VII CONGRESSO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE







## PIBIC/CNPq/UFCG-2010

# EFEITOS DA ORGANOFILIZAÇÃO EM VERMICULITA PIROEXPANDIDA NA ADSORÇÃO DE METAIS PESADOS

# Marielle C. M. de Farias<sup>1</sup>; Claudia M. de O. Raposo<sup>2</sup>

## RESUMO

O grande interesse em estudar os argilominerais está fundamentado nas propriedades físicas e químicas as quais favorecem potenciais aplicações industriais. A versatilidade do argilomineral vermiculita após modificações estruturais por tratamento térmico o tem tornado atraente na aplicação de remoção de contaminantes tóxicos, quer em águas quer em solo poluídos. A modificação orgânica deste mineral tornando-o hidrofóbico tem sido considerada como fundamental para uma efetiva aplicação como agente de adsorção destas fontes. Neste estudo o objetivo primeiro foi organofuncionalizar frações de vermiculita esfoliadas e em seguida, avaliar os efeitos desta modificação na capacidade de adsorção de metais pesados. As amostras utilizadas, foram vermiculitas, em concentrados fino e médio, esfoliadas e modificadas organicamente para adsorção dos metais Cr<sup>3+</sup> e Pb<sup>2+</sup> cujos teores variavam entre 1 e 4 mmol(s). Os resultados obtidos por difração de raios X e espectroscopia no infravermelho, das amostras organicamente modificadas, evidenciaram não somente a formação de amostras tipicamente hidrofóbicas, mas, sobretudo a mudança de fases após os procedimentos adotados. Dentre as frações estudadas, o processo de adsorção foi mais expressivo para a fração média esfoliada organofuncionalizada, quando dos ensaios de adsorção com ambos os íons, cromo (III) e chumbo (II).

Palavras-chave: vermiculita, adsorção, metais pesados

# EFFECTS OF ORGANOPHILIZATION IN EXFOLIATED VERMICULITE IN THE ADSORPTION OF HEAVY METALS

## ABSTRACT

The considerable interest in studying the clay minerals is based on physical and chemical properties that advantage the potential for industrial applications. The versatility of the clay mineral vermiculite after structural changes by heat treatment has become attractive in the application of removing toxic contaminants either in water or soil polluted. The change of mineral organic hydrophobic making it has been considered essential for effective application as agent for adsorption of these sources. In this study the purpose was first organofunctionalised fractions of exfoliated vermiculite and then to evaluate the effects of this change in the adsorption capacity of heavy metals. The sample was vermiculite, medium and fine fractions, exfoliated and organically modified for adsorption of Cr<sup>3+</sup> and Pb<sup>2+</sup> metals with contents ranging between 1 and 4 mmol(s). The results obtained by X-ray diffraction and infrared spectroscopy, showed not only the training samples typically hydrophobic, but above the phase change after the procedures adopted. Among the fractions studied, the adsorption process was meaning for the average fraction organofunctionalised exfoliated when the adsorption experiments with both ions, chromium (III) and lead (II).

Keywords: vermiculite, adsorption, heavy metals

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>Aluna de Curso de Engenharia de Materiais, Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais, UFCG, Campina Grande, PB, E-mail: marielle\_cristinne87@hotmail.com

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>Engenheira Química, Prof<sup>a</sup>. Doutora, Unidade Acadêmica de Mineração e Geologia, UFCG, Campina Grande, PB, E-mail: raposo@dmg.ufcg.edu.br

## INTRODUÇÃO

O argilomineral vermiculita possui potenciais aplicações industriais e ambientais, devido à baixa densidade, a alta capacidade de absorção assim como, às excelentes propriedades acústicas e de isolamento térmico após modificação térmica. A piroexpansão gera uma estrutura porosa com volume de 10 a 20 vezes maior do que sua forma *in natura* fazendo com que esta amostra mineral flutue sobre a água por consequência da diminuição de sua densidade. Nestas condições este mineral tem sido relatado como eficaz agente de adsorção<sup>1-3</sup>.

No fenômeno de adsorção moléculas de um fluido, gás, vapor ou líquido se concentram sobre uma superfície. Provavelmente, este fenômeno ocorre devido o desbalanceamento de forças na superfície, produzindo então um campo de força no ambiente, o qual exerce atração sobre as moléculas de um fluido em contato com um sólido por um determinado tempo<sup>4</sup>.

O emprego da vermiculita como material adsorvente mostra-se cada vez mais promissor em virtude de suas propriedades de troca iônica, semelhantes às zeólitas e algumas argilas, podendo ser utilizada na remoção de compostos orgânicos poluentes derramados em superfícies de águas doce ou salgada. Entretanto, tentativas de se utilizar a vermiculita, puramente expandida no tratamento de águas contaminadas, demonstraram que, apesar de sua alta porosidade e elevada superfície específica a vermiculita expandida possui baixa capacidade de adsorção de compostos orgânicos, tornando-se necessária sua hidrofobização. Portanto, na forma de mineral hidrofóbico pode ser usado no tratamento de águas poluídas por rejeitos industriais, óleos, dentre outros, podendo também auxiliar a reparar desastres ambientais como os recentes derramamentos de óleo<sup>5,6</sup>.

A utilização deste mineral como um agente de troca iônica para a remoção de metais de transição de soluções aquosas diluídas mostrou que os íons divalentes são preferíveis aos trivalentes e a ordem preferencial foi Ni<sup>2+</sup> > Cu<sup>2+</sup> > Zn<sup>2+</sup> ≥ Cr<sup>3+</sup>. Também foi avaliado, como trocador iônico, em função do tempo de reação, pH, concentração de cátions e na presença de diferentes ligantes. Foi mostrado que a adsorção dos íons divalentes são preferenciais aos íons trivalentes e que a adsorção destes pela vermiculita diminui com a diminuição do pH e aumenta com a força iônica<sup>7-10</sup>.

As vermiculitas podem adsorver metais pesados através de dois mecanismos: a troca de cátions nos sítios planares, resultante das interações entre íons metálicos e carga negativa permanente, e através da formação de complexos de esfera interna nos grupos Si-O e Al-O nas bordas da partícula do mineral. Estes mecanismos são dependentes do pH, no entanto, este último sofre maior influência deste parâmetro, porque em condições ácidas mais grupos silanol e aluminol são protonados nas bordas<sup>8</sup>.

Sabe-se que os níveis de metais pesados no ambiente aumentaram consideravelmente, principalmente nas últimas décadas devido às diferentes atividades humanas, as quais causam sérios problemas de poluição tanto em sistemas aquáticos como no solo. Embora muitos metais pesados sejam essenciais em quantidades pequenas para o correto progresso dos ciclos biológicos, a maioria deles exerce efeitos tóxicos nas concentrações encontradas em ambientes de cidades poluídas. Diante das características dos minerais argilosos, estes são bons adsorventes para íons metálicos e algumas vezes tendo a vantagem de serem abundantes e baratos<sup>11</sup>.

Visando buscar uma alternativa para minimizar os efeitos dos metais pesados em águas poluídas este projeto teve por objetivo organofuncionalizar vermiculitas provenientes da União Brasileira de Mineração (UBM)/Paraíba/Brasil, previamente esfoliadas, e avaliar os efeitos desta modificação na capacidade de adsorção de metais pesados.

### **MATERIAIS E MÉTODOS**

A União Brasileira de Mineração/UBM/PB/Brasil cedeu as amostras de vermiculita, concentrados fino e médio, as quais foram previamente tratadas termicamente no Laboratório de Tratamento de Minérios/UAMG/UFCG e cedidas para a realização deste trabalho.

#### Procedimento de Organofilização das Amostras Minerais

As amostras acima referidas foram organicamente modificadas com o brometo de cetil trimetil amônio, denominado comercialmente de cetremide, em quantidade equivalente à capacidade de troca iônica máxima<sup>12</sup>. As amostras foram então denominadas de VFE<sub>ORG/M</sub><sup>3+;2+</sup><sub>(X)</sub> e VME<sub>ORG/M</sub><sup>3+;2+</sup><sub>(X)</sub>, vermiculitas fina e média esfoliadas, respectivamente. Os subscritos, ORG/M<sup>3+;2+</sup> e x indicam: amostras organofílicas, o metal adsorvido, Cr<sup>3+</sup> e Pb<sup>2+</sup>, e o teor, em concentração molar, usado dos citados metais.

#### Procedimento de Adsorção do Metal Pesado

Foram preparadas suspensões das amostras de vermiculita, para as frações acima referidas, em solução aquosa com espécies de Cr (III) e Pb (II), a partir do cloreto de cromo hexahidratado e do nitrato de chumbo, ambos (Vetec), pH igual a 2 e 4, respectivamente, cujos teores variaram entre 1-4 mmol(s). O

processo, por contato, foi realizado sob agitação constante, em temperatura ambiente por aproximadamente 24 horas. As amostras foram separadas, lavadas, secas em estufa em torno de 60 °C por 24 horas e então, cominuídas em malha 200 mesh.

### Caracterização das Amostras

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

A espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier, FTIR, das amostras foi realizada usando-se um espectrofotômetro modelo Perkin Elmer FTIR 400 na região entre 4000 e 400 cm<sup>-1</sup>.

As análises de fluorescência de raios X por energia dispersiva foram realizadas em um espectrômetro SHIMADZU modelo EDX-720 e a composição das amostras, *in natura* e organofílicas modificadas pela adsorção dos metais, Cr (III) e Pb(II), foram determinadas.

### **RESULTADOS E DISCUSSÃO**

Os difratogramas das amostras, VFE e VFE<sub>ORG</sub> e, VME e VME<sub>ORG</sub>, vermiculita, frações fina e média, são apresentados nas Figuras 1((a) e (b)), respectivamente. Distintos perfis são observados para as amostras modificadas com o surfactante, brometo de cetil trimetil amônio, VFE<sub>ORG</sub> e VME<sub>ORG</sub>, quando comparados àqueles das amostras não hidrofóbicas, VFE e VME. As transições de fases são marcadamente registradas pelas variações nas reflexões com destaque para o pico em 2theta em torno de 3,13° e 3,59°, VFE<sub>ORG</sub> e VME<sub>ORG</sub>, correspondendo às distâncias de 28,20 Å e de 24,59 Å, plano (001), respectivamente. Estes resultados correlacionados aos dados das respectivas amostras, somente esfoliadas, evidenciam um ganho significativo dos espaços basais das amostras primeiramente referidas, em torno de 2 vezes e 1/2, o que reflete de fato um procedimento efetivo.

Nas Figuras 2 ((a) e (b)) são mostrados os resultados da difração de raios X das amostras  $VFE_{ORG/Cr}^{3+}(1\leq X\leq 4 \text{ (mmol(s))})} e VFE_{ORG/Pb}^{2+}(1\leq X\leq 4 \text{ (mmol(s))})}$ , respectivamente. As primeiras reflexões observadas nas amostras  $VFE_{ORG/Cr}^{3+}(1\leq X\leq 4 \text{ (mmol(s))})$ , Figura 2a, também visualizadas em destaque, são registradas para valores de 2theta deslocados à esquerda correspondendo a 3,41°, em pico bem definido, para a amostra tratada com solução molar contendo 4 mmols de espécies de  $Cr^{3+}$ , e de 4,88° para as demais concentrações, isto é: 1, 2 e 3 mmol(s), cujos picos apresentam-se com baixa intensidade para as menores concentrações e, apenas um discreto ombro para a amostra após adsorção com solução contendo 3 mmols de espécies de cromo (III). No entanto, perfis semelhantes dos resultados de difração de raios X são observados para as amostras  $VFE_{ORG/Pb}^{2+}(1\leq X\leq 4 \text{ (mmol(s))})$ , Figura 2b, cujas distâncias basais mostram-se variando entre 35,74 e 38,89 Å.

Observam-se os resultados de difração de raios X das amostras, VME<sub>ORG/Cr</sub><sup>3+</sup>(15X54 (mmol(s))) e VME<sub>ORG/Pb</sub><sup>2+</sup>(15X54 mmol(s))), nas Figuras 3 ((a) e (b)). Os processos de adsorção mostram resultados idênticos àqueles tratados com a fração fina após todos os procedimentos adotados. Portanto, em todos os casos parece ocorrer uma maior afinidade da amostra mineral hidrofóbica para a adsorção com o íon chumbo (II) do que com o íon cromo (III). Tal fato está de acordo com a literatura onde ficou evidente também que íons divalentes são preferências aos íons trivalentes e que a adsorção destes pela vermiculita, diminui com a diminuição do pH e aumenta com a força iônica<sup>7-10</sup>.

A presença dos metais, cromo (III) e chumbo (II) nas amostras de vermiculitas, em ambas as frações,  $VFE_{ORG/M}^{3+;2+}(x)$  e  $VME_{ORG/M}^{3+;2+}(x)$ , fica evidenciada pelas mudanças de fases quando comparadas às respectivas amostras somente hidrofóbicas,  $VFE_{ORG}$  e  $VME_{ORG-}$ , Figuras 1 ((a) e (b)).



Figura 1 – Difratogramas de vermiculitas: (a) fração fina esfoliada e organofuncionalizada e, (b) fração média esfoliada e organofuncionalizada.



Figura 2 – Difratogramas da vermiculita fração fina organofuncionalizada: (a) adsorção com cromo (III) e (b) adsorção com chumbo (II).



Figura 3 – Difratogramas da vermiculita fração média organofuncionalizada: (a) adsorção com cromo (III) e (b) adsorção com chumbo (II).

Os resultados de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier das amostras, VFE<sub>ORG/M</sub><sup>3+;2+</sup>(x) e VME<sub>ORG/M</sub><sup>3+;2+</sup>(x), são apresentados nas Figuras 4 e 5 ((a) e (b)). Nas Figuras 4 ((a) e (b)) estão apresentados os espectros das amostras após adsorção com o cromo (III) e nas Figuras 5 ((a) e (b)) os espectros retratam as amostras após adsorção com o chumbo (II). As bandas referentes ao estiramento, v(OH), e deformação,  $\delta$ (OH), dos grupos hidroxílicos de água livre estão registradas em torno de 3440 e 1640 cm<sup>-1</sup> respectivamente, em todas as amostras. A banda registrada, em todos os espectros, na região em torno de 950 cm<sup>-1</sup> é atribuída ao estiramento Si-O-Si; e em 670 cm<sup>-1</sup> a vibração do AI-O caracterizando amostras do tipo silicato lamelar. Em todos os espectros bandas em torno de 2926 e 2816 cm<sup>-1</sup> estão registradas absorções típicas de estiramentos assimétrico e simétrico do grupo C-H, conseqüência da hidrofobização com o surfactante cetremide<sup>13-16</sup>.



Figura 4 – Espectros no infravermelho de vermiculitas: (a) fração fina esfoliada, (b) fração média esfoliada, organofuncionalizadas, adsorvidas com cromo (III) para concentrações variando de 1 - 4 mmol(s).



Figura 5 – Espectros no infravermelho de vermiculitas: (a) fração fina esfoliada, (b) fração média esfoliada, organofuncionalizadas, adsorvidas com cbumbo (II) para concentrações variando de 1-4 mmol(s).

Os resultados de fluorescência de raios X das amostras *in natura*, VFN e VMN, e após a adsorção dos metais pesados, Cr<sup>3+</sup> e Pb<sup>2+</sup>, VFE<sub>ORG/M</sub><sup>3+;2+</sup>(X) e VME<sub>ORG/M</sub><sup>3+;2+</sup>(X), são apresentados nas Tabelas 1-4. A análise dos dados de EDX das amostras após a adsorção com o cromo (III), VFE<sub>ORG/M</sub><sup>3+</sup>(X) e VME<sub>ORG/M</sub><sup>3+</sup>(X), Tabelas 1 e 2, respectivamente, mostram que a fração média respondeu melhor ao processo de adsorção quando comparado àqueles da fração fina. Provavelmente, os parâmetros relativos ao tamanho de partícula, área superficial e porosidade são responsáveis pela significativa adsorção do metal em estudo cromo (III). Para os dados relativos à adsorção do metal chumbo (II), a fração média mostra-se novamente mais eficiente do que a fração fina. Estes dados, analisados em conjunto com os resultados obtidos das caracterizações por DRX e FITR evidenciam e confirmam as considerações apresentadas.

Composição	VFE <sub>ORG</sub> (Cr <sup>3+</sup> /1mmol) (%)	<b>VFE<sub>ORG</sub></b> (Cr <sup>3+</sup> /2 mmols) <b>(%)</b>	VFE <sub>ORG</sub> <sup>3+</sup> (Cr <sup>3</sup> /3 mmols) <b>(%)</b>	<b>VFE<sub>ORG</sub></b> (Cr <sup>3+</sup> /4mmols) <b>(%)</b>	VFN (%)
SiO <sub>2</sub>	43,933	43,934	44,210	44,437	43,643
MgO	25,808	25,945	26,576	25,652	24,056
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14,919	15,169	15,462	15,290	14,677
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,752	0,854	0,704	0,867	0,429
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,244	7,489	6,114	7,203	8,684
K <sub>2</sub> O	3,834	3,525	3,635	3,621	4,560
SO <sub>3</sub>	1,371	1,059	1,322	0,778	1,323
TiO <sub>2</sub>	1,028	1,033	1,132	1,186	1,030
CaO	0,600	0,527	0,531	0,343	0,910
NiO	0,152	0,153	0,103	0,149	0,189
Br	0,011	0,006	0,005		
ZnO	0,004			0,004	
MnO	0,069	0,076	0,050	0,074	0,080
BaO	0,269	0,231	0,154	0,395	0,384
Rb <sub>2</sub> O	0,007				0,020

Tabela 1 – Resultados da análise de fluorescência de raios X da amostra de vermiculita, fração fina, *in natura* e piroexpandidas organofuncionalizadas após adsorção com cromo.

Composição	VME <sub>ORG</sub> (Cr <sup>3+</sup> /1mmol) <b>(%)</b>	<b>VME<sub>ORG</sub></b> (Cr <sup>3+</sup> /2 mmols) <b>(%)</b>	<b>VME<sub>ORG</sub></b> (Cr <sup>3+</sup> /3 mmols) <b>(%)</b>	<b>VME<sub>ORG</sub></b> (Cr <sup>3+</sup> /4mmols) <b>(%)</b>	VMN (%)
SiO <sub>2</sub>	44,118	44,643	43,194	44,273	42,663
MgO	25,150	25,193	26,606	27,334	26,424
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14,571	14,802	14,969	15,340	15,145
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,744	2,429	2,569	2,083	0,554
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,165	8,003	8,072	7,026	8,154
K <sub>2</sub> O	1,893	1,595	1,480	1,291	3,297
SO <sub>3</sub>	2,270	1,315	1,263		1,953
TiO <sub>2</sub>	1,143	1,109	1,047	1,062	1,065
CaO	0,569	0,557	0,478	0,480	0,485
NiO	0,175	0,173	0,173	0,161	0,165
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,036	0,026			
MnO	0,127	0,160	0,097	0,088	0,090
ZnO	0,006	0,005		0,005	0,006
Br	0,026	0,019	0,026	0,015	
SO <sub>3</sub>				0,842	
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>			0,026		
Rb <sub>2</sub> O	0,005				

Tabela 2 – Resultados da análise de fluorescência de raios X da amostra de vermiculita, fração média, *in natura* e piroexpandidas organofuncionalizadas após adsorção com cromo.

Composição	VFE <sub>ORG</sub> (Pb <sup>2+</sup> /1mmol) <b>(%)</b>	VFE <sub>ORG</sub> (Pb <sup>2+</sup> /2 mmols) <b>(%)</b>	VFE <sub>ORG</sub> (Pb <sup>2+</sup> /3 mmols) <b>(%)</b>	VFE <sub>ORG</sub> (Pb <sup>2+</sup> /4mmols) <b>(%)</b>	VFN (%)
SiO <sub>2</sub>	44,608	44,658	44,911	44,512	43,643
MgO	26,465	25,769	25,412	26,069	24,056
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15,330	15,450	15,023	15,046	14,677
PbO	1,037	1,126	1,383	0,943	
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,377	0,367	0,407	0,400	0,429
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,912	7,029	7,348	7,010	8,684
K <sub>2</sub> O	3,625	3,637	3,520	3,835	4,560
SO <sub>3</sub>					1,323
TiO <sub>2</sub>	1,092	0,983	0,845	0,930	1,030
CaO	0,315	0,523	0,525	0,637	0,910
NiO	0,146	0,146	0,154	0,146	0,189
ZnO					0,013
MnO	0,068	0,068			0,080
BaO		0,236	0,463	0,452	0,384
Rb <sub>2</sub> O	0,009	0,008	0,010	0,008	0,020

Tabela 3 – Resultados da análise de fluorescência de raios X da amostra de vermiculita, fração fina, *in natura* e piroexpandidas organofuncionalizadas após adsorção com chumbo.

Composição	VME <sub>ORG</sub> (Pb <sup>2+</sup> /1mmol) <b>(%)</b>	VME <sub>ORG</sub> (Pb <sup>2+</sup> /2 mmols) <b>(%)</b>	VME <sub>ORG</sub> (Pb <sup>2+</sup> /3 mmols) <b>(%)</b>	VME <sub>ORG</sub> (Pb <sup>2+</sup> /4mmols) <b>(%)</b>	VMN (%)
SiO <sub>2</sub>	44,446	45,130	45,343	45,289	42,663
MgO	27,547	27,023	26,305	25,810	26,424
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15,306	15,049	14,807	14,801	15,145
PbO	1,711	1,731	2,331	2,371	
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,484	0,512	0,541	0,536	0,554
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,876	7,088	7,283	7,669	8,154
K <sub>2</sub> O	1,675	1,653	1,600	1,523	3,297
SO <sub>3</sub>					1,953
TiO <sub>2</sub>	0,848	1,031	1,056	1,110	1,065
CaO	0,476	0,524	0,478	0,596	0,485
NiO	0,161	0,152	0,172	0,169	0,165
ZnO		0,006			0,006
MnO	0,086	0,084	0,085	0,090	0,090
BaO	0,282				0,006
Br	0,104	0,017		0,035	

Tabela 4 – Resultados da análise de fluorescência de raios X da amostra de vermiculita, fração média, *in natura* e piroexpandidas organofuncionalizadas após adsorção com chumbo.

Uma distribuição relativa do teor dos metais, Cr<sup>3+</sup> e Pb<sup>2+</sup>, adsorvidos pelas vermiculitas, frações fina e média, baseados nos dados obtidos por EDX está apresentada nas Figuras 6 ((a) e (b)), respectivamente. Observam-se valores crescentes de adsorção do metal Cr<sup>3+</sup>, Figura 6a, para as concentrações de 1 e 2 mmol(s) em ambas as amostras, VFE<sub>ORG/M</sub><sup>3+</sup><sub>(X)</sub> e VME<sub>ORG/M</sub><sup>3+</sup><sub>(X)</sub>. Para a concentração de 3 mmols de espécies do referido metal, observa-se comportamento distinto para as frações, fina e média, ou seja: continua aumentando o teor de metal adsorvido pela amostra VME<sub>ORG/M</sub> enquanto que, para a VFE<sub>ORG/M</sub> o teor diminui. Ao final do processo, concentração de 4 mmols, novamente se inverte o comportamento relativo aos teores de metal adsorvidos, isto é: decresce para a VME<sub>ORG/M</sub><sup>3+</sup><sub>(X)</sub> e cresce para VFE<sub>ORG/M</sub><sup>3+</sup><sub>(X)</sub>.

Na Figura 6b observa-se que os teores de espécies de  $Pb^{2+}$  adsorvidos é crescente para as concentrações de 1 a 3 mmol(s), em ambos os casos,  $VFE_{ORG/M}^{2+}(X)$  e  $VME_{ORG/M}^{2+}(X)$ . O fenômeno de adsorção se mantém crescente para a fração média e decresce para a fração fina. A resposta mais significativa registra-se para a amostra de  $VME_{ORG/Pb}^{2+}(1 \le x \le 4)$ . Tal fato pode estar relacionado a um conjunto de fatores como: o tamanho de partícula da amostra, maior área superficial e, portanto, maior número de sítios ativos, por ser um íon divalente, que é mais facilmente adsorvido, associado ao caráter ácido da solução mãe usada no processo de adsorção<sup>11</sup>.



(b)

Figura 6 – Perfis com base nos resultados de EDX. (a) com adsorção de cromo (III) e (b) com adsorção chumbo (II), para concentrações variando de 1-4 mmol(s), em vermiculitas frações fina e média organofuncionalizadas.

### CONCLUSÕES

Os resultados obtidos por difração de raios X e espectroscopia no infravermelho, das amostras organicamente modificadas, evidenciaram a formação de amostras tipicamente hidrofóbicas, assim como a mudança de fases após os procedimentos de adsorção adotados. Em análise comparativa entre todas as frações estudadas a adsorção mais significativa foi registrada para a fração média esfoliada organofuncionalizada, tanto na adsorção com o íon cromo (III) como na adsorção com o íon chumbo (II), o que, provavelmente, pode estar associada às características estruturais intrínsecas da amostra mineral estudada.

### AGRADECIMENTOS

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

### **REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

1. MACHADO, L. C. R.; LIMA, F. W. J.; PANIAGO, R.; ARDISSON, J. D.; SAPAG, K., LAGO, R. M. Polymer coated vermiculite–iron composites: Novel floatable magnetic adsorbents for water spilled contaminants. *Applied Clay Science*, v. 31, p. 207–215, 2006.

2. KEHAL M.; REINERT L.; DUCLAUX L. Characterization and boron adsorption capacity of vermiculite modified by thermal shock or  $H_2O_2$  reaction and/or sonication. *Applied Clay Science*, v. 48, p. 561–568, 2010.

3. LIU, Y.; ZHENG, Y.; WANG, A. Enhanced adsorption of Methylene Blue from aqueous solution by chitosan-*g*-poly (acrylic acid)/vermiculite hydrogel composites. *Journal of Environmental Sciences*, v. 22(4), p. 486–493, 2010.

4. SOUZA, J. R.; M. A. F. MELO, J. M. DANTAS, D. M. A. MELO. Clarificação de Efluentes da Indústria Têxtil utilizando Vermiculita ativada como Adsorvente: Estudo Cinético e Termodinâmico. In: Anais de Trabalhos Apresentados do 2° Encontro Brasileiro sobre Adsorção, Santa Catarina, p. 365-371, 2000.

5. JUNIOR, U. G. S., AQUINO, F. M., COSTA C. Hidrofobização de vermiculita a partir de gordura vegetal. **Congresso de Pesquisa e Inovação da Rede Norte Nordeste de Educação Tecnológica**, João Pessoa – Paraíba, 2007.

6. ZHAO, M.; TANG, Z.; LIU, P. Removal of methylene blue from aqueous solution with silica nano-sheets derived from vermiculite. *Journal of Hazardous Materials*, v. 158, p. 43–51, 2008.

7. STYLIANOU, M. A.; INGLEZAKIS, V. J.; MOUSTAKAS, K. G.; MALAMIS, S. P.; LOIZIDOU, M. D. Removal of Cu(II) in fixed bed and batch reactors using natural zeolite and exfoliated vermiculite as adsorbents. *Desalination*, v. 215, p. 133–142, 2007.

8. MALANDRINO, M.; ABOLLINO, O.; IANCOMINO, A.; ACETO, M.; MENTASTI, E. Adsorption of Heavy Metals on Vermiculite: Influence of pH Organic Ligands. *J. Colloid Interf. Science*, v. 299, p. 537-546, 2006.

9. FONSECA M. G.; OLIVEIRA, M. M.; ARAKAKI, L. N. H.; ESPINOLA, J. G. P.; AIROLDI, C. Natural Vermiculite as an Exchanger support for Heavy Cations in Aqueous Solution. *J. Colloid Interf. Science*, v. 285, p. 50-55, 2005.

10. SEABORN, D. J.; JAMENSON, G. H. Some ion Exchange Properties of Exfoliated Vermiculite. *Hydrometallurgy*, v. 2, p. 141-155, 1976.

11. ABOLLINO O., GIACOMINO A., MALANDRINO M., MENTASTI E.Interaction of metal ions with montmorillonite and vermiculite. *Applied Clay Science*, v. 38, p. 227–236, 2008.

12. CHEN, T. J.; SANTOS, P. S.; FERREIRA, H. C.; ZANDONADI, A. R.; CALIL, S. F.; CAMPOS, L. V. Determinação da Capacidade de Troca de Cátions e da Área Específica de Algumas Argilas e Caulins Cerâmicos Brasileiros pelo Azul de metileno e sua Correlação com Algumas Propriedades Tecnológicas. *Cerâmica*, v. 20, n. 79, p. 305-327, 1974.

13. SCHOSSELER, P. M.; GEHRING, A. U. Transition Metals in Llano Vermiculite Samples: An EPR Study. *Clays and Clay Minerals*, v. 44, n. 4, p. 470-478, 1996.

14. COLTHUP, N. B.; DALY, L. H.; WIBERLEY, S. E. *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy.* United States of America: Academic Press Limited, 1990.

15 CÉLINI, N.; BERGAYA, F.; PONCIN-EPAILLARD, F. Grafting of hydrocarbon mioeties on smectites by cold acetylene plasma and characterization of plasma-treated Clay mineral polyethylene nanocomposites. *Polymer*, v. 48, p. 58-67, 2007.

16. MADEJOVÁ, J. FTIR techniques in clay mineral studies. *Vibrat. Spectrosc.*, v. 31, p. 1-10, 2003.