



ORGANOFUNCIONALIZAÇÃO DE UMA VERMICULITA PARA A REMOÇÃO DE POLUENTES IÔNICOS DISPERSOS EM ÁGUAS

Cunha, M. F. N. Alves¹; Siqueira, I. Oliveira¹; Araújo, M. A. F. Santos¹; Angélica, R. Simões¹; Figueira, B. A. Miranda²; Moraes, D. Santos¹

¹Instituto de Geociências/Universidade Federal do Pará – IG/UFPA; ²Programa de Pós-graduação em Engenharia de Materiais/Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Pará – PPGEMAT/IFPA

Palavras-Chave: Vermiculita, funcionalização, poluentes.

Introdução

A vermiculita é um importante mineral micáceo da classe dos filossilicatos, com diversas propriedades industriais. Sua estrutura 2:1 consistindo de duas camadas tetraédricas envolvendo uma octaédrica central, todas sujeitas a substituições isomórfica permitem a atribuição de cargas superficiais que a tornam um ótimo adsorvedor catiônico natural. A ativação com soluções de ácidos inorgânicos com concentrações predefinidas é o método tradicionalmente empregado para transformação desses insumos naturais em materiais ativos para diversos tipos de aplicações industriais (MORAES, D. S., 2019). Estudos recentes demonstram a possibilidade de modificações estruturais pelo enxerto de diversos agentes funcionalizantes transformando estes materiais naturais em organomateriais, o que possibilita novas possibilidades de aplicações em diversas áreas, tudo aliado a um custo de produção relativamente baixo em virtude da matéria-prima empregada ser de origem natural e neste caso descartada após seu uso convencional, o que demonstra o imenso potencial desses materiais (MORAES, D. S., 2019; GIL, 2021). O objetivo desta pesquisa é a funcionalização de uma vermiculita pela ancoragem de grupos N-[3-(Trimetoxissilil)propil]etilenediamina (EDAPTMS) a sua estrutura, visando obter um organocomposto com propriedade adsorvedoras de íons metálicos tratados como poluentes dispersos em águas residuais (RENTE., 2025).

Material e Métodos

Para síntese da vermiculita funcionalizada, foi preparado primeiramente uma suspensão de 2,5 g de uma vermiculita bruta (seca e pulverizada, denominada doravante de VERM) em uma mistura de 25 mL de dimetilsulfóxido e 25 mL de água deionizada, a suspensão ficou sob agitação durante 14 h. à temperatura ambiente. Decorrido esse período foi adicionado ao meio 2,5 mL de N-[3-(Trimetoxissilil)propil]etilenediamina, sob refluxo ($\approx 90^\circ\text{C}$) durante 4 h. com a adição de 5 mL de HCl 0,1 M, obtendo um composto em forma de gel. Após o tempo de refluxo, o material foi lavado 2 vezes com água deionizada, o sobrenadante foi separado por centrifugações (2500 rpm/10 min), e seco a 60°C em estufa. O sólido seco foi moído em almofariz de ágata, produzindo a vermiculita funcionalizada denominada VERM-EDAPTMS (FATIMAH, 2017). Tanto o material bruto como o



funcionalizado foram caracterizados por difração de raios-X, DRX, usando um difratômetro da Malvern PANalytical Empyrean, nas seguintes condições de análise: λ CoK α 1 = 1,78901 Å, 2°/min, 40 kV, 40 mA, intervalo de varredura de 4 - 80°, tamanho do passo de 0,026°, modo de varredura contínuo e tempo de contagem de 99,7 s. Os resultados das análises foram interpretados usando o software X'Pert HighScore Plus da própria PANalytical. A ancoragem do agente inerte foi monitorada por espectroscopia de absorção na região do infravermelho, FTIR, usando um espectrômetro da marca Thermo Scientific, modelo Nicolet iS50, a análise foi realizada na região do infravermelho médio (MIR) na faixa de 4000 a 400 cm⁻¹ no modo reflectância total atenuada (ATR). A morfologia e composição química dos analitos foram realizadas por microscopia eletrônica de varredura combinada com espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (MEV/EDS), em equipamento da marca Tescan, modelo Vega3 e detector de EDS IXRF, da Oxford Instruments, modelo AZtec, para o imageamento as amostras foram metalizadas com ouro e analisadas no modo elétrons secundários, sob as seguintes condições: intensidade do feixe = 8.00, voltagem de aceleração = 15 kV, distância de trabalho = 15,04 mm. Testes de adsorção em meio aquoso com o material bruto e funcionalizado foram realizados frente aos adsorvatos, Cu⁺², Ni⁺², Cr⁺⁶ e Mn⁺⁷, obtidos a partir das soluções de CuSO₄.5H₂O, NiNO₃.6H₂O, K₂Cr₂O₇ e KMnO₄ com monitoramento por espectroscopia no visível nos comprimentos de onda de 740, 395, 470 e 420 nm respectivamente. Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico de pureza, nas concentrações apresentadas na tabela 2, concentrações estas comumente encontradas na literatura neste âmbito de investigação.

Resultados e Discussão

Nos difratogramas de raios-X da vermiculita bruta e da funcionalizada (Fig. 1A e 1B), é nítido a observação da mudança estrutural com leve expansão da distância intercamadas e perda de cristalinidade com o processo de funcionalização. A composição química das amostras (Tabela 1), corroboram as informações apresentadas pela DRX, onde o alto percentual de carbono apresentado se deve provavelmente a composição do agente funcionalizante presente, a redução dos cátions trocáveis (K, Mg e Ca) que balanceiam a carga da camada da vermiculita também é um indicativo que o agente funcionalizante pode alterar esse parâmetro. A presença do grupo funcional amino é definitivamente identificada nos espectros de FTIR (Fig. 2), após a funcionalização com o EDAPTMS, onde há o aparecimento de um conjunto de bandas entre 1542,13 a 1412,63 cm⁻¹ que podem corresponder as vibrações de deformação de N-H de aminas primárias e de deformações simétricas de -CH₂-, as bandas ocorrendo a 2937,21 e 2360 cm⁻¹ correspondem as vibrações de estiramento C-H e -CH₂- alifáticos. A presença da banda correspondente a ligação N-H do EDAPTMS parece se sobrepor à absorção de -OH do grupo silanol (Si-OH) na região de 3500-3100 cm⁻¹. O imageamento das superfícies das amostras (Fig. 3A e 3B) não apresentam grandes alterações visíveis na morfologia do material bruto e funcionalizado, somente certa esfoliação, redução e dispersamento dos grãos do insumo de partida pode ser visualizado com



o processo de ancoragem (SILVERSTEIN, 2005; FATIMAH, 2017). A porcentagem removida dos íons (Adsorvatos) pelo material bruto e organofuncionalizado estão presentes na tabela 2. A performance da vermiculita bruta conforme era de se esperar ocorreu exclusivamente para soluções de íons catiônicos, enquanto que a performance do material funcionalizado como adsorvente ocorreu de maneira satisfatória e de forma mais acentuada para íons aniônicos (CrO_4^{2-} , MnO_4^-), sugerindo um possível surgimento de carga superficial positiva no material funcionalizado.

Conclusões

Baseado nas análises realizadas nas amostras antes e após o processo de funcionalização, pode-se relatar o seguinte: 1. A síntese da vermiculita funcionalizada com EDAPTMS foi bem-sucedida. 2. Todas as análises realizadas comprovam o processo de funcionalização, o aumento significativo no teor de carbono do material funcionalizado em relação ao material de partida corrobora a afirmativa já que este elemento é um dos componentes principais na cadeia do grupo funcional. 3. De maneira geral, os testes de adsorção realizados demonstraram que o material bruto conforme esperado é um natural adsorvedor catiônico, porém após funcionalizado a performance do novo material como adsorvente ocorreu de maneira mais intensa e satisfatória para íons aniônicos, sugerindo um possível surgimento de carga superficial positiva no material de partida.

Agradecimentos

Ao laboratório de Microanálises do ICEN da UFPA pelas análises de MEV/EDS realizadas.

Referências

- MORAES, D. S., RODRIGUES, E. M. S., LAMARÃO, C. N., MARQUES, G. T., RENTE, A. F. S. New sodium activated vermiculite process. Testing on Cu^{2+} removal from tailing dam waters. **Journal of Hazardous Materials**, 366, 34 – 38, 2019.
- Gil, A., Santamaría L., Korili, S. A., Vicente, M. A., Barbosa, L. V., de Souza, S. D., Marçal, L., de Faria, E. H., Ciuffi, K. J. A review of organic-inorganic hybrid clay based adsorbents for contaminants removal: Synthesis, perspectives and applications. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, 9, 105808, 2021.
- RENTE, A. F. S., RENTE, A. F., FIGUEIRA, B. A. M., MENDES, A. C., MORAES, D. S. Environmental pollutant removal tests by new materials synthesized from mineral tailings disposed in the region. **Revista Escola de Minas, Int. Eng. J.**, 78(3), e230012, 2025.
- FATIMAH, I., SEPTIAN, P., YUDHA, S. P. N-[3-(Trimethoxysilyl)propyl]ethylenediamine Functionalized Saponite as Adsorbent of Nickel from Aqueous Solution. **Engineering Journal**, 21, 2, 107 – 121, 2017.
- SILVERSTEIN, R. M., WEBSTER, F. X., KIEMLE, D.J. **Spectrometric Identification of Organic Compound**. 7. ed. New York: John Wiley & Sons, 2005.

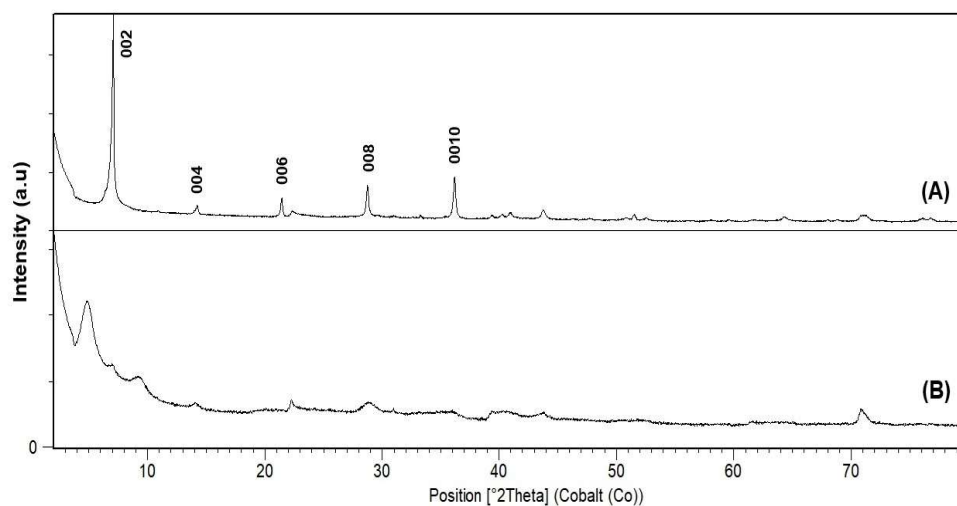


Fig. 1. DRX das amostras de vermiculita bruta (A) e funcionalizada (B).

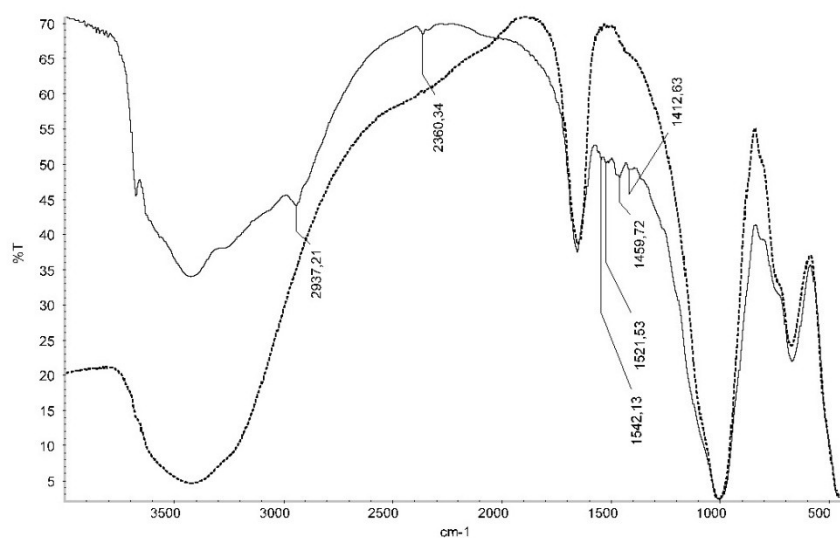


Fig. 2. IVFT das amostras de vermiculita bruta (-----) e funcionalizada (—).

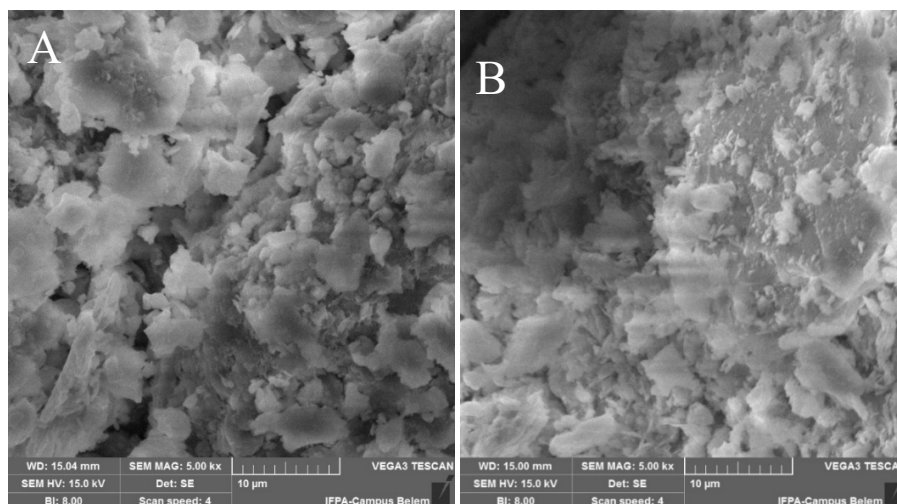


Fig. 3. MEV das amostras bruta (A) e funcionalizada (B).

Tab. 1. Composição química por EDS da vermiculita bruta (1, 2, 3) e funcionalizada (4, 5).

Vermiculita bruta										
Pontos	O	Mg	Al	Si	Ti	Cr	Fe	K	Ca	C
(1)	53,78	16,51	6,48	18,13	0,56	0,29	4,25	-	-	-
(2)	43,02	17,22	6,92	21,83	1,22	0,92	8,4	0,2	0,26	-
(3)	46,88	15,71	5,85	19,13	0,68	0,78	5,24	-	0,78	5,28
Vermiculita funcionalizada										
Pontos	O	Mg	Al	Si	Ti	Cr	Fe	S	Ca	C
(4)	47,84	10,18	3,98	13,81	0,37	0,26	2,94	0,33	0,07	20,22
(5)	51,64	9,56	3,62	11,86	0,3	0,2	1,9	0,27	0,05	20,61



Tab. 2. Teor (%) dos íons removidos pela VERM e VERM- EDAPTMS (pH $\approx$ 7 a 32° C).

Adsorvatos	Adsorventes	Concentração em água (g/L)	Capacidade adsortiva (%)
Cu^{2+}	VERM	0,4	2,3
	VERM-EDAPTMS		-
	VERM	3,5	4,5
	VERM-EDAPTMS		-
Ni^{2+}	VERM	0,05	36
	VERM-EDAPTMS		-
	VERM	0,4	2,8
	VERM-EDAPTMS		-
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	VERM	0,07	5,2
	VERM-EDAPTMS		68
	VERM	0,3	-
	VERM-EDAPTMS		9,4
MnO_4^-	VERM	0,003	20
	VERM-EDAPTMS		74
	VERM	0,014	9
	VERM-EDAPTMS		37