

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
CURSO DE BACHARELADO EM QUÍMICA

LUISA TEODORO

**CARACTERIZAÇÃO DA ARGILA VERMICULITA EXPANDIDA PARA
POSSÍVEL APLICAÇÃO COMO ADSORVENTE**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

PATO BRANCO

2018

LUISA TEODORO

**CARACTERIZAÇÃO DA ARGILA VERMICULITA EXPANDIDA PARA
POSSÍVEL APLICAÇÃO COMO ADSORVENTE**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Câmpus Pato Branco, como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em química.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Raquel Dalla Costa Rocha

Coorientadora: Prof^a. Dr^a. Cristiane Regina Budziak Parabocz

PATO BRANCO

2018

TERMO DE APROVAÇÃO

O trabalho de diplomação intitulado CARACTERIZAÇÃO DA ARGILA VERMICULITA EXPANDIDA PARA POSSÍVEL APLICAÇÃO COMO ADSORVENTE foi considerado APROVADO de acordo com a ata da banca examinadora N° 8.2.2018 de 2018.

Fizeram parte da banca os professores:

Raquel Dalla Costa Rocha
Orientadora

Patrícia Teixeira Marques
Membro da Banca

Edilson Ferreira
Membro da Banca

RESUMO

TEODORO, Luisa. CARACTERIZAÇÃO DA ARGILA VERMICULITA EXPANDIDA PARA POSSÍVEL APLICAÇÃO COMO ADSORVENTE. 42 páginas. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2018.

O presente trabalho teve como objetivo caracterizar por padrões físico-químicos e mineralógicos da argila vermiculita expandida, determinando as propriedades de ponto de carga zero (pH_{pcz}), sítios ácidos e básicos, capacidade de troca catiônica (CTC) e realizando análises pelas técnicas de difração de raios-X (DRX), espectrometria de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). A interpretação dos resultados foi feita de modo a focar na possível utilização da argila como adsorvente de contaminantes e, sobre os mesmos, embasou-se suposições acerca das melhores condições de adsorção e estimou-se o caráter dos processos. Encontrou-se o ponto de carga zero da vermiculita próximo ao pH 8,56, valor corroborado pelo número de sítios básicos também ser maior do que o de sítios ácidos, em concordância com a estrutura química e carga superficial negativa prevista do mineral. A capacidade de troca catiônica foi de $1,22 \times 10^{-3}$ mmol de azul de metileno/100g de argila, valor inferior aos valores de CTC existentes na literatura dados por outros métodos. O difratograma de raios-X revelou alta cristalinidade e pureza do material. O espectro de infravermelho com transformada de Fourier indicou a presença de água adsorvida e grupos funcionais característicos da argila, reafirmando que a mesma é pura. A microscopia eletrônica de varredura forneceu imagens claras da estrutura lamelar e permitiu a medida da distância interlamelar, sugerindo elevada área superficial e capacidade de adsorção de moléculas de variados tamanhos. Pelo estudo dos resultados e com base na literatura já existente, concluiu-se que a argila vermiculita expandida tem grande potencial como adsorvente de contaminantes, desde que sejam previamente estudadas e adequadas as condições de adsorção à natureza da argila e do adsorbato.

Palavras-chave: Estudo mineralógico. Análise instrumental. Adsorção.

ABSTRACT

TEODORO, Luisa. CHARACTERIZATION OF THE EXPANDED VERMICULITE CLAY FOR POSSIBLE APPLICATION AS ADSORBENT. 42 pages. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2018.

The present work had as objective to characterize by physical chemical and mineralogical standards the expanded vermiculite clay, defining its zero charge point (pH_{zcp}), basic and acid sites, cationic exchange capacity (CEC) and performing analysis by the techniques of X-ray diffraction (XRD), Fourier transformation infrared spectrometry (FTIR) and scanning electronic microscopy (SEM). The interpretation of the results was done as to focus in the possible use of the clay as adsorbent of contaminants and the same results were used as theoretical background for suppositions about the best adsorption conditions and for estimating the quality of the processes. The zero charge point of the vermiculite was found near the pH 8,56, and such value was corroborated by the fact that the number of basic sites found was bigger than the number of acid sites, in concordance with the foreseen chemical structure and negative superficial charge of the mineral. The cationic exchange capacity (CEC) value found was of $1,22 \times 10^{-3}$ mmol of methylene blue/100g of clay, this value is below values of CEC found in the existing literature given by other methods. The X-ray diffratogram revealed the material's high cristalinity and purity. The Fourier transformation infrared spectrum indicated the presence of adsorbed water and the clay's characteristic functional groups, reaffirming that the clay is pure. The scanning electronic microscopy provided clear images of the sheet structure and allowed the measument of the intersheet distance, suggesting high superficial area and capacity to adsorb different sized molecules. By the results' study and with the existing literature's background, it was concluded that the expanded vermiculite clay has great potential as contaminant's adsorbent, as long as the conditions of adsorption are studied and adequated to the adsorbate's nature previously.

Keywords: Mineralogical study. Instrumental analysis. Adsorption.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação das lâminas octaédricas e tetraédricas nas argilas 1:1 (LUCHESE, 2002 p.159).	5
Figura 2 - Representação das lâminas octaédricas e tetraédricas nas argilas 2:1 (LUCHESE, 2002, p.159).	6
Figura 3 - Fotografia da argila vermiculita expandida. Fonte: Earth Magazine.....	7
Figura 4 - Concentrações de calibração da solução de azul de metileno.	17
Figura 5 - Concentração inicial e após adsorção da solução.	17
Figura 6 - Espectro de FTIR da argila vermiculita, dispersa em KBr, em pastilha.	20
Figura 7 - Difratoograma de Raios-X da vermiculita expandida.	22
Figura 8 - Imagem obtida por MEV da argila vermiculita. Ampliação de 60x.	24
Figura 9 - Imagem obtida por MEV da argila vermiculita. Ampliação de 150x.	24
Figura 10 - Imagem obtida por MEV da argila vermiculita. Ampliação de 500x. Editada em contraste, brilho e medições pelo software do equipamento.....	25
Figura 11- Imagem obtida pelo MEV da argila vermiculita. Ampliação de 4000x. Editada em contraste, brilho e medições pelo software do equipamento.....	26

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Resultados obtidos do ensaio de determinação do ponto de carga zero da vermiculita.	13
Tabela 2 - Massa equivalente dos grupos superficiais ácidos e básicos encontrados pelo método de BOEHM, 1994.....	15
Tabela 3 - Absorbância medida na solução após a adsorção e concentração calculada a partir da equação da reta.	18

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 - Valores de pH da solução antes e depois do contato por 24h com a argila.	14
Gráfico 2 - Gráfico da absorvância em 655 cm^{-1} para as concentrações de 5,00, 4,00, 3,00, 2,00, 1,00 0,75, 0,50, 0,25 e $0,10 \times 10^{-7}$ mol/L da solução de azul de metileno.....	18

LISTA DE ABREVIATURAS

cmol – centimol

CTC – capacidade de troca catiônica

DRX – difratometria de raios-X

FTIR – infravermelho com transformada de Fourier

kJ – kilojoule

MEV – microscopia eletrônica de varredura

meg – miliequivalente-grama

mmol - milimol

pH – potencial hidrogeniônico

rpm – rotações por minuto

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVOS	2
2.1 OBJETIVO GERAL	2
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	2
3 REFERENCIAL TEÓRICO	3
3.1 ADSORÇÃO COMO ALTERNATIVA DE TRATAMENTO DE EFLUENTES.....	3
3.2 ARGILAS COMO ADSORVENTES	4
3.3 VERMICULITA	6
4 MATERIAL E MÉTODOS	10
4.1 MATERIAIS	10
4.1.1 Argila	10
4.1.2 Instrumentação.....	10
4.2 MÉTODOS	10
4.2.1 Ponto de carga zero (pH_{pcz})	10
4.2.2 Sítios ácidos e básicos.....	11
4.2.3 Capacidade de Troca Catiônica (CTC).....	11
4.2.4 Difração de Raios-X (DRX)	12
4.2.5 Espectrometria no Infravermelho com Transformada de Fourier	12
4.2.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	12
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	13
5.1.1 Ponto de carga zero (pH_{pcz})	13
5.1.2 Sítios ácidos e básicos.....	15
5.1.3 Capacidade de Troca Catiônica (CTC).....	16
5.1.4 Espectrometria no Infravermelho com Transformada de Fourier	19
5.1.5 Difração de Raios-X (DRX)	21
5.1.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	23
6 CONSIDERAÇÕES FINAIS	27
REFERÊNCIAS	29

1 INTRODUÇÃO

A contaminação de efluentes por resíduos industriais de todo tipo tem sido foco de estudos por muitas décadas, e a busca pelo desenvolvimento sustentável e responsável realça a importância destes, visando minimizar e eliminar os impactos socioambientais das atividades econômicas.

Para remoção dos contaminantes desses efluentes, a adsorção é uma alternativa de alta eficiência e que não gera subprodutos tóxicos, por remover toda a molécula do contaminante (DE ALMEIDA e colab., 2016). Ainda, é de simples concepção e funcionamento, e pode ser de baixíssimo custo por haver uma grande variedade de materiais passíveis de serem utilizados como adsorventes (DILARRI e colab., 2016).

A vermiculita é um mineral micácio com uma vasta gama de possíveis aplicações devido à sua estrutura química e mineralógica (FRANÇA e colab., 2016). O comércio mundial de vermiculita movimentava valores da ordem de US\$ 200 milhões por ano, sendo o Brasil responsável por cerca de 15% da produção mundial, com 10% das reservas declaradas (SZNELWAR e SCALABRIN, 2010).

A vermiculita, além de largamente aplicada na construção civil e na agricultura, tem sido explorada como adsorvente de metais, pesados ou não, corantes orgânicos catiônicos, compostos orgânicos fenólicos e no tratamento de efluentes oleosos (FRANÇA e colab., 2016; MALANDRINO e colab., 2006).

As propriedades da vermiculita, químicas e mineralógicas, mostram-se muito promissoras para seu uso no controle ambiental, porém, são pouco conhecidas por parte tanto dos consumidores finais como dos especificadores do produto (SZNELWAR e SCALABRIN, 2010).

Portanto, para que a vermiculita pose como uma possível solução para contaminações, faz-se necessário o estudo, investigação e divulgação das extensões e detalhes desta possibilidade.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Caracterizar a vermiculita por parâmetros físico-químicos e morfológicos com o intuito de avaliar a possibilidade de sua aplicação em processos de adsorção.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Caracterizar o adsorvente via estudos mineralógicos e físico-químicos: por difratometria de raios-x, infravermelho com transformada de Fourier, microscopia eletrônica de varredura, determinação da capacidade de troca catiônica pela metodologia do azul de metileno, do ponto de carga zero e de seus sítios básicos e ácidos.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 ADSORÇÃO COMO ALTERNATIVA DE TRATAMENTO DE EFLUENTES

A adsorção é um fenômeno muito estudado para a remoção de variados tipos de contaminantes de águas, caracterizada pela deposição de moléculas e átomos (adsorvatos), em estados fluidos (adsortivos), sobre uma superfície sólida (adsorvente), por ação de um potencial atrativo, resultante das forças de Van Der Waals em desequilíbrio na superfície sólida, que aprisiona a molécula (MCQUARRIE e SIMON, 1997; SILVA, 2010).

Esse fenômeno pode ter caráter físico, chamado então de fisissorção, ou químico, denominado quimissorção, dependendo da natureza da ligação do adsorvato ao adsorvente (ATKINS e DE PAULA, 2008).

Na fisissorção, o adsorvato e adsorvente são unidos por interações de Van der Waals, o que permite apenas uma fraca ligação entre as partes (MCQUARRIE e SIMON, 1997). Nesse tipo de adsorção, pode ser observada a sobreposição de camadas de moléculas na superfície do sólido e diminuição da força de adsorção com o aumento do número de camadas. A molécula adsorvida mantém sua identidade, pois a entalpia da fisissorção tem valores típicos de 20 kJ/mol, insuficientes para desfazer ligações químicas (MCQUARRIE e SIMON, 1997; ATKINS e DE PAULA, 2008).

A adsorção química tem valores de entalpia muito maiores, na faixa de 200 kJ/mol (MCQUARRIE e SIMON, 1997; ATKINS e DE PAULA, 2008) até, aproximadamente, 400 kJ/mol (CASTELLAN, 2008), capazes de decompor as moléculas adsorvidas. Na quimissorção, os adsorvatos unem-se à superfície por ligações químicas, iônicas ou covalentes, e para concretizar tais ligações, pode ocorrer a fragmentação da molécula – tem-se adsorção dissociativa (MCQUARRIE e SIMON, 1997). Na quimissorção, as moléculas organizam-se para possibilitar o maior número de coordenação com o sólido (ATKINS e DE PAULA, 2008). Além disso, o tempo que a molécula de adsorbato permanece ligada à superfície do adsorvente é diretamente relacionado com a ordem de energia envolvida na ligação (SILVA, 2010).

Dos fatores controláveis que afetam o processo de adsorção, devem ser observados prioritariamente: a velocidade de agitação, que aumenta a taxa de transferência de massa por dispersar as partículas e aumentar a superfície de

contato; a temperatura, sendo a adsorção geralmente de caráter exotérmico, o aumento desta variável diminui a taxa de transferência; o tamanho das partículas, que conforme menores aumentam a superfície de contato; o tempo de contato, que deve alcançar o equilíbrio para a adsorção máxima; o pH e concentração de adsorbato ótimos de trabalho das partes envolvidas (HOMEM, 2001; SILVA, 2010). Fatores intrínsecos, como natureza do adsorbato e adsorvente e seus estados de agregação devem ser estudados para melhor ocorrer a adsorção (BRAGA, 2008).

A adsorção é, salvos raros casos, um fenômeno espontâneo (ATKINS e DE PAULA, 2008; GOLDANI, 2007).

A taxa de remoção de adsorbato da solução, em relação ao tempo, por ligação ao adsorvente, é chamada cinética de adsorção. A cinética é dependente das características físico-químicas de ambos, adsorvente e adsorbato (BALL, 2006; SILVA, 2010).

Alguns modelos matemáticos que descrevem a taxa de variação da concentração de uma espécie em uma reação de adsorção são: o de Lagergren, de pseudo-primeira ordem, que descreve uma fisissorção; o de pseudo-segunda ordem, modelo de quimissorção; e o modelo de difusão intrapartícula, que costuma ser utilizado quando a reação não se encaixa nos dois primeiros, e presume que o adsorbato penetra no interior do material adsorvente por difusão (SEN GUPTA e BHATTACHARYYA, 2011; SOTILES, 2017).

As relações de equilíbrio entre adsorvente e adsorbato em uma dada temperatura são descritas, quantitativamente, por modelos chamados de isotermas de adsorção e seus gráficos (ATKINS e DE PAULA, 2008, FUNGARO e BERTOLINI, 2010; GOLDANI, 2007).

É pertinente conhecer os possíveis mecanismos e premissas de adsorção para que, a partir destes, sejam feitas suposições acerca de como se daria a adsorção na argila de estudo a partir das caracterizações realizadas.

3.2 ARGILAS COMO ADSORVENTES

Existe uma grande variedade de sólidos com capacidade adsorptiva e novos são experimentados constantemente. Podem ser classificados em não-específicos, como o carvão ativado, argilas, óxidos metálicos e resinas trocadoras de íons, e específicos, que englobam ligantes, agentes trocadores de íons ou quelantes, e suportes de material inorgânico (SILVA, 2010).

Os argilominerais, além de possuírem ampla disponibilidade e baixo custo, tem características intrínsecas que permitem sua utilização como adsorventes de diversos solutos. Dentre estas, destacam-se a elevada capacidade de troca catiônica e área superficial, a estabilidade química e mecânica, elevado número de poros e o diminuto tamanho de suas partículas (MALANDRINO e colab., 2006).

Tais propriedades devem-se, em grande parte, à sua estrutura organizada em lamelas: camadas de repetição ordenada de estruturas tetraédricas (constituídas por tetraedros de sílica horizontalmente ligados por ânions oxigênio comuns) e octaédricas (de octaedros de magnésio ou alumínio, ligados também por ânions O^{2-}). As camadas unem-se pelo compartilhamento do íon oxigênio da camada tetraédrica. A existência de desequilíbrio das cargas elétricas na estrutura cristalina é um fator crítico para a troca catiônica (FERREIRA, 2009; GOLDANI, 2007; SILVA, 2010; SOTILES, 2017).

A organização das camadas pode ser do tipo 1:1, na qual a sequência é de uma lâmina tetraédrica e uma lâmina octaédrica intercaladas, como exemplificado na Figura 1, ou do tipo 2:1, como na Figura 2, formada por “sanduíches” de duas lâminas tetraédrica para uma lâmina octaédrica.

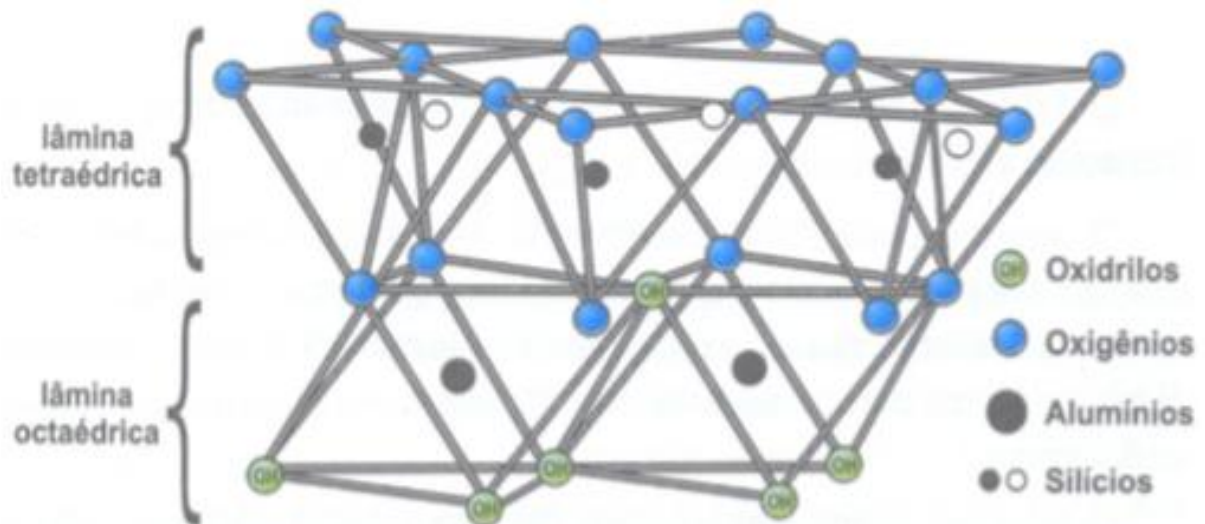


Figura 1 - Representação das lâminas octaédricas e tetraédricas nas argilas 1:1 (LUCHESE, 2002 p.159).

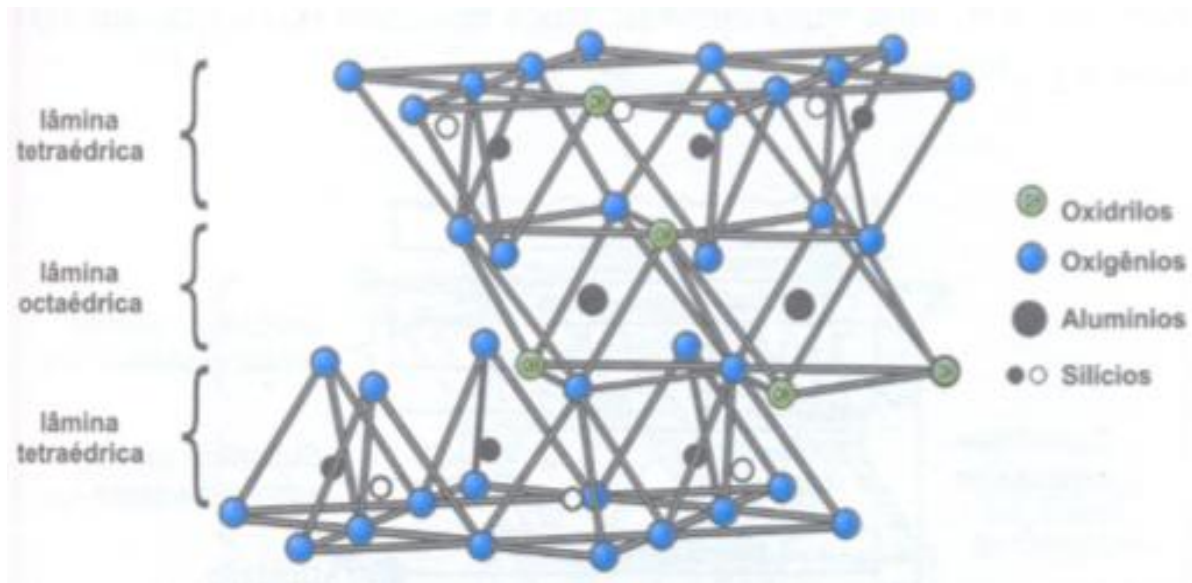


Figura 2 - Representação das lâminas octaédricas e tetraédricas nas argilas 2:1 (LUCHESE, 2002, p.159).

Se a sequência das camadas é 1:1, ocorrem ligações de hidrogênio internas que minimizam o espaço interlamelar, permitindo apenas exposição externa da superfície da argila. A inexistência dessa interação nas argilas 2:1 lhes confere superfície de exposição interna e externa, ou seja, em maior área superficial por unidade de massa (área superficial específica), por isso são chamadas “expansivas” (GOLDANI, 2007).

Para caracterização das argilas, como são materiais cristalinos, pode-se fazer uso da difração de raios-X. Esta identificação pode ser complementada pela microscopia eletrônica, espectrômetro infravermelho, e pela análise química, onde propriedades como a decomposição por ácidos e álcalis, a capacidade de troca catiônica, distância entre as lamelas e bandas de absorção dependem da composição da argila (SUGUIO, 1980).

3.3 VERMICULITA

A vermiculita é amplamente distribuída em solos e rochas, podendo ser encontrada em áreas tropicais, incluindo áreas de baixo e alto índice de chuvas (MALLA, 2002).

O Brasil tem três polos distintos de mineração de vermiculita: em Goiás, na Paraíba e na Bahia. O preço praticado pela maior mineradora, a Brasil Minérios Ltda, é de R\$ 300/tonelada, do concentrado, sendo que uma tonelada deste produz 7m³ de vermiculita expandida superfina a R\$ 89/m³, material estudado neste trabalho (SZNELWAR e SCALABRIN, 2010).

Em 2012, segundo (FRANÇA e colab., 2016), o país ocupava a terceira posição no ranking mundial de maiores produtores do argilomineral, e, desde o mesmo ano, a produção nacional aumentou em 30%, seguindo a alta do preço internacional, de mais de 200%.

As aplicações atuais da vermiculita são, majoritariamente, na construção civil, como isolante acústico e material retardante de chamas, e na agricultura, como veículo para fertilizantes (SZNELWAR e SCALABRIN, 2010).

A composição da vermiculita é, aproximadamente, $(\text{Mg,Ca})_{0,7}(\text{Mg,Fe,Al})_{6,0}[(\text{Al,Si})_8\text{O}_{20}](\text{OH})_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, podendo variar os teores dependendo do local de lavra e mica originadora (FRANÇA e colab., 2016; MALLA, 2002).

Trata-se de uma argila expansiva catiônica, com capacidade de troca catiônica bastante elevada devido às substituições por Mg^{2+} e Fe^{2+} dos íons Al^{3+} nos octaedros e dos íons Si^{4+} por Al^{3+} nos tetraedros, que, mesmo que normalmente contrabalançadas, exercem influência direta na capacidade de adsorção da argila (FERREIRA, 2009; GOLDANI, 2007; MALANDRINO e colab., 2006).



Figura 3 - Fotografia da argila vermiculita expandida. Fonte: Earth Magazine.

As cores da vermiculita variam do bronze ao amarelo-amarronzado, apresentando brilho perolado (UGARTE e colab., 2008).

A geometria desta argila é trioctaédrica para partículas macroscópicas, que são mais comuns, e dioctaédrica para partículas microscópicas, com as lamelas separadas por cátions trocáveis e moléculas de água ocupando o espaço entre elas

(BRIGATTI, 2013; MALLA, 2002). O hábito é achatado (escamado), de lamelas flexíveis, plásticas e, menos comum, quebradiças (FRANÇA e colab., 2016).

A substituição de Si^{4+} por Al^{3+} proporciona carga superficial negativa, que, somada aos valores elevados de área superficial específica e de porosidade, podem culminar em valores de até 130 a 210 $cmol/kg^{-1}$ de capacidade de troca catiônica (FRANÇA e colab., 2016; MALLA, 2002; THENG, 2012). A mesma substituição torna a vermiculita menos propensa a inchar em contato com água (MALANDRINO e colab., 2006).

Mineralogicamente oriunda de processos metamórficos, magmáticos, hidrotermais, diagenéticos e intempéricos que alteram a biotita e a clorita, a vermiculita é pertencente ao grupo dos filossilicatos argilosos, caracterizados por serem de baixa dureza, entre 2,1 a 2,8 na escala Mohs, e densidade, cujos valores variam entre 800 a 1000 kg/m^3 (MALLA, 2002; UGARTE e colab., 2008).

Quando aquecida lentamente, a vermiculita desidrata-se, ocasionando a contração de sua estrutura (VÉLEZ, 2013). Porém, por meio do aquecimento rápido de 250 a 1500°C, perde água e pode ser expandida até um volume 8 a 12 vezes maior, podendo atingir até 30 vezes, e assume o nome de vermiculita expandida (MALLA, 2002; HALDAR e colab., 2014; HARVEY e colab., 2013).

A água que evapora expande as partículas da argila em formatos sanfonados, esfoliados, de onde se origina o nome, do latim, *vermicularis*, “forma de verme”, e a expansão é irreversível (BERGAYA e colab., 2001; FRANÇA e colab., 2016; SILVA, 2010).

A área superficial específica da vermiculita é estimada entre 300 a 800 m^2/g , dependendo da quantidade de superfície interna exposta durante a expansão, pois considera-se que a área externa original somada às beiradas representa menos de 10% da área superficial total (MALLA, 2002; SODRÉ, 2014).

A densidade da vermiculita expandida superfina encontra-se entre 0,15 e 0,25 g/cm^3 e capacidade de troca catiônica de 100 a 150 $meg/100g$, sendo K^+ e Mg^{2+} os principais cátions de troca (BRAGA, 2008; SODRÉ, 2014). A vermiculita expandida é quimicamente ativa e biologicamente inerte (UGARTE e colab., 2008).

A vermiculita pode adsorver por dois mecanismos diferentes: a troca catiônica nos sítios planares, devido à interação entre os metais e a carga negativa permanente do material, e a formação de complexos com os grupos $Si - O^-$ e $Al - O^-$ nas arestas do sólido. Ambos mecanismos são dependentes do pH,

principalmente o segundo devido à protonação dos grupos aluminol e silanol, portanto é importante conhecer o funcionamento da vermiculita em diferentes valores de pH (MALANDRINO e colab., 2006).

O espaçamento basal da vermiculita depende da natureza do contraíon inorgânico da mesma e da umidade do meio, enquanto as dimensões das folhas tetraédricas e octaédricas variam dependendo do número de sítios ocupados na folha octaédrica por cátions e a carga dos mesmos (MALLA, 2002; WALKER, 1975). A clivagem basal paralela é perfeita e ocorre em placas de lamelas com espessuras de aproximadamente 9,3 Å (SILVA, 2010).

No estado natural, a vermiculita pode conter moléculas de água no espaço interlamelar na forma de duas camadas sobrepostas, que se arranjam em coordenação octaédrica com cátions da argila, principalmente o Mg^{2+} , que se instalam entre as folhas de água e camadas de silicato (THENG, 2012; SILVA, 2010). Estas camadas de água agem como pontes, mantendo unidas as unidades lamelares mais do que as separando (DE OLIVEIRA e BRIGHENTI, 2011).

A vermiculita expandida é utilizada na construção civil, em embalagens e na metalurgia por ser um isolante térmico, sonoro e que fornece proteção contra impactos, de baixo custo (HARVEY e colab., 2013).

No tratamento de efluentes, a vermiculita já foi estudada e obteve sucesso na aplicação como adsorvente de metais e metais pesados, sobressaindo-se à outros adsorventes (COVELO e colab., 2007; DOS ANJOS e colab., 2014; SENGUPTA e BHATTACHARYYA, 2011; SILVA, 2010), de óleos e corantes (BATISTA e colab., 2016; DANTAS e DOS SANTOS, 2010; OLIVEIRA, e colab., 2014), e também tem sido estudada a influência do pH e ligantes orgânicos na adsorção da mesma (MALANDRINO e colab., 2006). Autores como (UGARTE e colab., 2008) ainda ressaltam as propriedades catalíticas do mineral e propõem seu uso na remoção de resíduos nucleares e tratamento de esgotos tóxicos (MALLA, 2002).

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 MATERIAIS

4.1.1 Argila

Neste trabalho foi estudada a argila Vermiculita, do tipo expandida superfina, marca AGROFLOC Brasil minérios.

4.1.2 Instrumentação

Difratômetro de Raios-X, Rigaku Mini Flex 600.

Espectroscópio de Infravermelho com Transformada de Fourier da modelo Perkin Elmer Frontier.

Microscópio Eletrônico de Varredura Hitachi 3000.

Espectrômetro de Luz UV-Visível, Thermo Scientific Evolution 60s.

Shaker de bancada.

Medidor de pH.

Vidrarias pertinentes.

4.2 METODOLOGIA

4.2.1 Ponto de Carga Zero (pH_{pcz})

A determinação do ponto de carga zero foi realizada seguindo a metodologia proposta por de (DE FREITAS e colab., 2015; HELEN e colab., 2013), com adaptações. Foram preparadas soluções de HCl (0,1 mol/L) e NaOH (0,1 mol/L), e, utilizando-se das mesmas, soluções com pHs entre valores de 2 a 13, de 100 mL, em erlenmeyers de 250 mL. O pH inicial, anterior à adição da argila, foi medido utilizando-se de medidor de pH eletrônico. A argila foi utilizada sem secagem ou tratamento prévio, pesando-se 0,300 g da mesma e adicionando a mesma massa a cada erlenmeyer. Os erlenmeyers foram transferidos à mesa agitadora, onde foram submetidos à agitação de 100 rpm, sob 25°C, por 24 horas. Ao final do ensaio, foi medido o pH final de cada erlenmeyer.

4.2.2 Grupos superficiais ácidos e básicos

A determinação dos sítios ácidos e básicos da argila foi realizada seguindo a metodologia de (BOEHM, 1994; BOEHM, 2002; CAMBUIM, 2009), conforme descrita por (ZAGO, 2010). A metodologia é baseada na neutralização por álcalis, um método volumétrico no qual os grupos ácidos, carboxílicos, lactônicos e fenólicos, são neutralizados por NaOH, NaHCO₃ e Na₂CO₃ e os grupos básicos são neutralizados por HCl (BOEHM, 2002; CAMBUIM, 2009).

A quantidade de cada grupo ácido, dada em mEq, foi determinada pela Equação 1, sendo que: a quantidade de grupos carboxílicos é dada pela titulação da amostra de Na₂CO₃, a quantidade de grupos lactônicos é encontrada pela diferença entre a quantidade de grupos da titulação de Na₂CO₃ e NaHCO₃ e a quantidade de grupos fenólicos é obtida pela diferença dos grupos encontrados na titulação de NaOH e NaHCO₃ (ZAGO, 2010). Para encontrar a quantidade de grupos ácidos superficiais, a ordem dos termos dentro do parênteses da Equação 1 devem ser invertidos.

$$mEq = \frac{V_t \cdot N_b (V_{am} - V_b)}{V_a}$$

Equação 1- Cálculo da mEq de grupos ácidos pela metodologia de BOEHM, 1994.

Onde:

V_b corresponde ao volume da solução padrão de NaOH (0,1 N) gasto na titulação do volume do branco (mL);

V_{am} corresponde ao volume da solução padrão de NaOH (0,1 N) gasto na titulação da alíquota da amostra (mL);

V_t é o volume total da solução de HCl, NaOH, NaHCO₃ ou Na₂CO₃ utilizado no ensaio (mL);

V_{al} é o volume da alíquota do filtrado (mL);

N_b é a concentração da solução de NaOH (eqg/L).

4.2.3 Capacidade de Troca Catiônica (CTC)

A capacidade de troca catiônica foi determinada pelo método da adsorção de azul de metileno, conforme descrito por (HANG e BRINDLEY, 1970), com adaptações. A partir do metileno sólido foi preparada solução de concentração 5,00x10⁻⁷ mol/L, e destas foram realizadas diluições de 4,00, 3,00, 2,00, 1,00, 0,75, 0,50, 0,25 e 0,10x10⁻⁷ mol/L para a curva de calibração em espectrômetro UV-VIS,

em varredura de 200 a 800 cm^{-1} . Em seguida, em duplicata, 25 mL da solução inicial foram transferidos para um erlenmeyer e agitados por 30 min em contato com 1g da argila vermiculita, sem tratamento prévio. Ao término do tempo, filtrou-se o conteúdo do erlenmeyer e a solução obtida foi lida em espectrômetro UV-VIS. Calculou-se então, o número de mols adicionado ao erlenmeyer e, por linearização da curva de calibração e da leitura da absorbância da solução depois da adsorção, a quantidade de azul de metileno adsorvida pela argila.

4.2.4 Espectrometria de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A análise de Espectrometria no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) foi realizada na Central de Análises da UTFPR campus Pato Branco, em espectrômetro da marca PerkinElmer, modelo Frontier, utilizando-se de brometo de potássio (KBr) como agente dispersante. O sal foi seco em estufa por 24 horas. A vermiculita foi macerada com almofariz e pistilo até granulometria de pó fino e misturada com KBr em proporção de 1 mg de vermiculita para 99 mg de KBr. A mistura homogênea foi transferida para prensa de pastilha para ser submetida à pressão. Os espectros foram realizados na região de 4000 a 400 cm^{-1} , com resolução de 2 cm^{-1} e 32 acumulações.

4.2.5 Difractometria de Raios-X (DRX)

A amostra também foi submetida, sem tratamento prévio, à análise de DRX, realizada em difratômetro Rigaku Mini Flex 600. O intervalo analisado foi de 3 a 90° 2 θ em modo step scan com passo de 0,05° e duração de 1 segundo/ passo.

4.2.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Microscopia Eletrônica de Varredura foi realizada em microscópio da marca Hitachi, modelo 3000. A amostra de argila submetida à Microscopia Eletrônica de Varredura não recebeu tratamento prévio à observação, de modo que estava armazenada sob condições ambientes de temperatura, umidade e pressão. Para melhorar a visualização da amostra, foi utilizada fita de cobre e de carbono combinadas, para aumentar a condutividade e melhorar o espalhamento do feixe de elétrons do microscópio. A fração de argila observada foi escolhida de modo a ter boa representatividade do todo.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Ponto de Carga Zero (pH_{pcz})

O ponto de carga zero de um material representa o valor de pH no qual a adsorção de íons H^+ e OH^- é igual (TEIXEIRA e colab., 2017). Pode-se entender como o ponto em que interagem quantidades iguais de cargas positivas e negativas, resultando em carga superficial total nula, sendo que abaixo do pH_{pcz} o material adquire capacidade de troca aniônica devido à concentração de cargas positivas em sua superfície e, acima do mesmo, adquire capacidade de troca catiônica, pois a superfície estará carregada negativamente (SODRÉ, 2014; SOTILES, 2017).

A Tabela 1 contém os dados obtidos dos valores iniciais e finais do ensaio de determinação do pH_{pcz} . O Gráfico 1 representa os mesmos dados, em função da denominação de cada ensaio.

Denominação	pH inicial	pH final
A	2,29	2,58
B	2,29	2,53
C	3,22	3,94
D	3,29	4,31
E	4,15	6,20
F	4,16	6,40
G	5,01	7,07
H	5,17	6,95
I	6,02	7,23
J	6,08	7,31
K	8,42	8,55
L	8,44	8,44
M	9,26	8,52
N	9,32	8,56
O	10,41	8,61
P	10,44	8,67
Q	11,32	9,16
R	11,46	9,77
S	12,40	11,46
T	13,00	12,08

Tabela 1- Resultados obtidos do ensaio de determinação do ponto de carga zero da vermiculita.

Segundo (DEOLIN e colab., 2013), o ponto de carga zero corresponde à faixa de valores no qual o pH se mantém constante independente do pH inicial.

Assim, pode-se determinar o pH_{pcz} pela média dos valores de pH finais que convergem aproximadamente a um mesmo valor.

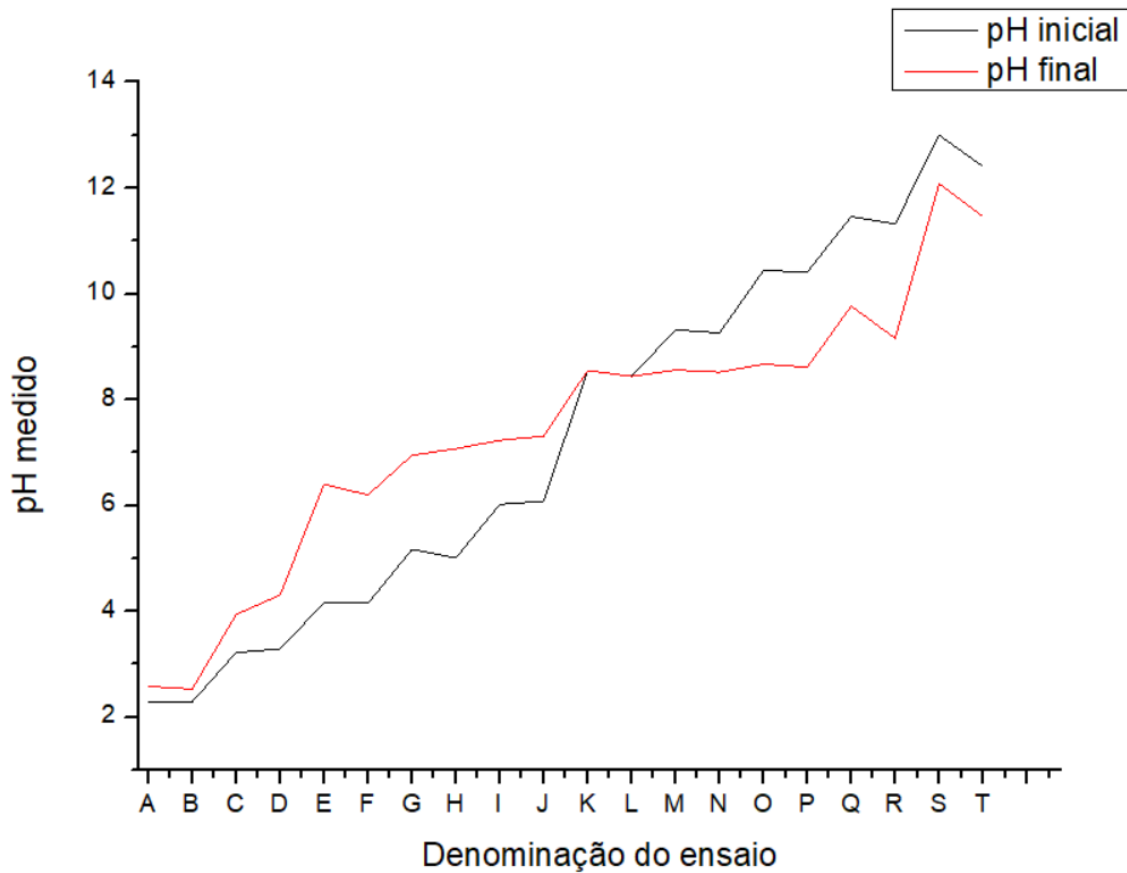


Gráfico 1 - Valores de pH da solução antes e depois do contato por 24h com a argila.

A solução convergiu para os mesmos valores finais de pH na faixa que compreende os pHs entre 8,44 a 8,67, em 6 ensaios de pHs iniciais diferentes. Realizando-se a média aritmética dos valores próximos, tem-se que o ponto de carga zero aproximado da vermiculita é no valor de pH 8,56, com desvio padrão de 0,08.

Em trabalhos já publicados, o ponto de carga zero da vermiculita encontrado foi nos valores de pH de 8,88 (SILVA e colab., 2017) e 8,4 (NDLOVU e colab., 2011), portanto, tem-se que o resultado obtido neste é coerente.

Deste modo, em soluções de pH abaixo do pH_{pcz} , a vermiculita terá carga superficial positiva e atrairá cargas negativas para contrabalanceá-la, por atração eletrostática entre as cargas, assim, sendo mais eficaz na remoção de moléculas aniônicas e, em soluções de pH maior que o pH_{pcz} , a superfície, carregada negativamente, adsorverá preferencialmente moléculas catiônicas.

De acordo com este ensaio, estão os trabalhos, por exemplo, de (MALANDRINO e colab., 2006), onde a adsorção de cátions metálicos pela vermiculita foi maior com o decréscimo do pH abaixo do pH_{pcz} , e as considerações de (BRAGA, 2008; SILVA e colab., 2017; ZAGO, 2010).

5.2 Grupos superficiais ácidos e básicos

Estendendo a análise de (BOEHM, 1994), sobre as propriedades adsorptivas do carvão, à vermiculita, entende-se que ao submergir o material em água, esta desenvolve sobre sua superfície cargas provenientes da dissociação de grupos funcionais superficiais, dependentes do pH do meio e superfície do material (ZAGO, 2010). Superfícies ácidas são mais propensas à troca de cátions e superfícies básicas, à troca de ânions (BOEHM, 1994). Os grupos ácidos carboxílicos de um sólido tornam-no mais hidrofílico e ácido e diminuem o pH_{pcz} , enquanto os grupos básicos tornam-no mais hidrofobizado e básico e aumentam o valor do pH_{pcz} (MORENO-CASTILLA e colab., 2000; ZAGO, 2010).

Os resultados da determinação da massa equivalente (mEq/g) dos grupos segundo a metodologia seguida estão dispostos na Tabela 2.

Grupos ácidos			Grupos básicos
Grupos carboxílicos	Grupos lactônicos	Grupos fenólicos	
0,968	0	$6,97 \times 10^{-4}$	1,549

Tabela 2 - Massa equivalente dos grupos superficiais ácidos e básicos encontrados pelo método de BOEHM, 1994.

Os sítios básicos podem ser relacionados com a existência de Si(OH)Al (CORDEIRO e colab., 2011). Os valores baixos obtidos para os grupos lactônicos e fenólicos sugerem que: i) a argila tem poucos grupos superficiais ácidos ou que ii) o método não foi capaz de determinar todos os grupos ácidos presentes na superfície da vermiculita. A mesma complicação foi observada no trabalho de (ZAGO, 2010).

Outrossim, a massa equivalente dos grupos reafirma o valor de pH_{pcz} encontrado: a análise evidenciou que existem mais grupos básicos que grupos ácidos, e o pH_{pcz} 8,56 corresponde também à um valor de pH básico (SOTILES, 2017).

Ainda, considerando a teoria de ácidos e bases de Lewis e o pressuposto de que a argila vermiculita possui carga superficial negativa, devido às substituições isomórficas, a existência de grupos básicos, doadores de elétrons, em maior quantidade é corroborada, pois implica em carga superficial negativa.

5.3 Capacidade de Troca Catiônica (CTC)

A capacidade de troca catiônica (CTC) é um dos parâmetros mais importantes quando se trata de argilominerais, pois representa sua capacidade de trocar cátions com fases líquidas (MILOŠEVI e colab., 2015). Neste trabalho, a CTC da vermiculita foi determinada através do método de adsorção do azul de metileno. Este método parte do pressuposto de que corantes catiônicos, como o azul de metileno, irão adsorver no sólido somente por meio de troca catiônica, sem contabilizar a adsorção por estabelecimento por forças de Van Der Waals e/ou quimissorção com os grupamentos SiOH e AlOH da superfície (KAHR e MADSEN, 1995; YUKSELEN e KAYA, 2008).

O método do azul de metileno é atrativo por ser mais rápido e de mais simples execução que os demais, porém, apresenta resultados de menor exatidão, que, portanto, devem ser comparados com os resultados obtidos pelo método convencional de saturação com acetato de amônio (TAYLOR, 1985). Em geral, os resultados obtidos baseados na adsorção do azul de metileno mostram-se menores que os obtidos pelo método padrão de adsorção de acetato de amônio (MILOŠEVI e colab., 2015).

Na vermiculita, considera-se que aproximadamente 90% da capacidade de troca catiônica total existe devido às substituições isomórficas da estrutura (TAYLOR, 1985). Para balancear as cargas, os cátions e/ou moléculas catiônicas são atraídos e adsorvidos na superfície interna e externa do sólido.

As concentrações de calibração do azul de metileno em solução de água deionizada estão dispostas no espectro da Figura 4, obtido por leitura em espectrômetro de radiação UV-Vis. Figura 5 - Concentração inicial e após adsorção da solução., tem-se a concentração inicial ($5,00 \times 10^{-7}$ mol/L) e final da solução que permaneceu em contato com a argila por 30 minutos, sob agitação.

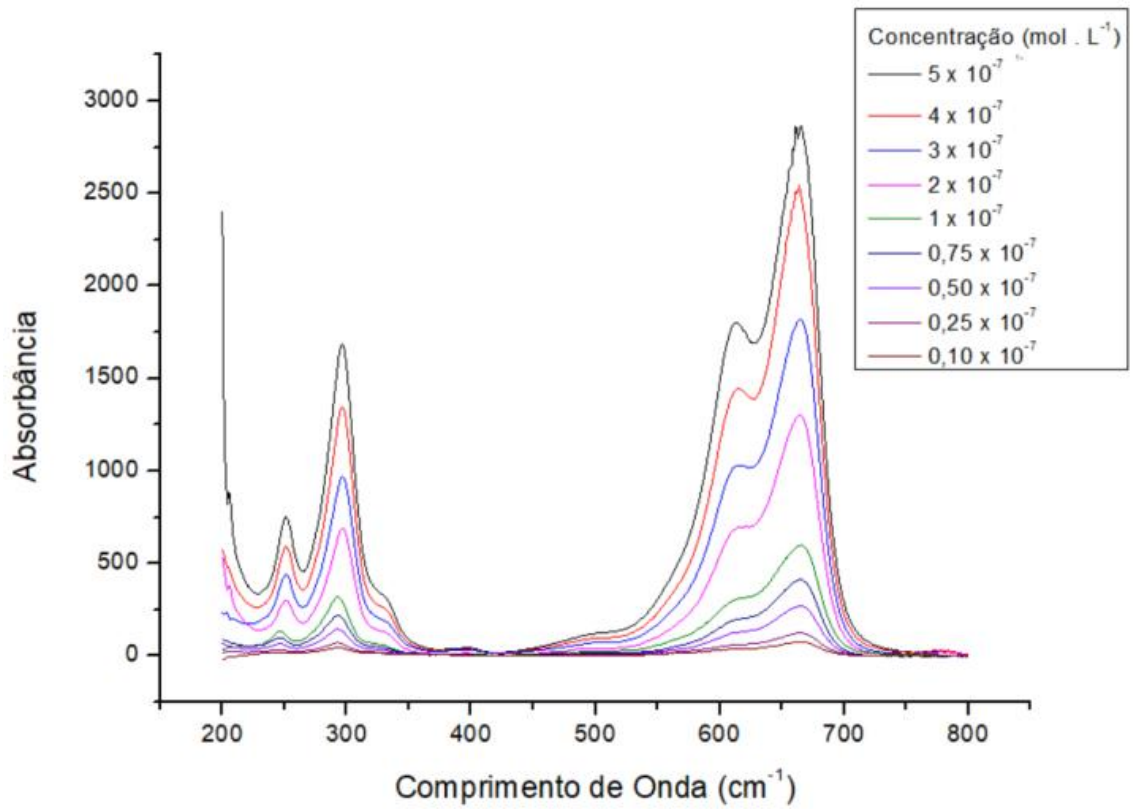


Figura 4 - Concentrações de calibração da solução de azul de metileno.

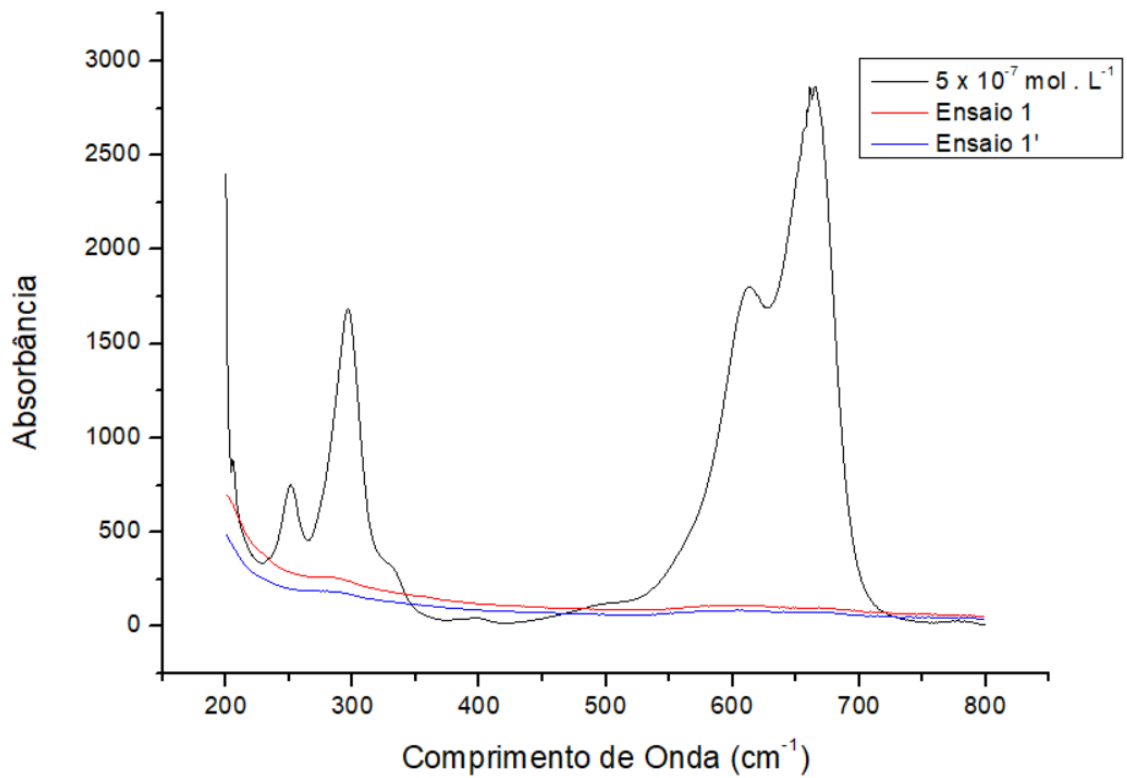


Figura 5 - Concentração inicial e após adsorção da solução.

O sinal mais intenso de absorvância obtido foi em 665 cm^{-1} , enquanto a literatura cita 655 cm^{-1} como o pico de maior absorção do azul de metileno (YUKSELEN e KAYA, 2008). Para fins de cálculo, esses sinais foram considerados equivalentes.

A absorvância para as diferentes concentrações foi linearizada no Gráfico 2, e o mesmo foi feito com a absorvância encontrada na solução após a adsorção. Deste modo, determinou-se a equação da reta por regressão linear e, assim, encontrou-se a concentração final da solução.

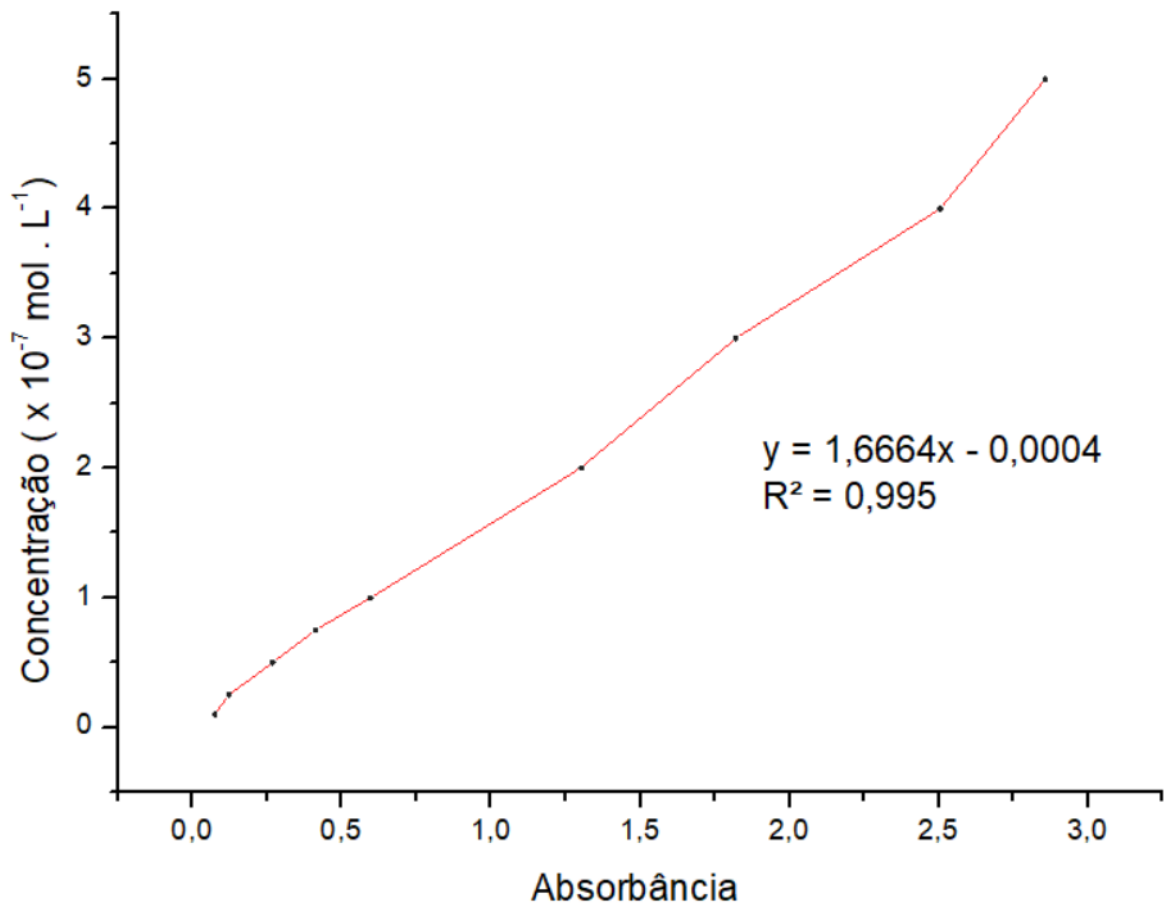


Gráfico 2 - Gráfico da absorvância em 655 cm^{-1} para as concentrações de 5,00, 4,00, 3,00, 2,00, 1,00, 0,75, 0,50, 0,25 e 0,10 $\times 10^{-7}\text{ mol/L}$ da solução de azul de metileno.

Absorvância	Concentração ($\times 10^{-1}\text{ mol/L}$)
0,097	0,161241
0,072	0,119581

Tabela 3 - Absorvância medida na solução após a adsorção e concentração calculada a partir da equação da reta.

Deste modo, subtraindo-se o número de mols final do número de mols na solução posta em contato com a vermiculita, tem-se o número de mols adsorvido pelo 1g de argila. A capacidade de troca catiônica da argila vermiculita, dada pelo

método do azul de metileno, portanto, aproxima-se dos valores de $1,21 \times 10^{-5}$ e $1,22 \times 10^{-5}$ mmol de azul de metileno/g de vermiculita. Não há estudos disponíveis de determinação da CTC da vermiculita por este método para comparação.

5.4 Espectrometria de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Na espectrometria de infravermelho, as moléculas que recebem a radiação transformam-na em energia de vibração molecular, gerando um espectro quantizado que se dá em forma de bandas de absorção, que representam séries de mudanças de energia rotacional. A radiação infravermelha compreende os números de onda que variam de 12800 a 10 cm^{-1} , sendo que a porção mais útil encontra-se no IR médio, entre 4000 cm^{-1} e 400 cm^{-1} (HOLLER e colab., 2009; SILVERSTEIN e colab., 2007).

As vibrações moleculares podem ser do tipo deformação angular, simétrica ou assimétrica, no plano ou fora do plano, quando ocorre a alteração dos ângulos de ligação na molécula sem alteração das posições relativas, ou deformação axial, simétrica ou assimétrica, no plano ou fora do plano, que é o movimento rítmico ao longo do eixo de ligação que aumenta e diminui a distância entre os átomos alternadamente (SÉAMUS, 2009; SILVERSTEIN e colab., 2007).

Como cada movimento envolve oscilação em uma frequência específica e esta é determinada pela natureza de cada ligação na molécula e pelos tipos de grupamento diretamente associados à oscilação, é possível utilizar a espectroscopia IV como auxílio na identificação estrutural (SÉAMUS, 2009).

O Espectrômetro no Infravermelho com Transformações de Fourier (FT-IR) divide a fonte de radiação em dois feixes, cujos caminhos ópticos são variados para gerar padrões de interferência, assim obtendo a codificação e utiliza a transformada de Fourier para o processamento dos dados (HOLLER e colab., 2009; SILVERSTEIN e colab., 2007).

A Figura 6 corresponde ao espectro de infravermelho com transformada de Fourier obtido nas condições utilizadas, com indicações do comprimento de onda dos sinais mais intensos. Foram seguidas as instruções de (SILVERSTEIN e colab., 2007) para a interpretação do espectro.

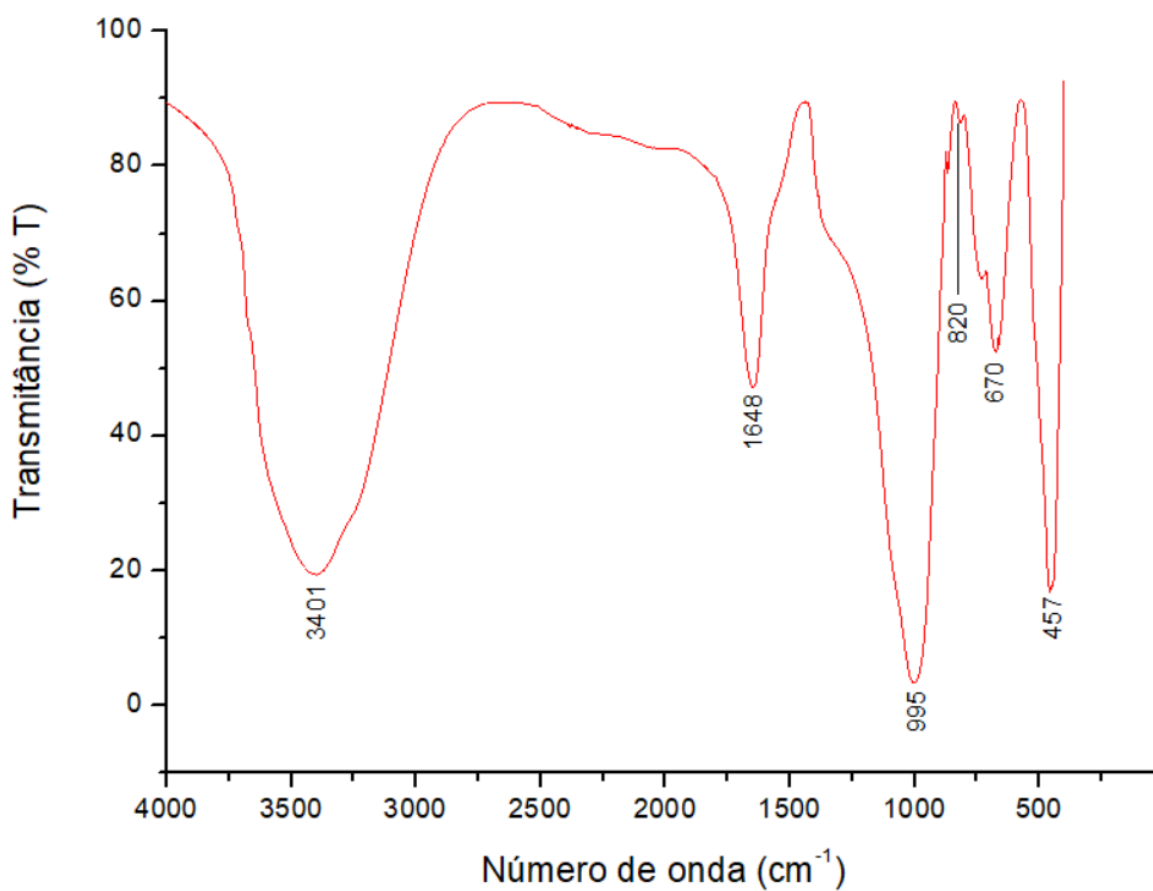


Figura 6 - Espectro de FTIR da argila vermiculita, dispersa em KBr; em pastilha.

A banda de absorção em 3401 cm^{-1} , larga e intensa em forma de U, é atribuída às vibrações de deformação axial de grupamentos O-H dos grupos silanol (SiOH) da estrutura (SILVERSTEIN e colab., 2007).

O sinal em 1648 pode ser atribuído à ligação O-H, à sua deformação angular simétrica (DE MORAIS e colab., 2015). A presença deste indica que, apesar do tratamento térmico ao qual a vermiculita foi submetida em seu processo de expansão, há água em sua estrutura, que pode ter sido adsorvida durante o armazenamento sob condições ambientes de temperatura e umidade conforme indica também a literatura de (ANTUNES JÚNIOR e colab., 2002).

Em 995 cm^{-1} , o sinal de absorção, que possui o que é chamado de “ombro”, pode ser atribuída à região de estiramento assimétrico Si-O-Si e Si-O-Al (DE MORAIS e colab., 2015; MELO e SOBRINHO, 2002). Em 820 cm^{-1} , o sinal de intensidade leve pode ser atribuído ao estiramento Al-O na folha tetraédrica (JANEK e colab., 2009). A vibração em 670 cm^{-1} pode ser atribuída às vibrações Al-O e em 465 cm^{-1} à deformação do grupo Si-O-Si (JANEK e colab., 2009; SILVA, A P O e colab., 2013).

Estes sinais, que são coerentes com a estrutura prevista do filossilicato, também dão indicações sobre a qualidade da adsorção na argila: a existência de grupos OH livres que permite a ligação adsorvente/adsorvato de caráter químico, bem como os grupos silanol e aluminol conforme descrito em (MALANDRINO e colab., 2006).

5.5 Difractometria de Raios-X (DRX)

A Difractometria de Raios-X baseia-se na interação do vetor elétrico da radiação X com os elétrons da matéria que é atravessada para produzir espalhamento dos raios. Na incidência dessa radiação sobre uma estrutura com cristalinidade, ocorrem interferências construtivas e destrutivas entre os raios espalhados, pois as distâncias entre os centros de espalhamento são tal qual o comprimento de onda da radiação, resultando em difração (HOLLER e colab., 2009).

A Figura 7 apresenta o difratograma da vermiculita expandida, obtido pelas condições explicitadas no item 4. Os sinais foram analisados em software apropriado e biblioteca de difratogramas. Os sinais coincidentes foram atribuídos à Vermiculita conforme a literatura de (Mathieson, A.M., Walker, G.F., *Am. Mineral*, 39, 231, 1954), Muscovita (Yoder, Eugster. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 8, 225, 1955), Quartzo (Di-Pompino, A., Continenza, A., *Phys. Ver. B: Condens. Matter*, 48, 12558, 1993) e Sepiolita (Brauner, K., Preisinger, A., *Tschermaks Mineral. Petrogr. Mitt.*, 6, 120, 1956).

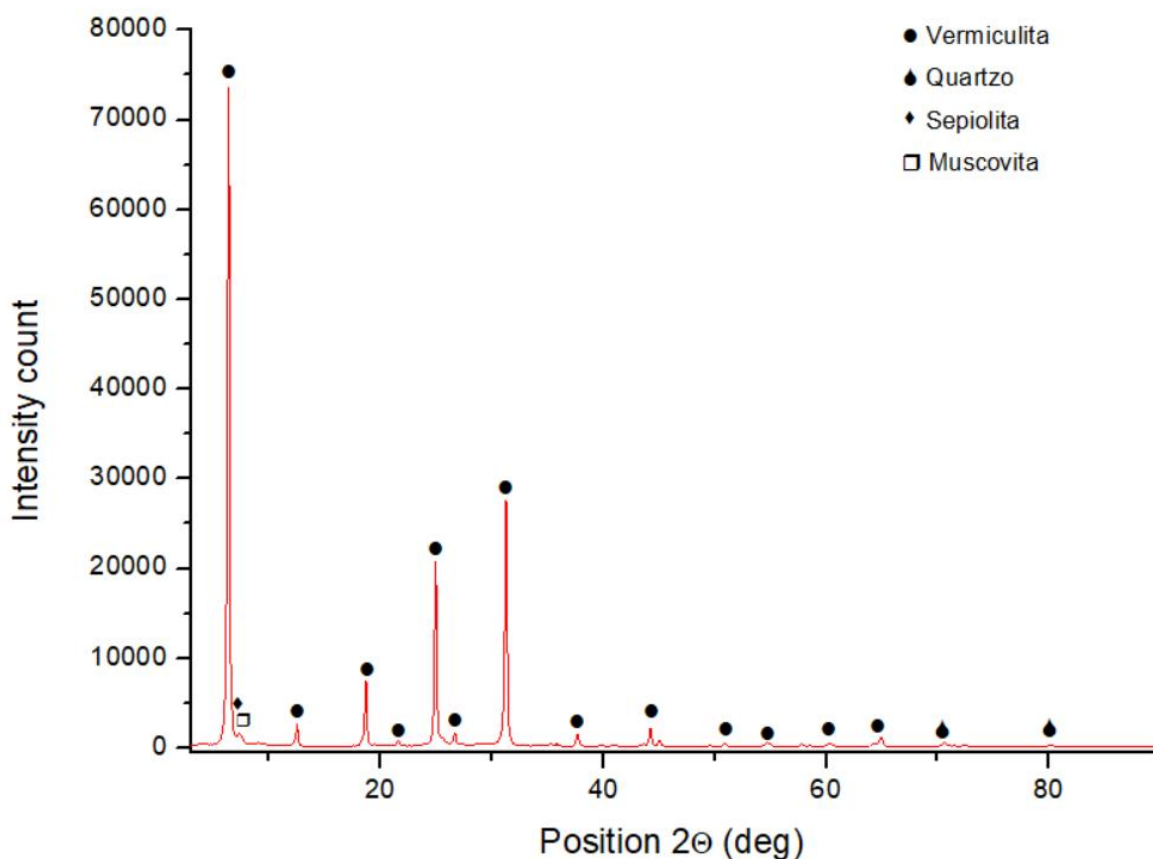


Figura 7 - Difratoograma de Raios-X da vermiculita expandida.

O difratograma obtido demonstra alta pureza e cristalinidade do material, caracterizando que a argila em estudo realmente é Vermiculita. Como confirmação, é coerente com os difratogramas apresentados nos trabalhos de (ANTUNES JÚNIOR e colab., 2002; LINS e colab., 2016; SILVA, e colab., 2013; UGARTE e colab., 2004; JANEK e colab., 2009) apresentando apenas pequenas mudanças de composição, como a presença de sepiolita e muscovita, que podem ser atribuídos ao local de lavra da argila e minerais que a originaram.

A influência da cristalinidade de um material adsorvente na adsorção de uma molécula foi estudada em trabalhos como os de (ILHARCO e colab., 1997; ULIBARRI e colab., 2001), no qual a adsorção aumentou com a cristalinidade do material, e de (ASTUTI e colab., 2011; CHOOCHAI SANGRAT e colab., 2015), no qual se deu o oposto. Ainda, é importante ressaltar que não foram encontrados trabalhos relacionando a cristalinidade especificamente da argila vermiculita com a capacidade de adsorção. Assim, não é possível supor, por esta caracterização, possíveis efeitos da cristalinidade na adsorção.

5.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

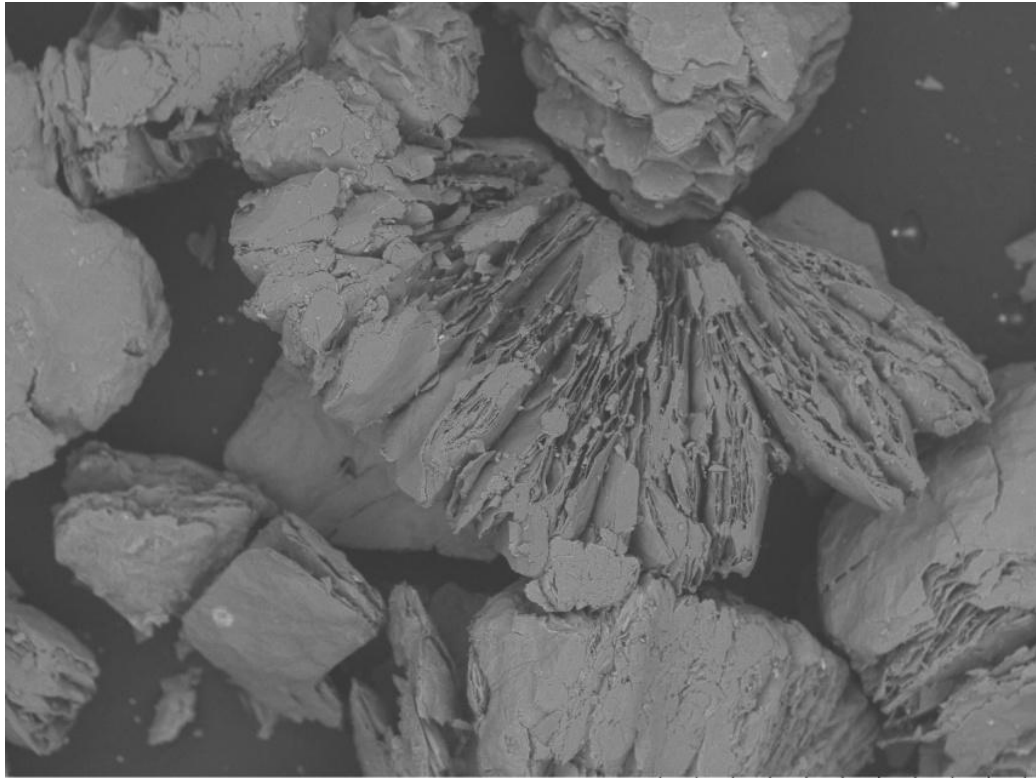
O Microscópio Eletrônico de Varredura utiliza feixes de elétrons de pequeno diâmetro focalizados por uma série de lentes ópticas para explorar a superfície de um material, realizando varreduras de ponto a ponto. Os sinais obtidos pela interação do feixe com a amostra são, principalmente, originados dos elétrons secundários e/ou retroespalhados. O detector dos sinais os processa e então os transmite à uma tela catódica de um microcomputador equipado com software do equipamento, na qual se visualiza a imagem (DEDAVID e colab., 2007). O feixe de elétrons estreito permite que a imagem tenha profundidade, e seja analisada a topografia do material (VAN DE VEN e SERDA, 2012).

As figuras a seguir são as obtidas do equipamento de Microscopia Eletrônica de Varredura. As ampliações respectivas encontram-se na legenda de cada imagem.

Pela Figura 8, é possível perceber claramente a forma lamelar típica e a estrutura sanfonada vermiforme. Esta morfologia possibilita que moléculas de variados tamanhos difundam para o interior da vermiculita e adsorvam em sua estrutura (ANTUNES JÚNIOR e colab., 2002), também sendo responsável pela exposição da superfície interna e externa e conseqüente aumento da área superficial específica, relacionado ao aumento dos sítios de adsorção (GOLDANI e QUÍMICA, 2007).

Os grãos da vermiculita utilizada variaram entre grandezas da ordem de milímetros até micrômetros. A Figura 9, em ampliação de 150x, demonstra essa mesma morfologia por outro ângulo, podendo-se observar a face das lamelas. A superfície rugosa observada pode ser atribuída ao próprio processo de expansão da argila (MORAVIA e colab., 2004).

As imagens obtidas assemelham-se às de (PATELF, 1981), (DANTAS e DOS SANTOS, 2010) e (DE AGUIAR, 2017).

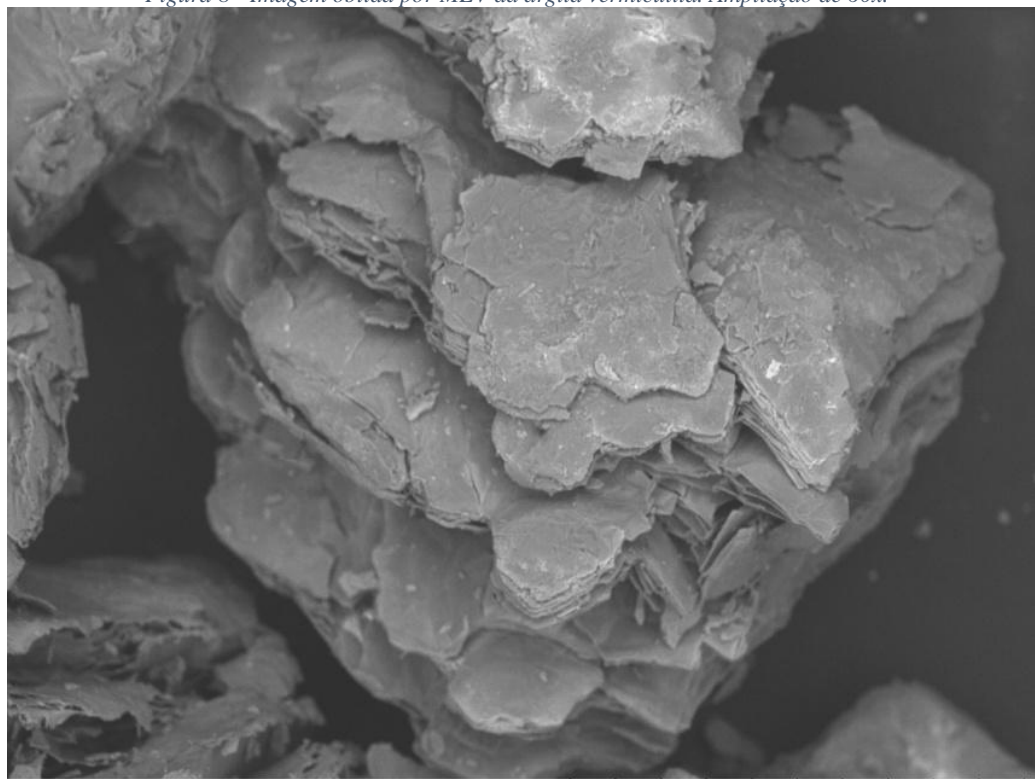


UTFPR

2018/10/17 16:08 N D5,9

1 mm

Figura 8 - Imagem obtida por MEV da argila vermiculita. Ampliação de 60x.



UTFPR

2018/10/17 16:27 N D6,1

500 um

Figura 9 - Imagem obtida por MEV da argila vermiculita. Ampliação de 150x.

A Figura 10 e Figura 11 apresentam o espaço interlamelar medido, em ampliações diferentes, que demonstram como há espaçamentos que variam de 21,9 μm até 1,63 μm . Os espaçamentos desiguais podem ser devido à presença irregular de camadas de água adsorvida (SAMPAIO, 2006) e podem ser benéficos para a adsorção de partículas de diferentes tamanhos.

Ainda é possível observar, na parte inferior da Figura 11, a presença de poros na estrutura menos espaçada da argila e uma possível partícula de impureza, pois a argila não foi submetida à lavagem.

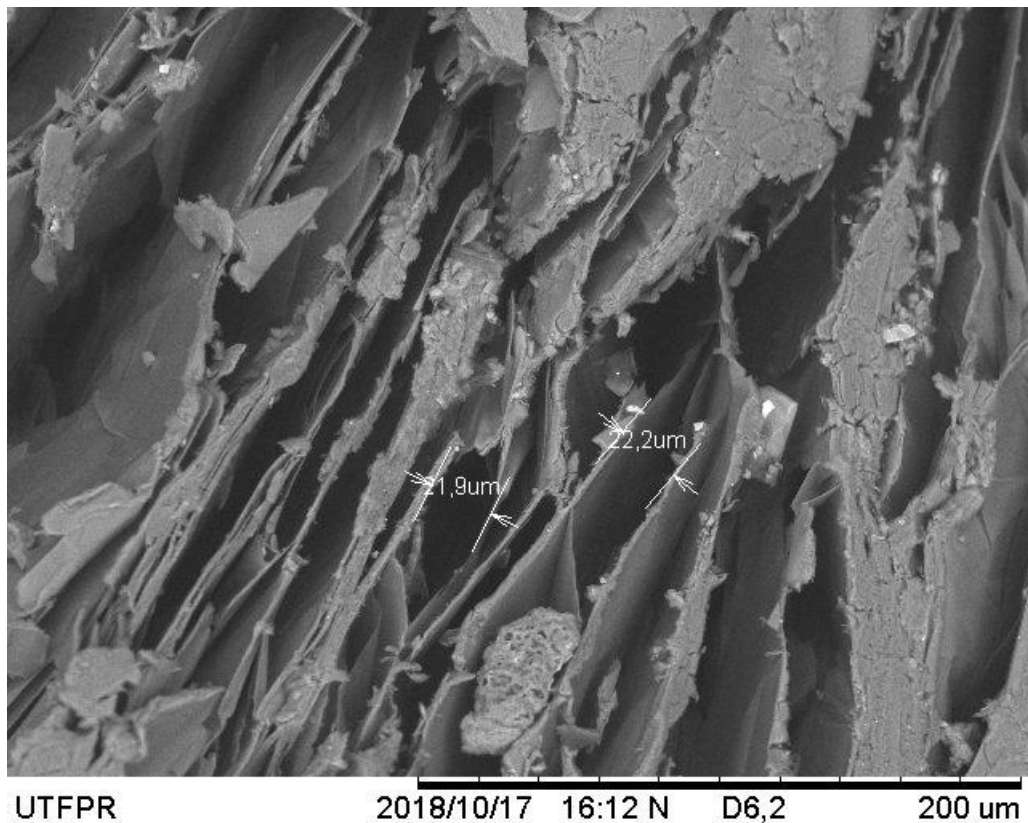


Figura 10 - Imagem obtida por MEV da argila vermiculita. Ampliação de 500x. Editada em contraste, brilho e medições pelo software do equipamento.

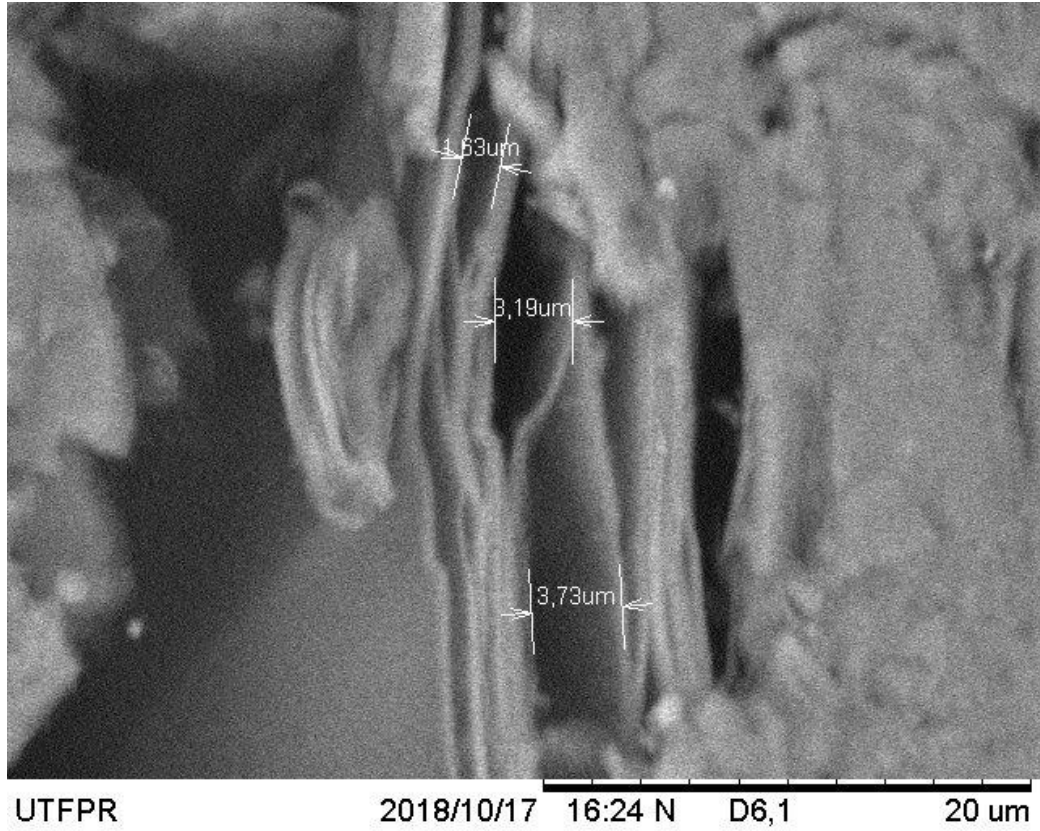


Figura 11- Imagem obtida pelo MEV da argila vermiculita. Ampliação de 4000x. Editada em contraste, brilho e medições pelo software do equipamento.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A adsorção é um eficaz método de remoção de uma vasta gama de contaminantes de efluentes, principalmente quando a combinação entre adsorvato e adsorvente utilizado é a melhor possível, e as condições de adsorção são apropriadas. Para tanto, é necessário conhecer-se bem a natureza de ambas as partes, fazendo da caracterização prévia uma etapa de suma importância.

Para que um material seja considerado bom adsorvente, é importante o mesmo apresentar as seguintes características: elevada área superficial específica e número de poros, alta capacidade de troca catiônica, pH ideal de trabalho definido, granulometria fina e estabilidade química e mecânica (GOLDANI, 2007; SILVA, 2010).

Deste modo, a argila foi submetida à uma série de análises cujos resultados pudessem trazer informações sobre as qualidades da vermiculita expandida em tais quesitos.

A interpretação do difratograma de raios-X e espectro de infravermelho com transformada de Fourier permitiram a confirmação de que o material utilizado nas análises, de fato, se tratou de vermiculita. Os sinais de raios-X obtidos são condizentes com os de trabalhos já publicados sobre a vermiculita e representativos de um material consideravelmente puro. O espectro de infravermelho também permitiu a identificação dos grupos superficiais, cuja presença permite a sugestão de que é possível que a vermiculita realize adsorção de caráter químico.

A caracterização de ponto de carga zero e sítios ácidos e básicos indicou que o melhor trabalho de adsorção pela vermiculita dá-se abaixo do pH 8,56, quando o adsorvato desejado é aniônico, e acima do pH 8,56, quando se tem um adsorvato catiônico. Por estes, também, pode-se perceber que a argila, devido às substituições isomórficas, possui carga superficial negativa, portanto, por estrutura, possui mais afinidade com cátions e moléculas catiônicas.

A determinação da capacidade de troca catiônica (CTC), pelo método do azul de metileno, resultou em valor abaixo dos observados pelo método de saturação com cátion amônio conforme disponível em (GOLDANI, 2007). Cabe ressaltar, porém, que segundo (YUKSELEN e KAYA, 2008), o método de adsorção do azul de metileno costuma resultar em valores de CTC menores que os obtidos pelo método convencional de saturação com cátion amônio.

Por fim, com base nas imagens da análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV), foi possível confirmar a estrutura macroscópica vermiforme e granulometria aproximada, cujos valores variaram extensamente, e estrutura microscópica lamelar. A microscopia permitiu, ainda, a medição aproximada da distância entre as lâminas, sendo que os valores observados sugerem que partículas de uma grande faixa de tamanhos podem ser adsorvidas entre as lamelas da vermiculita expandida. A partir da análise, também, especulou-se que a área superficial específica é elevada, devido à exposição das superfícies interna e externa da argila. A superfície observada, somada à carga superficial negativa da argila, indica que a fisissorção também é uma possibilidade.

Portanto, este estudo aponta que a argila vermiculita estudada apresenta-se fortemente como um possível material adsorvente, com capacidade de adsorção química e física, para moléculas de tamanhos e cargas variados.

Para trabalhos futuros de caracterização, recomenda-se a determinação da capacidade de troca catiônica da argila por outros métodos e a análise de área superficial específica, enquanto que, para futuros ensaios de adsorção, sugere-se a realização de adsorção de moléculas aniônicas e catiônicas de águas residuais.

REFERÊNCIAS

ANTUNES JÚNIOR, Adalício Uzêda e colab. **Avaliação do desempenho de argila vermiculita em reação de transesterificação de óleo de soja e de algodão.** 2002.

ASTUTI, Widi e colab. **The Adsorption of Lead from Aqueous Solutions Using Coal Fly Ash : Effect of Crystallinity.** n. March 2015, 2011.

BATISTA, Thianne Silva e SILVA, Valdete Campos e SOUSA, Bianca Viana De. **ESTUDO DE REMOÇÃO DE ÓLEO UTILIZANDO AS ARGILAS VERMICULITA E.** p. 1–7, 2016.

BRAGA, Renata Martins. **Uso de argilominerais e diatomita como adsorvente de fenóis em águas produzidas na indústria de petróleo.** 2008.

CHOOCHAISANGRAT, Thonnisoron e colab. **Effect of Crystallinity of Hydroxyapatite Nanoparticles Prepared from Bovine Bone on Adsorption of Ammonia Gas.** v. 659, p. 289–293, 2015.

CORDEIRO, Claudiney Soares e colab. **Catalisadores Heterogêneos para a produção de monoésteres graxos (biodiesel).** v. 34, n. 3, p. 477–486, 2011.

COVELO, E. F. e VEGA, F. A. e ANDRADE, M. L. **Competitive sorption and desorption of heavy metals by individual soil components.** Journal of Hazardous Materials, v. 140, n. 1–2, p. 308–315, 2007.

DANTAS, Suylan Lourdes de Araújo e DOS SANTOS, Cláudia Patrícia Fernandes. **Avaliação da Retenção de Corantes da Indústria Têxtil em Nanocompósitos de Matriz Polimérica Retention of Textile Dyes in Polymer Matrix Nanocomposites.** 2010.

DE AGUIAR, Amanda Lorena Dantas. **UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE NATAL-RN.** p. 0–20, 2017.

DE ALMEIDA, É. J. R. e DILARRI, G. e CORSO, C. R. **A indústria têxtil no Brasil: Uma revisão dos seus impactos ambientais e possíveis tratamentos para os seus efluentes.** 2016.

DE FREITAS, F. B. A. e DE FREITAS CÂMARA, M. Y. e FREIRE MARTINS, D. F. **Determinação do PCZ de adsorventes naturais utilizados na remoção de contaminantes em soluções aquosas .** v. 3, 2015.

DE MORAIS, Dafne Ravena e colab. **Caracterização de Turfa e Vermiculita Hidrofobizadas por Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho-FTIR.** Blucher Chemistry Proceedings, v. 3, 2015.

DE OLIVEIRA, Maurílio Fernandes e BRIGHENTI, Alexandre Magno. Comportamento dos Herbicidas no Ambiente. *Biologia e Manejo de Plantas Daninhas*. [S.l: s.n.], 2011. p. 263–304.

DEDAVID, B. A. e GOMES, C. I. e MACHADO, G. **Microscopia Eletrônica de Varredura - Aplicações e preparação de amostras**. [S.l.]: Centro de Microscopia Eletronica e Microanálise do IDEIA - PUCRS, 2007.

DEOLIN, Mara Helen da Silva e colab. **OBTENÇÃO DO PONTO DE CARGA ZERO DE MATERIAIS ADSORVENTES**. p. 2–5, 2013.

DILARRI, Guilherme e colab. **Removal of Dye Toxicity from an Aqueous Solution Using an Industrial Strain of *Saccharomyces Cerevisiae* (Meyen)**. *Water, Air, and Soil Pollution*, v. 227, n. 8, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s11270-016-2973-1>>.

DOS ANJOS, Vanessa E. e colab. **Montmorillonite and vermiculite as solid phases for the preconcentration of trace elements in natural waters: Adsorption and desorption studies of As, Ba, Cu, Cd, Co, Cr, Mn, Ni, Pb, Sr, V, and Zn**. *Applied Clay Science*, v. 99, p. 289–296, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2014.07.013>>.

FERREIRA, Maria Jackeline Duarte. **ARGILOMINERAIS PURO E QUIMICAMENTE MODIFICADOS COMO ADSORVENTES PARA CORANTES CATIÔNICOS**. 2009. 65 f. Universidade Federal da Paraíba, 2009.

FRANÇA, Silvia C A e colab. **Vermiculita, mais que um mineral termo acústico**. 2016.

FUNGARO, Denise Alves e BERTOLINI, Tharcila C.R. **Estudos de equilíbrio e modelagem cinética da adsorção do corante remazol vermelho RB sobre zeólita de cinzas de carvão modificada por surfactante**. XVIII Congresso Brasileiro de Engenharia Química, n. December 2014, p. 8, 2010.

GOLDANI, Eduardo e QUÍMICA, Programa D E Pós-graduação E M. **Utilização de argilas na remoção de Mn e Fe de efluentes gerados pela atividade mineradora de carvão Utilização de argilas na remoção de Mn e Fe de efluentes gerados pela atividade mineradora de carvão**. 2007. UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL, 2007.

HANG, P. T. e BRINDLEY, G. W. **METHYLENE BLUE ABSORPTION BY CLAY MINERALS . DETERMINATION OF SURFACE AREAS AND CATION EXCHANGE CAPACITIES (CLAY-ORGANIC STUDIES XVIII) H3c** ,. v. 18, p. 203–212, 1970.

ILHARCO, Laura M e colab. **Infrared Approach to the Study of Adsorption on Cellulose : Influence of Cellulose Crystallinity on the Adsorption of ... Infrared Approach to the Study of Adsorption on Cellulose : Influence of Cellulose**

Crystallinity on the Adsorption of Benzophenone. n. July, 1997.

JANEK, Marián e SZÖCS, V. e BUGAR, Ignac. **Terahertz Time-Domain Spectroscopy of Selected Layered Silicates.** Clays and Clay Minerals, n. August, 2009.

KAHR, G e MADSEN, F T. **Determination of the cation exchange capacity and the surface area of bentonite , illite and kaolinite by methylene blue adsorption.** Applied Clay Science, v. 9, p. 327–336, 1995.

LINS, R. R. F. e colab. **Efeito da Adição de Vermiculita Expandida nas Propriedades Tecnológicas de Materiais Cerâmicos de Base Argilosa.** p. 1865–1875, 2016.

LUCHESE, E. B. e colab. **Fundamentos da Química do Solo: Teoria e Prática.** 2ª Ed. Rio de Janeiro. Freitas Bastos Editora, p. 159, 2002.

MALANDRINO, M. e colab. **Adsorption of heavy metals on vermiculite: Influence of pH and organic ligands.** Journal of Colloid and Interface Science, v. 299, n. 2, p. 537–546, 2006.

MELO, D. M. A. e SOBRINHO, Eledir Vitor. **Caracterização e usos de argilas bentonitas e vermiculitas para adsorção de cobre (II) em solução (Characterization and uses of bentonite and vermiculite clays.** n. December, 2002.

MILOŠEVI, Maja e colab. **Suitability of the methylene blue test for determination of cation exchange capacity of clay minerals related to ammonium acetate method.** Geophysical Research Abstracts, v. 17, n. 2008, p. 2174, 2015.

MORAVIA, W. G. e colab. **Caracterização microestrutural de argila expandida para aplicação como agregado em concreto estrutural leve.** p. 1–12, 2004.

NDLOVU, Bulelwa e colab. **The influence of phyllosilicate mineralogy on the rheology of mineral slurries.** Minerals Engineering, v. 24, n. 12, p. 1314–1322, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.mineng.2011.05.008>>.

OLIVEIRA, J L F e BATISTA, L M B e SOUZA, L Di. **APLICAÇÃO DA ARGILA VERMICULITA NATURAL E ATIVADA NA ADSORÇÃO DO AZUL DE METILENO .** 2014.

PATELF, M. **Application of Scanning Electron Microscopy in the Analysis of the 2 : I Group of Clay Minerals : Vermiculite.** v. 10, n. 2, p. 82–84, 1981.

SAMPAIO, Elsa. **MINERALOGIA DO SOLO.** 2006.

SEN GUPTA, Susmita e BHATTACHARYYA, Krishna G. **Kinetics of adsorption of metal ions on inorganic materials: A review**. *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 162, n. 1–2, p. 39–58, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cis.2010.12.004>>.

SILVA, A P O e colab. **Preparação de argilominerais organofilizados com quitosana**. p. 47–55, 2013.

SILVA, B e colab. **Permeable Biosorbent Barrier for Wastewater Remediation**. 2017.

SILVA, R. P. **Remoção de metais pesados em efluentes sintéticos utilizando vermiculita como adsorvente**. 2010. 101 f. UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE, 2010.

SODRÉ, Fernando Fabríz. **Química de Solos: Uma introdução**. *Artigos Temáticos do AQQUA*, n. January, 2014.

SOTILES, Anne Raquel. **ESTUDO DE DIFERENTES TRATAMENTOS DA CAULINITA PARA POSSÍVEL APLICAÇÃO COMO ADSORVENTE DO CORANTE TÊXTIL C.I. REACTIVE BLUE 203**. 2017. UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL, 2017.

SZNELWAR, José Jaime e SCALABRIN, Remo. **Relatório Técnico 48 - Perfil da Vermiculita**. p. 35, 2010.

TAYLOR, Roy K. **Cation Exchange in Clays and Mudrocks by Methylene Blue**. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, n. February 1984, p. 195–207, 1985.

TEIXEIRA, Paulo César e colab. Parte II - Análises Químicas. SOLOS, E. (Org.). *Manual de Métodos de Análise de Solo*. 3ª ed. Brasília, DF: Embrapa, 2017. .

UGARTE, J. F. O. e colab. **Comparação Estatística do Fator de Expansão de Concentrados de Vermiculita**. 2004.

UGARTE, J. F. O. e SAMPAIO, J. A. e FRANÇA, Silvia C A. *Vermiculita. Rochas e Minerais Industriais*. 2ª ed. [S.l.]: CETEM, 2008. p. 865–887.

ULIBARRI, M A e colab. **Adsorption of anionic species on hydrotalcite-like compounds : effect of interlayer anion and crystallinity**. 2001.

VÉLEZ, P. R. C. **Uso de Biomarcadores de Genotoxicidade e Histopatológicos para avaliação de toxicidade de vermiculita expandida magnética e vermiculita expandida em peixes Danio Rerio**. 2013.

YUKSELEN, Yeliz e KAYA, Abidin. **Suitability of the methylene blue test for surface area , cation exchange capacity and swell potential determination of clayey soils**. *Engineering Geology*, v. 102, n. 1–2, p. 38–45, 2008. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.enggeo.2008.07.002>>.

ZAGO, J. F. **INFLUÊNCIA DAS CARACTERÍSTICAS FÍSICO- QUÍMICAS DE CARVÕES ATIVADOS NA ADSORÇÃO DE SAXITOXINAS**. Universidade de Brasília, 2010.