

APLICAÇÃO DE ARGILAS MODIFICADAS NA ADSORÇÃO DE POLUENTES

A. C. Fernandes¹ e F. G. Penha²

E-mail: ageldcavalcanti@hotmail.com¹; fabio.garcia@ifrn.edu.br²

RESUMO

Neste trabalho é apresentado um estudo da síntese e caracterização de argilas bentonita e vermiculita orgânicas e ácidas. As argilas naturais foram organofilizadas com o surfactante brometo de dodeciltrimetilamônio e acidificadas com HCl 2,00 mol/L. As amostras foram caracterizadas por fluorescência de raios-x (FRX) e difração de raios-x (DRX). Foram

realizados testes de adsorção de azul de metileno com as argilas naturais e modificadas. A bentonita adsorve bem tanto natural quanto modificada, porém observa-se uma piora na adsorção quando modificada nas condições estudadas. Já a vermiculita apresentou uma melhora significativa na adsorção do corante quando tratada com ácido e também quando organofilizada.

PALAVRAS-CHAVE: argilas, surfactante, adsorção.

APPLICATION OF MODIFIED CLAYS IN THE POLLUTANTS ADSORPTION

ABSTRACT

In this work is presented a study of synthesis and characterization of organic and acids bentonite and vermiculite clays. Natural clays were organophilized with surfactant dodecyltrimethylammonium bromide and acidicated with HCl 2.00 mol/L. The samples were characterized by x-ray fluorescence (XRF) and x-ray diffraction (XRD). Adsorption tests were realized using

methylene blue with natural and modified clays. Bentonite clay had a good adsorption as natural as modified, however it was observed worst in the adsorption in modified clay. Vermiculite clay showed significant increases in the dye adsorption using acid and organic clay.

KEY-WORDS: clays, surfactant, adsorption.

1. INTRODUÇÃO

Há uma preocupação crescente por parte de estudantes e pesquisadores a cerca da contaminação de efluentes e leitos de rios, gerada pela disposição de subprodutos de processos químicos das indústrias, como por exemplo, na indústria têxtil. Vários estudos vêm sendo realizados com o propósito de desenvolver materiais que possuem a capacidade de retirar poluentes sem agredir ainda mais o ambiente aquático. Dessa forma, as argilas e zeólitas saem na frente em pesquisa sobre adsorção de poluentes aquáticos, uma vez que possuem grande capacidade em adsorver poluentes orgânicos lançados em ambientes aquáticos através de atividades industriais e de apresentarem-se na natureza com abundância em algumas regiões brasileiras.

No entanto, materiais argilosos apresentam caráter hidrofílico que dificulta as interações com os poluentes orgânicos. Contudo, os aluminossilicatos, como também são conhecidos, possuem em sua estrutura cristalina cátions inorgânicos trocáveis, geralmente Na^+ e K^+ , que podem ser substituídos por cátions orgânicos de cadeias longas, como por exemplo, o cátion dodeciltrimetilamônio. Esse íon é encontrado no surfactante brometo de dodeciltrimetilamônio, material usado na fabricação de detergentes.

Uma das principais aplicações das argilas organofílicas é na adsorção e retenção de efluentes contendo moléculas orgânicas como os compostos da gasolina, óleo diesel, petróleo e indústria têxtil. A modificação química de argilas através da impregnação de surfactantes catiônicos ou aniônicos em sua estrutura, pode também favorecer a adsorção de metais pesados e de ânions. Portanto, argilas orgânicas podem ser utilizadas na remoção de vários tipos de poluentes de ambientes aquáticos.

A adsorção é um método alternativo aos outros métodos físico-químicos de remoção de poluentes. O carvão ativado é o adsorvente mais empregado para remoção de poluentes de águas, pois ele possui excelentes propriedades adsorventes. A alta capacidade de adsorção do carvão ativado se dá a sua alta área superficial específica e estrutura de poros. Entretanto, o custo para esse adsorvente ainda é elevado, fazendo com que se procure adsorventes alternativos como as argilas e zeólitas.

Este artigo trata da caracterização de argilas naturais bentonita e vermiculita, bem como da síntese, caracterização e aplicação destas argilas na forma orgânica e ácida como adsorventes do corante azul de metileno de solução aquosa. As argilas são materiais abundantes na natureza, principalmente na região norte e nordeste do país. Estes minerais apresentam elevada área específica sendo considerados adsorventes alternativos de poluentes aquáticos. Além disso, podem ser quimicamente modificados aumentando o seu poder de adsorção de poluentes. O uso destes materiais, principalmente as argilas, contribui para o aproveitamento de recursos naturais do nordeste para o tratamento de águas. Portanto, o trabalho contribui para o desenvolvimento tecnológico e social da região.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Argilas

O termo argila permite várias definições, dependendo a área de concentração estudada (mineralogia, química, petrologia, sedimentologia, cerâmica), quer seja pela aplicação, quer seja pelas suas propriedades (SOUZA SANTOS, 1975; COELHO et al., 2007). Entretanto, a definição com maior aceitação, considera argila como uma rocha constituída essencialmente por minerais argilosos, podendo apresentar outros minerais (não argilosos), além de matéria orgânica e outras impurezas, que, quando pulverizada e misturada com água em quantidade adequada, se torna plástica. Após secagem, torna-se consistente e rígida, e, após queima a temperatura superior a 1000 °C, adquire grande dureza. (SOUZA SANTOS, 1975)

Todas as propriedades úteis das argilas advêm dos minerais argilosos, característicos de argilas e geralmente cristalinos, que, quimicamente, são silicatos hidratados, podendo conter cátions como: Al^{+3} , Mg^{+2} , Ca^{+2} , K^{+} . Os minerais argilosos são os componentes característicos das argilas e, estas por sua vez, são rochas nas quais os minerais argilosos ocorrem sós, ou estão misturados em várias proporções com outros minerais, os minerais não argilosos, tais como: quartzo, feldspato, mica, etc. Os minerais não argilosos estão praticamente ausentes na fração granulométrica < 2 mm. Os mesmos são pertencentes à família dos filossilicatos (do grego: phyllon = folha), que podem ser definidos como silicatos, contendo folhas tetraédricas bidimensionais contínuas de composição Si_2O_5 .

Essas folhas podem ser nomeadas, por uma simples expressão da razão, entre as folhas tetraédricas e folhas octaédricas. Os silicatos de estrutura lamelar podem ser divididos em grupos ou famílias: a) camadas 1:1; b) camadas 2:1; (montmorillonita) c) camadas 2:2 ou 2:1:1. Assim sendo, um argilomineral do tipo 2:1 possui duas folhas tetraédricas e uma folha octaédrica interna. Entre essas folhas, encontram-se cátions trocáveis (Na^{+} , Ca^{+2} , Li^{+} , etc), fixos eletrostaticamente com função de compensar carga, oriundos de substituições isomórficas, como por exemplo, Si^{+4} por Al^{+3} na camada tetraédrica, e Al^{+3} por Mg^{+2} na camada octaédrica. Cerca de 80% dos cátions trocáveis na montmorillonita estão presentes nas galerias e 20% se encontram nas superfícies laterais. (RODRÍGUEZ-SARMIENTO e PINZÓN-BELLO, 2001; LEITE et al., 2008; KOZAK e DOMKA, 2004)

Bentonita é uma argila que contém a montmorillonita como argilomineral mais abundante pertencente ao grupo das esmectitas. Ela pertence ao grupo dos filossilicatos 2:1, e possui estruturas constituídas por duas folhas tetraédricas de sílica com uma folha central octaédrica de alumina, que são unidas entre si por átomos de oxigênio, comuns a ambas as folhas (**Figura 1**).

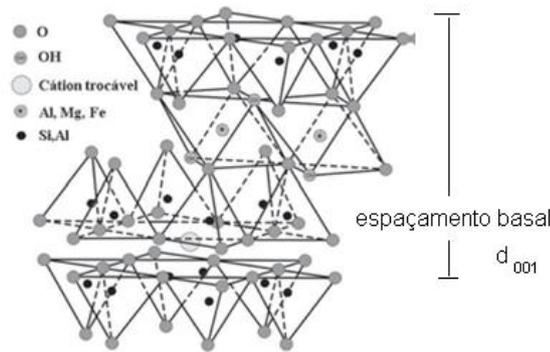


Figura 1: Estrutura da montmorilonita

2.2 Argilas orgânicas

Argilas organofílicas são argilas que contém moléculas orgânicas intercaladas entre as camadas estruturais. As pesquisas de intercalação de moléculas orgânicas em argilas tiveram início na década de 1920. As argilas mais usadas são as bentonitas que possui como principal argilomineral a montmorilonita.

A estrutura cristalina da montmorilonita, apresentada na **Figura 1**, apresenta um espaçamento basal d_{001} é da ordem de 15,4 Å. O cátion trocável está localizado entre as camadas 2:1 e pode estar anidro ou hidratado, e conforme o tamanho do cátion anidro e do número de moléculas de água coordenadas ao cátion pode-se ter valores diferentes de espaçamento basal. A inserção de moléculas orgânicas faz com que ocorra expansão entre os planos d_{001} da argila deixando-a hidrofóbica ou organofílica.

A síntese de montmorilonitas organofílicas é feita pela técnica de troca de íons, onde cátions geralmente Na^+ localizados entre as lâminas de argila, são trocados por cátions orgânicos (surfactantes catiônicos). Várias técnicas para preparação de argilas organofílicas são descritas, normalmente a argila é dispersa em água quente e adiciona-se o surfactante sob agitação por um período, após a argila é lavada e seca (PAIVA, 2008). Baseados em estudos de difração de raios-x e infravermelho, diferentes arranjos estruturais foram propostos para as argilas organofílicas. A **Figura 2** resume algumas estruturas obtidas.

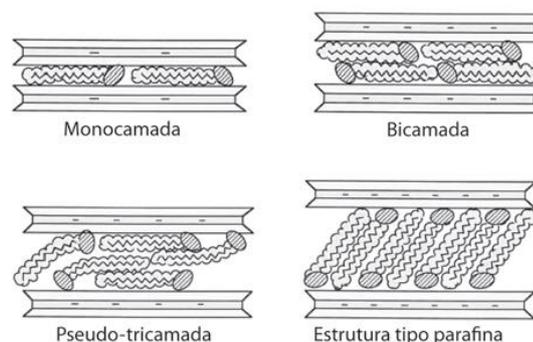


Figura 2: Algumas orientações dos surfactantes obtidas para argilas organofílicas.

As argilas organofílicas apresentam aplicações como materiais adsorventes de contaminantes hidrofóbicos de difícil degradação, como compostos fenólicos, hidrocarbonetos, corantes. As argilas organofílicas são caracterizadas por várias técnicas como difração de raios-x, infravermelho, microscopia eletrônica e análise térmica.

3. METODOLOGIA

3.1 Síntese de argilas orgânicas

A síntese de argilas orgânicas é realizada por troca catiônica, cujas variáveis de síntese são temperatura, tempo, razão em massa argila/surfactante, e a natureza química do surfactante usado. Por isso, pesou-se de 5,00 g da argila, que foram misturados com 50 mL de água destilada, sendo a mistura deixada sob agitação por 1 hora no preparo da solução 1. Depois, foi adicionado 1,00 g do surfactante catiônico brometo de dodeciltrimetilamônio a 50 mL de água formando a solução 2. As soluções 1 e 2 foram colocadas num sistema de refluxo sob agitação e aquecimento por 8 horas a temperatura de 80 °C. Após, a mistura foi filtrada a vácuo e seco na estufa a 60 °C.

3.2 Ativação ácida das argilas

A ativação ácida foi feita com o HCl 2 mol/L. Pesou-se 10,00 g da argila e adicionou-a em 100 mL da solução de ácido clorídrico 2 mol/L. A solução preparada ficou num sistema de refluxo sob agitação e aquecimento por 10 horas a 80 °C. A mistura ficou em repouso por 12 horas e depois foi filtrado e seco a temperatura de 60 °C.

3.3 Estudos de adsorção de poluentes sobre argilas

Cerca de 0,1 g da argila natural, orgânica e ácida foi colocada em contato sob agitação, durante 1 hora, num banho termostatizado com 50 mL de solução de concentração conhecida do corante azul de metileno. Nos experimentos as concentrações do corante variaram em 1000 ppm, 900 ppm, 800ppm até 100 ppm mantendo-se uma variação na concentração em 100 unidades. As isotermas de adsorção foram construídas através do monitoramento da concentração remanescente do corante no UV-visível.

3.4 Caracterização dos materiais por fluorescência de raios-x (FRX) e difração de raios-x (DRX)

As análises químicas de FRX foram feitas utilizando um equipamento de modelo EDX-720 marca SHIMADZU pertencente ao Laboratório de Processamento Mineral da DIAREN (Diretoria de Recursos Naturais) do Campus Natal Central do IFRN.

A análise de difração de raios X foi realizada em um equipamento difratômetro de raios X da SHIMADZU, modelo XRD-7000 com radiação de $\text{CuK}\alpha$ e comprimento de onda $\lambda=1,5406 \text{ \AA}$, que

opera a uma voltagem de 40KV com 30mA de corrente. A amostra em forma de pó (#200) foi analisada em um intervalo de varredura de 2θ , entre 5 e 80 graus, a uma taxa de 2 °C/min. As amostras em forma de pó são de granulometria menor que 200 mesh já que as amostras são passantes em peneiras de 200 mesh.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Fluorescência de raios X

Os resultados de fluorescência (FRX) para as amostras naturais podem ser vistos nas **tabelas 1 e 2**. Segundo a **tabela 1**, a bentonita apresenta em sua composição, além do Silício e do Alumínio, os cátions potássio e magnésio e 17,4% de matéria orgânica. Na **tabela 2**, tem-se a composição da vermiculita, que além do Silício e do Alumínio, possui os cátions magnésio, cálcio e potássio com 16% de matéria orgânica.

Tabela 01: FRX da Bentonita

Composição	Quantidade (%)
SiO ₂	58,515
Al ₂ O ₃	17,195
SO ₃	2,420
K ₂ O	2,308
MgO	2,007
MnO	0,087
SrO	0,033
ZnO	0,021
Rb ₂ O	0,013
P F*	17,400

Tabela 02: FRX da Vermiculita

Composição	Quantidade (%)
SiO ₂	32,397
MgO	18,936
Fe ₂ O ₃	12,891
Al ₂ O ₃	10,596
CaO	4,002
K ₂ O	2,956
BaO	1,142
MnO	0,133
Rb ₂ O	0,029
SrO	0,016
P F*	16,000

4.2 Difração de raios X

Na **figura 3-a e 3-b** estão representadas as análises de DRX das argilas vermiculita e bentonita naturais, respectivamente. Observa-se que as estruturas são cristalinas com picos característicos de montmorilonita (bentonita) e vermiculita com o ângulo 2θ de 5 a 10 referente à distância interlamelar de um argilomineral 2:1. As argilas montmorilonitas são expansíveis, ou seja a distância interlamelar pode variar dependendo do tamanho da molécula adsorvida. A expansão pode ser acompanhada pela variação no ângulo de difração d_{001} característico dessa argila. De acordo com a lei de Bragg, $n\lambda = 2dsen\theta$, o ângulo de difração θ e a distância interatômica d responsável pela difração são inversamente proporcionais.

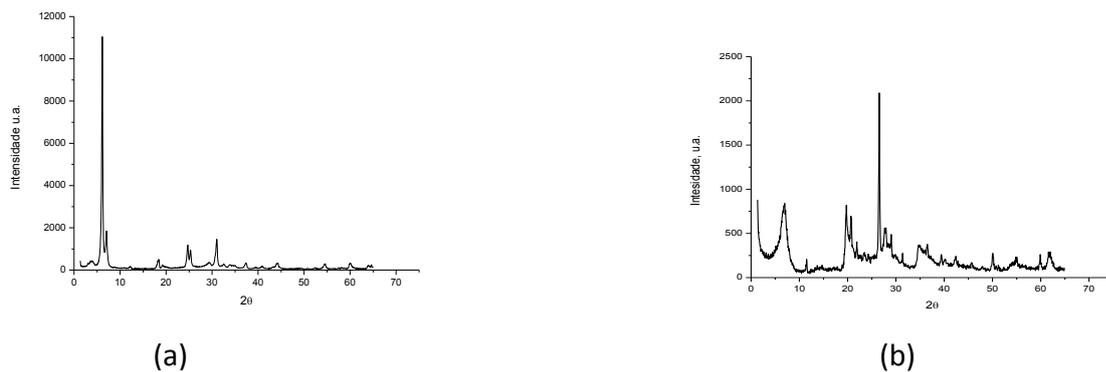


Figura 3: DRX das argilas (a) vermiculita natural e (b) bentonita natural

Na análise de DRX das argilas orgânicas, como mostra as **figuras 4-a e 4-b**, observa-se claramente que na bentonita houve deslocamento do pico para menores ângulos o que indica expansão da argila pela inserção do surfactante no espaço interlamelar, uma vez que, o ângulo de difração 2θ e a distância interatômica d responsável pela difração são inversamente proporcionais. Já para a vermiculita houve o aparecimento de um pico abaixo de 5 porém um pico de maior intensidade continua entre 5 e 10, o que pode indicar uma inserção parcial do surfactante no espaço interlamelar.

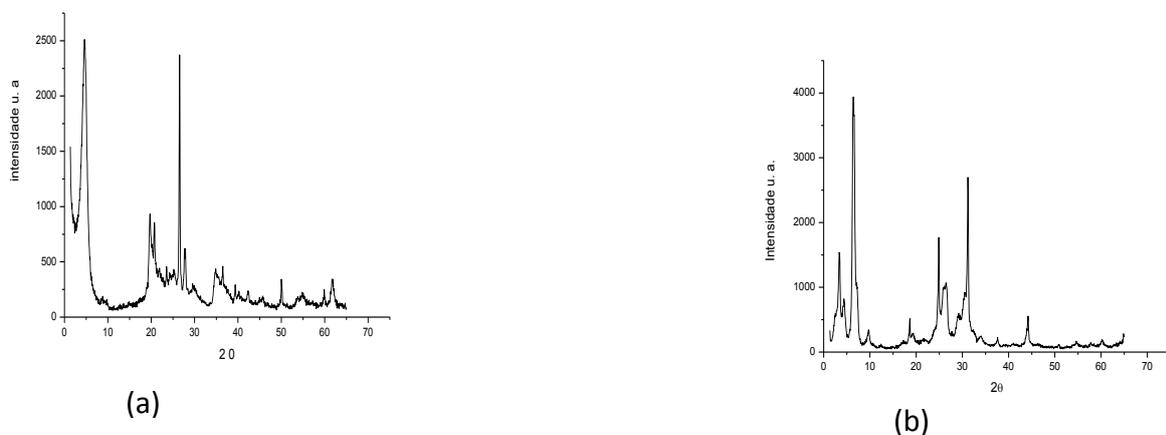


Figura 4: DRX das argilas (a) bentonita Orgânica e (b) vermiculita Orgânica

Os DRX para as argilas ácidas (**Figuras 5-a e 5-b**) mostrou que não houve modificações significativas no difratograma para a bentonita ácida, o que indica que não houve destruição da estrutura e nem perda da cristalinidade. Observa-se uma maior modificação para a vermiculita, porém observa-se ainda a presença do pico entre 5 e 10, o que indica uma destruição parcial da estrutura com perda de cristalinidade.

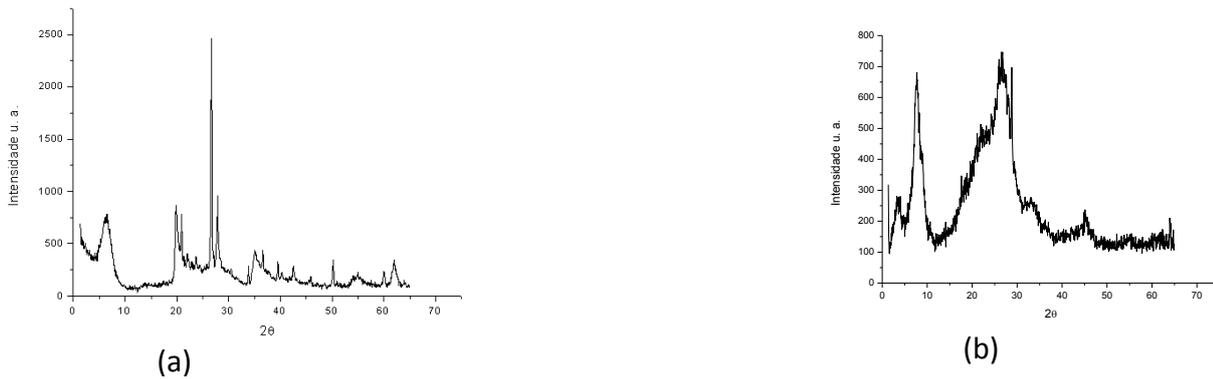


Figura 5: DRX das argilas (a) bentonita ácida e (b) vermiculita ácida

4.3 Isotermas de adsorção do corante azul de metileno

As isotermas de adsorção apresentaram diferentes formas dependendo da argila e do tratamento químico. As formas indicam adsorção em multicamadas para todas as argilas exceto para a vermiculita natural (**figura 6-a**). A bentonita natural apresenta uma capacidade de adsorção bem maior do que a vermiculita natural, conforme mostra a **figura 6-b**. Este comportamento pode ser explicado pela maior área específica da bentonita e de sua característica expansível.

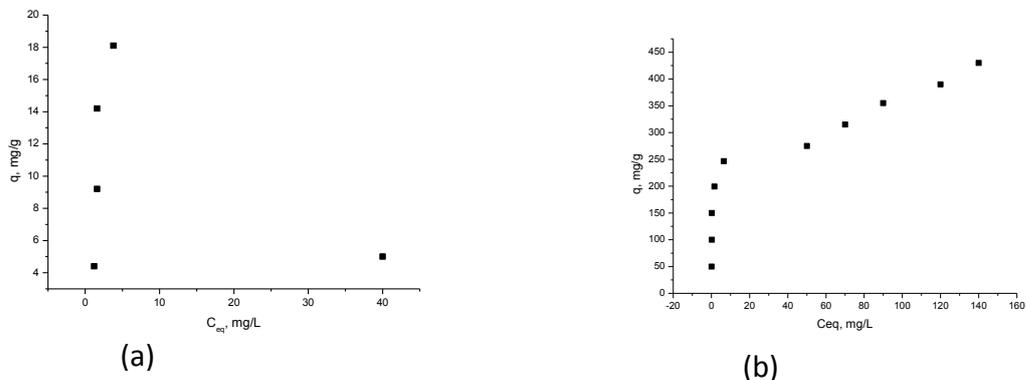


Figura 6: Isotermas das argilas (a) vermiculita natural e (b) Bentonita natural

O tratamento com surfactante, na razão argila/surfactante descrita na metodologia, ocasionou uma maior adsorção para a vermiculita (**figura 7-a**) e uma menor adsorção para a bentonita (**figura 7-b**). No caso da bentonita, o surfactante pode estar impedindo a adsorção do corante seja por impedimento estérico ou eletrostático. Para a vermiculita, o favorecimento pode ser explicado pela criação de sítios de adsorção principalmente na superfície externa da argila.

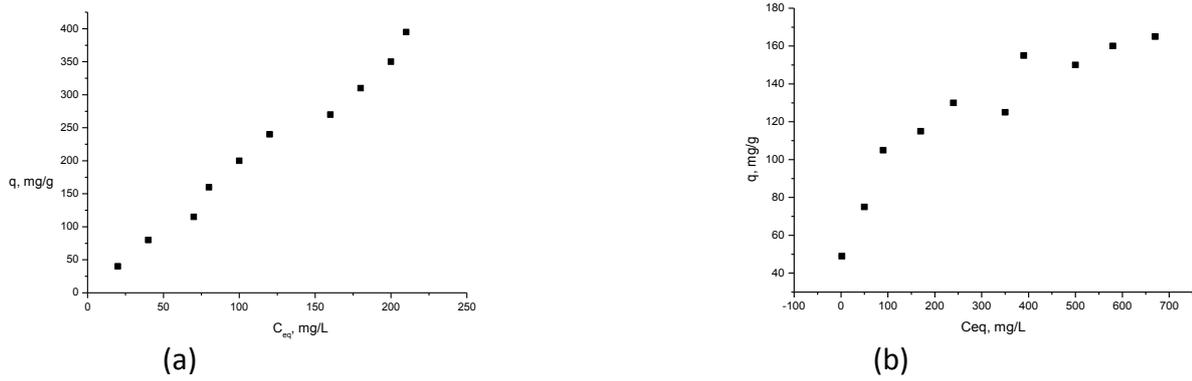


Figura 7: Isothermas das argilas (a) Vermiculita com surfactante (b) Bentonita com surfactante

O tratamento ácido favoreceu a adsorção para a vermiculita (**figura 8-a**) e desfavoreceu para a bentonita (**figura 8-b**). A isoterma de adsorção para a vermiculita ácida é semelhante ao da vermiculita com surfactante, o tratamento ácido pode estar aumentando a área específica da vermiculita favorecendo a adsorção do surfactante. Para a bentonita ácida o desfavorecimento da adsorção pode estar relacionado a uma possível repulsão eletrostática de sítios positivos na superfície da argila com o corante catiônico, e provavelmente não houve um aumento significativo de área específica para a bentonita.

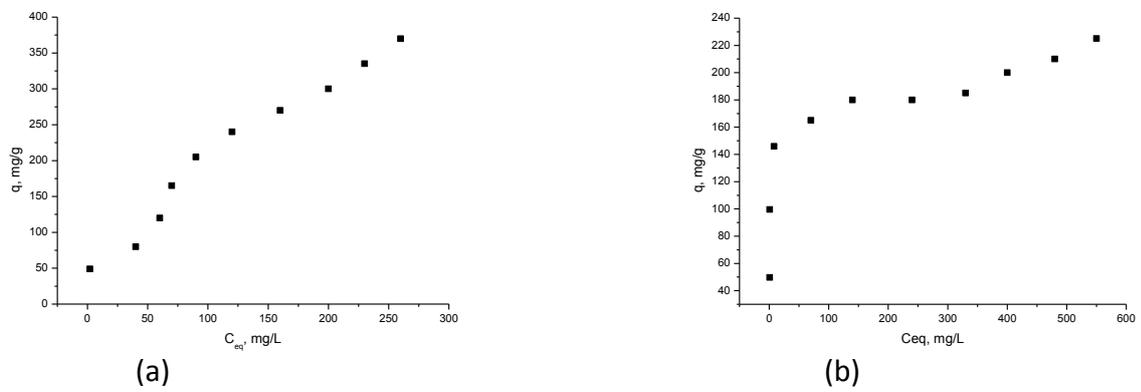


Figura 8: Isothermas das argilas (a) Vermiculita ácida e (b) Bentonita ácida

5. CONCLUSÃO

As análises de FRX e DRX para as argilas naturais confirmaram se tratar de bentonita e vermiculita cristalina. Os difratogramas também mostraram que houve expansão interlamelar para a bentonita pela inserção do surfactante, e esta expansão foi menos favorecida para a vermiculita. O tratamento ácido não destruiu totalmente a estrutura das argilas, porém observa-se uma destruição parcial para a vermiculita. Com relação aos testes de adsorção de azul de metileno, percebeu-se que a bentonita natural adsorve uma quantidade bem maior que a vermiculita natural. Já para as argilas quimicamente modificadas tanto orgânicas quanto ácidas, nas condições estudadas, observou-se uma melhora na adsorção somente para a vermiculita.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

COELHO, A. C. V.; SOUZA SANTOS, P. de.; **Argilas Especiais**: O que são, caracterização e propriedades. *Quím. Nova*. 30 (1), 146-152, 2007.

KOZAK, M.; DOMKA, L.; **Adsorption of the quaternary ammonium salts on montmorillonite**. *J. Physics and Chemistry of Solids*, 65, 441-445, 2004.

LEITE, I. F.; RAPOSO, C. M. O.; SILVA, S. M. J., **Caracterização estrutural de argilas bentoníticas nacional e importada**: antes e após o processo de organofilização para utilização como nanocargas. *Cerâmica*, 54, 303-308, 2008.

PAIVA, L. B.; MORALES, A. R.; DÍAZ, F. R. V.; **Argilas organofílicas**: características, metodologias de preparação, compostos de intercalação e técnicas de caracterização. *Cerâmica*, 54, 213-226, 2008.

RODRÍGUEZ-SARMIENTO, D. C.; PINZÓN-BELLO, J. A.; **Adsorption of sodium dedecylbenzene sulfonate on organophilic bentonites**. *Applied Clay Science*, 18, 173-181, 2001.

SOUZA SANTOS, P. de.; **Tecnologia de Argilas**, vol. 1, Ed. da Universidade de São Paulo, São Paulo, 1975.