

VERMICULITA COMO SUPORTE INORGÂNICO PARA ADSORÇÃO DE POLUENTES

Cleiton Sarmiento Souto¹, Francisco Gilmário Nunes Filho²; Albaneide Fernandes Wanderley³

¹ Discente - Universidade Federal de Campina Grande – cleitonsouto07@gmail.com

² Discente PG- Universidade Federal da Paraíba– gilmarionunesf@hotmail.com

³ Docente - Universidade Federal de Campina Grande – albawandeley@gmail.com

RESUMO: Dentre as novas classes de poluentes orgânicos aquosos, ganham destaque os fármacos. Os métodos de tratamentos de efluentes realizados pelas redes de tratamento de água e esgoto não são capazes de eliminar totalmente estas moléculas que chegam as estações de tratamento através do descarte, tanto da indústria quando das residências. A contaminação dos mananciais também pode ser através da administração dos fármacos, mesmo que controlada, pois parte do princípio ativo não é absorvido pelo organismo, sendo excretada de forma inalterada pelas fezes ou urinas, aumentando assim a quantidade de resíduos nas estações de tratamento de esgoto. Este trabalho visa analisar a capacidade da vermiculita em adsorver moléculas medicinais, buscando uma metodologia para retirar estas impurezas da água. O argilomineral utilizado pertence ao grupo dos silicatos hidratados, formados por magnésio, alumínio e ferro, onde este, é utilizado como adsorvente devido à presença de sítios ácidos capazes de interagir com moléculas orgânicas. Neste trabalho foi utilizado o argilomineral vermiculita, proveniente da cidade de Santa Luzia – PB, a argila foi conduzida ao Laboratório de Química do Centro de Formação de Professores – UFCG, onde foi realizado a eliminação da matéria orgânica e homogeneização do sólido. Para a retenção do fármaco ácido acetil salicílico, foram realizados testes em batelada por 48 horas, utilizando 0,100 g da vermiculita sódica em soluções de ácido acetilsalicílico (AAS), com concentrações variando de 0,002 a 0,02 mol dm⁻³. A partir da análise titrimétrica do sobrenadante filtrado, determinou-se a concentração do fármaco remanescente. Como resultado, houve uma redução na concentração do poluente. A vermiculita sódica mostrou-se como um bom material adsorvente, de baixo custo, para a extração de poluentes, diluídos em meio aquoso.

Palavras-chave: Argilomineral, adsorção, poluente, água.

INTRODUÇÃO

Com o passar do tempo é possível observar a evolução da sociedade, onde são nítidos os avanços tecnológicos e a busca por maior quantidade de recursos visando o aumento da produção, associado a este fato ocorre a geração de resíduos prejudiciais ao ambiente, afetando, principalmente, os recursos hídricos. Dentre as novas classes de poluentes orgânicos encontrados nos recursos hídricos, ganham destaque os fármacos. Estes medicamentos contaminam as águas dos mananciais, quase sempre a partir de efluentes de estações de tratamento de esgoto (ETEs), causando problemas incalculáveis aos organismos do planeta, tanto pelo consumo, quanto pelo contato indireto com a água, via cadeia alimentar (BILA; DEZOTTI, 2003). Dentre os diversos métodos de tratamentos de efluentes, nenhum é capaz de eliminar totalmente os fármacos que chegam as estações de tratamento de esgotos urbanos.

Este tipo especial de poluente pode entrar em contato com os recursos hídricos pelo descarte da indústria e através do uso doméstico do fármaco. Após o seu uso, parte do composto não é absorvido pelo organismo e com isso é excretado de forma inalterada ou metabolizada, pelas fezes ou urina, aumentando a concentração destes poluentes em esgotos, resíduos estes que não podem ser extraídos nas estações de tratamento com o tratamento convencional ou até mesmo em tratamento avançados. A presença destas moléculas medicinais no ambiente pode ser responsável por diversos tipos de doenças, dependendo do tempo e da quantidade de exposição (BENARDI; SOUZA, 2014).

O uso de medicamentos é essencial para a conservação da saúde de humanos e animais, mas a facilidade de sua obtenção gera um uso descontrolado, o que acaba causando o acúmulo de fármacos nas moradias em todo o mundo (FERREIRA, 2005). Segundo o Conselho Federal de Farmácia, o Brasil está entre os dez maiores consumidores de medicamentos no mundo.

A tabela a seguir representa as principais classes de poluentes encontrados nos recursos hídricos.

Tabela 1. Principais classes de poluentes emergentes

| Principais classes de poluentes emergentes | |
|---|---|
| Antibióticos (uso humano ou veterinário) | Clorotetraciclina, eritromicina, sulfatoxazol, lincomicina, trimetropim |
| Analgésicos e Anti-inflamatórios | Ácido acetilsalicílico, diclofenaco, paracetamol, cetoprofeno, acetoaminofeno, ibuprofeno |
| Drogas de uso psiquiátrico | Diazepam, fluoxetina, carbamazepina, paroxetina |
| Reguladores lipídicos e seus metabólitos | Benzafibrato, ácido clofíbrico, ácido fenofóbrico |
| β-bloqueadores | Atenolol, propranolol, metoprolol, betaxolol |
| Meios de contraste de raio – x | Iopamidol, diatrizoato, iopromida, iomeprol |
| Contraceptivos | Etinilestradiol, desogestrel, mestranol |

Fonte: (química nova, SILVA, Carla G.A; COLLINS, Carol H.)

Este trabalho apresenta uma proposta viável para a extração destes fármacos da água, utilizando o silicato lamelar vermiculita, seja natural ou reestruturada quimicamente. Este sólido é abundante no estado da Paraíba e possui propriedades físicas e químicas especiais, sendo capaz de interagir com moléculas orgânicas, diminuindo a concentração dos resíduos poluentes do meio aquoso.

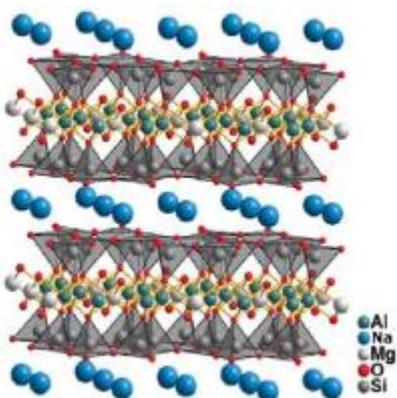
Um relato sobre Argilas

Os silicatos podem ser sintéticos ou naturais, dispendo de grupos hidroxilados sobre a superfície, os quais desempenham papel fundamental na habilidade de reagir. No caso particular dos silicatos lamelares ou filossilicatos, destaca-se os minerais argilosos, as suas propriedades lamelares permitem modificações químicas que ocorrem por reações de intercalação de moléculas orgânicas ou troca dos

cátions originalmente presentes nas lacunas interlamelares. Os componentes químicos principais dos silicatos lamelares são SiO_2 (30–70%), Al_2O_3 (10–40%), e H_2O (5–10%). Os cristais consistem em lamelas tetraédricas e octaédricas na relação 1:1 e 2: 1 (Fig. 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+} . O espaço interlamelar destes materiais é distinto e incluem grupos $-\text{OH}$ das lamelas octaédricas de hidróxido de alumínio ou magnésio e os oxigênios das folhas tetraédricas dos silicatos.

Muitos minerais argilosos apresentam isomorfismo, associados à substituição do Si^{4+} , nos sítios tetraédricos e Al^{3+} e Mg^{2+} nos sítios octaédricos. Assim algumas lamelas possuem carga elétrica negativa. Para alcançar a neutralidade eletrônica da estrutura, íons de carga contrária, normalmente solvatados por água ou outras moléculas polares, ocupam a região interlamelar e são conhecidos como íons de compensação. Dependendo do tamanho destes íons, eles podem ser completamente ou parcialmente incorporados no espaço livre entre as lamelas, produzindo forças entre as camadas, a força coulômbica entre a carga negativa, nas lamelas, e positiva dos cátions entre elas.

Figura 1. Estrutura de um silicato lamelar do tipo 2:1



Fonte: (WANDERLEY, 2009)

À distância interlamelar de minerais argilosos depende do tamanho dos cátions trocáveis e da quantidade de água nele contido. Por exemplo, o espaço interlamelar é aproximadamente 1,0 nm em condições anidras para a montmorilonita sódica, e 1,25; 1,50 – 1,55 e até mesmo 1,80 – 1,90 nm na incorporação de mono-, bi-, e trimoléculas de água no espaço interlamelar. Em casos em que as lamelas são eletricamente neutras, a região interlamelar se encontra vazia e as lamelas adjacentes estão em contato através de interações do tipo Van der Waals. Moléculas neutras podem ser

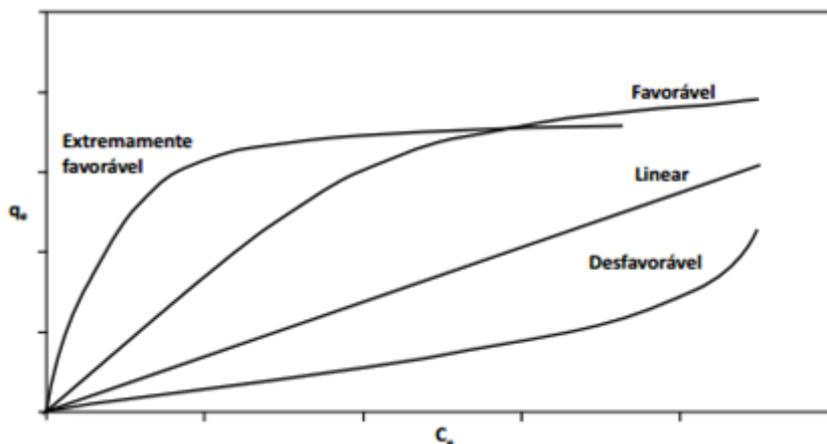
incorporadas entre as lâminas, formando um derivado intercalado. Esta incorporação é acompanhada por uma reação de transferência eletrônica entre a molécula e a lamela (PERGHER,1999).

A vermiculita é um argilomineral do grupo dos silicatos hidratados, formado por magnésio, alumínio e ferro. Este argilomineral é largamente utilizado como adsorvente devido à presença de sítos ácidos capazes de interagir com moléculas orgânicas.

Isotermas de adsorção

Adsorção é a capacidade que um sólido tem em concentrar moléculas ou íons no interior de sua estrutura, na qual é possível observar a capacidade de certos sólidos em reter na sua superfície certas substâncias existentes em soluções gasosas ou líquidas, ocorrendo assim sua separação dos demais participantes da solução. O número de moléculas que podem acumular sobre a superfície depende de vários fatores. Uma baixa concentração no fluido cobrirá a superfície do adsorvente apenas até o ponto em que a pressão exercida pela fase adsorvida é igual à que prevalece no fluido, ocorrendo assim um equilíbrio entre o adsorvente e o adsorvato. O estado de equilíbrio nada mais é do que a igualdade das velocidades com que as moléculas ou íons são adsorvidos/desorvidos na superfície do adsorvente, sendo este um requisito essencial para a obtenção de diversas informações importantes sobre o adsorvente. Quando o adsorvato é colocado em contato com o adsorvente, as moléculas ou íons tendem a fluir do meio aquoso para a superfície do adsorvente, o equilíbrio de adsorção ocorre quando a concentração do soluto na fase líquida permanece constante (NASCIMENTO, et al; 2014).

Figura 2. Formas possíveis de isotermas de adsorção



Fonte: NASCIMENTO, et al; 2014.

Muitas equações de isoterma foram propostas por dois ou mais parâmetros para ajustar os dados experimentais q versus C_e , dentre estas, podemos citar as equações de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson, Temkin e Dubinin-Radushkevich. A isoterma de Langmuir apresenta os seguintes pressupostos: Existe um número definido de sítios; os sítios têm energia equivalente e as moléculas adsorvidas não interage uma com as outras; a adsorção ocorre em uma monocamada; cada sítio pode comportar-se apenas uma molécula adsorvida. (NASCIMENTO, et al; 2014).

A **equação 2** representa a equação de Langmuir:

$$q = \frac{q_{max} \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (Eq.2)$$

Onde:

q : quantidade de soluto adsorvido por grama de adsorvente no equilíbrio (mg g^{-1});

q_{max} : capacidade máxima de adsorção (mg g^{-1});

K_L : constante de concentração adsorvato/adsorvente (L mg^{-1});

C_e : Concentração do adsorvato no equilíbrio (mg L^{-1})

METODOLOGIA

Foi utilizado neste trabalho o argilomineral vermiculita, proveniente da cidade de Santa Luzia - PB.

Eliminação da matéria orgânica

300 g (gramas) de vermiculita foram suspensas em 300 cm^3 de solução tampão acetato de sódio/ ácido acético, pH igual a 5. A mistura foi aquecida a uma temperatura de 323 K, sob agitação. Em seguida foi adicionada uma solução de peróxido de hidrogênio 30 volumes, para remoção da matéria orgânica, mantendo-se a reação sob agitação durante 72 h. O processo foi repetido várias vezes. O material obtido foi decantado e lavado com água deionizada várias vezes.

Argila monoîônica

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

Ensaio de adsorção

Para a obtenção da isoterma de adsorção foi realizado o processo de batelada, para este tipo de processo são utilizados volumes fixos de solução do adsorvato em uma massa fixa do adsorvente, em concentrações variadas. Foi adicionado a uma massa de aproximadamente 0,100 g da vermiculita sódica, 25 mL de solução de ácido acetilsalicílico com concentrações iniciais variando de $0,002 \text{ mol.dm}^{-1}$ a $0,02 \text{ mol.dm}^{-1}$, a mistura permaneceu por 48 horas. Em seguida, o adsorvente foi separado da solução sobrenadante através de uma filtração simples. A solução sobrenadante foi titulada com solução padrão de NaOH $0,01 \text{ mol dm}^{-1}$, a fim de determinar a concentração do adsorvato no equilíbrio (C_e). O mesmo procedimento foi realizado utilizando a vermiculita reestruturada.

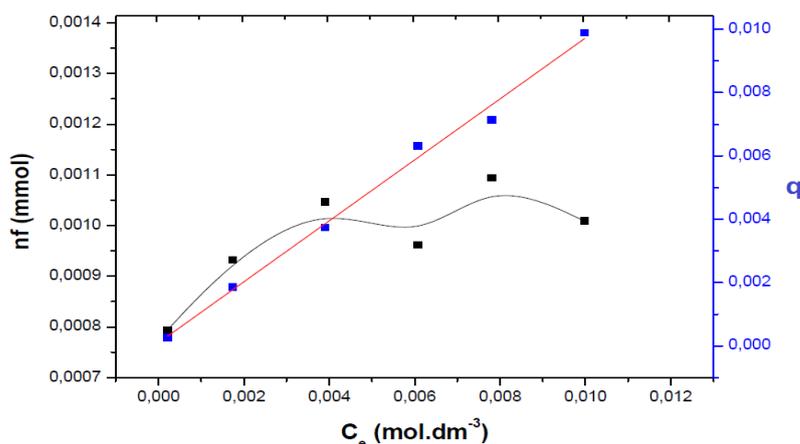
RESULTADOS E DISCUSSÕES

Após a adsorção, a solução sobrenadante foi titulada para determinar a concentração do adsorvato após o equilíbrio de adsorção, C_e em mols por litro. A partir da concentração inicial da solução de AAS e sua concentração após o equilíbrio, encontrou-se a capacidade de adsorção do adsorvente q , (em massa ou mols de adsorvato, por unidade de massa de adsorvente), utilizando a equação 1.

A isoterma de adsorção para o sólido vermiculita sódica (V-Na) está representada na

Figura 6.

Figura 6- Isotherma de adsorção do sólido Ver-Na e AAS



A capacidade máxima de adsorção para este sólido foi de 1,36 mmol, calculada a partir da Eq. 2. Através do ajuste linear por mínimos quadrados, com inclinação $1/(K_L \cdot q_{\max})$ e interceptação $1/q_{\max}$, os valores de K_L e q_{\max} são facilmente calculados, sendo $K_L = 1515,15 \text{ L.mg}^{-1}$; e $q_{\max} = 1,21 \text{ mg.g}^{-1}$. A partir do alto valor da

constante de equilíbrio pode-se afirmar que o processo de adsorção deste poluente é favorável.

A partir dos dados representados no gráfico, é possível constatar que a vermiculita adsorveu a molécula do ácido acetil salicílico (AAS). Para confirmar esse resultado um indicativo pode ser calculado utilizando no modelo de Langmuir, correspondente ao grau de desenvolvimento do processo de adsorção, R_L , também conhecido como fator de separação, onde este é calculado utilizando-se os resultados de K_L e q_{max} . O valor de R_L é obtido através da equação 3 mostrada abaixo.

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \cdot C_0} \quad (Eq. 3)$$

Para que a adsorção seja dita como favorável o adsorvato deve preferir a fase sólida a líquida, com isso $0 < R_L < 1$. Quando $R_L > 1$, há o indicativo de que o soluto prefere a fase líquida a sólida. $R_L = 1$ correspondente a uma isoterma linear. Os resultados obtidos apresentaram valores de R_L entre 0 e 1, indicando que a adsorção entre o adsorvente, vermiculita sódica, e o adsorvato, AAS, é favorável.

CONCLUSÃO

A vermiculita sódica apresentou-se como um bom material na adsorção do poluente AAS. Os resultados foram ajustados ao modelo de Langmuir, ambos os processos possuem um valor entre 0 e 1 para constante R_L , indicando que a molécula do adsorvato possui preferência pela fase sólida. A vermiculita é um material de baixo custo e abundante no estado Paraíba, logo, a utilização do argilomineral como adsorvente de fármacos, pode ser considerado um processo viável.

Fomento

CNPq

REFERÊNCIAS

BERNARDI, R.C; SOUZA, F.R. Presença de fármacos nos recursos hídricos: uma revisão, ISSN 1981-3775, v.8 n.1, 2014.

BILA, D. M.; DEZOTTI, M. Fármacos no Meio Ambiente. Revista Química Nova, v.26, n.4, p. 523- 530, 2003.

POMOGAILO, A. D., Hybrid Intercalative Nanocomposites, *Inorganic Materials*, 41:47, 2005.

PERGHER, S. B. C., *Materiais laminares pilarizados: Preparação, caracterização, propriedades e aplicações*, Editora EdiFAPES, 1999.

FERREIRA, W. A.; SILVA, M. E. S. T.; PAULA, A. C. C. F. F.; RESENDE, C. A. M. B. Avaliação da farmácia caseira no município de Divinópolis – Mg por estudantes do curso de farmácia da UNIFENAS: Revista Infarma, v. 17, n. 7/9, 2005.

RODRIGUES, V. Lixeiras e aterros sanitários. Disponível em: <http://www.4d-perspectivas.pt/Lixeiras.pdf>, acesso em: 14 set. 2016.

COLLINS, Carol H; Da SILVA, Carla G.A. Aplicação de cromatografia líquida de alta eficiência para o estudo de poluentes orgânicos emergentes. Química nova. Campinas, v.34, p.666, 2011.

NASCIMENTO, Ronaldo F.; LIMA, Ari C.A.; VIDAL, Carla B.; MELO, Diego Q.; RAULINO, Giselle S.C. Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais. Fortaleza, CE. Imprensa universitária, 2014.