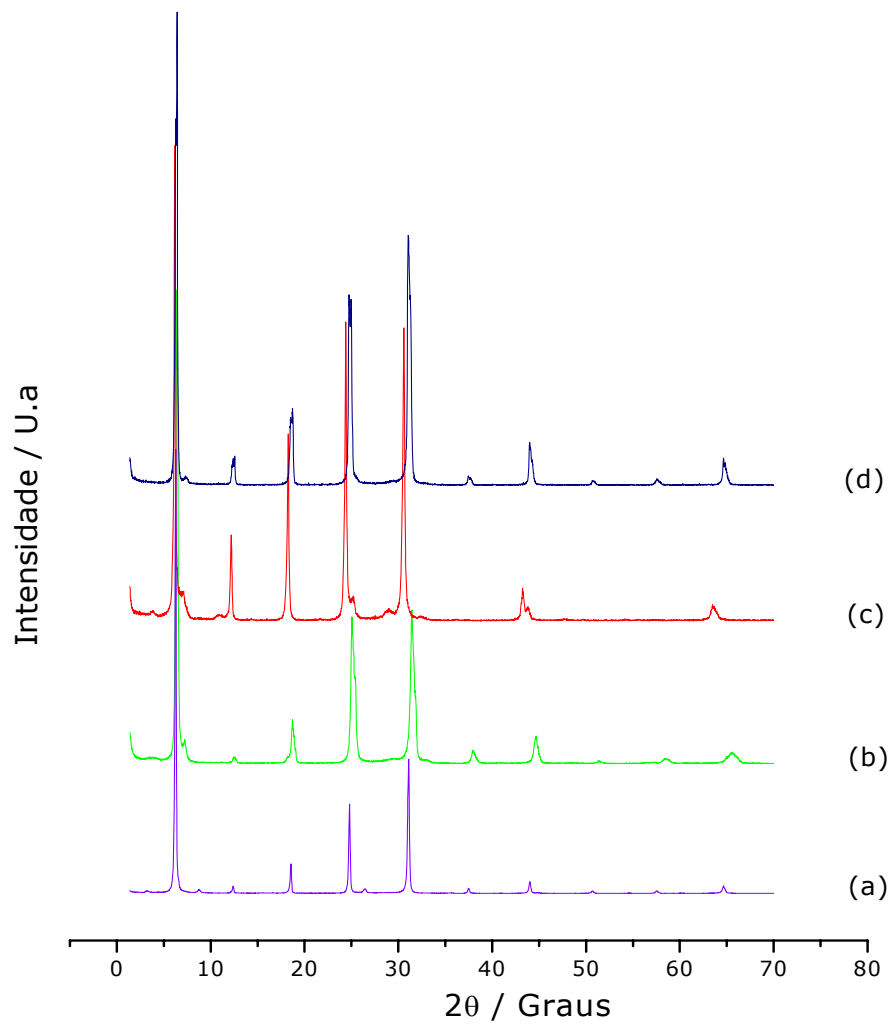


Figura 3.33 – Difractogramas de raios-X da vermiculita pura (a) e trocada com os metais cromo (b), cádmio (c) e zinco (d).

Tabela 3.12 – Dados experimentais de DRX da vermiculita pura trocada com os metais cromo, cádmio e zinco.

<i>Amostra</i>	<i>2θ (graus)</i>	<i>d (Å)</i>
Vpura	6,36	14,06
VCr ³⁺	6,28	13,89
VCd ²⁺	6,20	14,24
VZn ²⁺	6,42	13,75

Os Difrátogramas de Raios-X da Figura 3.34, referentes à vermiculita sódica trocada com os metais cobre, cobalto, chumbo e níquel, mostraram alterações nos picos, referentes às difrações nos planos regulares da vermiculita. A vermiculita sódica utilizada neste trabalho possui distância interlamelar igual a 14,65 Å. Para a amostra VCu²⁺ a distância interlamelar **d**, no plano 002, foi 14,24 Å, enquanto nas amostras VCo²⁺, VPb²⁺ e VNi²⁺ foram 14,2 Å, 12,51 Å e 14,06 Å, respectivamente, e esses dados estão apresentados na Tabela 3.13.

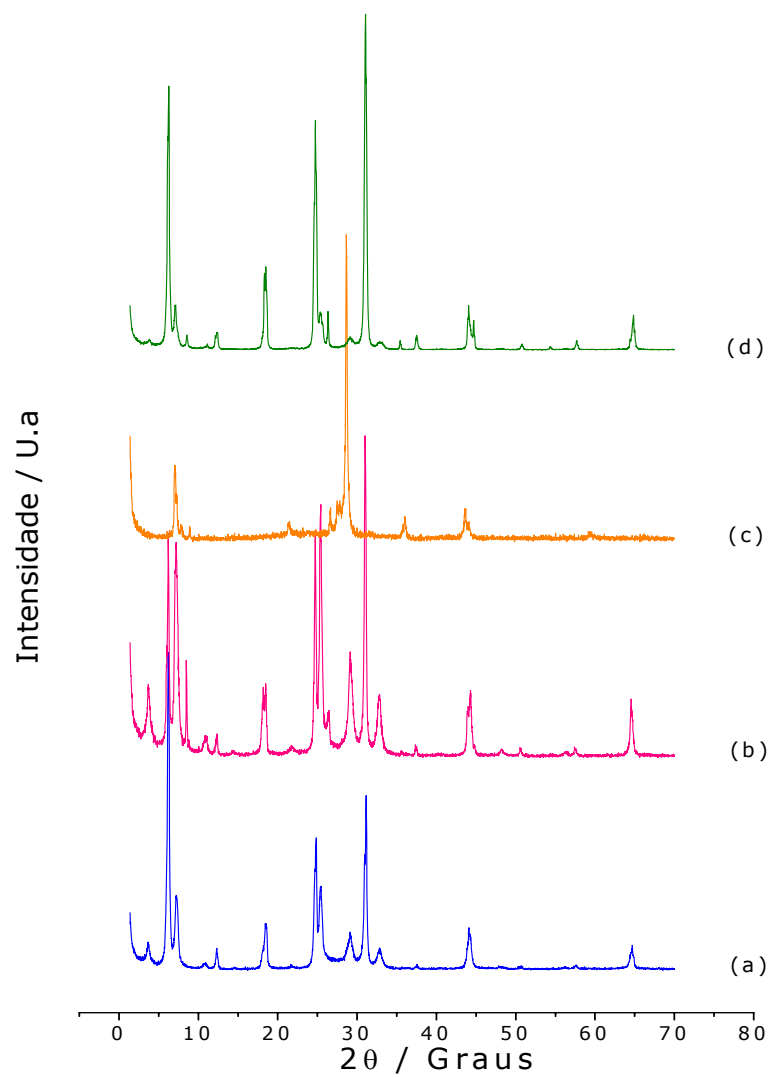


Figura 3.34 - Difratoogramas de raios-X da vermiculita sódica trocada com os metais cobre (a), cobalto (b), chumbo (c) e níquel (d).

Tabela 3.13 – Dados experimentais de DRX da vermiculita sódica trocada com os metais cobre, cobalto, chumbo e níquel.

<i>Amostra</i>	<i>2θ (graus)</i>	<i>d (Å)</i>
VNa	6,027	14,65
VCu ²⁺	6,20	14,24
VCo ²⁺	6,22	14,20
VPb ²⁺	7,06	12,51
VNi ²⁺	6,28	14,06

Todos os difratogramas, apesar da menor intensidade dos picos, mantiveram todos os picos característicos da vermiculita, com exceção da amostra VPb²⁺, que se mostrou um sólido saturado de metal chumbo.

A Figura 3.35 apresenta os difratogramas da vermiculita sódica trocada com os metais cromo, cádmio e zinco. Os dados de DRX mostraram também uma leve alteração na distância interlamelar da vermiculita sódica trocada com esses metais. As distâncias interlamelares, no plano 002, dos difratogramas (a), (b) e (c) foram 14,34 Å, 14,72 Å e 14,15 Å, respectivamente, apresentadas também na Tabela 3.14.

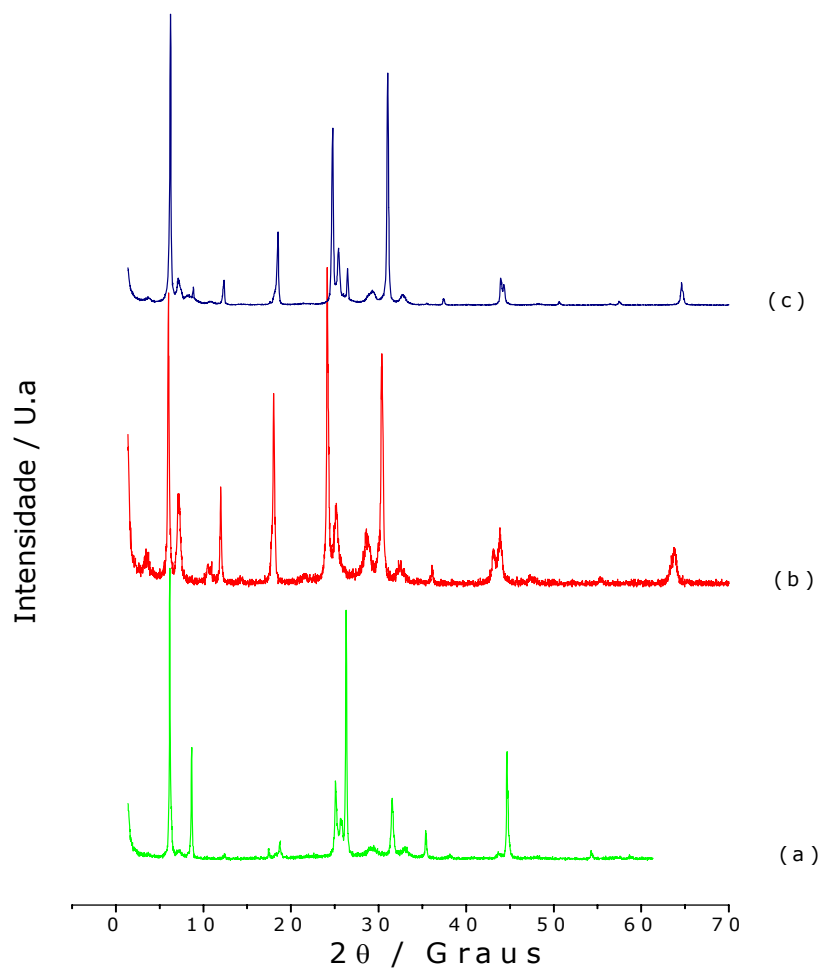


Figura 3.35 - Difractogramas de raios-X da vermiculita sódica trocada com os metais cromo (a), cádmio (b) e zinco (c).

Tabela 3.14 – Dados experimentais de DRX da vermiculita sódica trocada com os metais cromo, cádmio e zinco.

Amostra	2θ (graus)	d (Å)
VNa	6,027	14,65
VCr ³⁺	6,16	14,34
VCd ²⁺	6,00	14,72
VZn ²⁺	6,24	14,15

Nestes difratogramas ocorreram também a existência de novos picos, mantendo-se os picos referentes a vermiculita. Esse fato pode estar associado à formação de fases interestratificadas de vermiculita sódica remanescente e vermiculita trocada com o metal. No entanto, a análise completa dessas fases necessita de uma investigação cristalográfica mais aprofundada que não pode ser realizada.

3.3.2 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho

Os espectros na região do infravermelho para a Vermiculita pura trocada com os metais vistos na Figura 3.36 e 3.37 mostraram que não ocorreram alterações significativas nos espectros, sendo mantidas as absorções relativas aos grupos inorgânicos da estrutura da Vermiculita precursora.

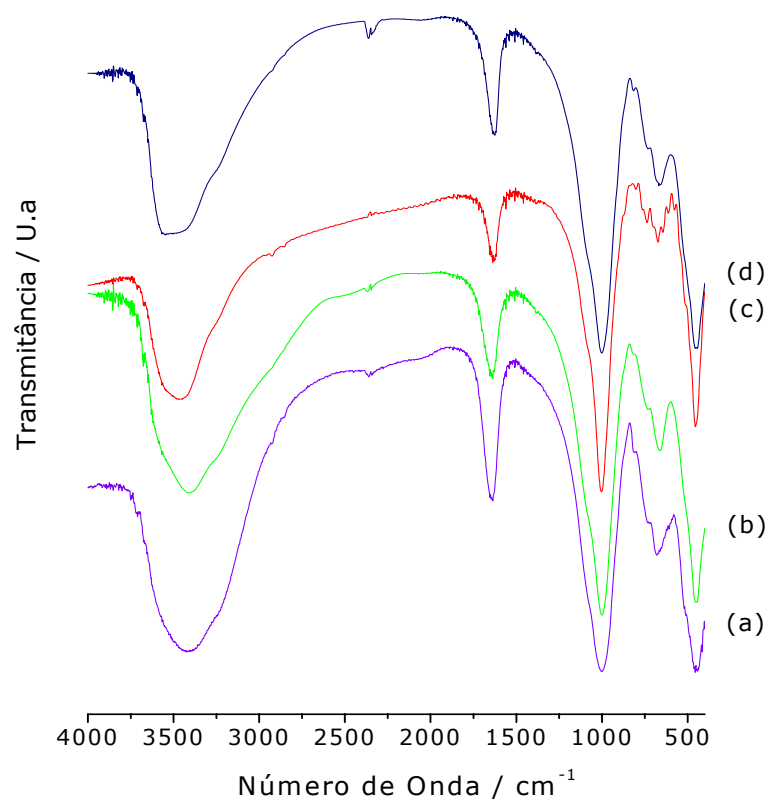


Figura 3.36 – Espectro na região do infravermelho da vermiculita pura (a) e trocada com os metais cromo (b), cádmio (c) e zinco (d).

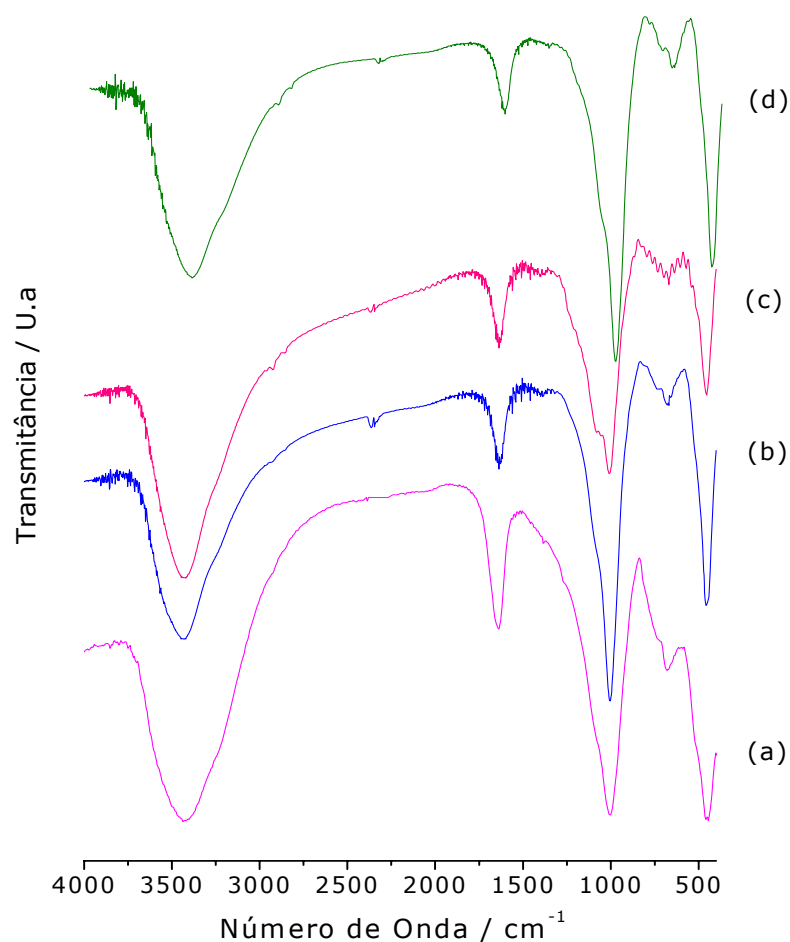


Figura 3.37 – Espectro na região do infravermelho da vermiculita sódica (a) e trocada com os metais cobre (b), cobalto (c) e níquel (d).

3.3.3 - Análise termogravimétrica

Os dados de termogravimetria da vermiculita pura trocada com o metal cromo são apresentados na Figura 3.38, apresentando três etapas de decomposição térmica. A primeira correspondente a 9,9%, ocorrendo entre as temperaturas de 303 – 610 K, e está relacionada com a eliminação da água de adsorção e da água de coordenação presentes no espaço interlamelar. A segunda ocorreu entre 951 – 1093 K correspondendo a 2,36% de perda e a terceira entre 1093 – 1230 K relativo a 2,52% de perda, estando relacionada à eliminação das

hidroxilas estruturais e a destruição do retículo cristalino, respectivamente.

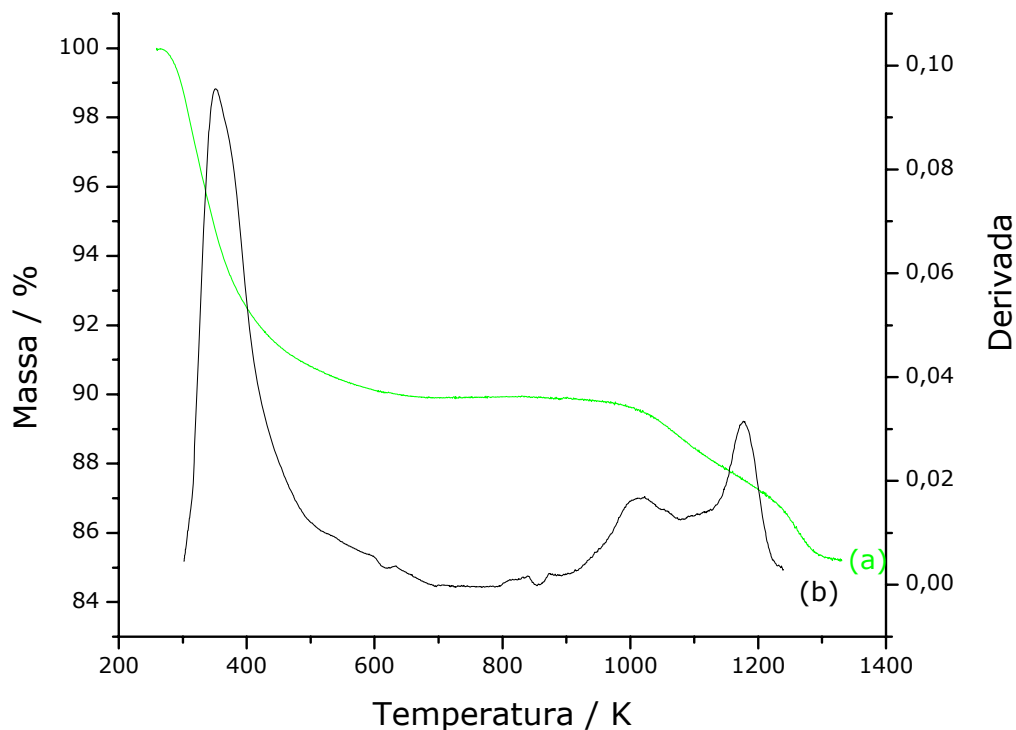


Figura 3.38 - Curva termogravimétrica da vermiculita pura trocada com o metal cromo (a) e sua forma derivada (b)

A Figura 3.39, referente aos dados termogravimétricos da Vermiculita pura trocada com o metal cádmio, apresentou perda total de 11,3% em duas etapas. A primeira entre 303 – 672 K correspondendo a uma perda de 6,9%, relativo à eliminação da água de adsorção e da água interlamelar. A segunda perda entre 976 – 1201 K correspondendo a 4,4% de perda, relativo à perda das hidroxilas estruturais.

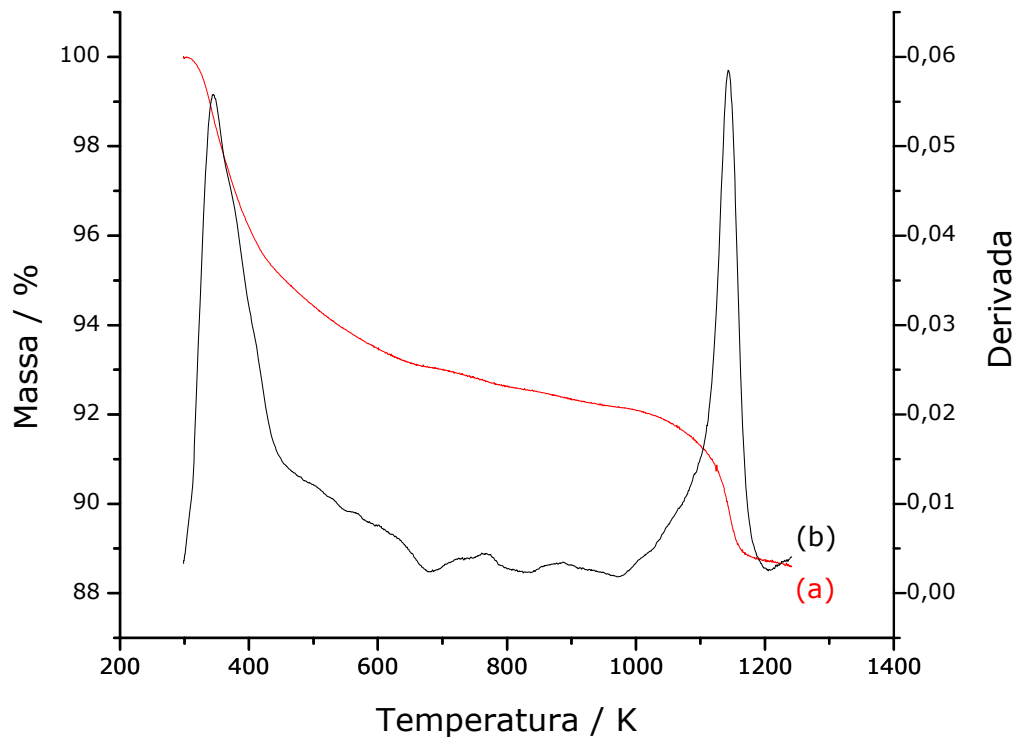


Figura 3.39 - Curva termogravimétrica da vermiculita pura trocada com o metal cádmio (a) e sua forma derivada (b)

A Figura 3.40 mostra os dados termogravimétricos da Vermiculita pura trocada com o metal zinco, com perda total de 14,1% dividida em duas etapas. A primeira perda foi de 8,5%, entre as temperaturas de 304 – 566 K, referente também à eliminação da água superficial e da água interlamelar. A segunda perda foi de 5,6%, entre 994 – 1203 K, estando relacionada também à eliminação das hidroxilas estruturais.

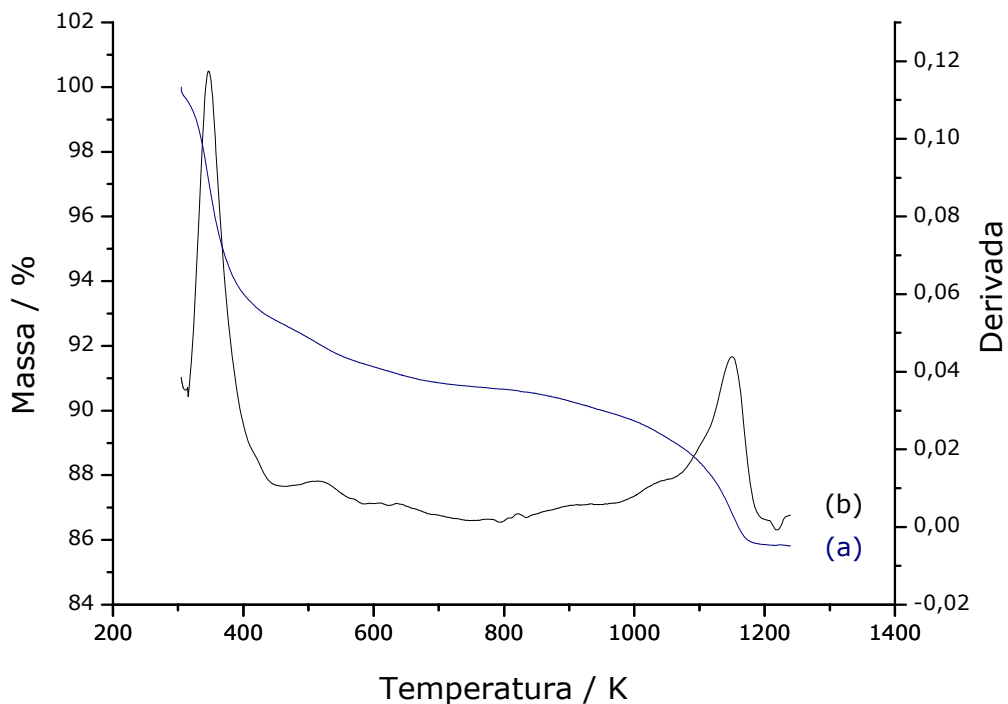


Figura 3.40 - Curva termogravimétrica da vermiculita pura trocada com o metal zinco (a) e sua forma derivada (b)

Agora com relação à Vermiculita sódica, a curva de TG (Figura 3.41), após troca com o metal cobre, mostrou uma perda total de 9,6%. Sendo uma primeira perda entre 307 – 675 K de 7,5%, referente à eliminação da água superficial e água interlamelar. A segunda perda foi em torno dos 0,5% entre 731 – 794 K e a terceira perda foi de 1,6% entre 1102 – 1147 K, estando relacionadas à desidroxilação e a destruição do retículo cristalino respectivamente.

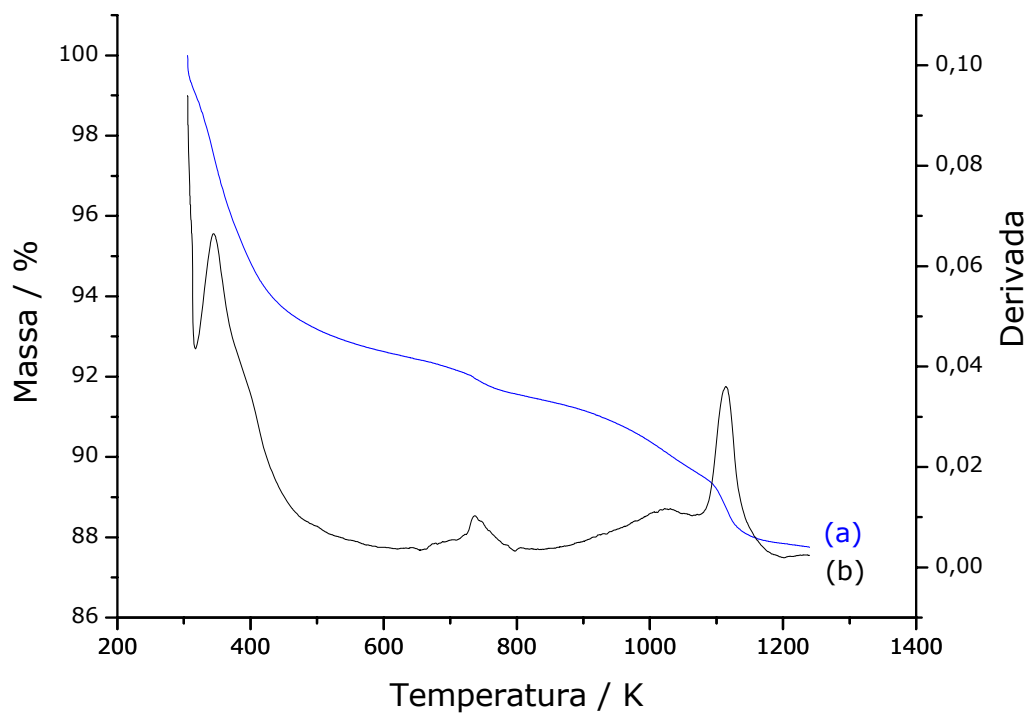


Figura 3.41 - Curva termogravimétrica da vermiculita sódica trocada com o metal cobre (a) e sua forma derivada (b)

Na Figura 3.42, com os dados termogravimétricos da vermiculita sódica trocada com o metal cobalto, também é verificado a perda da água superficial e da água interlamelar, sendo que, entre as temperaturas de 303 – 666 K correspondendo a uma perda de 9,9%. E a perda das hidroxilas superficiais é verificada entre as temperaturas de 937 – 1214 K, com uma perda de 4%.

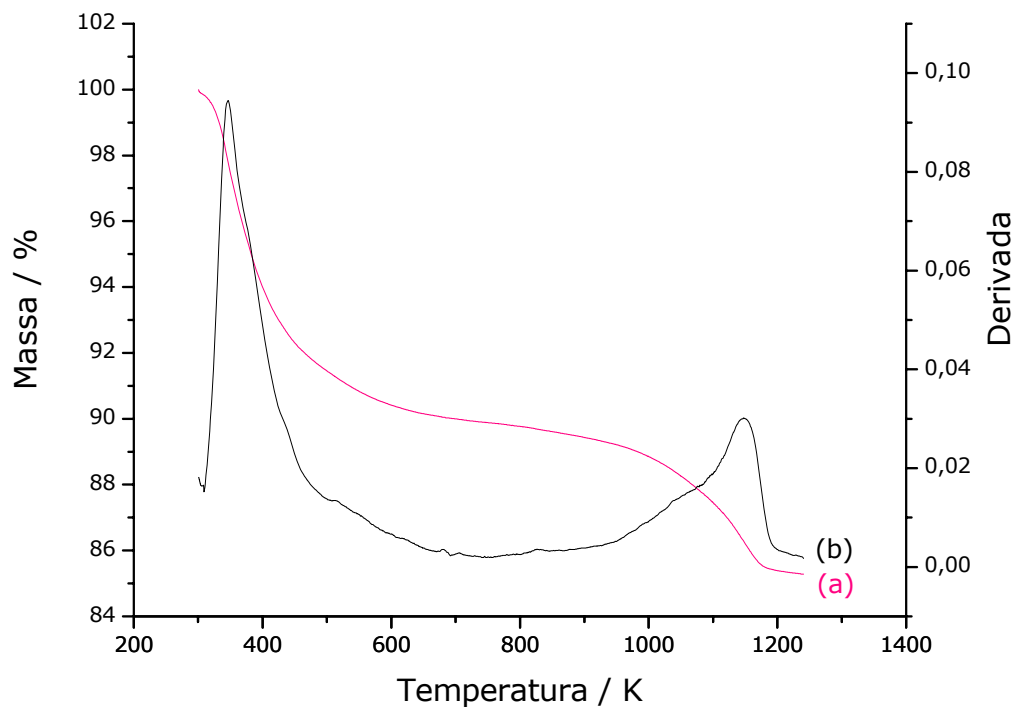


Figura 3.42 - Curva termogravimétrica da vermiculita sódica trocada com o metal cobalto (a) e sua forma derivada (b)

Na Figura 3.43, referente aos dados termogravimétricos da Vermiculita sódica trocada com o metal níquel, observa-se 4 etapas de perdas de massa, totalizando 21,05%. A primeira perda foi de 10% entre as temperaturas de 304 – 670 K, relacionada também pela perda da água superficial e da água interlamelar. A segunda perda foi de 6%, entre 670 – 675 K e a terceira perda foi de 1,5% entre 740 – 744 K, ambos referentes à perda das hidroxilas estruturais. E por fim, a quarta perda de 3,55% entre 987 – 1193 K, referente à destruição do retículo cristalino da Vermiculita.

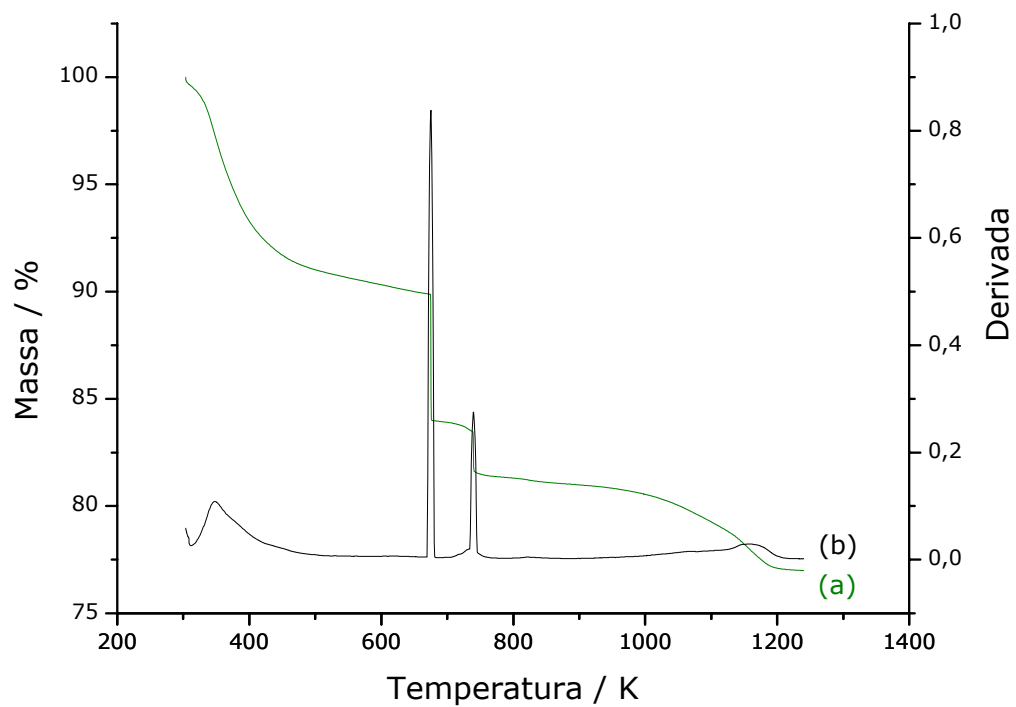


Figura 3.43 - Curva termogravimétrica da vermiculita sódica trocada com o metal níquel (a) e sua forma derivada (b)

A Tabela 3.15 mostra todos os dados termogravimétricos dos sólidos contendo os vários cátions metálicos.

Tabela 3.15 - Percentuais das perdas de massa (Δm) através das curvas termogravimétricas nos intervalos de temperatura (ΔT) dos sólidos contendo os vários cátions metálicos.

Superfície	Perda de massa (%)	Faixa de temperatura / K
V _{pura}	10,7	303 – 751
	1,4	1010 - 1150
V _{Cr³⁺}	9,9	303 – 610
	2,36	951 – 1093
	2,52	1093 – 1230
V _{Cd²⁺}	6,9	303 – 672
	4,4	976 – 1201
V _{Zn²⁺}	8,5	304 – 566
	5,6	994 – 1203
V _{Na}	4,5	299 – 462
	3,0	826 – 1242
V _{NaCu²⁺}	7,5	307 – 675
	0,5	731 – 794
	1,6	1102 – 1147
V _{NaCo²⁺}	9,9	303 – 666
	4,0	937 – 1214
V _{NaNi²⁺}	10,0	304 – 670
	6,0	670 – 675
	1,5	740 – 744
	3,55	987 – 1193

Estes dados de decomposição térmica foram úteis também para caracterizar o efeito do cátion metálico nas características da vermiculita, o que influenciou no comportamento térmico dos diversos sólidos. Observou-se que o cátion de cromo que possui um menor raio iônico (portanto maior volume de hidratação) com relação aos outros cátions

metálicos apresentou uma maior perda de massa, sugerindo que possui uma maior afinidade com água devido a sua carga efetiva nuclear está mais exposta e, portanto interage com um maior número de moléculas de água. Esse comportamento foi oposto ao sólido contendo o cátion sódio, em que a perda de massa foi a menor, conforme ilustra a Fig. 3.44 e 3.45.

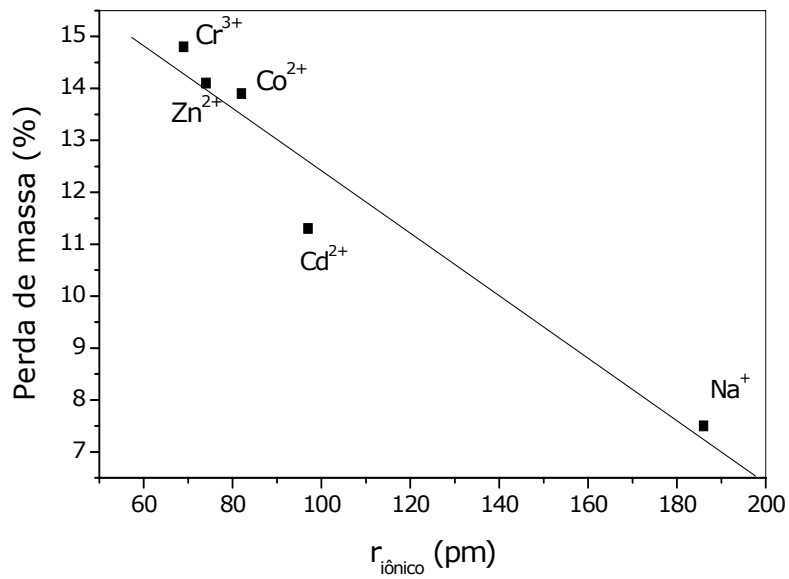


Figura 3.44 - Relação entre a perda de massa entre 298 - 1200 K para as vermiculitas sódica e saturadas com íons metálicos e o raio iônico dos íons metálicos.

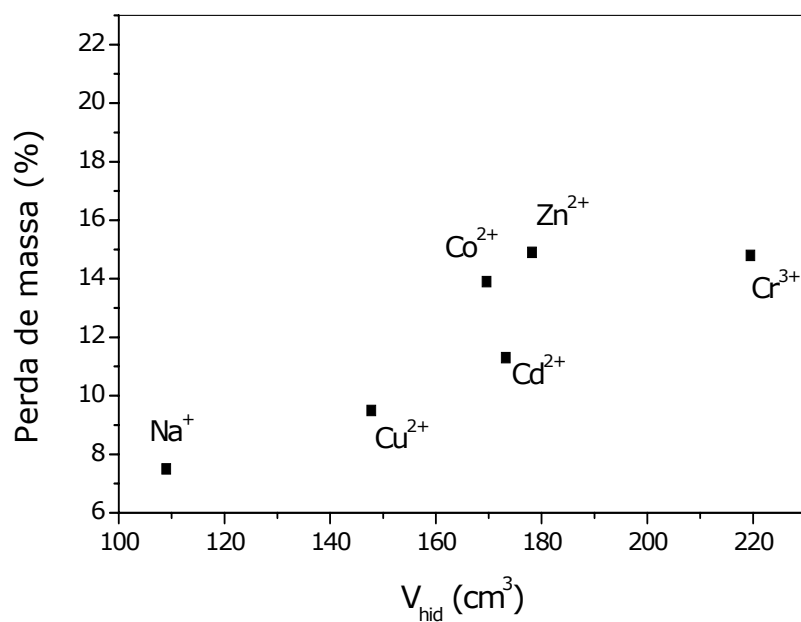


Figura 3.45 - Relação entre a perda de massa total entre 298 - 1200 K para as vermiculitas sódica e saturadas com íons metálicos e o volume de hidratação dos íons.

Uma correlação parecida foi verificada relacionando as perdas de massa entre os intervalos de 298 - 750 K e 900 - 1200 K, conforme ilustrado nas Figuras 3.46 e 3.47. No primeiro intervalo ocorre um agrupamento dos cátions divalentes de cobre, cobalto, cádmio e zinco.

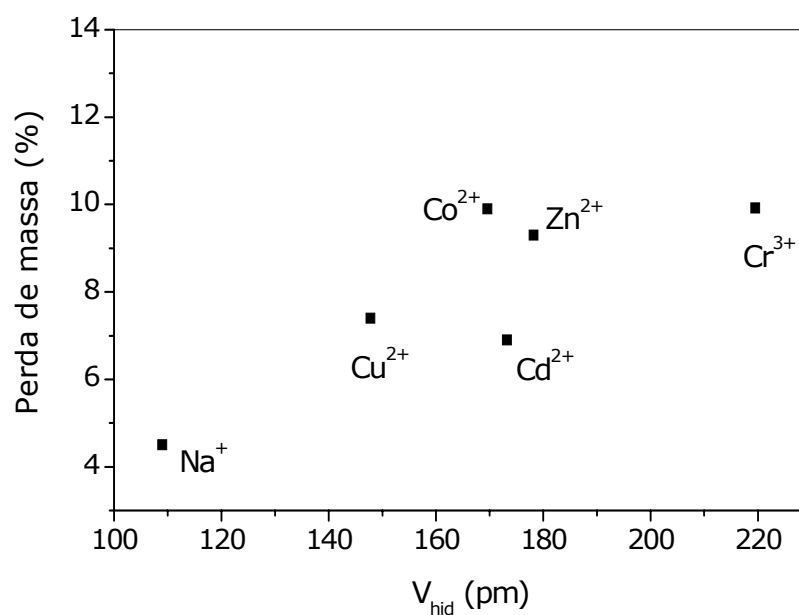


Figura 3.46 - Relação entre a perda de massa total entre 298 - 750 K para as vermiculitas sódica e saturadas com íons metálicos e o volume de hidratação dos íons.

Olhando para intervalo de temperatura entre 900 - 1200 K uma dispersão maior se observa configurando mais duas séries sendo uma o níquel com sódio e uma outra para o cromo (III). No entanto, para uma melhor distribuição um conjunto de íons com uma quantidade maior seria necessário. De qualquer forma, a presença do íon interlamelar parece influenciar no comportamento térmico dos sólidos finais.

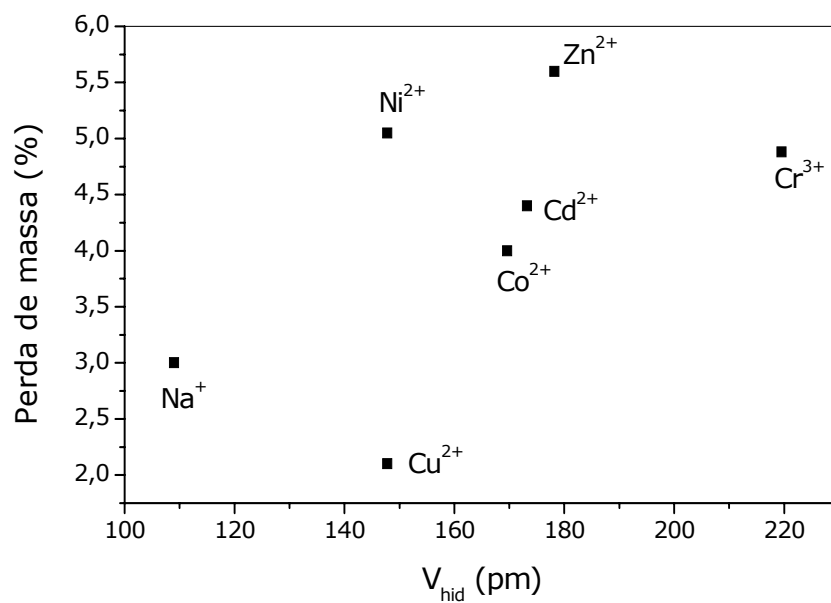


Figura 3.47 - Relação entre a perda de massa total entre 900 - 1200 K para as vermiculitas sódica e saturadas com íons metálicos e o volume de hidratação dos íons.

Capítulo IV
CONCLUSÃO

4.0 CONCLUSÃO

Nesse trabalho foram investigados processos de troca iônica envolvendo a vermiculita e íons de metais pesados, como o cobre (II), o cobalto (II), o chumbo (II), o níquel (II), o cromo (III), o cádmio (II) e o zinco (II), em solução aquosa. Foi observado que diversos fatores experimentais estão envolvidos neste processo de troca iônica, como tempo de reação, concentração dos íons em solução e pH do meio, os quais foram investigados.

Os dados de DRX e de espectroscopia de absorção na região do infravermelho da vermiculita trocada (pura ou sódica) com os íons metálicos não demonstraram mudanças significativas na cristalografia dos planos regulares e nas absorções relativas aos grupos inorgânicos da vermiculita, respectivamente. E todos os dados termogravimétricos comprovaram todo o processo de troca iônica pela vermiculita, através do ganho de massa.

Nas isotermas de tempo, o tempo de retenção máximo obtido seguiu a ordem: $Pb^{2+} < Ni^{2+} = Cr^{3+} < Cu^{2+} = Zn^{2+} < Co^{2+} = Cd^{2+}$, cujos valores foram 12, 24, 48, 72 h, respectivamente.

A capacidade de troca máxima foi obtida para os íons de Níquel(II), sendo a ordem de adsorção crescente: $Cd^{2+} < Cr^{3+} < Pb^{2+} < Zn^{2+} < Co^{2+} < Cu^{2+} < Ni^{2+}$.

Um outro fator preponderante no processo de troca iônica é o pH do meio, no qual pôde-se observar que a capacidade de troca foi sensivelmente alterada sendo máxima em pH alcalino para todos os íons investigados, quando é observada a presença de hidróxidos e íons hidróxidos dos metais na solução, enquanto que em pH inferior a 5 encontramos praticamente 100% da concentração do íon metálico em solução. Em meio ácido, o processo de troca iônica não se mostrou tão favorável, devido à competição com os íons H^+ em solução aos sítios ativos do mineral. A modificação do pH afeta diretamente as

características dos minerais na fase sólida cujas cargas são dependentes de pH.

Os dados de capacidade de troca iônica obtidos foram relacionados a alguns parâmetros associados à natureza dos íons envolvidos, como o volume iônico hidratado e entalpia de hidratação, onde se obteve ajustes razoáveis, o que sugere que o tamanho do íon pode ser o fator governante do processo.

Os processos de troca iônica se ajustaram ao modelo de adsorção de Langmuir, sendo as isotermas de troca iônica classificadas, conforme Gilles, no tipo 2L para o caso do Cu^{2+} e do Cd^{2+} , 2S para Co^{2+} e Ni^{2+} , 5L para Pb^{2+} , 1L para o Cr^{3+} e 4S para Zn^{2+} .

A vermiculita se mostrou como um adsorvente natural para os íons metálicos investigados, podendo ser utilizada como material alternativo tendo em vista a sua alta disponibilidade, facilidade de manuseio, baixo custo e seletividade.

Capítulo V
REFERÊNCIAS

5.0 REFERÊNCIAS

- [1] LU, S.; GIBB, S. W.; COCHRANE, E., Effective removal of zinc ions from aqueous solutions using crab carapace biosorbent, *Journal of Hazardous Materials*, 149: 208, 2007.
- [2] ALLOWAY, B.J.; AYRES, D.C., *Chemical principles of environmental pollution*. London; New York: Blackie Academic & Professional, 1993.
- [3] SPIRO, T.G.; STIGLIANI, W.M., *Chemistry of the environment*. Upper Saddle River: Prentice Hall; London: Prentice Hall International, 1996.
- [4] KOKOSZKA, L.C.; FLOOD, J.W., *Environmental management handbook: toxic chemical materials and wastes*. New York, Marcel Dekker, 1989.
- [5] MOORE, J. W.; RAMAMORTHY, S., *Heavy metals in natural waters*, Springer Verley: New York, 1994.
- [6] VELI, S.; ALYÜZ, B., Adsorption of copper and zinc from aqueous solutions by using natural clay, *Journal of Hazardous Materials*, 149: 226, 2007.
- [7] JIMENEZ, R. S.; BOSCO, S. M. D.; CARVALHO, W. A., Remoção de metais pesados de efluentes aquosos pela Zeólita natural Escolécita – Influência da temperatura e do pH na adsorção em sistemas monoelementares, *Química Nova*, 5, 27: 734, 2004.
- [8] AGUIAR, M. R. M. P.; NOVAES, A. C.; GUARINO, A. W. S., Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos,

Química Nova, 25: 1145, 2002.

- [9] PEHLIVAN, E.; ALTUN, T., Ion-Exchange of Pb^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , and Ni^{2+} ions from aqueous solution by Lewatit CNP 80, *Journal of Hazardous Materials*, 140: 299, 2007.
- [10] RUBIO, J. and TESSELE, F., Removal of heavy metal ions by adsorptive particulate flotation, *Mineralogical Engineering*, 10: 671, 1997.
- [11] *Materiais e recursos geológicos*; Universidade do Minho, Lic. em Biologia Aplicada e Lic. em Geografia e Planeamento, 4, 2006/2007.
- [12] JACKSON, M.L., *Chemical composition of soils*. In: Bear, F.E. (Ed.) Chemistry of the soil. New York: Reinhold Publishing Corporation, 71, 1965.
- [13] HARLAND; C. E., *Discovery and Structure of Solid Inorganic Ion Exchange Materials*, Inorganic Materials, Royal society of chemistry, 2 Edição, cap. 1, 4.
- [14] SOUZA, P. S.; *Tecnologia das Argilas*, Ed. da USP/Edgard Blucher Ltda: São Paulo, 1, 1975.
- [15] PERGHER, S. B. C.; CORMA, A.; FORNÉS, V., Materiales laminares pilareados: preparación y propiedades, *Química Nova*, 5, 22: 693, 1999.
- [16] BRINDELY, G. W.; BROWN, G., *Crystal Structures of Clay Minerals and their X-Ray Identification*, Mineralogical Society: London, 1980.

- [17] FONTES, M.P.F.; CAMARGO, O.A.; SPOSITO, G. Eletroquímica das partículas coloidais e sua relação com a mineralogia de solos altamente intemperizados. *Scientia Agrícola*, 3, 58: 627, 2001.
- [18] UGARTE, J. F. O.; SAMPAIO, J. A.; FRANÇA, S. C. A., Vermiculita, CETEM 2005, cap. 32, 680.
- [19] LUNA, F. J.; SCHUCHARDT, U., Argilas pilarizadas – uma introdução, *Química Nova*, 22: 104, 1999.
- [20] LAGALY, G., Characterization of clays by organic compounds, *Clay Minerals*, 16: 1, 1981.
- [21] VELDE, B., *Introduction to Clay Minerals*, Chapman & Hall: London, 1992.
- [22] FONSECA, M. G., AIROLDI, C. J., Híbridos inorgânico-orgânicos derivados da reação de filossilatos com organossilanos, *Química Nova*, 5, 26: 700, 2003.
- [23] SOUZA SANTOS, P., *Ciência e tecnologia de argilas*. São Paulo: Edgar Blucher, 1992.
- [24] SOUZA SANTOS, P., *Estudo tecnológico de argilas montmoriloníticas do distrito de Boa Vista*, município de Capina Grande, Paraíba. São Paulo: EPUSP, 1968.
- [25] REICHLER, W.T., Synthesis of anionic clay minerals (mixed metal hydroxides, hydrotalcite), *Solid State Ionics*, 22: 135, 1986.
- [26] SANTOS, A. C. V.; MASINI, J. C., Evaluating the removal of Cd(II), Pb(II) and Cu(II) from a wastewater sample of a coating industry

by adsorption onto vermiculite, *Applied Clay Science*, 1, 2007.

- [27] MALANDRINO, M.; ABOLLINO, O.; GIACOMINO, A.; ACETO, M.; MENTASTI, E., Adsorption of heavy metals on vermiculite: Influence of pH and organic ligands, *Journal of Colloid and Interface Science*, 299: 537, 2006.
- [28] International Atomic Energy Agency (IAEA); *Application of Ion Exchange Processes for the Treatment of Radioactive Waste and Management of Spent Ion Exchangers*, Technical Report Series No. 408, IAEA, Vienna, Austria, 4, 2002.
- [29] WILLIAMS-DARYN, S.; THOMAS, R. K., The interaction of a vermiculite by cationic surfactants and its subsequent swelling with organic solvents, *Journal Colloid Interface Science*, 255: 303, 2002.
- [30] SILVA, U. G.; MELO, M. A. F.; SILVA, A. F.; FARIAS, R. F., Adsorption of crude oil on anhydrous and hydrophobized vermiculite, *Journal Colloid Interface Science*, 260: 302, 2003.
- [31] XU, J.; YI, R. K.; XU, Y.; LI, L.; MENG, Y. Z., Preparation of poly(propylene carbonate)/organo-vermiculite nanocomposites via direct melt intercalation, *Eur. Polym. J.*, 41: 881, 2005.
- [32] HARO, M.C.J.; PÉREZ-RODRÍGUEZ, J. L.; POYATO, J.; PÉREZ-MAQUEDA, L. A.; RAMÍREZ-VALLE, V.; JUSTO, A.; LERF, A.; WAGNER, F. E., Effect of ultrasound on preparation of porous materials from vermiculite, *Applied Clay Science*, 30: 11, 2005.
- [33] BRIGATTI, M. F.; LAURORA, A.; Malferrari, D.; M'EDICI, L.; POPPI, L., Adsorption of $[Al(Urea)_6]^{3+}$ and $[Cr(Urea)_6]^{3+}$ complexes in the vermiculite interlayer, *Applied Clay Science*, 30: 21, 2005.

- [34] COVELO, E. F.; VEGA, F. A.; ANDRADE, M. L., Simultaneous sorption and desorption of Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, and Zn in acid soils II. Soil ranking and influence of soil characteristics, *Journal of Hazardous Materials*, 147: 862, 2007.
- [35] CASES, J. M.; BEREND, I.; FRANÇOIS, M.; URIOT, J. P.; MICHOT, L. J.; THOMAS, F., *Clays and Clay Minerals*, 45: 18, 1997.
- [36] BELHATECHE, D. H.; Choose appropriate wastewater treatment technologies, *Chemical engineering progress* , 91: 32, 1995.
- [37] JIMENEZ, R. S.; BOSCO, S. M. D.; CARVALHO, W. A., Remoção de metais pesados de efluentes aquosos pela Zeólita natural Escolécita – Influência da temperatura e do pH na adsorção em sistemas monoelementares, *Química Nova*, 5, 27: 735, 2004.
- [38] ABOLLINO, O.; GIACOMINO, A.; MALANDRINO, M.; MENTASTI, E.; Interaction of metal ions with montmorillonite and vermiculite, *Applied Clay Science*, 1, 2007.
- [39] BLAIS, F. J.; SHEN, S.; MEUNIER, N.; TYAGI, R. D., Comparison of natural adsorbents for metal removal from acidic effluent, *Environmental Technology*, 24: 205, 2003.
- [40] MEIRA, J. M. L., Argilas: O que são, suas propriedades e classificações, *Comunicações técnicas*, 2, 2001.
- [41] GREGG, S. J.; SING, K. S. W., *Adsorption, Surface Area and Porosity*, Academic Press: London, 1982.
- [42] FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R., *Catálise Heterogênea*,

Fundação Calouste Gulbenkian: Lisboa, 1987.

- [43] REDDY, C. R.; NAGENDRAPPA, G.; JAI PRAKASH, B. S., Surface acidity study of M^{n+} -montmorillonite clay catalysts by FT-IR spectroscopy: Correlation with esterification activity, *Catalysis Communications*, 8: 241, 2006.
- [44] OKADA, K.; ARIMITSU, N.; KAMESHIMA, Y.; NAKAJIMA, A.; MACKENZIE, K. J. D., Solid acidity of 2:1 type clay minerals activated by selective leaching, *Applied Clay Science*, 31: 186, 2006.
- [45] ADAMSON, A. W., Physical Chemistry of Surfaces, John Wiley, New York, 1990.
- [46] GILLES, C.H.; SMITH, D., A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm / I theoretical, *Journal Colloid Interface Science*, 47: 755, 1974.
- [47] EVERETT, D. H., Thermodynamics of adsorption from solution. Part 1. Perfect systems, *Trans faraday Society*, 60: 1803, 1964.
- [48] AIROLDI, C. AND ALCÂNTARA, E. F. C., Chemisorption of divalent cations on N-(2-pyridyl)acetamide immobilized silica gel - a thermodynamic study, *Journal Chemistry Thermodynamics*, 27: 623, 1995.
- [49] MORRITA, A., *Manual de Preparação de Soluções e Solventes*, Edgard Blucher, São Paulo, 1995.
- [50] ALBERS, A. P. F.; MELCHIADES, F. G.; MACHADO, R.; BALDO, J. B.; BOSCHI, A. O., Um método simples de caracterização de

argilominerais por difração de raios-x, *Anais do 45º Congresso Brasileiro de Cerâmica*, 30 de maio a 2 de junho de 2001 - Florianópolis – SC.

- [51] BACHE, B. W., The measurement of cation exchange capacity of soils, *Journal Sci. Food Agric.*, 27: 273, 1976.
- [52] MOORE, D. M.; REYNOLDS JR, R. C., *X-Ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals*, 2a edition. Oxford-New York: Oxford University Press, 1997.
- [53] HALLIDAY, D.; RESNICK, R.; WALKER, J., *Fundamentos de Física Ótica e Física Moderna*, 4a Ed. Livros Técnicos e Científicos Editora S.ª, 1995 (traduzido do original *Fundamental of Physics*, 4th edition, extended Version).
- [54] NAKAMOTO, K., *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*. 4 th ed.; John Wiley and Sons, New York, 1986.
- [55] SILVERTEIN, R. M.; BASSER, G. C.; MORRILL, T. C., *Spectrometric Identification of Organic Compounds*. John Wiley & Sons Inc., 2a ed., New York, 1990.
- [56] NEWMAN, A. C. D., *Chemistry of clays and clays minerals*, 1ª ed., Mineralogical Society, London, 1987.
- [57] KRESTOV, G. A., *Thermodynamics of Solvation: Solution and Dissolution; Ions and Solvents; Structure and Energetics*, Ellis Horwood, 1ª ed., Londres, 1991.
- [58] MARCUS, Y., *Ion Solvation*, John Wiley, London, 1985.

- [59] BEM-NAIM, A., *Solvation Thermodynamics*, Plenum Press, New York, 1987.