

SORÇÃO DE AZUL DE METILENO EM ARGILA ESMECTÍTICA TRATADA COM CÁTION ORGÂNICO

¹T. L. SILVA; ²V. P. LEMOS

Universidade Federal do Pará

¹Faculdade de Engenharia de Materiais, UFPA, Campus Universitário de Marabá.
Folha 17, Quadra 04, Lote especial, Nova Marabá, 68505-080, Marabá - Pará.

²Centro de Geociências, CPGG, UFPA, Belém – Pará.

E-mail: tls1981@hotmail.com

RESUMO

A interação entre cátions orgânicos e minerais argilosos do grupo da esmectita resulta na formação de materiais aplicados na adsorção de poluentes orgânicos presentes em águas e solos. Neste trabalho foram preparados os adsorventes esmectita(AM) e esmectita(BTMA), utilizando argilas coletadas em Sena Madureira (AC), Rio Branco (AC) e uma amostra de esmectita padrão (Swy-2-Na-Montmorillonite de Wymong – EUA), como materiais precursores de organo-argilas, com aplicabilidade de sorção de substâncias orgânicas. Os agentes orgânicos selecionados para este estudo foram: Azul de Metileno (AM) e Benziltrimetilamônio (BTMA). Foram avaliadas as capacidades adsorptivas das amostras tratadas com BTMA utilizando-se o AM como adsorvato. Os resultados destas avaliações detectaram que correu adsorção total do AM (concentrações variando de 1 a 10ppm) pelas amostras tratadas com BTMA. O cátion orgânico, BTMA, interagindo com as superfícies das argilas naturais foram mais eficientes na adsorção do AM do que as argilas sem o tratamento prévio com este sal.

Palavras-chave: Azul de metileno, Benziltrimetilamônio, Esmectita.

INTRODUÇÃO

A interação entre cátions orgânicos e minerais argilosos do grupo da esmectita resulta na formação de materiais aplicados na adsorção de pesticidas presentes em águas e solos^{(1),(2),(3),(4)}.

Os mecanismos de interação entre a argila e os cátions orgânicos envolvem troca iônica, coordenação íon-dipolo, ligações de hidrogênios e forças de Van der Waals. A superfície da argila do grupo da esmectita antes do tratamento com os cátions orgânicos de amônio quaternário, como o benziltrimetilamônio, é hidrofílica e após o tratamento torna-se mais hidrofóbica⁽⁵⁾. Os conceitos preliminares de interações organofílica e hidrofílica foram dados por Mills e Biggar (1969) e Mortland

(1979), respectivamente. Novos conceitos surgiram para complementar às informações sobre estes tipos de interações.

Os mecanismos de interação entre a argila e os cátions orgânicos envolvem troca iônica, coordenação íon-dipolo, ligações de hidrogênios e forças de Van der Waals. A superfície da argila do grupo da esmectita antes do tratamento com os cátions orgânicos de amônio quaternário, como o benziltrimetilamônio, é hidrofílica e após o tratamento torna-se mais hidrofóbica⁽⁵⁾. Os conceitos preliminares de interações organofílica e hidrofílica foram dados por Mills e Biggar (1969) e Mortland (1979), respectivamente. Novos conceitos surgiram para complementar às informações sobre estes tipos de interações.

Moléculas de pesticidas contêm grupos que podem interagir especificamente com diferentes sítios na superfície da argila. A complexidade das interações de muitas moléculas orgânicas com o solvente ou com a área superficial impede previsões gerais relativas à força dessas interações. Algumas interações possíveis entre substâncias orgânicas e superfícies de argilas foram revisadas por Mortland (1979).

Dos argilominerais, as esmectitas tem sido as mais utilizadas nos processos de adsorção. Dentre as esmectitas, a montmorilonita é a mais utilizada em adsorção^{(2),(3),(4),(5),(6),(7),(8),(9),(10),(11)}.

As esmectitas apresentam maior ou menor capacidade de expansão interlamelar. Essa propriedade depende de muitos fatores: carga lamelar, natureza dos sítios geradores de carga, natureza do cátion interplanar, interestratificação e a presença de contaminantes (substâncias orgânicas, sais solúveis, etc.)⁽¹²⁾.

As diferenças nesta propriedade são causadas pelas diferentes composições químicas das esmectitas e a natureza de seus cátions trocáveis.

Tem sido demonstrado grande interesse na interação de compostos orgânicos com argilas⁽¹³⁾, principalmente em moléculas de corantes orgânicos^{(3),(8),(13)}, fotoestabilização de complexos pesticidas-argilas⁽⁹⁾, no comportamento de herbicidas catiônicos, e modificação hidrofóbica das superfícies de argilas^{(13),(14)}.

A crescente ameaça da poluição do meio ambiente por poluentes orgânicos vem estimulando investigações no uso de argila hidrofóbicas como sorvente para moléculas orgânicas.

No presente trabalho foram estudados os processos de adsorção de amostras de argila (hidrofílica) com azul de metileno (AM) e os processos de adsorção das argilas

tratadas com benziltrimetilamônio (BTMA) (organo argilas) na adsorção de AM. A argila in natura foi investigada por difração de raios X (DRX), análise termogravimétrica e termodiferencial (ATD-ATG), espectroscopia UV-visível e infravermelho (IV).

PARTE EXPERIMENTAL

No presente estudo foram analisadas amostras de argila coletadas no estado do Acre e uma amostra da esmectita padrão SWy-2-Na-Montmorillonite (Wyoming). Duas amostras de argila foram coletadas no Acre, uma coletada a margem esquerda do Rio Iaco nas proximidades da cidade de Sena Madureira, já caracterizada, e a outra foi coletada a margem direita do Rio Acre na cidade de Rio Branco. A argila coletada em Rio Branco foi submetida à separação granulométrica a fim de se obter a fração com granulometria menor que 2 μ m, visto que nesta fração se encontram os argilominerais. Assim, foram analisadas a amostra de argila in natura e sua fração argilomineral, sendo estas denominadas FT-SE e F-Esmec respectivamente.

Preparação das argilas organofílicas

Tratamento com MB: Dez porções pesando cerca de 50 mg de argila foram dispersos em 50 mL de água deionizada e foram agitados durante 1 h em agitador horizontal.

Após agitação, foram adicionados as suspensões aquosas os seguintes volumes de solução 0,005 M de MB: 0,1 mL; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7; 0,8; 0,9 e 1 mL. Cada suspensão foi novamente agitada por 1 h e deixadas em repouso por 24h a temperatura ambiente. No dia seguinte as suspensões foram centrifugadas e a solução sobrenadante foi analisada para determinação da concentração de equilíbrio do MB.

Tratamento com BTMA: 1,94 g de amostra de argila foram transferidos para um frasco de polietileno contendo 40 mL de água deionizada sob agitação concomitante. Cerca de 1,23 g do BTMA foi solubilizado em 2 mL de água deionizada e adicionado lentamente a solução aquosa da argila sob agitação.

A suspensão aquosa foi agitada por 20 minutos e deixada em repouso por 24 h para posterior filtração simples em papel de filtro de filtração média. O papel de filtro contendo a amostra foi deixado à 60°C por 24 h para secar.

Teste de adsorção com MB pelas amostras tratadas com BTMA: Foram realizados os mesmos procedimentos descritos para o tratamento da amostra in natura com o MB.

Difração de raios X (DRX)

Os difratogramas foram obtidos pelo difratômetro Panalitical XPERT-PRO com goniômetro PW3150/60 (Theta/Theta), equipado com o acelerador X – Celerator, com anodo de cobre (λ CuK α_1 = 1,54060 Å), com gerador de tensão e corrente ajustados para 40 kV e 40 mA, com fenda divergente fixa medindo 0,4785°. Os registros foram realizados no intervalo de exposição de 5,0084° a 74,9804° 2 θ para a amostra FT-SE, de 3,0064° a 34,9834° 2 θ e o tamanho da fenda divergente utilizado é de 0,1196° para a amostra de argila coletada em Rio Branco orientada/glicolada/aquecida, e de 2° a 10° 2 θ para as argilas organofílicas. A identificação dos minerais foi feita com auxílio do software X-pert High Score.

Espectroscopia de absorção molecular na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

As análises por espectroscopia IV com transformada de Fourier (FTIR) foram realizadas em um instrumento Perkin Elmer FTIR Spectrometer 1960y, sendo os espectros FTIR obtidos no intervalo de 4000 – 400 cm⁻¹ com pastilhas de KBr.

Técnicas de Análises térmicas (ATD-ATG)

As curvas de análise térmica diferencial (ATD) e análise termogravimétrica (ATG) foram realizadas em um termoanalisador StantonRedcroft que permite a realização simultânea de análise térmica diferencial e análise termogravimétrica. O instrumento ATD – ATG é da PHILIPS, com ar ambiente como atmosfera do forno, termopares de Pt-Pt/Rh, o porta amostra utilizado foi o de cerâmica, a massa de amostra considerada ideal para análise está entre 10 e 20 mg e velocidade de aquecimento de 10° C por minuto.

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As imagens de MEV da amostra de argila foram obtidas através do instrumento LEO 1831, metalizadas com ouro no metalizador EMITEC - K550X, sob vácuo de 3x10⁻¹ bar e corrente de 27 mA, voltagem de 10 (ES) e 20 (RE) Kv, distância de

trabalho igual a 15 mm e corrente do feixe de elétrons igual a 90 mA, controlado via software, para obtenção das imagens.

RESULTADOS

A amostra de argila coletada em Rio Branco – Acre é constituída principalmente por quartzo, o mais abundante, esmectita, illita e caulinita, sendo que dos argilominerais as esmectitas são as predominantes na amostra de argila (figura 1).

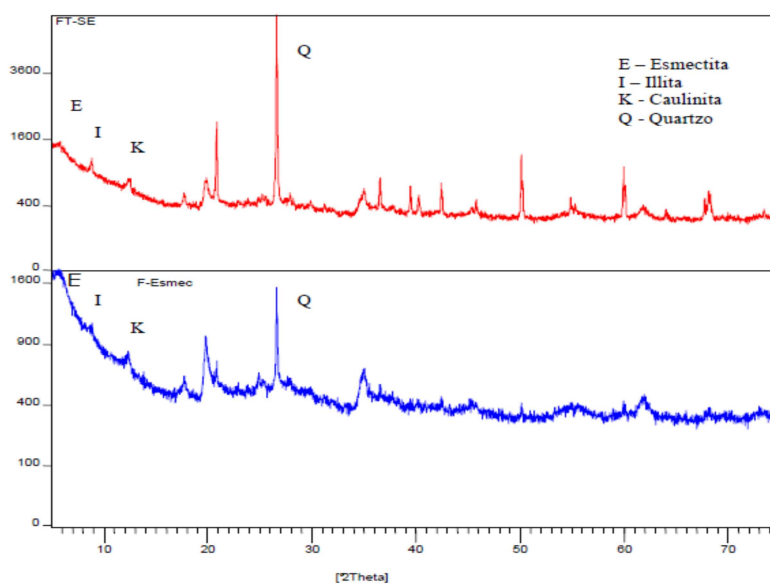


Figura 1: Difratoograma das amostras FT-SE e F-Esmec.

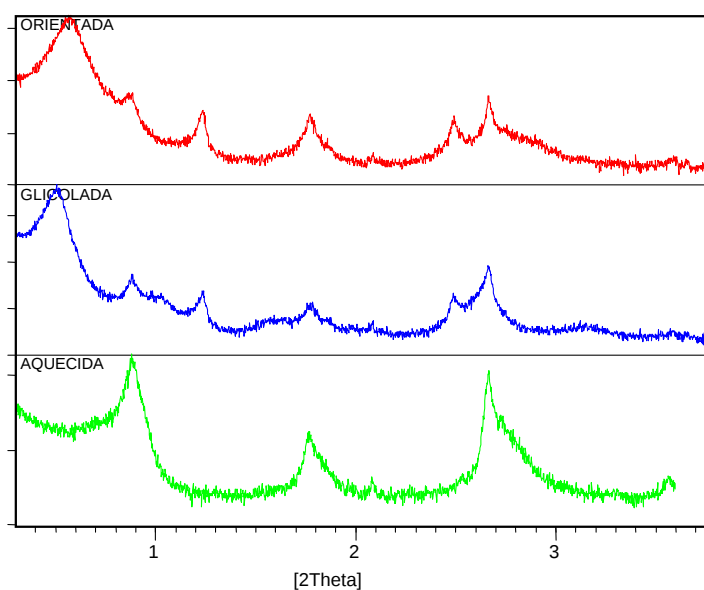


Figura 2: Difratoogramas da amostra F-Esmec (orientada/glicolada e aquecida).

O espectro de FTIR (figura 3) apresentou bandas referentes aos estiramentos das ligações de argilas que estão de acordo com os dados encontrados na literatura para os minerais identificados no presente trabalho (16,17,18,19, 20, 21, 22, 23, 24,25,26).

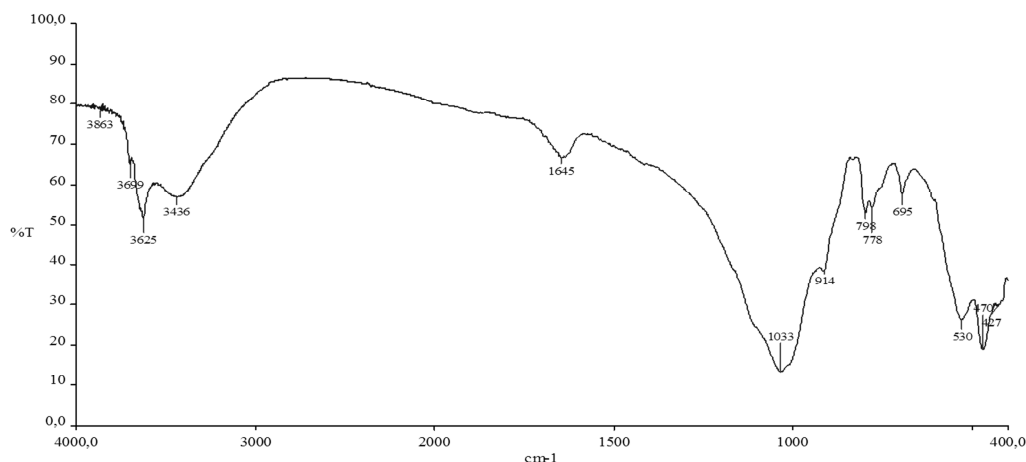


Figura 3: Espectro de FT-IR da amostra F-Esmec.

Na curva de ATG houve duas grandes perdas de massa. A amostra F-Esmec teve 18,75% de perda de massa e a amostra FT-SE perdeu 15,38%. Entre 0 - 200 °C ocorre a maior perda de massa e está relacionada provavelmente a perda da água adsorvida na superfície das argilas e das moléculas de águas intercaladas entre as lamelas. Um outro pico de reação endotérmica foi observado em 510°C, que corresponde ao processo de desidroxilação dos argilominerais. O pico observado a cerca de 330° C corresponde a decomposição da matéria orgânica contida na amostra. Observa-se que para a faixa de temperatura entre 400 - 600 °C onde ocorre perda devido a dissociação da água de constituição dos argilominerais ou carbonização de matéria orgânica (figura 4) (27, 28, 15, 29, 18, 30, 31).

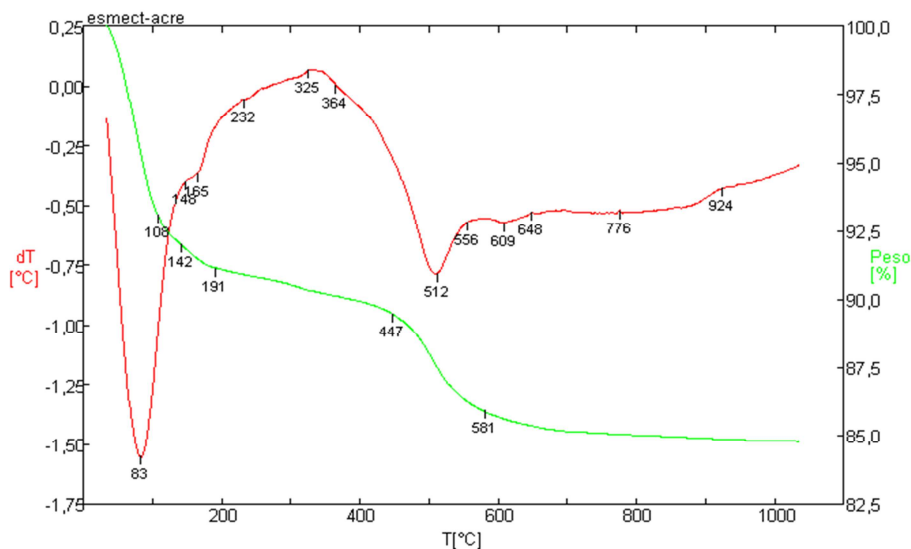


Figura 4: Curvas ATD-ATG da amostra F-Esmec.

As imagens geradas em MEV com detector de elétrons secundários (SE), e condições de média resolução mostram que a amostra superfície rugosa com grãos muito evidentes que parecem ser aglomerados de grãos menores (figura 5b e 5c).

Em condições de alta resolução, mais detalhes da estrutura da amostras foram observadas (figuras 5a e 5d). Esta amostra se assemelha muito com as imagens obtidas em MEV para a amostra Wyoming obtidos por Da Luz (2003) onde a amostra apresenta-se de aspecto retorcido e emaranhado, de acordo com a descrição de Santos (1975).

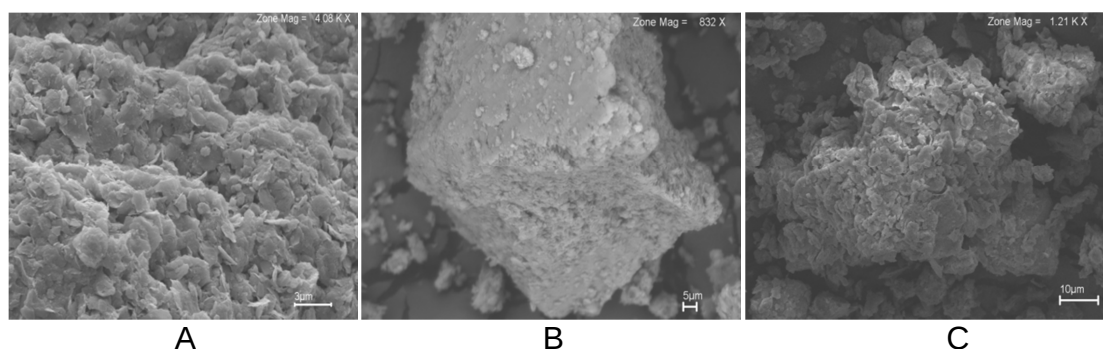


Figura 5: Imagens de MEV da amostra F-Esmec. a) amostra orientada, b) amostra in natura e c) amostra pulverizada.

A figura 6 ilustra as isotermas de adsorção do AM das quatro amostras analisadas. Como observado, as amostras F-Esmec e FT-SE apresentam comportamento praticamente idênticos, sendo que a amostra F-Esmec apresenta um discreto aumento no valor de Q.

Nas isotermas de adsorção de AM, as amostras F-Esmec, FT-SE e SM apresentaram o mesmo comportamento: a isoterma começa crescente e a partir do sétimo ponto ela tende a se manter constante.

O resultado apresentado pela amostra padrão SWY-2 está de acordo com os dados apresentados por Hang e Brindley (1970), Rytwo *et al* (1991) e Margulies *et al* (1988).

Nestes trabalhos são estudados os mecanismos de interação da montmorilonita padrão de Wyoming (SWy – 1) com o Azul de metileno e outros corantes orgânicos. O AM é utilizado principalmente para se determinar a área específica e a CTC da montmorilonita SWy-1.

Como esperado, a amostra coletada no Acre apresentou diferente comportamento em relação a montmorillonita SWy-2, devido ser uma amostra natural, com diferenças no pH, composição, impurezas, etc.

O trabalho desenvolvido por Neumann *et al* (2000) consiste de uma grande contribuição quanto ao entendimento dos processos de interação entre corantes orgânicos (principalmente o AM) e argilas em suspensão aquosa, descrevendo especificamente sobre os corantes catiônicos em solução homogênea, corantes em meio micro-heterogêneos, sobre a influência das argilas nos processos de agregação de corantes e do efeito da adição de NaCl nas suspensões de argila contendo corantes.

Foram avaliadas as capacidades adsorptivas das amostras F-Esmec/BTMA, FTSE/ BTMA, SM/BTMA e SWy-2/BTMA utilizando-se o AM como adsorvato. Para as mesmas condições de análise realizada para a adsorção do AM pelas amostras sem tratamento prévio com o BTMA, ocorreu adsorção total do AM pelas respectivas amostras, como previsto por: Mills e Biggar (1969), Gersti e Mingelgrin (1979), Mortland (1979), Boyd *et al* (1988), Margulies *et al* (1988), que em seus estudos evidenciam as interações organofílicas.

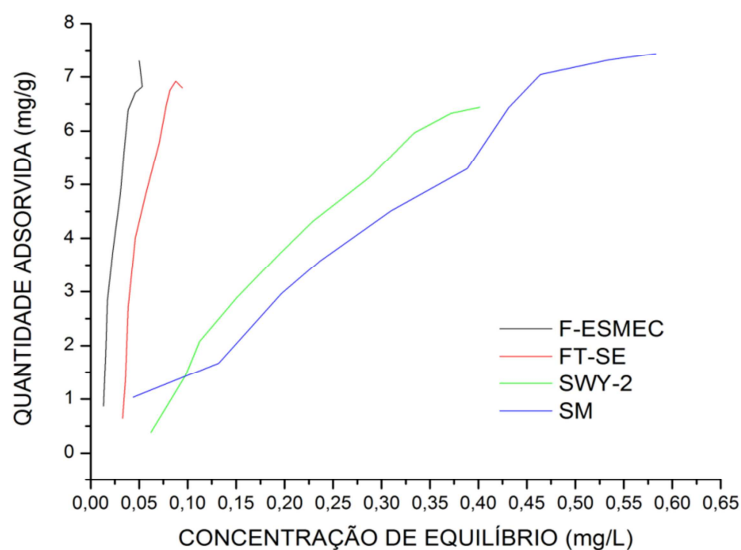


Figura 6: Isotermas de adsorção de AM.

O cátion orgânico, BTMA, interagindo com as superfícies das argilas naturais foram mais eficientes na adsorção do AM do que as argilas sem o tratamento prévio com este sal.

CONCLUSÕES

Foram avaliadas as capacidades adsorptivas das amostras tratadas com BTMA utilizando-se o MB como adsorvato. Os resultados destas avaliações detectaram que ocorreu adsorção total do MB (concentrações variando de 1 a 10 ppm) pelas amostras tratadas com BTMA, sendo este comportamento também verificado em experiências realizadas por outros autores, que em seus estudos evidenciam as interações organofílicas.

Assim sendo, as amostras apresentaram resultados plausíveis quanto a adsorção de MB, sendo as argilas do Acre boas precursoras das argilas organofílicas: esmectita – AM e esmectita – BTMA. Nos testes de adsorção realizadas com soluções MB a quantidade adsorvida (mg.g^{-1}) ocorreu na seguinte ordem: F-Esmec > FT-SE > SWY-2 > SM. O cátion orgânico, BTMA, interagindo com as superfícies das argilas naturais foram mais eficientes na adsorção do MB do que as argilas sem o tratamento prévio com este sal.

O tratamento das argilas com o BTMA aumentou a quantidade adsorvida do MB presente em soluções aquosas. Isto se deve as interações específicas existentes entre adsorvente e adsorvato.

REFERÊNCIAS

- (1) GERSTI, Z.; MINGELGRIN, U. A note on the adsorption of organic molecules on clays. **Clays and Clay Minerals**, v. 27. n. 4, p. 285-290. 1979.
- (2) MICHOT, L. J.; PINNAVAIA, T. J. Adsorption of chlorinated phenols from aqueous solution by surfactant-modified pillared clays. **Clays and Clay Minerals**, v. 39. n. 6, 634-641. 1991.
- (3) RYTWO, G.; SERBAN, C.; NIR, S.; MARGULIES, L.; Use of methylene blue and crystal Violet for determination of exchangeable cations in montmorillonite. **Clays Clay Miner.** v. 39. n. 5, 551-555. 1991.
- (4) ZIELKE, R. C.; PINNAVAIA, T. J. Modified clays for the adsorption of environmental toxicants: binding of chlorophenols to pillared, delaminated, and hydroxy-interlayered smectites. **Clays and Clay Minerals**, v. 36. n. 5, 403-408. 1988.
- (5) POLUBESOVA, T.; RYTWO, G.; NIR, S.; SERBAN, C.; MARGULIES, L. Adsorption of benzyltrimethylammonium and benzyltriethylammonium on montmorillonite: experimental studies and model calculations. **Clays Clay Miner**, v. 45, n. 6, 834-841. 1997.
- (6) MILLS, A. C.; BIGGAR, J. W.; Solubility temperature effect on the adsorption of gamma and beta – BHC from aqueous and hexane solutions by soil materials. **Soil Science Society Am. Proc.** v. 33. p. 181-187. 1969.
- (7) MORTLAND, M. M.; Surface reactions of low-molecular weight organic with soil components: in A. Banin, **Agrochemicals in Soil**. Berlin: Ed. Springer Verlag, 1979. 1.CD.ROM.
- (8) MARGULIES, L.; ROZEN, H.; COHEN, E. Photostabilization of a nitromethylenheterocycle insecticide on the surface of montmorillonite. **Clays Clay Miner**, v. 36, n. 2, 159-164. 1988a.
- (9) MARGULIES, L.; ROZEN, H.; NIR, S. Model for competitive adsorption of organic cations on clays. **Clays Clay Miner**, v. 36, n. 3, 270-276. 1988b.
- (10) BUSSETTI, S. G. DE; FERREIRO, E. A.; HELMY, A. K. Adsorption of 1,10-phenanthroline by some clays and oxides. **Clay and Clays Minerals**, v. 28, n. 2, p. 149-154. 1980.
- (11) BOYD, S. A.; SHAOBAI, S.; LEE, J.; MORTLAND, M. M. Pentachlorophenol sorption by organo-clays. **Claysand Clay Minerals**, v. 36, n. 2, p. 125-130. 1988.
- (12) DA LUZ, A. B.; BALTAR, C.A.M.; OLIVEIRA, C. H.; ARANHA, I. B.; **Comunicação Técnica elaborada para o CETEM: Insumos Minerais para Perfuração de Poços de Petróleo**. Cap.2; RJ. 2003.

- (13) NEUMANN, M. G.; GESSNER, F.; CIONE, A. P. P.; SARTORI, R. A.; CAVALHEIRO, C. C. S. Interações entre corantes e argilas em suspensão aquosa. **Química Nova**, v. 23, n. 6, 818-824. 2000.
- (14) FROST, L.R.; XI, Y.; HE, H.; Modification of the surfaces of Wyoming montmorillonite by the cationic surfactants alkyl trimethyl, dialkyl dimethyl and trialkyl methyl ammonium bromides. **Journal of Colloid and Interface Science**.305 (1), 2007. Accessed from: <http://eprints.qut.edu.au>
- (15) RIGHI, D.; PETIT, S.; BOUCHET, A. Characterization of hidroxy-interlayered vermiculite and illite/smectite interstratified minerals from the weathering of chlorite in a cryorthod. **Clay and Clays Minerals**, v. 41, p. 484-495. 1993.
- (16) GADSDEN, J. A. **Butter Worths**, 1975.
- (17) FOLETTO, E. L.; VOLZONE, C.; MORGADO, A. F.; PORTO, L. M. **Mat. Res.** 4, 3 (2001).
- (18) RODRIGUES, M. G. F. **Cerâmica**. 49, 311 (2003).
- (19) MADEJOVÁ, J.; BUJDÁK, J.; GATES, W.P; KOMADEL, P.; **Clay minerals**, vol. 31, pp. 233 (1996).
- (20) MADEJOVÁ, J.; KOMADEL, P.; CICEL, B.; **Clay Minerals**. 29, (1994) 319.
- (21) SRASRA, E.; BERGAYA, F.; FRIPIAT, J. J.; **Clays and Clay Minerals**. 42, 3 (1994) 237.
- (22) CHOURABI, B.; FRIPIAT, J. J.; **Clays and Clay Minerals**. 31, 4 (1981) 260.
- (23) SERRATOSA, J. M., **Clays and Clay Minerals**. 16, (1968) 93.
- (24) TAVANI, E. L., VOLZONE, C. **Cerâmica**. 45, 295 (1999).
- (25) VAN DER MAREL, H. W., BEUTELSPACHER, H. **Elsevier scientific publishing company**, (1976).
- (26) SILVERSTEIN, R. M., BASSLER, G. C., MORRIL, T. C. **Spectrometric Identification of Organic Compounds**. 5ª Ed., by John Wiley& Sons, Inc. (1991).
- (27) GOMES, C. B. **Técnicas Analíticas Instrumentais Aplicadas à Geologia**. – São Paulo: Edgar Blücher, Prominério, (1984).
- (28) TAN, K. H.; HAJEK, B. F.; BARSHAD, I.; **Thermal analysis techniques**. American Society of Agronomy – Soil Science Society of America. (1986).
- (29) VIEIRA, C. M. F.; SOARES, T. M.; MONTEIRO, S. N. **Cerâmica**. 49, 312 (2003).

(30) VIEIRA, C. M. F., HOLANDA, J. N. F. de, PINATTI, D. G. **Cerâmica**. 46, 297 (2000).

(31) SANTOS, P. de S. **Tecnologia das Argilas: aplicadas às argilas brasileiras**, São Paulo, 1, Edgar Blücher. (1975).

METHYLENE BLUE ADSORPTION IN CLAY MINERAL DEALT WITH ORGANIC CATION

ABSTRACT

The interaction among organic cations, as the methylene blue (AM) and benzyltrimethylammonium (BTMA), and clay minerals of the group of the smectites they result in the formation of applied materials in the adsorption of organic pollutant presents in waters, soils and you cultivate. In this work they were prepared the adsorbents (organic-clays) smectite - AM and smectite-BTMA. The precursory sample of smectite was collected in RioBranco-Acre. We were also used an smectite sample collected in Sena Madureira (SM)-Acre already characterized in previous work and a sample of standard smectite Swy-2-Na-Montmorillonite (SWy-2) of Wymong - USA. The organic agents selected for this study they were: Blue of Methylene, denominated AM and Benzyltrimethylammonium, denominated BTMA. They were appraised the capacities adsorptive of the treated samples with BTMA being used AM as adsorbate. The results of these evaluations detected that ran total adsorption of AM (concentrations varying from 1 to 10 ppm) for the treated samples with BTMA. The organic cation, BTMA, interacting with the surfaces of the natural clay was more efficient in the adsorption of AM than the clay without the previous treatment with this salt.

Key-words: methylene blue, benzyltrimethylammonium, smectite.