



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE FORMAÇÃO DE PROFESSORES
UNIDADE ACADÊMICA DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
LICENCIATURA EM QUÍMICA**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

**REUTILIZAÇÃO DE ÁCIDO SULFÚRICO NO TRATAMENTO QUÍMICO DE
VERMICULITA**

FRANCISCO GILMÁRIO NUNES FILHO

CAJAZEIRAS – PARAÍBA

2016

FRANCISCO GILMÁRIO NUNES FILHO

**REUTILIZAÇÃO DE ÁCIDO SULFÚRICO NO TRATAMENTO QUÍMICO DE
VERMICULITA**

**Trabalho de Conclusão de Curso apresentado a
Universidade Federal de Campina Grande, como
parte das exigências para conclusão do curso de
Licenciatura em Química.**

Cajazeiras – PB, 28 de Maio de 2016.

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação - (CIP)

Denize Santos Saraiva - Bibliotecária CRB/15-1096

Cajazeiras - Paraíba

N972r Nunes Filho, Francisco Gilmário
Reutilização de ácido sulfúrico no tratamento químico de Vermiculita /
Francisco Gilmário Nunes Filho. - Cajazeiras, 2016.
15f. : il.
Bibliografia.

Orientador: Profa. Dra. Albaneide Fernandes Wanderley.
Trabalho de Conclusão de Curso (Licenciatura em Química)
UFCG/CFP, 2016.

1. Vermiculita. 2. Ácido sulfúrico - reutilização. 3. Lixiviação ácida. I.
Wanderley, Albaneide Fernandes. II. Universidade Federal de Campina
Grande. III. Centro de Formação de Professores. IV. Título.

UFCG/CFP/BS

CDU – 679.867

FRANCISCO GILMÁRIO NUNES FILHO

**REUTILIZAÇÃO DE ÁCIDO SULFÚRICO NO TRATAMENTO QUÍMICO DE
VERMICULITA**

**Trabalho de conclusão de curso apresentado a
Universidade Federal de Campina Grande, como
parte da exigências para conclusão do curso de
Licenciatura em Química.**

Cajazeiras – PB, 28 de Maio de 2016.

BANCA EXAMANIDORA

Orientadora Prof^ª. Dr^ª Albaneide Fernandes Wanderley

Prof. Dr. Carlos Davidson Pinheiro

Prof. Luciano Leal de Moraes Sales

AGRADECIMENTOS

A minha orientadora, professora e amiga **Albaneide Wanderley** pela orientação, incentivo, paciência, apoio e amizade.

Ao professor **Luciano Leal** pelo incentivo, apoio, formação e amizade.

A todos professores do Curso de Química/CFP por compartilhar de seus conhecimentos.

A turma pioneira de Química por todos os momentos vividos juntos, pela oportunidade de formação de laços de amizade e amor que guardarei para o resto da vida.

Aos meus amigos do quarto 13, **Kayame, Wil, Erivan, Damião, Pedro, Ribamar e Rildson**, por todos momentos em convivência, pela união, por toda amizade e amor, por tornarem minha caminha muito mais feliz e se fazerem família.

A UFCG pela oportunidade de formação profissional, humana e pessoal.

Em especial...

A minha mãe, **Maria do Carmo**, pelo amor incondicional, prontidão, presença, e dedicação durante essa caminhada e em minha história de vida.

Ao meu pai, **Gilmário Nunes**, por todo amor, preocupação e dedicação.

A minha irmã, **Ana Regina**, pelo grande companheirismo.

As minhas avós, **Maria e Maria do Carmo**(*in memorian*), e meu padrinho, **Vicente**, e toda minha família, por serem a base da minha vida.

RESUMO

Os argilominerais pertencem à família dos filossilicatos lamelares, que podem ser definidos como silicatos contendo folhas bidimensionais. Os cristais consistem em lamelas tetraédricas e octaédricas, geralmente do tipo 2:1. As unidades fundamentais são $\text{Si}(\text{O},\text{OH})_4$, constituindo a rede tetraédrica e $\text{M}(\text{O},\text{OH})_6$ constituindo a rede octaédrica, com $\text{M} = \text{Mg}^{2+}$, Al^{3+} , Fe^{2+} e Fe^{3+} . As argilas são materiais naturais que tem despertado grande interesse, devido suas características texturais e a possibilidade de reações de modificação para a otimização das propriedades, como é o caso da lixiviação ácida. O presente estudo avaliou sólidos obtidos a partir de tratamento químico do argilomineral vermiculita, pelo processo de lixiviação ácida com reutilização do ácido lixiviante, no intuito de promover aspectos econômicos e ambientais positivos à síntese. Nesse processo, a argila limpa e monoiónica foi tratada com solução ácida de H_2SO_4 com concentração de $2,0 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, razão de 1:10 (argila, ácido), sob refluxo, a uma temperatura de 353 K, obtendo-se assim o primeiro sólido. Após o procedimento, o ácido utilizado foi recolhido, tanto quanto possível ($\sim 30 \text{ cm}^3$), seu volume foi completado para 50 cm^3 , sendo assim reutilizado na repetição do procedimento de lixiviação com uma nova amostra. Esse processo de reutilização do ácido foi repetido sete vezes afim de avaliar capacidade lixiviante do ácido, obtendo-se um total de 8 sólidos, sequencialmente: VA1, VA2, VA3, VA4, VA5, VA6, VA7, VA8, que foram submetidos a caracterização química. Os resultados obtidos a partir da fluorescência de raio X, difratometria de raio X e por espectroscopia na região do infravermelho demonstraram que a síntese com reutilização do ácido é efetiva, obtendo-se materiais com composição e estrutura cristalina diferentes, com características amorfas e novos sítios propícios a adsorção e catálise.

SUMÁRIO

1. Projeto.....	01
2. Introdução.....	05
3. Parte experimental.....	07
4. Resultados e discussão.....	09
5. Conclusão.....	14
6. Referências bibliográficas.....	14
7. Submissão do trabalho.....	16



UNIVERSIDADE FEDERAL DE
CAMPINA GRANDE

**UNIDADE ACADÊMICA DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
CENTRO DE FORMAÇÃO DE PROFESSORES**

PROJETO DE PESQUISA

**REUTILIZAÇÃO DE ÁCIDO SULFÚRICO NO TRATAMENTO QUÍMICO DE
VERMICULITA**

CAJAZEIRAS – PARAÍBA

2016

FRANCISCO GILMÁRIO NUNES FILHO

PROJETO DE PESQUISA

**REUTILIZAÇÃO DE ÁCIDO SULFÚRICO NO TRATAMENTO QUÍMICO DE
VERMICULITA**

Orientador(a): Prof^a Dr^a ALBANEIDE FERNANDES WANDERLEY

CAJAZEIRAS – PARAÍBA

2016

1. INTRODUÇÃO

A vermiculita é um argilomineral do grupo dos silicatos hidratados composto por magnésio, alumínio e ferro, com características físicas semelhantes às da mica. Apresenta clivagem basal, separando-se em finas lamelas flexíveis, porém, sem elasticidade¹. De acordo Silva, et al, se encontra em abundância no Brasil, com reservas no Piauí, Goiás, Paraíba e na Bahia. A vermiculita tem massa específica baixa e apresenta forma de lâmina (lamelar)². É formado pela alternância de folhas tetraédricas e octaédricas em uma razão, geralmente, 2:1. Caracteriza-se por um elevado grau de substituição isomórfica de Si^{4+} por Al^{3+} e/ou Fe^{3+} nas folhas tetraédricas, e Mg^{2+} por Al^{3+} , Fe^{3+} e Fe^{2+} nas folhas octaédricas³.

A argila vermiculita possui propriedades importantes para catalisadores como alta resistência térmica e grande potencial para formação de sítios ácidos do tipo Brønsted, devido ao seu alto número de substituições tetraédricas⁴. A vermiculita pode ser expandida e hidrofobizada, sendo assim utilizada no tratamento de água contaminadas com óleos e no combate ao vazamento de petróleo e seus derivados¹. Estão sendo desenvolvidos diversos estudos sobre a utilização da mesma como adsorventes alternativos ao carvão ativo na remoção de corantes em efluentes⁵. A aplicabilidade da vermiculita e outros argilominerais é muito abrangente, se configurando como temática comum em diversos trabalhos de diversas áreas de conhecimento. Sendo assim, estes sólidos configuram-se como um bom material de partida, para a obtenção de materiais melhorados e com bom potencial de aplicação específica.

Um dos procedimentos comumente utilizados para modificação de argilas é a lixiviação ácida. Essa técnica aplicada em argilominerais tem como resultado, materiais com grande potencial para aplicação industrial, como reações de catálise, catálise seletiva, adsorção de corantes, complexações, precursores para material poliméricos-nanocompósitos, entre outras⁶. As propriedades variam, no entanto, com o método de tratamento empregado e a argila utilizada, sendo assim, a intensidade do tratamento químico deve ser escolhida de acordo com a aplicação do material para que as propriedades mais importantes sejam ajustadas da melhor maneira.

Neste projeto de pesquisa será explorado a síntese de sólidos obtidos a partir de tratamento químico do argilomineral vermiculita, argilomineral abundante no estado da Paraíba, pelo processo de lixiviação ácida com reutilização do lixivante, com objetivo de obter sólidos porosos, propensos a adsorção e catalise, além de propor uma metodologia mais econômica e com menos impactos ambientais negativos para síntese em questão.

2. OBJETIVOS

- Geral:

Sintetizar e caracterizar novos materiais a partir da reestruturação do argilomineral Vermiculita.

-Específicos

- Estudo e caracterização dos materiais obtidos a partir da lixiviação ácida da vermiculita com reutilização do ácido sulfúrico;

- Testar a eficácia de um mesmo meio lixiviante, ácido sulfúrico, no tratamento por meio ácido da vermiculita;

3. RELEVÂNCIA DO PROJETO

A vermiculita é um mineral argiloso, proveniente da cidade de Santa Luzia - PB, propenso a sofrer reações que modificam e melhoram suas propriedades, obtendo-se matérias de interesse industrial e científico. Reações e tratamentos químicos frequentemente podem ocasionar agregoção ao meio ambiente, como é caso do ácido sulfúrico, que devido sua alta poder de corrosão, em concentrações elevadas pode comprometer alguns seres e seus ecossistemas.

O estudo proposto é relevante do ponto de vista científico, ambiental e socioeconômico, pois visa otimizar as propriedades físicas e químicas de argilas, em procedimento de lixiviação com reutilização do meio lixiviante.

4. METODOLOGIA

Eliminação da matéria orgânica

300 g (grama) vermiculita serão suspensas em 300 cm³ de solução tampão acetato de sódio, pH igual a 5. A mistura será mantida sob aquecimento controlado com agitação a uma temperatura de 323 K (kelvin). Em seguida será tratada com uma solução de peróxido de hidrogênio 100 volumes, em pH e temperatura controlados, para remoção da matéria orgânica, mantendo-se a

reação sob agitação durante 72 h (hora). O material obtido será decantado e lavado com água deionizada.

Obtenção da Argila Monoiônica.

O material obtido anteriormente será tratado com uma solução de NaCO_3 1mol.dm^{-3} , por 7 h, sob agitação a uma temperatura controlada de 313 K. Este procedimento será repetido duas vezes. Em seguida a argila será lavada com água deionizada e seca em estufa a 353 K.

Síntese das argilas reestruturadas.

A argila limpa e mono iônica será tratada com solução ácida de H_2SO_4 com concentração de $2,0\text{mol.dm}^{-3}$, razão de 1:10 (argila, ácido), sob refluxo, a uma temperatura de 353 K. O mesmo ácido será recolhido e reutilizado com outras amostras do argilomineral.

Caracterização

Os materiais obtidos serão caracterizados por espectroscopia na região do infravermelho, fluorescência de raio-X e difratometria de raio X, área superficial e microscopia eletrônica de varredura, visando elucidar o processo de lixiviação ácida.

4. CRONOGRAMA

Quadro 1. Cronograma de atividades

ATIVIDADES	META	INÍCIO	FIM
Pesquisa bibliográfica e purificação das argilas naturais	Eliminar matéria orgânica.	Fevereiro / 2016	Fevereiro / 2016
Pesquisa bibliográfica, Lixiviação ácida da vermiculita utilizando solução de ácido sulfúrico. Caracterização das amostras.	Produção de novos adsorventes pela reestruturação da vermiculita	Março / 2016	Abril / 2016
Produção do artigo e submissão em Evento especializado. Produção do Trabalho de Conclusão de Curso.	Mensurar a capacidade de adsorção dos sólidos	Maior / 2016	Maior / 2016

6. BIBLIOGRAFIA

1. Dias, N. C.. *Dissertação de mestado*. Universidade Federal do Paraná., Brasil, **2013**.
2. Silva, V. C.; Albuquerque, J. S.; Sousa, B. V.; *XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química*, Florianópolis, 2014.
3. Fernandes, M. V. S.; Silva, L. R. D. da; *Cerâmica* **2014**, 60.
4. Bezerra, F. A.; Figueiredo, A. L.; Araújo, A. S. de; Guedes, A. P. de M. A.; *Polimeros* (2015), doi: 10.1590/0104-1428.1761.
6. Lima, E. D.; *Monografia*, Universidade Estadual da Paraíba, Brasil, **2015**.
7. Maia, F. A. D.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Brasil, **2014**.
8. Bertella, F.; Schwanke, A. J.; Wittee Lopes, C. W.; Penha, F. G.; *Perpectiva* **2010**, 34, 127.
9. Bezerra, F. A.; Figueiredo, A. L.; Araújo, A. S. de; Guedes, A. P. de M. A.; *Polimeros* (2015), doi: 10.1590/0104-1428.1761.

REUTILIZAÇÃO DE ÁCIDO SULFÚRICO NO TRATAMENTO QUÍMICO DE VERMICULITA

Francisco Gilmário Nunes de Sousa¹, Albaneide Fernandes Wanderley¹, Ana Paulo de Melo Alves Guedes²

1. Universidade Federal de Campina Grande

2. Universidade Federal do Rio Grande do Norte

INTRODUÇÃO

Os argilominerais são pertencentes à família dos filossilicatos, que podem ser definidos como silicatos, contendo folhas tetraédricas bidimensionais contínuas de composição Si_2O_5 ¹⁻². Constituem um grupo de materiais naturais que tem despertado grande interesse, devido suas características peculiares como alta energia superficial, elevada área superficial, alto fator de forma, capacidade de troca catiônica, e outros; a possibilidade de reações de modificação interlamelar ou na superfície por meio de tratamentos físicos e/ou químicos como troca catiônica, intercalação de compostos orgânicos e/ou sais complexos, acidificação, pilarização, lixiviação, e outros, onde pode-se modificar as propriedades texturais e estruturais das argilas, como criação de poros e aumento da área superficial, bem como acidez³⁻⁵. Além disso, são materiais que geralmente não agridem o meio ambiente, são relativamente abundantes na natureza, de baixo custo e manuseamento simples⁶.

Vermiculita: Estrutura, propriedades e aplicabilidade

A vermiculita, fórmula química $(\text{Mg}, \text{Ca})_{0,3-0,45} \cdot (\text{H}_2\text{O})_n \{(\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Al})_3(\text{Al}, \text{Si})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2\}$, é um argilomineral do grupo dos silicatos hidratados composto principalmente por magnésio, alumínio e ferro, com características físicas semelhantes às da mica. Apresenta clivagem basal, separando-se em finas lamelas flexíveis, porém, sem elasticidade⁷⁻⁹. Se encontra em abundância no Brasil, com reservas no Piauí, Goiás, Paraíba e na Bahia¹. Os minérios brasileiros não contêm asbestos, o que confere aos concentrados de vermiculita maior valor agregado, além de favorecer o melhor aproveitamento econômico do bem mineral¹⁰⁻¹¹. Na última década, os tradicionais produtores mundiais, África do Sul e Estados Unidos, passaram a dividir mercado com novos fornecedores do produto, como a China, Zimbábue, Austrália e Índia, destacando-se a China, que se configura como um dos maiores concorrentes na produção mundial¹¹.

A vermiculita tem massa específica baixa e apresenta forma de lâmina (lamelar), formada pela alternância de folhas tetraédricas e octaédricas em uma razão, geralmente, 2:1. Caracteriza-se por um elevado grau de substituição isomórfica de Si^{3+} por Al^{3+} e/ou Fe^{3+} nas folhas tetraédricas, e

Mg²⁺ por Al³⁺, Fe³⁺ e Fe²⁺ nas folhas octaédricas⁵. Assim, possui deficiência de cargas positivas em sua estrutura cristalina, resultando em um excesso de cargas negativas distribuídas pela superfície das lamelas¹⁰, onde é comumente verificado a presença de cátions de compensação. Segundo Carrado, os cátions interlamelares podem ser trocados por outros cátions presentes na interface sólido/líquido podendo ser orgânicos ou inorgânicos, sem que isso modifique a estrutura cristalina dos argilominerais⁹.

A argila vermiculita possui propriedades importantes para catalisadores como alta resistência térmica e grande potencial para formação de sítios ácidos do tipo Brønsted, devido ao seu alto número de substituições tetraédricas⁴. Também pode ser utilizada como substrato para mudas de espécies florestais, em laboratórios de análise de sementes como substrato para o teste padrão de germinação¹². Este argilomineral pode ser expandido e hidrofobizado, sendo assim utilizada no tratamento de água contaminadas com óleos e no combate ao vazamento de petróleo e seus derivados². É extensivamente usado como enchimento em plásticos, tintas, materiais a prova de fogo, isolantes acústicos e condicionador de solos. A vermiculita expandida também tem sido empregada como agregado em argamassa e concreto¹⁰. Estão sendo desenvolvidos diversos estudos sobre a utilização da mesma como adsorventes alternativos ao carvão ativo na remoção de corantes em efluentes, como é caso do Azul de Metileno¹³⁻¹⁴. A aplicabilidade da vermiculita e outros argilominerais é muito abrangente, se configurando como temática comum em diversos trabalhos de diversas áreas de conhecimento. Sendo assim, os argilominerais configuram-se como um bom material de partida, para a obtenção de sólidos melhorados e com bom potencial de aplicação específica.

Lixiviação de Argilas

O processo de lixiviação seletiva é um método importante na preparação de materiais porosos a partir de argilominerais. Trata-se de um método simples, efetivo e de baixo custo na obtenção de sílicas porosas. Na literatura, inúmeros são os trabalhos utilizando argilominerais como materiais de partida em tratamentos ácidos¹⁵⁻¹⁷.

A vermiculita é um aluminossilicato de ferro, magnésio e alumínio formado pela alteração hidrotérmica de minerais como mica e biotita¹⁸, o grau de substituição isomórfica deste argilomineral depende da região de origem e desta forma, apresentam composição variada.

A eficiência da vermiculita nos processos catalíticos e de adsorção é aumentada através de modificações estruturais obtidas por ativação ácida, intercalação e pilarização¹⁹. A ativação ácida

que tem sido amplamente estudada como um tratamento químico para a melhoria da superfície e das propriedades catalíticas de argilominerais. O tratamento ácido é um método simples, eficaz e de baixo custo para a obtenção de sílicas com área superficial superior ao sólido precursor.¹⁰ Geralmente são usados ácidos inorgânicos, como H₂SO₄, HCl, HNO₃, que causam dissolução de partículas, modificando a composição química e a estrutura cristalina do sólido. Esse tratamento aumenta a porosidade do material, bem como a quantidade de sítios ácidos, devido a dissolução de cátions metálicos presentes nas camadas lamelares, durante o procedimento²⁰.

Portanto, a lixiviação ácida, em argilominerais tem como resultado, materiais com grande potencial para aplicação industrial, como reações de catálise, catálise seletiva, adsorção de corantes, complexações, precursores para material poliméricos-nanocompósitos, entre outras¹². As propriedades variam, no entanto, com o método de tratamento empregado e a argila utilizada, sendo assim, a intensidade do tratamento químico deve ser escolhida de acordo com a aplicação do material para que as propriedades mais importantes sejam ajustadas da melhor maneira.

As melhorias científicas não podem ser separadas das questões ambientais, assim nas pesquisas científicas existe uma forte tendência da busca de procedimentos que não agridam o meio ambiente, ou que lancem a menor quantidade possível de substâncias que possam comprometer os ecossistemas. Neste contexto, o presente trabalho objetivou avaliar sólidos obtidos a partir de tratamento químico do argilomineral vermiculita, pelo processo de lixiviação ácida com reutilização do lixivante. A reutilização do ácido, acarretar aspectos ambientais e socioeconômicos positivos para síntese em questão.

PARTE EXPERIMENTAL

Eliminação da matéria orgânica

Inicialmente 300 g (grama) de vermiculita foram suspensas em 300 mL de solução tampão acetato de sódio, pH igual a 5,0. A mistura foi mantida sob aquecimento controlado com agitação a uma temperatura de 323 K (kelvin). Em seguida adicionou-se uma solução de peróxido de hidrogênio 100 volumes, em pH e temperatura controlados, para remoção da matéria orgânica, e manteve-se a reação sob agitação durante 72 h (hora). O material obtido foi decantado e lavado várias vezes com água deionizada.

Obtenção da Argila Monoiclônica.

O material obtido anteriormente foi colocado em contato com uma solução de NaCO_3 1mol.L^{-1} , por 7 h, sob agitação a uma temperatura controlada de 313 K. Este procedimento foi repetido duas vezes. Em seguida a argila foi lavada com água deionizada e seca em estufa a 353 K.

Síntese das argilas reestruturadas.

A argila limpa e monoiônica foi tratada com solução ácida de H_2SO_4 com concentração de $2,0\text{mol.L}^{-1}$, razão de 1:10 (argila, ácido), sob refluxo, a uma temperatura de 353 K (Figura 1), obtendo-se assim o primeiro sólido (VA1). Após o procedimento, o ácido utilizado foi recolhido, tanto quanto possível (~30 mL), seu volume foi completado para 50 mL, sendo assim reutilizado na repetição do procedimento de lixiviação com uma nova argila, obtendo-se assim um novo sólido (VA2). Esse processo de reutilização do ácido foi repetido sete vezes a fim de avaliar capacidade lixiviante do ácido, obtendo-se um total de 8 sólidos, sequencialmente: VA1, VA2, VA3, VA4, VA5, VA6, VA7, VA8.



Figura 1. Sistema utilizado para modificação da vermiculita sódica por tratamento químico.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os sólidos obtidos a partir do tratamento químico da vermiculita sódica pelo processo de lixiviação ácida conduziram a formação de sólidos com características físicas visivelmente diferentes, obtendo-se materiais leves e esbranquiçados em contraste com o sólido original (Figura 2). Essa mudança foi verificada em todos os sólidos sintetizados no tratamento químico com reutilização do ácido sulfúrico.

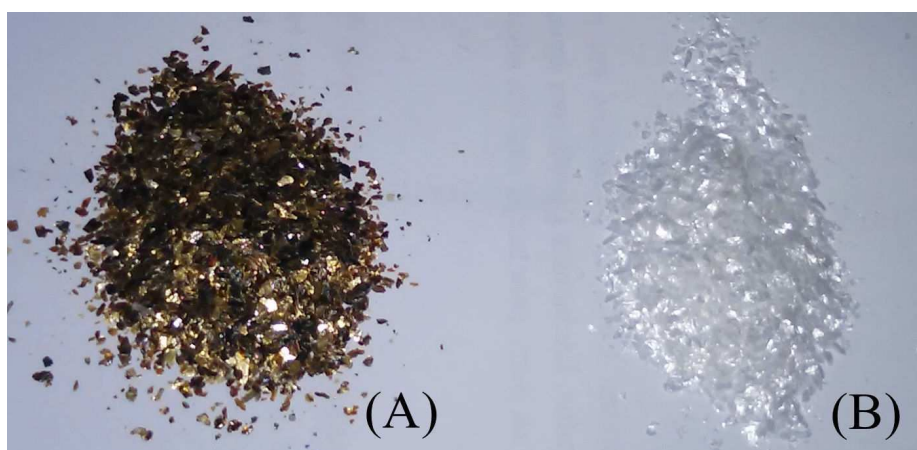


Figura 2. (A) Vermiculita sódica; (B) Sólido obtido pelo processo de lixiviação ácida com reutilização do lixiviante.

Fluorescência de raios-X (FRX)

Segundo Melo Junior⁹ a análise por fluorescência de raios-X pode ter fins qualitativos ou quantitativos e se baseia na medição das intensidades dos raios-X característicos emitidos pelos elementos que constituem a amostra, quando excitada por partículas como elétrons, prótons ou íons produzidos em aceleradores de partículas ou ondas eletromagnéticas, além do processo mais utilizado que é através de tubos de raios-X. Assim, a análise FRX foi utilizada para avaliar as alterações na composição química da argila após o tratamento ácido, os resultados estão descritos na tabela 1.

Tabela 1 - Fluorescência de raio-X para os sólidos VA1, VA2, VA3, VA4, VA5, VA6, VA7 e VA8.

Sólido	V	VA1	VA2	VA3	VA4	VA5	VA6	VA7	VA8
SiO ₂	36.364	95.541	96.051	94.976	93.275	91.315	89.130	88.604	86.904
Fe ₂ O ₃	26.281	0.855	0.910	1.829	3.650	5.007	5.941	5.889	9.063
Al ₂ O ₃	12.947	1.927	1.930	1.922	2.139	2.181	2.379	2.181	2.379
TiO ₂	1.740	0.073	0.108	0.202	0.855	0.956	...	0.684	1.039
CaO	0.055	0.159	...	0.107	0.038	0.039	0.201	0.861	0.201
BaO	...	1.074	1.002	0.964	0.274	...	0.215

Observou-se que as amostras lixiviadas apresentam mudanças em relação à composição da vermiculita. A proporção de SiO₂ aumentou, devido à dissolução de outros componentes elementares da argila, tais como ferro e alumínio. Pode-se constatar também, a partir da análise de FRX, que o ácido reutilizado manteve grande parte de seu poder lixiviante, pois o processo de lixiviação foi efetivo para todos sólidos resultantes, obtendo-se materiais com alta concentração de silício.

Difratometria de Raio-X (DRX)

A difração de raio-X (DRX) é uma técnica que fornece informações quanto a qualificação e quantificação dos constituintes de uma argila, configurando-se como um procedimento analítico não destrutivo, rápido e versátil. É de fundamental importância já que permite avaliar mudanças na cristalinidade dos derivados da vermiculita, não apresentando boa aplicabilidade para materiais de características amorfas^{12,10}.

Ao incidir um feixe de raios X em um cristal, o mesmo interage com os átomos presentes, originando o fenômeno de difração, que ocorre segundo a Lei de Bragg (Equação 1), a qual estabelece a relação entre o ângulo de difração e a distância entre os planos que a originaram, característica para cada fase cristalina⁽²¹⁾:

$$n\lambda = 2d\sin\Theta \text{ (Equação 1)}$$

onde n é um número inteiro, λ é comprimento de onda dos raios X incidentes, d é a distância interplanar e Θ é o ângulo de difração.

Nos processos de lixiviação ácida, verifica-se que entidades elementares constituintes da vermiculita são dissolvidas, como ferro e alumínio, ilustrados anteriormente na FDX, levando à uma desorganização parcial ou total da estrutura cristalina do sólido. Assim, faz-se necessário avaliar a cristalinidade dos sólidos provenientes do tratamento químico. Ressalta-se que tratamentos ácidos prolongados podem conduzir a obtenção de sólidos amorfos, assim a DRX torna-se menos interessante.

A Figura 3 corresponde ao difratograma da vermiculita sódica. As distâncias interlamelares (d) são consistentes com as observadas na literatura para este argilomineral²². A vermiculita em estudo apresenta distância 002, correspondente a d igual a 1,47 nm. Verifica-se também, um pico pouco intenso em 002, correspondente a um valor de d igual a 1,25nm, esse deslocamento da distância lamelar caracteriza presença de uma fase interestratificada, correspondente ao argilomineral montmorilonita²¹.

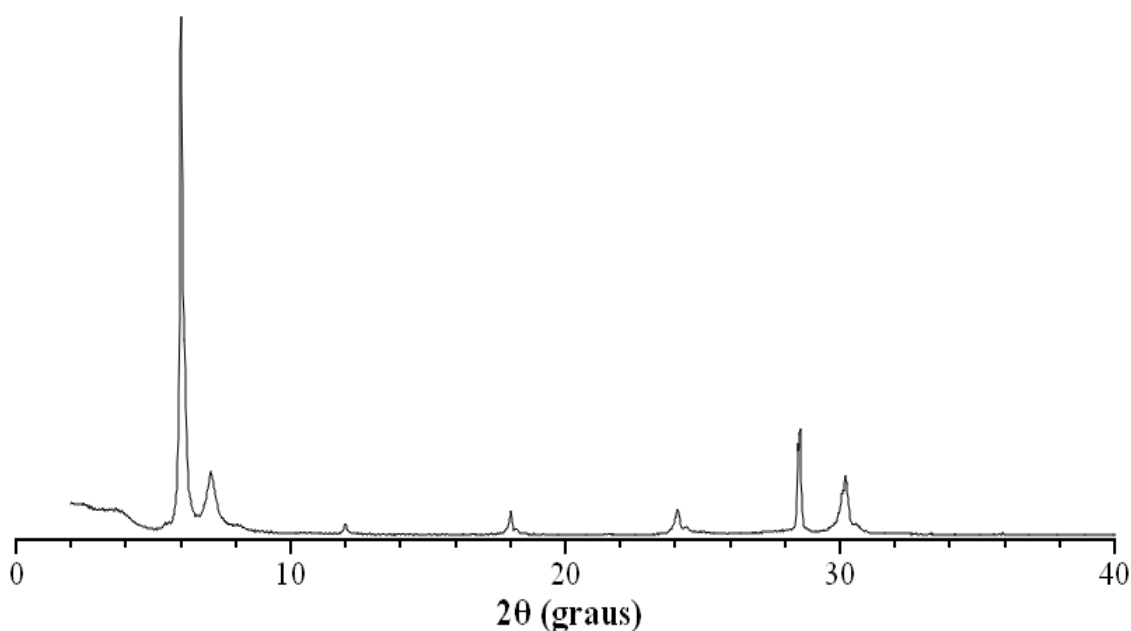


Figura 3. Difratograma de raios X da vermiculita sódica.

A Figura 4 mostra o difratograma de raios X para as argilas reestruturada obtida no processo de lixiviação ácido com reutilização de ácido sulfúrico.

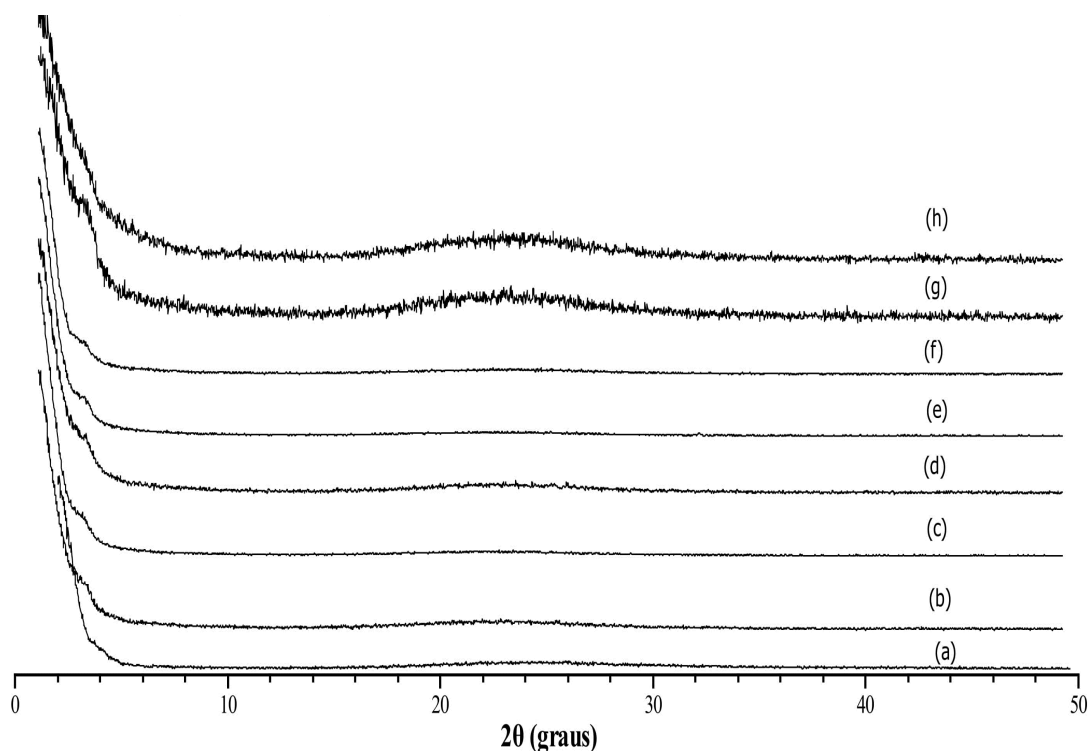


Figura 4. Difratoograma de raios X sólidos obtidos a partir da lixiviação ácida da vermiculita sódica: a) VA1, b) VA2, c) VA3, d) VA4, e) VA5, f) VA6, g) VA7 e h) VA8.

Mudanças significativas na intensidade entre os sólidos lixiviados e a vermiculita precursora é observada nos resultados do DRX, onde os materiais lixiviados tem características amorfas e a vermiculita natural é cristalina. Este comportamento é atribuído a desorganização estrutural pela perda de metais dissolvidos durante o processo de lixiviação e, portanto, há uma destruição da estrutura cristalina da vermiculita. Devido a ausência de picos nos difratogramas, constata-se que a ação lixivante do ácido é mantida durante a síntese de todos os sólidos obtidos.

Espectroscopia na Região do Infravermelho (IV)

A espectroscopia de absorção na região infravermelho é uma caracterização que fornece informações qualitativas de grupos funcionais e tipos de ligações presentes na estrutura do material¹⁰. As bandas de absorção surgem nos espectros de IV, quando a excitação de vibrações atômicas do material tem a mesma energia ou frequência da radiação infravermelha. Embora o espectro seja característico da molécula como um todo, certos grupos dão origem a bandas que ocorrem com mesma frequência, independente da estrutura da molécula, o que permite a obtenção de informações estruturais úteis¹².

A Figura 5 relaciona os espectros da vermiculita sódica e alguns de seus derivados após tratamento químico com reutilização do ácido.

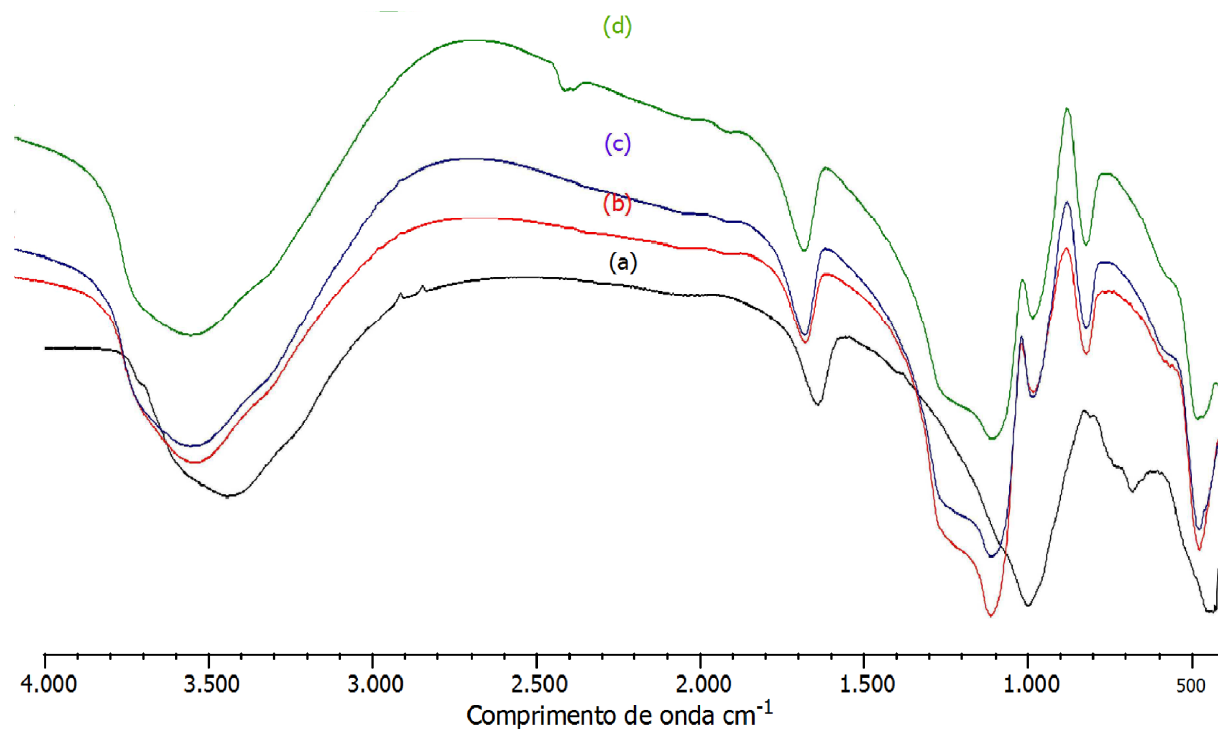


Figura 5. Espectros obtidos na região do infravermelho para a vermiculita e produtos lixiviados, reutilizando o ácido sulfúrico, 2 mol.dm^{-3} : a) Vermiculita sódica; b) Sólido lixiviado 1 (VA1); c) Sólido lixiviado 4 (VA4); d) Sólido lixiviado 8 (VA8).

No espectro da vermiculita sódica (a), observa-se uma forte absorção em 1000 cm^{-1} , correspondente a deformação axial dos grupos siloxanos (Si-O-Si) presentes na estrutura da vermiculita. O estiramento vibracional do grupo Al-O, nos sítios tetraédricos, aparece em torno 680 cm^{-1} . Os picos próximos a 1635 e 3440 cm^{-1} são atribuídos as deformações angular e axial associadas aos grupos OH, respectivamente. Estes grupos estão presentes na estrutura do argilamíneral na forma de silanóis livres e hidratados. Os grupos M-O, onde M é Fe, Al ou Mg, presentes em sítios octaédricos, absorvem entre $800\text{-}900 \text{ cm}^{-1}$, sendo visualizado no espectro próximos a 815 cm^{-1} ²³.

Os espectros dos sólidos obtidos mostraram que o pico referente aos grupos siloxanos em 1000 cm^{-1} foi deslocado para a região em torno de 1080 cm^{-1} , característico das silicas²³. Os picos atribuídos às deformações angular e axial associadas aos grupos OH, sofrem deslocamento para regiões em torno de 1648 e 3478 cm^{-1} , respectivamente. Os deslocamentos ocorrem devido as modificações causadas na estrutura cristalina dos sólidos, que provocam perturbações e mudanças na energia das ligações químicas. Enquanto que o estiramento vibracional referente a ligação Al-O presente na estrutura tetraédrica não são observados nos espectros dos sólidos lixiviados, fenômeno atribuído a

dissolução do alumínio presente na rede octaédrica durante o tratamento químico. Em 980 cm^{-1} é possível identificar uma pequena banda relacionada a deformação axial dos grupos silanóis (Si-O-H) formados durante o processo de lixiviação.

CONCLUSÕES

O estudo realizado mostrou que o processo de lixiviação ácida com reutilização do ácido possibilitou a formação de novos sólidos a partir do argilomineral vermiculita monoionizada. Os resultados obtidos a partir da fluorescência de raio X demonstram que ocorreu dissolução dos íons de Al e Fe, bem como outros metais constituintes da argila, durante o processo de lixiviação ácida, acarretando mudanças na cristalinidade dos produtos obtidos, fato confirmado nos difratogramas de raio X e pelos espectros na região do infravermelho. Assim, a reutilização do ácido no processo de lixiviação é eficiente, levando a formação de materiais com características amorfas e novos sítios propícios a adsorção e catálise.

A reutilização do ácido configura-se como uma estratégia de aspecto ambiental positivo, pois além da economia, diminui-se a propensão do ácido sulfúrico chegar ao meio ambiente, tendo em vista que devido à natureza corrosiva deste, animais e plantas expostos ao produto poderão sofrer danos teciduais e serem levados à morte, dependendo da concentração. Em consequência de sua solubilidade em água, mesmo em concentrações baixas, se torna prejudicial à vida aquática, devido a alteração do pH. Modificações no pH também prejudicam a utilização da água para o consumo humano, fazendo-se necessário tratamentos de neutralização em estações de águas residuais²⁴. A reutilização do ácido sulfúrico também é importante do ponto de vista socioeconômico, barateando o procedimento e diminuindo a dependência externa do produto, tendo em vista que Brasil é um grande exportador de enxofre, com finalidade principal de obtenção deste ácido, que destina-se quase totalmente a indústria de fertilizantes²⁵.

REFERÊNCIAS

1. Silva, V. C.; Albuquerque, J. S.; Sousa, B. V.; *XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química*, Florianópolis, 2014.
2. Silva, V. C.; Albuquerque, J. S.; Sousa, B. V.; *XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química*, Florianópolis, 2014.
3. Bertella, F.; Schwanke, A. J.; Witte Lopes, C. W.; Penha, F. G.; *Perpectiva* **2010**, *34*, 127.

4. Bezerra, F. A.; Figueiredo, A. L.; Araújo, A. S. de; Guedes, A. P. de M. A.; *Polimeros* (2015), doi: 10.1590/0104-1428.1761.
5. Fernandes, M. V. S.; Silva, L. R. D. da; *Cerâmica* **2014**, 60.
6. Peralta, M. M. C.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade de São Paulo, Brasil, **2009**.
7. Araújo, D. de L.; Cândido, E. da S.; *Revista Eletrônica de Engenharia Civil* **2015**, 10, 3.
8. Drelich, J.; Li, B.; Bowen, P.; Hwang, J-Y.; Mills, Owen; Hoffman, D.; *Applied Surface Science* **2011**, 257.
9. Santos, E. S.; Gama; E. M.; França; R. S. da; Souza, A. S.; Matos, R. P.; *Enciclopédia Biosfera* **2013**, 9, 17.
10. Santos, S. S. G.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal da Paraíba, Brasil, **2012**.
11. Urgate, J. F. de O.; Sampaio, J. A; França, S. C. A. *Rochas e Minerais Industriais*, 2th ed, CETEM, Brasil, **2008**, cap. 38.
12. Maia, F. A. D.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Brasil, **2014**.
13. Lima, E. D.; *Monografia*, Universidade Estadual da Paraíba, Brasil, **2015**.
14. Okada, K; Arimitsu, M; Kameshima, Y.; Nakajima, A.; MacKenzie, K. J. D.; *Applied Clay Science* **2006**, 31.
15. Bhattacharyya, Krishna Gopal And Gupta, Susmita Sen, *Advances in Colloid and Interface Science*, **2008**, 140, 114-131
16. Hülya Koyuncu, Ali Rıza Kul, Ayla Çalımlı, and Hasan Ceylan, *Journal of Hazardous Materials*, **2007**, 141, 128 -139.
17. Slavica Lazarević, Ivona Janković-Častvan, Dušan Jovanović, Slobodan Milonjić, Djordje Janačkovi and Rada Petrović, *Applied Clay Science*, , **2007**, 37, 47-57
18. HONGO, T; et al. *Applied Clay Science* **2012**, 70.
19. Bergaya, G.; *Applied Clay Science* **2001**, 19.
20. Santos, S. S. G.; Silva, H. R. M.; Souza, A. G. de; Alves, A. P. M.; Filho, E. C. da S.; Fonseca, M. G.A.; *Applied Clay Science* **2015**, 104.
21. Valentín, J. L., et al. *Journal of Colloid and Interface Science*, 298: 794, **2006**.
22. Aberes, A. P. F.; Melchiades, F. G.; Machado, R.; Baldo, J. B.; Boschi, A. O. *Cerâmica*, 48, **2002**.
23. Wanderley, A. F. *Tese de Doutorado*. Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, **2009**.
24. FISPQ Ácido Sulfúrico. BRASINTER Produtos Químicos, n° 11, Brasil, **2014**.
25. Desenvolvimento de estudos para elaboração de plano duodecenal (2010-2030) de Geologia e Mineração, e Transformação Mineral. **Ministério de Minas e Energia**. Brasil, **2009**.