

ESTUDO DA VERMICULITA COMO ADSORVENTE DE ÍONS COBRE (II) EM SOLUÇÃO AQUOSA.

Study of vermiculite as adsorbent of ions copper (II) in aqueous solution.

Priscila Quartarone, Márcia Angélica F. S. Neves* e Luiz Fernando S. Caldas

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio de Janeiro, *campus* Nilópolis, RJ. Rua Lúcio Tavares, 1045, Nova Cidade. CEP: 26530-060. *E-mail: marcia.neves@ifrj.edu.br

RESUMO

O presente trabalho contempla a utilização de um argilomineral (vermiculita) na sua forma expandida e natural com e sem ativação química, como adsorvente de íons cobre (II) em solução aquosa. Os resultados foram analisados por Espectrofotometria de UV-visível. A vermiculita expandida apresentou o melhor resultado, tendo um percentual de retenção de 87,6% após 2 horas de contato e de 92,7% após 6 horas de contato.

Palavras-chave: Adsorção, vermiculita, íons cobre, espectrofotometria.

ABSTRACT

The present work describes the use of a clay mineral (vermiculite) in its expanded form and natural and non-chemical activation of copper ions as adsorbent (II) in aqueous solution. The results were analyzed by UV-visible spectrophotometry. The expanded vermiculite showed the best results, with a retention rate of 87.6% after 2 hours of contact and 92.7% after 6 hours of contact.

Keywords: Adsorption, vermiculite, copper ions, spectrophotometry.

INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, devido principalmente ao desenvolvimento industrial, tem-se colocado em risco a qualidade das águas. Isto ocorre, muitas vezes, devido à negligência no tratamento das águas industriais e a acidentes e descuidos cada vez mais constantes (MAGOSSO, 2008). Entre os poluentes mais perigosos dos sistemas hídricos destacam-se os metais pesados, como o cobre, que possuem a capacidade de bioconcentrar na cadeia alimentar atingindo altas concentrações nos níveis tróficos mais superiores (TOMASSI, 2008). Vale ressaltar que o cobre é um nutriente muito importante para plantas e seres humanos, porém acima dos níveis toleráveis torna-se tóxico. Nas plantas seu excesso restringe o desenvolvimento das raízes e causa amarelecimento e queda posterior das folhas (MALAVOLTA, 2002). Já nos seres humanos, afeta o trato digestivo causando dores, vômito excessivo e letargia (ZEINES, 2002). Além disso, o seu metabolismo está envolvido com patologias e estresse oxidativo, como é o caso da doença de Wilson (MORO, 2007). Em adultos humanos não são esperados efeitos adversos provocados pela ingestão de até 35 mg/dia (VAITSMAN, 2005).

De acordo com a Resolução CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente) n° 357 de 2005 – art. 34, o limite máximo que poderá ser lançado desse metal, direta ou indiretamente nos corpos de água, é de $1,0\text{mg L}^{-1}$. Com isso, todo efluente contaminado com esse metal deverá ser tratado, a fim de satisfazer tal exigência.

Os métodos usualmente utilizados na remoção de metais pesados na maioria das vezes apresentam baixa eficiência, geração de grande volume de lodo químico e/ou custo elevado quando os metais estão em baixas concentrações (BARROS, 2009). Portanto, faz-se necessário a procura por métodos alternativos de baixo custo e alta eficiência. E é neste âmbito que surge a utilização dos argilominerais, como a vermiculita, para adsorver metais pesados, pois além de serem encontrados abundantemente no Brasil, apresentam alta capacidade de troca catiônica e alta área superficial.

O nome vermiculita deriva do latim *vermiculus* que significa pequeno verme e se deve ao fato deste material possuir a capacidade de se expandir sob aquecimento, durante o qual suas partículas movimentam-se de forma semelhante à dos vermes (UGARTE *et al.*, 2005a; UGARTE *et al.*, 2008).

A vermiculita, $(\text{Mg}, \text{Ca})_{0,7} (\text{Mg}, \text{Fe}^{3+}, \text{Al})_{6,0} [(\text{Si}, \text{Al})_8 \text{O}_{20}] [\text{OH}]_4 8\text{H}_2\text{O}$, é um aluminossilicato hidratado de ferro e de magnésio da família dos filossilicatos que possui estrutura micáceo-lamelar com cátions trocáveis interlamelares (UGARTE *et al.*, 2005a; DEER *et al.*, 1981).

A estrutura cristalina lamelar da vermiculita é formada pela célula unitária do grupo do argilomineral 2:1, que contém uma camada central octaédrica de íons (Mg, Fe) que fica entre duas camadas de tetraedros de SiO_4 unidos e apontando para dentro (AGUIAR, 2002; DEER *et al.*, 1981). Da mesma forma que ocorre no talco e na flogopita, a parte central desta camada composta pode ser considerada como do tipo brucita, no qual dois em cada três íons (OH), de cada lado foram substituídos por oxigênios apicais de um tetraedro SiO_4 (DEER *et al.*, 1981). Devido principalmente a substituições isomórficas de silício no sítio tetraédrico por alumínio, surge carga lamelar negativa que é compensada pela presença de íons interstratos (cátions hidratados) que em vermiculitas naturais são frequentemente íons de magnésio, embora também ocorra cálcio e muito raramente sódio. Assim, a capacidade de troca catiônica das vermiculitas (entre 100 e 260) é a mais elevada de todos os minerais argilosos (DEER *et al.*, 1981). Estes cátions também são chamados de cátions de compensação, interciais ou trocáveis (AGUIAR, 2002).

Os cátions interstratos podem ser trocados por outros, de tal forma que se pode preparar vermiculitas com Mg, Fe, Na, K, Rb, Cs, Ba, Li, H e NH_4 como cátions interstratos (DEER *et al.*, 1981).

As posições octaédricas da vermiculita são ocupadas principalmente por Mg^{2+} e Fe^{2+} , mas tem-se substituição apreciável de Al^{3+} e Fe^{3+} e em quantidade menores de Ti, Li, Cr, Ni e outros íons (DEER *et al.*, 1981).

A Figura 1 ilustra a estrutura idealizada da vermiculita, onde se observam as duas camadas tetraédricas e uma camada central octaédrica, unidas entre si por oxigênios comuns, formando uma lamela do tipo 2:1 (ALVES, 2009).

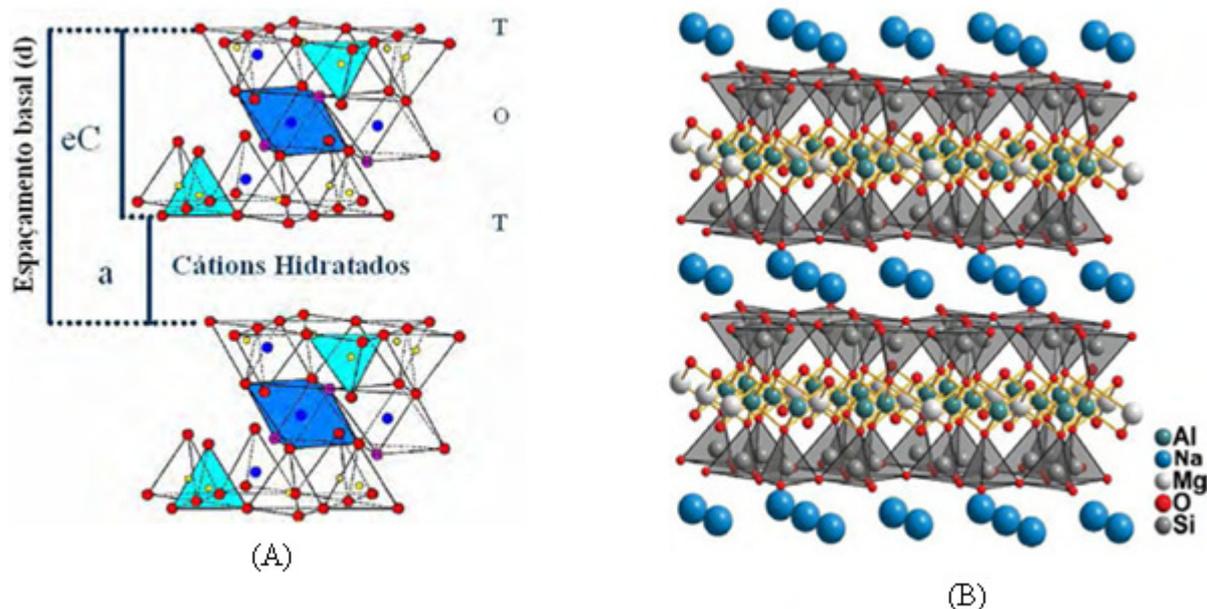


Figura 1. Ilustração da estrutura da vermiculita (A) e com a representação dos íons sódio no espaço interlamelar (B) (Fonte: ALVES, 2009).

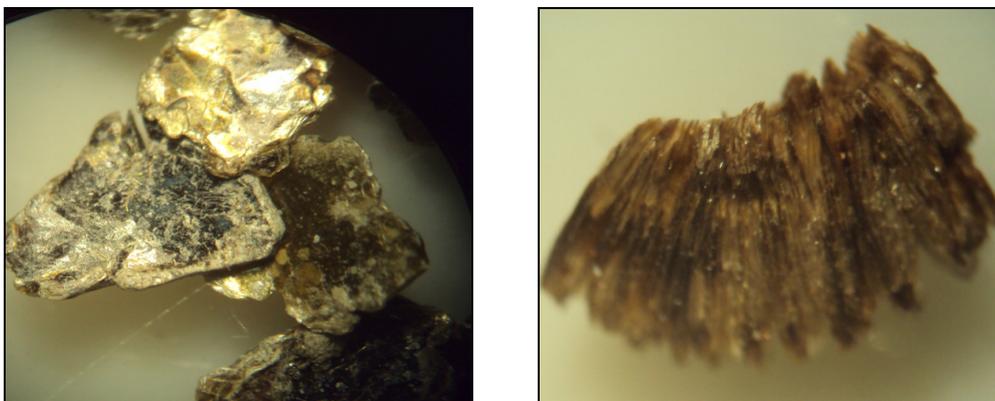
Na Figura 1 estão ilustrados também a distância interplanar basal (d) destes compostos, bem como a espessura da camada (eC) e a distancia interlamelar (a).

O valor comercial da vermiculita está, exatamente, na camada de moléculas de água que intercala as camadas de alumínio e silício na estrutura do mineral, a qual responde pelo seu elevado índice de expansão. Essas moléculas de água, quando aquecidas, de forma rápida e a temperaturas elevadas (800 a 1000°C), transformam-se em correntes de ar quente e causam aumento no volume do mineral em até 20 vezes. Esse processo, chamado de expansão térmica, confere ao produto final múltiplas aplicações industriais. Na forma expandida a vermiculita é quimicamente ativa e biologicamente inerte, além de possuir baixa densidade (UGARTE, 2005; UGARTE *et al.*, 2005a; UGARTE *et al.*, 2008).

O presente trabalho teve como principal objetivo avaliar a capacidade do argilomineral (vermiculita) nas suas formas: a) natural; b) ativada quimicamente; e c) expandida termicamente como adsorvente de íons cobre (II) em solução aquosa.

MATERIAL E MÉTODOS

A vermiculita natural utilizada neste estudo foi cedida pelo CETEM-RJ (Centro de Tecnologia Mineral) e a vermiculita expandida foi obtida por doação. Em microscópio estereoscópico, com aumento de 40 vezes, no laboratório de microscopia do IFRJ, *campus* Nilópolis observou-se uma amostra de vermiculita antes e depois da expansão térmica, conforme mostra a Figura 2.



(A)

(B)

Figura 2. Fragmentos de vermiculita bruta (A) e vermiculita expandida (B) ao microscópio estereoscópico. Aumento: 40x.

O argilomineral foi aplicado como adsorvente de íons cobre (II) em solução aquosa baseada na metodologia usada por UGARTE (2005). O ensaio de ativação química da vermiculita foi baseado na metodologia empregada por SANTOS (2010) e a análise quantitativa dos íons cobre (II) após o ensaio de adsorção foi feita por espectrofotometria de UV-visível utilizando a metodologia desenvolvida por CALDAS (2011) e pela técnica de absorção atômica em chama adotada como referência.

Separação Granulométrica da vermiculita natural e da vermiculita expandida

O argilomineral foi submetido a um processo de separação granulométrica utilizando peneiras com abertura de malha de 2,00 mm, 1,00 mm e 63 μm de diâmetro (10, 18 e 230 mesh, respectivamente). A faixa utilizada para trabalho da vermiculita expandida ficou compreendida entre 1,00 e 2,00 mm e da vermiculita natural, o tamanho da partícula maior do que 2,00 mm.

Avaliação do tipo de vermiculita no processo de adsorção de íons cobre (II) em solução aquosa

Nesta avaliação utilizou-se a vermiculita expandida e a vermiculita natural nas faixas granulométricas descritas anteriormente. Para tal, colocou-se 2,0 g de cada vermiculita, em contato com 20,00 mL de solução de cobre (II) a 200 mg L^{-1} em erlenmeyer de 125 mL sob agitação, em shaker, a temperatura ambiente durante 2 horas. Em seguida foi realizada a filtração a vácuo utilizando membrana de 0,45 μm em kitassato de 250 mL. O filtrado foi armazenado em frascos plásticos para ser quantificado posteriormente.

Tratamento químico da vermiculita natural

As ativações químicas, básica e ácida, foram realizadas na amostra de vermiculita natural. Para ativação ácida colocou-se a amostra em contato com solução de HCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ sob agitação magnética por 1 hora, sendo posteriormente filtrada, lavada com água destilada e seca a temperatura ambiente. Já para ativação básica foi feito o mesmo procedimento sendo que utilizando solução de NaOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$.

Avaliação da capacidade de retenção de íons cobre (II) em solução aquosa em relação à ativação do argilomineral

Nesta avaliação utilizou-se a vermiculita natural com e sem ativação. Para tal, colocou-se em erlenmeyer de 125 mL aproximadamente 2,0 g de cada vermiculita em contato com 20,00 mL de solução de cobre (II) a 200 mg L^{-1} sob agitação, no shaker, a temperatura ambiente durante 2 horas de contato. Posteriormente, foi feita a filtração à vácuo, utilizando membrana de $0,45 \mu\text{m}$ em kitassato de 250 mL. O filtrado foi armazenado em frascos plásticos para ser quantificado posteriormente.

Avaliação do tempo de contato na capacidade de adsorção da vermiculita expandida

Em erlenmeyers de 125 mL foram colocados aproximadamente 2,0 g de vermiculita expandida em contato com 20,00 mL de solução de cobre (II) a 200 mg L^{-1} sob agitação, no shaker, a temperatura ambiente variando o tempo de contato de 2, 4 e 6 horas. Posteriormente foi feita a filtração à vácuo, utilizando membrana de $0,45 \mu\text{m}$ em kitassato de 250 mL. O filtrado foi armazenado em frascos plásticos para ser quantificado posteriormente.

Análise quantitativa dos íons cobre (II) após o processo de adsorção por Espectrofotometria de UV-visível

A Metodologia desenvolvida por CALDAS *et al* (2011) consiste na formação de um complexo ternário, de cor azul, com máxima absorção em 595 nm formado entre o analito e a PF (9-fenil-2,3,7-triidroxi-6-fluorona), como par iônico o CPC (cloreto de cetilpiridínio), tendo o TX-100 (Triton X-100) a função de aumentar a solubilidade desta macromolécula (complexo, $[\text{PF-Cu}(\text{OH})_2]^{-1}$) em água. Sendo realizada em condições experimentais otimizadas (Tabela 1).

Tabela 1. Condições experimentais otimizadas, para determinação espectrofotométrica de cobre.

Variável	Condição otimizada
pH	8,0
[PF]	$6,2 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$
[CPC]	$1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$
[TX-100]	$1,03 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$

Foram feitas curvas analíticas para a quantificação de cobre nas amostras estudadas com faixa linear entre 20 a 320 $\mu\text{g L}^{-1}$ com as condições otimizadas (Tabela 1) realizados em triplicata.

Para a análise de cada amostra foi adicionado 1,00 mL da mesma, após diluição adequada, para um volume final de 25,00 mL nas condições otimizadas e também realizadas em triplicatas.

Análise quantitativa dos íons cobre (II) após o processo de adsorção pelo método de referência Absorção Atômica em Chama (FAAS)

Foram elaboradas curvas analíticas para a quantificação de cobre nas amostras estudadas com faixa linear de 0,1 mg L^{-1} a 1,0 mg L^{-1} a partir da adição de volumes variados da solução padrão de cobre de 10 mg L^{-1} e avolumadas com água deionizada ao volume final de 25,00 mL.

Vale ressaltar que o método de Espectrometria de Absorção Atômica foi apenas adotado como o método referência a fim de comparar com a metodologia espectrofotométrica de CALDAS *et al.* (2011).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A fim de se averiguar se o método de Espectrofotometria de UV-visível adotado para quantificação dos íons cobre (II) em solução aquosa possui uma performance adequada, algumas amostras também foram quantificadas por Espectrometria Absorção Atômica em Chama que é a técnica mais utilizada na literatura na determinação de cobre. Para tal, determinou-se as seguintes figuras de mérito de ambos os métodos: Linearidade da curva, Coeficiente de correlação linear (R^2), Limite de detecção (critério 3S), Limite de quantificação (critério 10S).

Para o método de Espectrofotometria de UV-Visível foi obtida a curva de calibração apresentada na Figura 3, onde são mostrados a equação da reta e o R^2 . Na faixa linear de 20 a 320 $\mu\text{g L}^{-1}$ o limite de detecção do método aferido foi de 2,9 $\mu\text{g L}^{-1}$ e o limite de quantificação foi de 9,7 $\mu\text{g L}^{-1}$.

Já para o método de Espectrometria de Absorção Atômica com Chama obteve-se a equação da reta igual a $\text{Abs} = 0,254 [\text{Cu(II)}] + 0,001$ conforme apresentado na Figura 4. Neste caso, na faixa linear de 0,1 mg L^{-1} a 1,0 mg L^{-1} o limite de detecção do método foi de 12,3 $\mu\text{g L}^{-1}$ e o limite de quantificação foi de 41,1 $\mu\text{g L}^{-1}$.

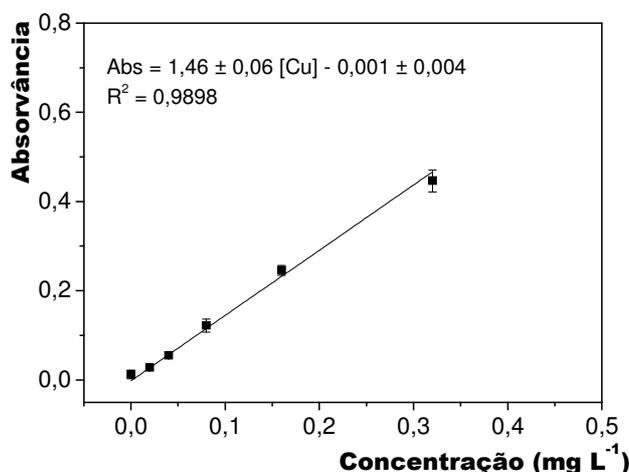


Figura 3. Curva analítica aplicada na quantificação do cobre pela metodologia avaliada.

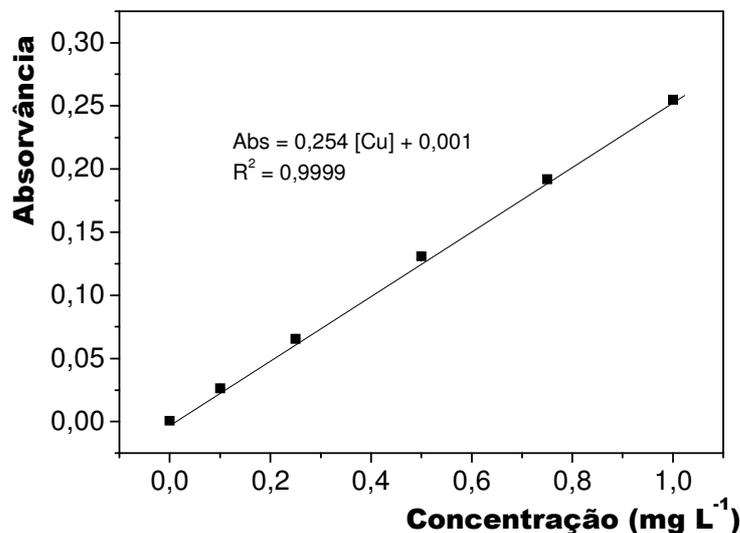


Figura 4. Curva analítica aplicada na quantificação do cobre pela técnica de Espectrometria de Absorção Atômica com Chama.

A Tabela 2 traz um comparativo entre os resultados obtidos pela metodologia avaliada e o método referência Espectrometria de Absorção Atômica com Chama (FAAS).

Tabela 2. Porcentagens adsorvidas pelo argilomineral obtidas pela metodologia espectrofotométrica de CALDAS *et al.* (2011) e por FAAS.

Amostras [Cu(II)] inicial mg L ⁻¹	Tempo (h)	% de Cu (II) adsorvida (Espectrofotometria UV-vis)	% de Cu(II) adsorvida (F AAS)
195,752	2	87,6 ± 2,7	89,62 ± 2,58
195,752	4	90,6 ± 2,2	90,68 ± 1,65
195,752	6	93,2 ± 3,4	93,12 ± 3,29

* (n=2)

Após a aplicação da metodologia os resultados foram avaliados estatisticamente (t de student). O t calculado (-1,76) foi menor do que o t tabelado (2,57), indicando que não houve diferença estatística entre os valores encontrados pelas duas metodologias a 95% de confiança. Desta forma, os resultados mostraram que é possível utilizar um método muito mais simples e barato para a dosagem de íons cobre (II) em solução aquosa, que é então o método espectrofotométrico desenvolvido por CALDAS *et al.* (2011) que será utilizado em todos os estudos deste trabalho.

Avaliação do tipo de vermiculita como adsorvente de íons cobre (II) em solução aquosa

Esta etapa teve como principal objetivo verificar qual tipo de vermiculita apresenta o melhor resultado como adsorvente dos íons cobre (II) em solução aquosa. A Figura 5 apresenta o percentual de íons cobre (II) adsorvidos pela vermiculita expandida e pela vermiculita natural.

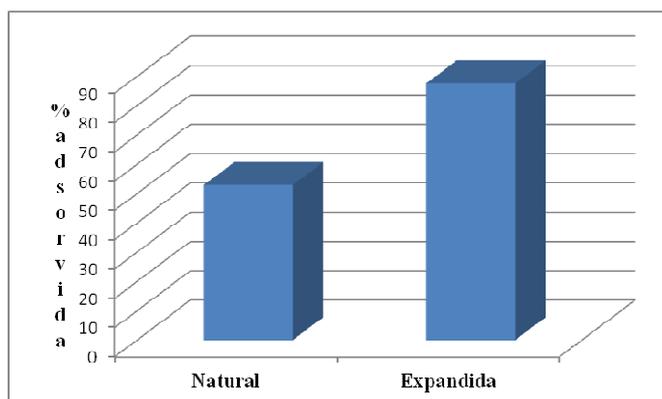


Figura 5. Porcentagem de íons cobre (II) adsorvida pela vermiculita natural e expandida.

Conforme pode ser observado a vermiculita expandida obteve o melhor resultado chegando a reter 87,6% dos íons cobre (II) que foi 35% maior do que obtido pela vermiculita natural. Este resultado já era esperado visto que a vermiculita expandida passa a ter grande área superficial e alta porosidade, características que faz com que este material tenha alta capacidade de troca catiônica (UGARTE, 2005a).

Avaliação da capacidade de retenção de íons cobre (II) em solução aquosa em relação a ativação do argilomineral

A fim de melhorar a capacidade de adsorção da vermiculita natural, a mesma foi submetida a ativação química com HCl 1,0 mol L⁻¹ e com NaOH 1,0 mol L⁻¹. A Figura 6 apresenta os resultados obtidos pela vermiculita natural com e sem ativação.

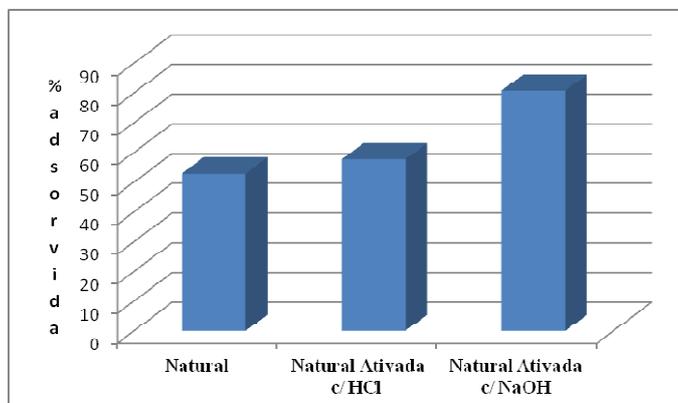


Figura 6. Porcentagem de íons cobre (II) adsorvida pela vermiculita natural com e sem ativação.

A ativação química com HCl e NaOH aumentou a capacidade de retenção da vermiculita natural, sendo o percentual aumentado, respectivamente, de 4,8% e de 27,9%. Com isso, a vermiculita natural ativada com NaOH chegou a reter 80,8% de íons cobre (II), que foi 6,8% menor do que foi retido pela vermiculita expandida. SANTOS (2010) também observou um aumento na capacidade de adsorção quando utilizou NaOH como fonte fornecedora de sódio.

Já a ativação ácida não foi tão eficiente provavelmente porque a ativação com HCl faz com que ocorra a destruição da estrutura cristalina da vermiculita, pois os cátions de ferro e alumínio estruturais são dissolvidos. Entretanto, a lixiviação provoca um aumento na quantidade de microporos e provavelmente por isso a vermiculita ativada com HCl adsorveu mais íons cobre (II) do que a vermiculita natural (WANDERLEY, 2009).

Avaliação do tempo de contato na capacidade de adsorção da vermiculita expandida

Como a vermiculita expandida obteve os melhores resultados foi feito um estudo da influência do tempo de contato no processo de adsorção. A Figura 7 apresenta os resultados obtidos, após a análise, do percentual de íons cobre (II) retidos pela vermiculita expandida.

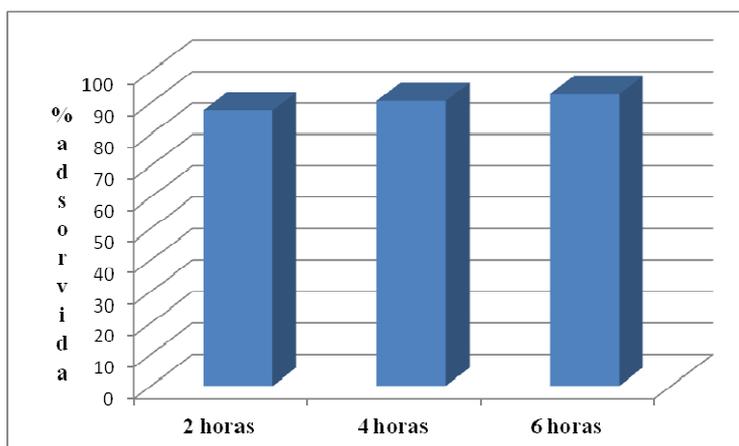


Figura 7. Porcentagem de íons cobre (II) adsorvida pela vermiculita expandida em diferentes tempos de contato.

Observou-se através dos valores obtidos que a vermiculita expandida teve um percentual de retenção de íons cobre (II) de no mínimo 87,6% e no máximo 92,7% nos tempos de contato avaliados. Um teste estatístico foi realizado (ANOVA) a fim de verificar se há diferença entre as médias. O F calculado foi maior do que F tabelado, com isso a hipótese nula foi rejeitada, demonstrando a diferença entre as médias obtidas, ou seja, há influência do tempo de retenção.

CONCLUSÕES

A utilização da vermiculita expandida como adsorvente mostrou-se viável, pois além de ser um adsorvente de baixo custo e ser encontrado abundantemente no Brasil, a mesma reteve um percentual de 92,7% de íons Cu (II) presente na solução aquosa após 6 horas de contato. Sendo assim, sua utilização é uma boa alternativa na minimização de impactos ambientais causados pela presença dos íons cobre em soluções aquosas.

Estudos vêm demonstrando que o elevado potencial de retenção de metais pesados pelo argilomineral era esperado, visto que a vermiculita expandida possui alta capacidade de troca catiônica (CTC) e superfície específica, propriedades que favorecem a adsorção dos metais pelo argilomineral quando em contato com soluções contendo metais pesados.

Para a vermiculita natural ativada com solução de NaOH e HCl houve um aumento na capacidade de adsorção, respectivamente, de 27,9% e 4,8%, melhorando assim a eficiência do argilomineral natural no processo de adsorção.

AGRADECIMENTOS

Ao IFRJ pelo apoio financeiro e ao CETEM-RJ pela doação da vermiculita.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AGUIAR M.R.M.P.; NOVAES A.C; GUARINO A.W.S. Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos. *Química Nova*, **25**(6B), 1145-1154, 2002.
- ALVES A.P.M. **Vermiculitas tratadas quimicamente na obtenção de sólidos microporosos como precursores para híbridos inorgânico-orgânicos com aplicações adsorptivas**. Tese (Doutorado em Química). João Pessoa, PB: Centro de Ciências Exatas e da Natureza da Universidade Federal da Paraíba, 2009. 124p.
- BARROS A.M, MUNHOZ L.F, ALMEIDA-NETO A.F. *et al.* Remoção de cobre de soluções sintéticas pela mistura de argilas. Minas Gerais: **VIII Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica**, 2009.
- CALDAS L.F.S; FRANCISCO B.B.A; NETTO, A.D.P. *et al.* Multivariate optimization of a spectrophotometric method for copper determination in Brazilian sugar-cane spirits using the Doehlert design. *Microchemical Journal*, **99**, 118-124, 2011.
- DEER, W.A, HOWIE R.A, AUSSMAN J. **Minerais constituintes das rochas – Uma introdução**. Editora: Fundação Calouste Gulbenkian, 1981. p. 295-299.
- MAGOSI, L.R; BONACELLA P.H. **Polição das águas**. São Paulo: Editora Moderna, 2ªed. 2008. 72p.
- MALAVOLTA E, GOMES F.P, ALCARDE J.C. **Adubos e adubações**. 1ª.ed. São Paulo: Nobel, 2002. p.9-15.
- MORO A.M., GROTO D, BULCÃO R. *et al.* Quantificação de cobre sério por espectrofotometria Vis comparável à espectrometria de absorção atômica com chama. *Bras. Patol. Med. Lab.*, **43**(4), 251-256, 2007.
- SANTOS M.M; **Estudo da sorção de metais pela vermiculita**. Paraná. Seminário de Iniciação Científica da UTFPR, 2010.
- TOMASSI L.R. **Meio Ambiente & Oceanos**. 1ª.ed. São Paulo: Editora Senac, 2008 (Série Meio Ambiente; 9), p.198-202.
- UGARTE J.F.O; MONTE M.B.M. **Estudo da Vermiculita como Adsorvente de Óleo e Metal Pesado**. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2005. 38p (Série Tecnologia Ambiental; 34).
- UGARTE J.F.O, SAMPAIO J.A, FRANÇA S.C.A. **Rochas & Minerais Industriais: Usos e Especificações**. 1ª.ed. Rio de Janeiro: CETEM, 2005a. p.677-698.
- UGARTE J.F.O, SAMPAIO J.A, FRANÇA S.C.A. **Rochas & Minerais Industriais: Usos e Especificações**. 2ª.ed. Rio de Janeiro: CETEM, 2008. p.865-887.
- VAITSMAN D.S; VAITSMAN M.S. **Água Mineral**. Rio de Janeiro: Editora Interciência LTDA, 2005. 219p (Interdisciplinar; 3). p.90-91.
- ZEINES V. **Boca saudável corpo saudável: um programa natural de cuidados com os dentes para manter o corpo sadio e equilibrado**. 1ª.ed. São Paulo: Editora Ground, 2002. p.205-207.