

# APLICAÇÃO DE UMA ARGILA ORGANOFÍLICA NA REMOÇÃO DO CORANTE AZUL DE METILENO DE SOLUÇÕES AQUOSAS

Organophilic clay application into the removal of methylene blue dye from aqueous solutions

LOPES, C. W.  
SCHWANKE, A.  
PERGHER, S. B. C.  
PENHA, F. G.

Recebimento: 11/08/2010 – Aceite: 28/09/2010

**RESUMO:** Argilas organofílicas são argilas que contêm moléculas orgânicas intercaladas entre as camadas estruturais, como o surfactante catiônico brometo de cetiltrimetilamônio. 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. Este trabalho tem por objetivo sintetizar uma argila organofílica, a partir do surfactante catiônico brometo de hexadecil trimetilamônio ( $C_{16}$ TAB), caracterizá-la por DRX, área BET, inchamento de Foster, e aplicá-la na adsorção de azul de metileno de uma solução aquosa. Os dados de DRX indicam uma expansão lamelar de 14,88 Å para 23,65 Å comprovando a presença do surfactante no espaço interlamelar. Também foi verificada uma diminuição da área superficial para a argila organofílica, de 63,00 para 7,59 m<sup>2</sup>/g devido a menor acessibilidade das moléculas de N<sub>2</sub> pela presença do surfactante. Os testes de inchamento de Foster foram maiores para a argila orgânica do que para a natural para todos os solventes utilizados. Os maiores inchamentos ocorreram utilizando-se os solventes apolares diesel (10 mL/g) e gasolina (14 mL/g), valores considerados altos, o que mostra a alta afinidade da argila orgânica com substâncias apolares. A isoterma de adsorção do corante azul de metileno apresentou uma forma em multicamadas característica de adsorção física, e a argila orgânica adsorveu cerca de 3,33 vezes mais que a argila natural.

**Palavras-chave:** Argila organofílica. Surfactante. Adsorção.

**ABSTRACT:** Organophilic clays are clays containing organic molecules interpolated between the structural layers as the cationic surfactant cetyltrimethyl-

ammonium bromide. One of the major applications of the organophilic clays is the adsorption and retention of wastewater containing organic molecules such as the compounds from gasoline, diesel oil, petroleum and textiles. The aim of this study is to synthesize an organoclay from the surfactant hexadecyl trimethylammonium bromide cationic (C16TAB), characterizing it by XRD, BET area, Foster swelling and apply it on the adsorption of methylene blue in an aqueous solution. The XRD data indicates an expansion of lamellar 14.88 to  $\text{\AA}$  23.65  $\text{\AA}$  proving the presence of surfactant in the interlamellar space. A decrease of the surface area of the organoclay from 63.00 to 7.59  $\text{m}^2 / \text{g}$  was observed due to the lower accessibility of  $\text{N}_2$  molecules by the presence of surfactant. The Foster swelling tests were higher for organic clay than for the natural one taking into consideration all the solvents used. The largest swellings happened with the diesel nonpolar solvent (10 mL / g) and petrol (14 mL / g) which are considered high values. This shows the high affinity of organic clay to nonpolar compounds. The isotherm adsorption of methylene blue dye showed a multilayer form which is a physical adsorption characteristic, and the organic clay adsorbed approximately 3.33 times more than the natural clay.

**Keywords:** Organophilic clay. Surfactant. Adsorption.

## Introdução

Os poluentes orgânicos lançados no meio ambiente por atividades industriais são adsorvidos pelos minerais argilosos, que são aluminossilicatos encontrados nos solos e sedimentos (OZACAR, 2006). Porém, a superfície das argilas apresenta caráter hidrofílico tendo pouca afinidade com poluentes orgânicos hidrofóbicos. O caráter hidrofílico das argilas pode ser alterado para hidrofóbico e organofílico pela troca catiônica de cátions inorgânicos como  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  naturalmente presente na estrutura cristalina das argilas por cátions orgânicos, como o surfactante catiônico brometo de cetiltrimetilamônio, produzindo as argilas organofílicas. 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 (OZACAR, 2006).

Argilas organofílicas são argilas que contêm moléculas orgânicas intercaladas

entre as camadas estruturais. As pesquisas de intercalação de moléculas orgânicas em argilas tiveram início na década de 1920 (PAIVA, 2008). As argilas mais usadas são as bentonitas que possui como principal argilomineral a montmorilonita, cuja estrutura cristalina está representada pela **Figura 1** (COSTA FILHO, 2005; COELHO, 2007). Trata-se de um filosilicato 2:1 (2 lâminas tetraédricas e uma lâmina octaédrica), cujo espaçamento basal  $d_{001}$  é da ordem de 15,4  $\text{\AA}$ . O cátion trocável está localizado entre as camadas 2:1, podendo estar anidro ou hidratado, sendo que 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.

Vários métodos para preparação de argilas organofílicas são descritos (PAIVA, 2008; COSTA FILHO, 2005), onde normalmente a argila é dispersa em água quente (cerca de 80  $^{\circ}\text{C}$ ) e adiciona-se o surfactante sob agitação

por um período de tempo conhecido, após a argila é lavada e seca.

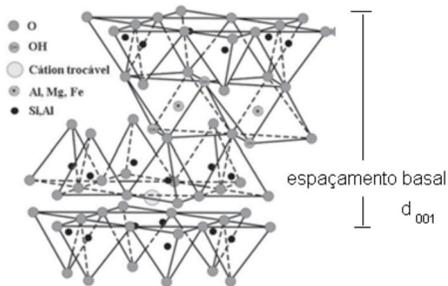


Figura 1. Estrutura da montmorillonita

As argilas organofílicas apresentam aplicações como materiais adsorventes de contaminantes hidrofóbicos de difícil degradação, como compostos fenólicos, hidrocarbonetos e corantes. Estas podem ser caracterizadas por várias técnicas como difração de raios x (DRX), infravermelho (IV), microscopia eletrônica de varredura (MEV), área BET, análise térmica e inchamento de Foster.

O objetivo do trabalho é sintetizar uma argila organofílica a partir do surfactante catiônico brometo de hexadecil trimetilamônio (C<sub>16</sub>TAB), caracterizá-la por DRX, área BET, inchamento de Foster e aplicá-la na adsorção de azul de metileno.

## Experimental

### Síntese da Argila Organofílica

A argila organofílica foi sintetizada de acordo com o método descrito por (LEITE, 2008). Inicialmente, 1600 mL de água destilada foram aquecidos a aproximadamente 80 °C. Em seguida, 32g de argila e 9,8g do surfactante brometo de hexadeciltrimetilamônio, C<sub>16</sub>TAB, foram adicionados à água sob agitação mecânica, sendo mantida por 30 minutos após a adição dos reagentes em água. O sistema foi mantido em repouso

por 24 horas à temperatura ambiente, sendo então filtrado em funil de Buchner e lavado com aproximadamente 2000 mL de água destilada para retirar os excessos do sal. Os aglomerados obtidos foram secos em estufa a aproximadamente 60 °C por 48 horas.

### Caracterização das argilas

As argilas foram caracterizadas por difração de raios-x (DRX) num equipamento DIFRAKTOMETER modelo D5000-Siemens com filtro de Ni e radiação Cu- $\kappa\alpha$  ( $\lambda=1,54\text{\AA}$ ), no laboratório da UFRGS. A medida de área superficial específica, Aesp., foi realizada em por adsorção de N<sub>2</sub> e os dados ajustados de acordo com a equação de BET, num equipamento AUTOSORB-1 da Quantachrome, no Laboratório de Química Ambiental (LA-QAM) da URI-Erechim.

### Estudos de Adsorção

Os estudos de adsorção do corante azul de metileno foram realizados em batelada em um banho termostaticado a 25 °C sob agitação de 125 rpm por um período de 2h. Utilizou-se soluções do corante com diferentes concentrações iniciais (1,0.10<sup>-5</sup> a 1,0.10<sup>-2</sup> mol/L) e uma massa de 0,1g da argila. A quantidade de azul de metileno adsorvido no equilíbrio foi determinada por espectrofotometria UV-Vis em 665 nm.

### Inchamento de Foster

O experimento foi realizado de acordo com a metodologia de (FOSTER, 1953). Adicionou-se numa proveta graduada de 100 mL, lentamente e sem agitar, 1g de argila seca a 50 mL do solvente orgânico, em pequenas quantidades individuais de mais ou menos 0,1g de material na proveta graduada. A adição de argila entre uma porção e outra foi repetida em intervalos de 5 minutos até que toda a argila tenha sido adicionada. Após 24

horas de repouso mediu-se o volume ocupado pela argila (inchamento sem agitação) e agitou-se o conteúdo da proveta, com bastão de vidro, por 5 minutos. Após 24 horas de repouso, mediu-se novamente o volume ocupado pela argila (inchamento com agitação).

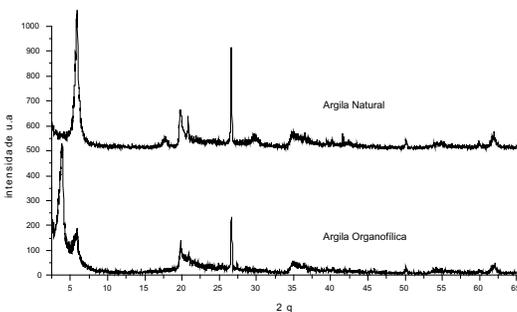
Observa-se seu inchamento em unidade de mL/g. Considerou-se para o teste as seguintes condições: não-inchamento (menor ou igual a 2 mL/g), baixo (3 a 5 mL/g), médio (6 a 8 mL/g) e alto inchamento (acima de 8 mL/g).

Os solventes utilizados no teste foram: Etanol, Tolueno, Acetona, Diesel e Gasolina.

## Resultados e discussão

### Análise de DRX

Na **Figura 2** estão apresentados os difratogramas de raios x das argilas natural e organofílica. O pico da argila natural  $2\theta$  em 5,94 graus é característico ao espaçamento basal  $d_{001}$  das argilas montmorilonitas que de acordo com a lei de Bragg foi de 14,88 Å, valor próximo ao teoricamente encontrado para as montmorillonitas. Para a argila organofílica observa-se a presença de dois picos, um em 5,77 dando um espaçamento de 15,29 Å, e a presença de um pico em 3,73 graus dando um espaçamento de 23,65 Å devido a intercalação do surfactante na região interlamelar com expansão da argila.



**Figura 2.** Difratogramas de raios x das argilas natural e organofílica.

### Área Superficial Específica, Aesp

Na **Tabela 1** estão apresentados os valores de área superficial específica da argila natural e organofílica. A argila natural apresentou uma área superficial específica de 63,00 m<sup>2</sup>/g e a argila organofílica sintetizada apresentou uma área superficial de 7,59 m<sup>2</sup>/g. O valor de Aesp. da argila organofílica diminuiu confirmando a presença do surfactante dentro das lamelas da argila que impedem a entrada de moléculas de nitrogênio.

**Tabela 1** - Valores de área superficial específica das argilas natural e organofílica.

Argila	Área Superficial Específica
Natural	63,00 m <sup>2</sup> /g
Organofílica	7,59 m <sup>2</sup> /g

### Isotermas de Adsorção

A quantidade de corante adsorvido,  $q$ , em mol/g, foi calculado de acordo com a equação (1). Onde  $C_0$  é a concentração inicial de corante em mol/L,  $C_{eq}$ , a concentração após 2h de contato em mol/L,  $m$ , a massa da argila em gramas e  $V$  o volume da solução em litros.

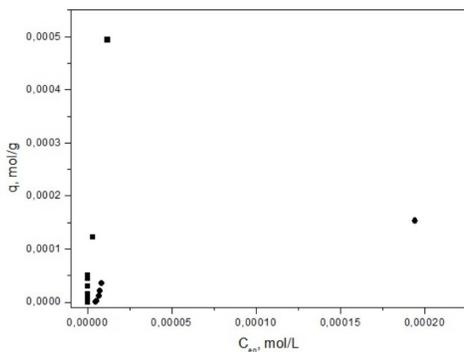
$$q = [(C_0 - C_{eq}) / m] \times V \quad (1)$$

Na **Figura 3** está apresentado as isotermas de adsorção do azul de metileno a 25 °C, em (a) sobre a argila natural e em (b) sobre a organofílica. Para ambas as argilas observa-se a forma da isoterma típica de adsorção física em multicamadas. Porém, para a argila natural o máximo de adsorção alcançado (último ponto da isoterma) foi de  $1,5 \cdot 10^{-4}$  mol/g, que equivale a 48 mg/g, e para a organofílica foi de  $5,0 \cdot 10^{-4}$  mol/g, que equivale a 160 mg/g. A argila organofílica adsorveu cerca de 3,33 vezes mais o corante do que a argila natural. Este aumento na quantidade adsorvida está relacionada com a maior afinidade da argila

orgânica pelo corante orgânico.

Estudos de adsorção do azul de metileno realizado com uma argila ativada por ácido alcançou um máximo de adsorção de 109 mg/g (WENG, 2007). O carvão ativado também pode ser usado na adsorção do azul de metileno, atingindo valores de 580 mg/g (EL QADA, 2006). Porém, a adsorção sobre carvão ativo é fortemente dependente do pH, sendo favorecida em pH muito básico (pH = 11,00).

Portanto, os resultados de adsorção de azul de metileno sobre a argila organofílica sintetizada pelo nosso grupo de pesquisa apresentaram valores comparáveis ou até melhores aos alcançados por outros adsorventes, o que justifica sua aplicação na remoção de corantes de efluentes industriais.



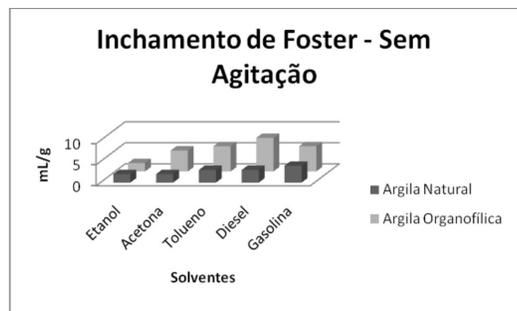
**Figura 3.** Isoterma de adsorção de azul de metileno sobre as argilas a 25 °C: (●) natural; (■) em argila organofílica.

### Inchamento de Foster

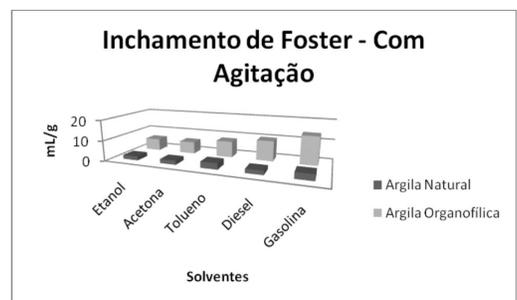
A **Figura 4** mostra os resultados obtidos nos experimentos de inchamento de Foster para a argila natural e argila organofílica utilizando o solvente etanol, acetona, tolueno, diesel e gasolina. Este estudo tem como objetivo analisar a afinidade da argila organofílica por solventes orgânicos e óleos, para uma possível aplicação na remoção deste tipo de poluente de ambientes aquáticos e terrestres, além da remoção de corantes de

efluentes industriais. Observaram-se maiores inchamentos para a argila organofílica em comparação com a argila natural, sendo que os inchamentos foram maiores para os solventes apolares.

A argila organofílica obteve um inchamento com agitação de 10 mL/g em diesel e 14 mL/g em gasolina, valores considerados altos (PEREIRA, 2007). Estes resultados estão de acordo com a presença do surfactante sobre a argila que possibilita uma maior retenção de solventes apolares como o diesel e gasolina pela argila orgânica.



(a)



(b)

**Figura 4.** Valores de inchamento de Foster (a) com agitação (b) sem agitação

### Conclusões

A síntese de uma argila organofílica foi realizada a partir de uma bentonita natural pela troca catiônica dos íons  $Ca^{++}$  e  $Mg^{++}$ , naturalmente presentes na argila, pelo surfactante catiônico brometo de hexadeciltri-

metilamônio. Os dados de DRX indicaram uma expansão lamelar de 14,88 Å para 23,65 Å comprovando a presença do surfactante no espaço interlamelar. Observou-se uma diminuição da área superficial para a argila organofílica de 63,00 para 7,59 m<sup>2</sup>/g devido a menor acessibilidade das moléculas de N<sub>2</sub> pela presença do surfactante. Os testes de inchamento de Foster foram maiores para a argila orgânica do que para a natural para

todos os solventes utilizados. Os maiores inchamentos foram utilizando os solventes apolares diesel (10 mL/g) e gasolina (14 mL/g) valores considerados altos, o que mostra a alta afinidade da argila orgânica por substâncias apolares. A isoterma de adsorção do corante azul de metileno apresentou uma forma em multicamadas característica de adsorção física, e a argila orgânica adsorveu cerca de 3,33 vezes mais que a argila natural.

## AGRADECIMENTOS

À URI-Campus de Erechim.

## AUTORES

Christian Wittee Lopes - Aluno do Curso de Química Industrial, Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões - Campus de Erechim.

Anderson Schwanke - Aluno do Curso de Química Industrial, Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões - Campus de Erechim.

Sibebe Berenice Castellã Pergher - Professora, Pesquisadora. Departamento de Química UFRN – Universidade Federal do Rio Grande do Norte. E-mail: sibebepergher@gmail.com.

Fábio Garcia Penha - Professor, Pesquisador, Departamento de Química, Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões. E-mail: fpenha@uri.com.br

## REFERÊNCIAS

COELHO, A.C.V.; SOUZA SANTOS, P.; SOUZA SANTOS, H.; **Química Nova**, n. 30 (5), p. 1282-1294, 2007.

COSTA FILHO, A.P.; GOMES, A.S.; LUCAS, E.F.; **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, n. 15 (3), p. 212-217, 2005.

EL QADA, EMAD N.; ALLEN, STEPHEN J.; WALKER, GAVIN M.; **Chemical Engineering Journal**, n. 124, p. 103-110, 2006.

FOSTER, M.D; **Amer. Mineralogist**, 38, n. 11-12, p. 994-1006, 1953.

LEITE, I.F.; RAPOSO, C.M.O.; SILVA, S.M.L. **Cerâmica**, n. 54, p. 303-308, 2008.

OZACAR, M. SENGIL, I.A.; J. **Environ. Management**, n. 80, p. 372-379, 2006.

PAIVA, L.B.; MORALES, A.R.; DÍAZ, F.R.; **Cerâmica**, n. 54, p. 213-226, 2008.

PEREIRA, K.R.O.; RODRIGUES, M.G.F.; DIAZ, F.R.V.; **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, n. 2.2, p. 1-8, 2007.

WENG, CHIH-HUANG; FONG-PAN, YI; **Journal of Hazardous Materials**, n. 144, p. 355-362, 2007.