



## MECANISMOS DE ADSORÇÃO/DESSORÇÃO DE POLUENTES ORGÂNICOS LÍQUIDOS E GASOSOS EM ARGILAS BRASILEIRAS

IAMAZAKI, Eduardo Takeshi<sup>1</sup>; DE PAULA Márcio<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química, Departamento de Físico-Química, Cidade Universitária Zeferino Vaz, s/nº, CP 6154, CEP 13084-862, Campinas – SP, Brasil  
e-mail: etiamazaki@gmail.com

<sup>2</sup>Universidade de São Paulo, Laboratórios Didáticos e Ensino do Instituto de Química de São Carlos, Departamento de Química e Física Molecular, Av. Trabalhador São-carlense, 400, CP 780, CEP 13560-970, São Carlos – SP, Brasil  
\* e-mail: [marcio@iqsc.usp.br](mailto:marcio@iqsc.usp.br)

Received 14 November 2006; received in revised form 04 May 2007; accepted 08 May 2007

### RESUMO

O grande crescimento da atividade industrial verificado nas últimas décadas tem levado à produção de uma grande quantidade de produtos sintéticos, muitos destes, tóxicos e cancerígenos, que podem atingir o sistema hídrico, atmosférico ou solo. Para manter as descargas industriais dentro dos limites estabelecidos pelos órgãos de controle ambiental, existem duas alternativas: (a) desenvolvimento e utilização de novos processos de tratamento dos resíduos industriais e (b) adaptação e otimização dos processos de produção industrial, visando reduzir ao máximo a geração de resíduos. O interesse em estudos envolvendo as argilas, bem como as zeólitas, e as sílicas vêm aumentando sensivelmente nos últimos anos, tanto do ponto de vista acadêmico como do ponto de vista de aplicações em tecnologia. No presente trabalho propõe-se o estudo e modificação de argilas brasileiras utilizando-se diversas técnicas para avaliar as características e o mecanismo de adsorção/dessorção na remoção de poluentes orgânicos (líquidos e gasosos). Estes estudos visam alcançar um maior entendimento destes processos, bem como estabelecer uma base para utilização destes materiais no tratamento de efluentes industriais. Os métodos experimentais na completa ausência de solventes nos quais *organoclays* são preparados a partir da mistura de sais de alquilamônio com diferentes tamanhos de cadeia e a argila, mostrou que as variações nas distâncias interbasais da argila contendo os íons alquilamônio incorporados à argila, localizaram na região interlamelar das partículas, e quanto maior o espaçamento interbasal da *organoclays* (devido à incorporação de íons alquilamônio com diferentes tamanhos de cadeia), mais favorecida seria a penetração das moléculas orgânicas.

**Palavras-chave:** argilas, poluentes orgânicos, adsorção, controle ambiental.

### ABSTRACT

The great growth of the industrial activity verified in the last decades has been taking to the production of a great amount of synthetic products, many of these, toxics and cancerous, that they can reach the fluvial system, atmospheric or soil. To maintain the industrial discharges inside of the established limits for the environmental control, two alternatives exist: (a) development and use of new processes of the industrial residues and (b) adaptation and optimization of the processes of industrial production, aiming to reduce the residues generation. The interest in studies involving the clays, as well as the zeolit, and the silicals, are increasing sensibly in the last years, as much of the academic point of view of applications in technology. The present paper article discusses the ways to evaluate the characteristics and adsorption/dessorption mechanism in the removal of organic pollutant liquids and gaseous of Brazilian clays, with the intention of reaching a larger understanding of the involved processes, as well as to establish a base for use of these materials in the treatment of industrial

effluents. The experimental methods which organoclays is prepared from the mixture of alkylammonium salts with different chain sizes and the clay, in the complete absence of solvents (reactions or interactions solid-solid) showed that the variations in the inter-basal distances of the clay containing the ions incorporate alkylammonium to the clay located in the interlamellar area of the particles, and as larger the spacing inter-basal of the organoclays (due to the incorporation of ions alkylammonium with different chain sizes), the penetration of the organic molecules is more favored.

**Keywords:** Organoclays, Pollutant Organic, Adsorption, Environmental Control.

---

## I. Considerações gerais

O grande crescimento da atividade industrial verificado nas últimas décadas tem levado à produção de uma grande quantidade de produtos sintéticos, muitos destes, tóxicos e carcinogênicos, que podem atingir o sistema hídrico, atmosférico ou solo. Devido aos riscos iminentes à saúde humana e a uma maior conscientização da necessidade de conservação dos recursos naturais, novas normas e legislações cada vez mais restritas têm sido adotadas como forma de minimizar o impacto ambiental do lixo industrial. Para manter as descargas industriais dentro dos limites estabelecidos pelos órgãos de controle ambiental, existem duas alternativas: (a) desenvolvimento e utilização de novos processos de tratamento dos resíduos industriais e (b) adaptação e otimização dos processos de produção industrial, visando reduzir ao máximo a geração de resíduos. Sem dúvida alguma, a segunda alternativa é a mais adequada a longo prazo, onde o objetivo é prevenir. No entanto, esta adaptação é um processo lento e muito ainda tem-se a avançar para que este objetivo seja atingido, o que obriga a utilização de métodos de tratamento de resíduos que satisfaçam as restrições de descarte impostas.

O interesse em estudos envolvendo argilominerais vem aumentando sensivelmente nos últimos cinquenta anos, tanto do ponto de vista acadêmico como do ponto de vista de aplicações em tecnologia. O uso de argilas se estende desde processos catalíticos (Vaccari, 1999) até processos de liberação controlada de medicamentos (Viseras e Lopes-Galindo, 1999), passando por mais uma série de outras aplicações, como descontaminação de água e solos (Harvey e Murray, 1997; Lagaly, 2001; Churchman, 2002; Hebatpuria *et al.*, 1999; Nagy *et al.*, 2003).

A aplicação destes materiais é dependente de suas propriedades, as quais

podem ser avaliadas por diversas técnicas como a difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia na região do infravermelho, dentre outras (Santos, 1989). Este campo de pesquisa necessita ainda de estudos mais avançados. As propriedades das argilas a partir do uso de corantes catiônicos (Neumann *et al.*, 2000) e aniônicos (Nakazone *et al.*, 1999) como sondas podem ser avaliadas pela espectrofotometria de absorção no UV-Visível. Quando estas espécies interagem com a superfície das partículas de argila, seu espectro fica modificado; e com essas mudanças espectrais é possível detectar processos de adsorção que acontecem nesses sistemas, e propor possíveis mecanismos para explicar tais interações.

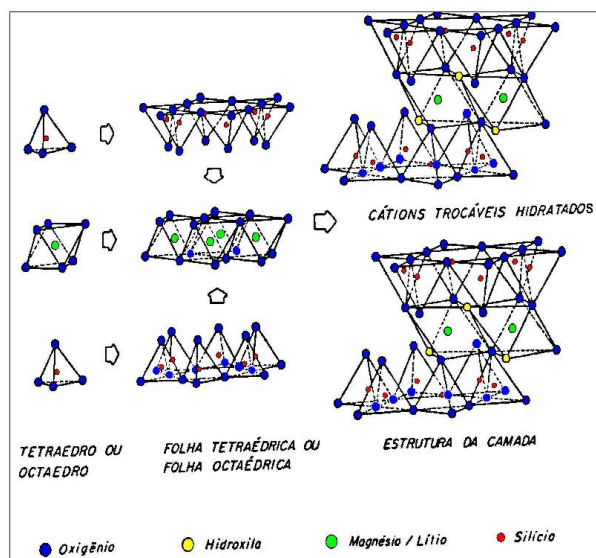
### I.1. Argilas

As argilas são aluminossilicatos que podem ser identificados como os minerais que fazem parte da fração coloidal dos solos, sedimentos, rochas etc. Na literatura referente a solos, o termo argila ou fração argila denota uma classe de minerais constituídos por partículas com diâmetro esférico equivalente menor ou igual a 2 $\mu$ m (Santos, 1989; Van Olphen, 1977).

As argilas pertencem à classe dos filosilicatos, pois têm estrutura organizada em folhas, camadas ou lamelas. Os principais elementos constituintes das argilas são arranjos bi-dimensionais (sub-camadas) de tetraedros formados por silício-oxigênio e sub-camadas de octaedros de alumínio ou magnésio-oxigênio ou hidroxila. A formação das camadas nas diferentes argilas consiste na superposição de sub-camadas (folhas) de tetraédros e de octaedros de diferentes maneiras. Nas argilas do tipo 1:1 estão sobrepostas uma folha tetraédrica e uma octaédrica, e nas argilas 2:1, estão sobrepostas folhas tetraédricas e uma octaédrica interna (Gomes, 1988) - (Figura 1).

Uma característica importante das argilas

é a existência de uma carga negativa líquida em suas camadas. Esta carga surge quando alguns dos átomos de silício ou de alumínio são naturalmente substituídos por outros átomos com tamanho semelhante e de valência menor (substituição isomórfica). A compensação destas cargas é feita por cátions localizados na região interlamelar e que são geralmente intercambiáveis com outros eventualmente presentes no meio. A quantidade destes cátions, que está relacionada à capacidade de troca de cátions (CTC) das argilas, a qual determina a densidade de carga na superfície das camadas.



**Figura 1.** Esquema de formação da estrutura de um argilomineral do tipo 2:1 a partir das folhas constituídas por suas unidades básicas: tetraédros de silício e oxigênio e octaédros de alumínio, oxigênio e hidroxilas (Thomas, 1993).

As argilas com pilares - PILCs do acrônimo inglês para “*pillared clays*” - são materiais microporosos obtidos por intercalação de espécies inorgânicas em argilas expansíveis naturais ou sintéticas. Estes materiais foram considerados pela primeira vez na década de setenta com o intuito de se obterem catalisadores de *cracking* com poros de abertura da mesma ordem de grandeza das moléculas mas com aberturas superiores às dos materiais zeolíticos. Atualmente as PILCs são consideradas materiais promissores em vários processos de adsorção ou de catálise e, nomeadamente, em processos que se relacionam com a proteção ambiental.

As PILCs preparam-se a partir de minerais de argila de estrutura laminar do tipo 2:1, constituídos pela repetição de camadas

estruturais formadas por uma folha octaédrica, fundamentalmente constituída por alumina, e duas folhas tetraédricas adjacentes, fundamentalmente constituídas por sílica (Grim, 1968).

### I.1.1. Esmectitas

As esmectitas e seus derivados, grupos de interesse no presente trabalho, são argilas do tipo 2:1. Dentro deste grupo existe uma subdivisão que está relacionada com a ocupação da sub-camada octaédrica levando aos minerais di ou trioctaédricos. Os minerais do tipo dioctaédricos têm íons  $Al^{+3}$  ocupando as posições octaédricas com dois dos três sítios octaédricos preenchidos. Nos minerais trioctaédricos, três  $Mg^{+2}$  substituem o  $Al^{+3}$ , preenchendo todas as posições possíveis.

A montmorilonita dioctaédrica é uma das argilas mais usadas como adsorvente para compostos orgânicos. Processos deste tipo, utilizando montmorilonitas, são descritas com detalhes nos trabalhos de Theng, 1974. As montmorilonitas também são utilizadas para estudos bastante interessantes com polímeros orgânicos (Villemure, 1987).

As argilas do tipo montmorilonita (SWy-1, Syn-1, STx-1) chamam atenção por sua capacidade de expandir-se (*swelling*) devido à ação de solventes polares. A região entre as lamelas tem sua distância aumentada pela intercalação de moléculas deste solvente. Por este motivo, é exposta uma alta área superficial ( $700-800 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ ) permitindo a intercalação de diversas moléculas. Devido a sua carga negativa líquida e a morfologia das suas camadas (Van Olphen, 1963), as montmorilonitas servem como um suporte natural para diferentes reações.

A Laponita é uma hectorita sintética. É uma argila do tipo 2:1 que possui estrutura derivada do talco, com  $Mg^{+2}$  no lugar de  $Al^{+3}$  (trioctaédrica) (Van Olphen e Fripiat, 1979; MAO *et al.*, 1993). As cargas negativas presentes nesta argila provém da substituição isomórfica de íons  $Mg^{+2}$  por  $Li^{+}$  (Van Olphen e Fripiat, 1979; MAO *et al.*, 1993). Uma característica importante desta argila é que em dispersões coloidais ( $\leq 10\text{g.L}^{-1}$ ), ocorre delaminação praticamente total das camadas. Desta forma a suspensão desta argila terá suas camadas elementares individualmente dispersas, não havendo interação apreciável entre elas.

### 1.1.2. Sítios ativos em argilas

A superfície da argila é caracterizada por ser altamente heterogênea. A presença dos sítios ativos está relacionada a esta heterogeneidade, e estes sítios podem ser descritos com base na sua localização (borda vs superfície basal), arranjo geométrico dos átomos na superfície, composição química e acessibilidade. A natureza destes sítios é bastante dependente do processo em estudo. São vários os sítios ativos responsáveis pela interação entre cátions orgânicos e a superfície das argilas. Dentre estes se destacam principalmente os sítios de substituição isomórfica e sítios presentes na aresta (*"broken edges sites"*).

Os *sítios de substituição isomórfica* (Gomes, 1988; Van Olphen, 1977) são caracterizados pela carga negativa permanentemente presente na superfície da partícula de argila, e por isso são chamados de sítios de carga constante. Esses sítios ocorrem na superfície basal dos silicatos 2:1 com carga. Essa carga é naturalmente neutralizada por cátions presentes no meio, os quais são intercambiáveis. Os cátions orgânicos, quando presentes, são passíveis de participar de reações de troca de cátions; e existe uma preferência por esses cátions em comparação aqueles de natureza inorgânica, devido à atração resultante de forças eletrostáticas e não-coulômbicas.

As moléculas de cátions orgânicos, especialmente os corantes catiônicos, têm uma grande afinidade pelas superfícies das partículas da argila. Eles são fortemente adsorvidos e isso pode ser observado, pois seus coeficientes de afinidade são altos se comparados com aqueles para metais alcalinos e alcalinos terrosos, como mostra a Tabela 1.

**Tabela 1.** Coeficientes de afinidade de metais alcalinos e cátions orgânicos por superfície de argilas (Margulies et al., 1988).

Cátion	Coeficiente de afinidade
Li <sup>+</sup>	0,6
Na <sup>+</sup>	1,0
K <sup>+</sup>	2,0
Cs <sup>+</sup>	200
Azul de metileno	10 <sup>8</sup>
Tioflavina	10 <sup>9</sup>

Esses cátions podem ser adsorvidos além da capacidade de troca da argila, indicando que a adsorção dessas moléculas ocorre não

somente por mecanismo de troca de cátion. Além disso, agregados de corante são facilmente observados, mesmo em concentrações que não atingem a CTC da argila, indicando que processos envolvendo as interações corante-corante na superfície da argila são importantes e não podem ser negligenciados, quando determinações de CTC e área superficial de argilas são feitas com o uso de corantes.

Os sítios de substituição isomórfica são responsáveis ainda pela presença de sítios de protonação na região interlamelar. As moléculas de água que estão coordenadas diretamente ao cátion metálico intercambiável são menos móveis que as moléculas de água da suspensão, e são fortemente polarizadas pela existência destas fontes de carga. Devido a isso essas moléculas se tornam mais suscetíveis em perder um próton, o que dá origem às chamadas *"fontes de acidez"* de Brönsted. Assim, essas moléculas de água são cerca de 10<sup>7</sup> vezes mais ácidas que a água da fase líquida (Schoonheydt e Heughebaert, 1992).

As ocorrências de quebras nas arestas originam os *sítios presentes nas arestas*, que surgem a partir do rompimento de ligações existentes nesta região. Com esse rompimento se estabelece uma deficiência eletrônica, ser compensada por interações eletrostáticas entre as partículas, já que os sítios de substituição isomórfica são predominantemente doadores de elétrons.

### 1.2. Argila no meio ambiente

A humanidade vem se preocupando com a poluição das águas superficiais de rios e lagos há muito tempo. A contaminação das águas subterrâneas por produtos químicos não foi reconhecida como um problema sério até os anos 80, muito embora ela já viesse ocorrendo há cerca de meio século. Em grande parte, a contaminação das águas subterrâneas foi negligenciada por não ser imediatamente visível - "estava longe dos olhos, longe da mente" - apesar de constituírem uma das principais fontes de água potável. Ignorávamos as conseqüências a longo prazo de nossas práticas de descarte de lixo. Ironicamente, as águas superficiais podem ser purificadas com relativa facilidade e rapidez, enquanto que a poluição da água subterrânea é um problema a longo prazo, muito mais difícil e muito mais caro de ser resolvido.

A contaminação da água subterrânea por produtos químicos orgânicos é um problema que causa grande preocupação. O líquido que

contém material dissolvido e em suspensão proveniente de uma fonte terrestre é chamado *chorume*. Tanto os aterros de lixo municipais, quanto os depósitos utilizados para descarte de lixo industrial, são a origem destes contaminantes. Em áreas rurais, a contaminação de aquíferos pouco profundos por pesticidas orgânicos, como a antrazina lixiviada da superfície, tem se tornado um problema agravante. Contudo, os contaminantes orgânicos típicos dos suprimentos de água subterrânea mais importantes são os solventes clorados, especialmente tricloroeteno e percloroeteno (tetracloroeteno), e os hidrocarbonetos do componente BTX (benzeno, tolueno e xilenos) da gasolina e outros derivados do petróleo.

As argilas estão intimamente relacionadas com os processos biológicos que são vitais ao homem. Evidentemente, devemos saber utilizar os conceitos das propriedades das argilas em relação ao transporte químico em soluções aquosas. O conceito de modificação é de suma importância para compreendermos aos problemas relacionados ao meio ambiente. Em sistemas naturais, aqueles em que a ação do homem é inativa, as tendências em relação ao equilíbrio químico e biológico já se manifestaram possivelmente a milhões de anos.

Os compostos de BTX são encontrados em muitos vazamentos petroquímicos (por exemplo, em petróleo cru, gasolina, diesel entre outros). Estes compostos aromáticos são tóxicos para a humanidade e ecossistemas aquáticos. Há também casos em que a presença de metais pesados nos efluentes gerados nos diferentes tipos de indústrias tem-se tornado um problema tecnológico/econômico, pois estes metais devem ser removidos dos efluentes (líquidos ou gasosos) antes de serem descarregados no meio ambiente. No tratamento de efluentes, os processos de adsorção com adsorventes tradicionais – carvão ativado e resinas de troca iônica – são considerados onerosos, e em muitas situações o custo torna-se industrialmente proibitivo.

Desta forma, diversos materiais adsorventes não convencionais têm sido objeto de estudos e propostos para a remoção de íons metálicos de soluções aquosas. Esses adsorventes alternativos devem apresentar características adequadas para sua implementação em escala industrial, tais como: altas capacidades de adsorção, abundância e baixo custo (Costa *et al.*, 1999; Bailey *et al.*, 1999; Reed *et al.*, 1997; Schneider e Rubio,

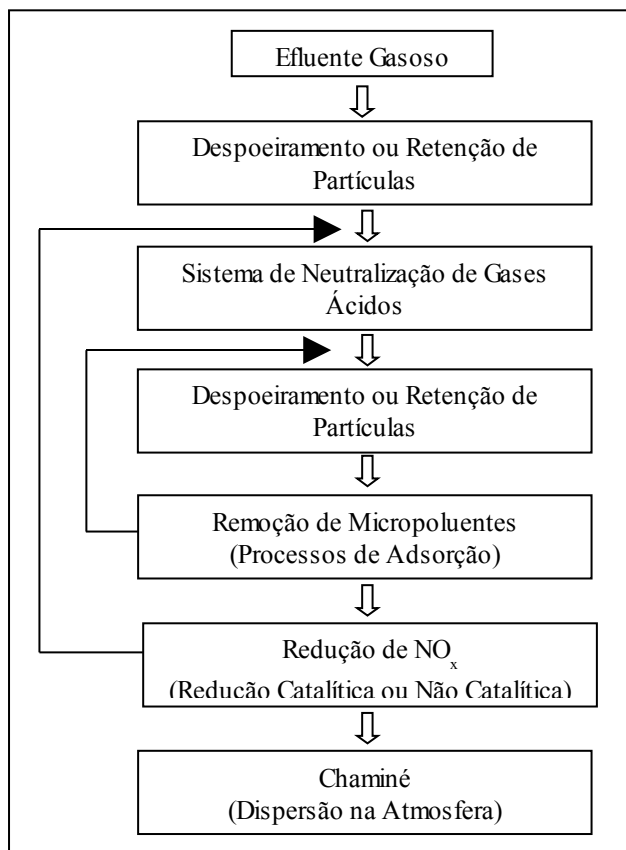
1999; Ali e Elbishtawi, 1997).

A necessidade de solucionar esses problemas ambientais demanda o desenvolvimento de modernas tecnologias economicamente viáveis para a remoção destes poluentes. A disponibilidade e o baixo custo das zeólitas naturais, esmectitas e bentonitas brasileiras fazem destes materiais excelentes candidatos para as remediações ambientais. Contudo, esses minerais não possuem uma eficiência adequada de adsorção para a remoção de compostos orgânicos dos efluentes na sua forma natural. Entretanto, uma modificação química na sua estrutura utilizando, por exemplo, cátions orgânicos e a mudança de hidrofobicidade da argila, aumentam em muito a sua capacidade de adsorver compostos aromáticos dentre outros.

Nos últimos anos, no entanto, estudos mais aprofundados das propriedades das esmectitas vêm despertando interesse crescente para sua utilização como materiais “adsorventes” alternativos. As argilas intercaladas formam uma nova classe de materiais, em que pode ser obtida uma distribuição homogênea de poros e abertura de poros variando de 4 a 18 Å, o que permite a adsorção de moléculas de diversos tamanhos. Dentre as argilas naturais mais usadas como catalisadores atualmente, estão as esmectitas, devido à possibilidade de se modificar sua distância basal através da troca de íons interlamelares por cátions ou complexos polinucleares, o que permite a obtenção de produtos finais com propriedades físico-químicas vantajosas. Na catálise estão sendo usadas soluções intercalantes de diferentes cátions, como alumínio e gálio (Alvez *et al.*, 1999), zircônio e háfnio (Guarino, 1999), ferro (Choudary *et al.*, 1997) para a modificação da estrutura de argilas, com o objetivo de se obter catalisadores mais ácidos e/ou mais estáveis termicamente.

As esmectitas têm sido empregadas no tratamento de efluentes devido à sua propriedade de troca catiônica, mas, devido a sua baixa capacidade de acumulação de íons metálicos, têm sua aplicabilidade limitada. Neste sentido, foi observada por vários autores (Coelho, 1988), que a baixa capacidade de acumulação das esmectitas poderá ser superada via homoionização - homogeneização dos cátions superficiais - e intercalação com compostos orgânicos ou inorgânicos específicos tornando-as materiais supersorventes com altas capacidades de remoção e de acumulação de

poluentes. Alguns dos processos de controle de emissão gasosa prevêem a utilização de argilominerais modificados como material adsorvente. O processo consiste basicamente na injeção do material em multiestágios de aquecimentos, como mostrado na Figura 2.



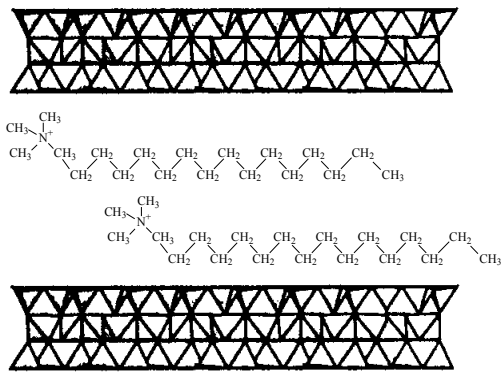
**Figura 2:** Esquematização de um sistema para o tratamento de efluentes gasosos.

Outros tipos de cátions orgânicos também são adsorvidos nas superfícies dos argilominerais pela neutralização da carga negativa responsável pela capacidade de troca de cátion do mineral. A adsorção também é influenciada por outros tipos de interações, tais como, forças de Van der Waals, forças íon-dipolo e ligações hidrogênio. Sua importância depende de fatores como a natureza do grupo funcional presente, massa molecular e a configuração das moléculas orgânicas. As argilominerais podem ser transformadas de hidrofílicas em hidrofóbicas recobrando-as com diferentes tipos íons alquilamonios e alquilpiridíneos. A hidrofobicidade aumenta com o grau de incorporação e do comprimento da cadeia alquílica (Lagaly, 2001). Cátions orgânicos podem ser adsorvidos além da capacidade de

troca de cátions das argilas (Carrizosa *et al.*, 2001; Jaynes e Boyd, 1991). O alinhamento de cátions orgânicos na superfície das argilas é um importante aspecto nas interações de organoargilas. Dependendo do tamanho do cátion orgânico e da carga do mineral, a cadeia alquílica de cátions de N-alquilamonio podem formar também monolamelas, bi-lamelas, pseudo-tri-lamelas ou complexos petrolíficos.

As organoargilas são conhecidas como removedores de compostos orgânicos não iônicos de soluções aquosas (Boyd *et al.*, 1988; Lee *et al.*, 1989; Jaynes e Boyd, 1991). De fato estas matérias podem ser planejadas para maximizar a remoção de benzeno e seus derivados e homólogos. Este procedimento assegura a remoção efetiva dos hidrocarbonetos altamente tóxicos sem a perda da capacidade de adsorção em compostos mais inofensivos, como por exemplo, tolueno e xileno.

O processo de modificação química nas argilas é predominantemente realizado através de reações de troca de cátions inorgânicos pelos cátions de alquilamônio nas estruturas das argilas naturais do tipo 2:1 (Figura 3), cujas reações de síntese são realizadas pelo processo de "grafting", ou seja, pela introdução de compostos de amônio quaternário na forma de  $[(CH_3)_3NR_2]^+$  ou  $[(CH_3)_3NR]^+$ , onde R é um alquil ou um grupo hidrocarbônico aromático. Estas reações são possíveis devido às propriedades de substituição isomórfica e capacidade de troca de cátions da argila. As superfícies das esmectitas possuem uma alta afinidade por cátions orgânicos como, por exemplo, o hexadeciltrimetilamônio (HDTMA). Estas argilas, cujos cátions foram trocados pelo surfactante, são chamadas de argilas orgânicas e possuem uma superfície com propriedades significativamente diferentes daquelas da argila original. A presença de cátions orgânicos cria uma superfície hidrofóbica, e, além disso, estes cátions orgânicos podem servir como pilares moleculares. Devido a esta característica de hidrofobicidade, as argilas orgânicas são adsorventes eficientes para compostos orgânicos não-polares.



**Figura 3:** Vista lateral de uma argila orgânica trocada com íons hexadeciltrimetilamônio.

Esta modificação química na estrutura da argila, com relação a hidrofobicidade, deve ser importante também na situação de baixa cobertura do soluto orgânico. Por exemplo, Traina e Onken (1989) encontraram em seus experimentos que pireno não adsorvia em montmorilonitas. Entretanto, pireno adsorvia quando a argila estava trocada com o composto quinolina em baixas concentrações. Destes estudos foi sugerido que as espécies quinolina criavam uma região hidrofóbica na superfície da argila para a adsorção do pireno.

Reações de transferência de elétrons entre compostos orgânicos saturados e argilas têm sido estudadas por vários autores com diferentes finalidades (reações de degradação de poluentes presentes nos solos). Mortland e Pinnavaia, 1971 foram uns dos primeiros pesquisadores a mostrar que compostos como benzeno, tolueno e *p*-xileno são adsorvidos em argilas trocadas com metais de transição ( $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Fe}^{+3}$ ,  $\text{Ru}^{+3}$ ), na ausência de solventes, formando complexos coloridos cujas propriedades moleculares são bastante diferentes das moléculas não perturbadas. Embora o trabalho dos autores tenha se restringido a estes compostos simples, estas reações podem ser estendidas a outras classes de compostos orgânicos insaturados, incluindo dioxinas e cloretoenos. Reações de transferência de elétrons em argilas são caracterizadas em geral por: (a) formação de complexos coloridos, (b) perda do sinal da Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR) do metal ( $\text{Cu}^{+2}$  para  $\text{Cu}^{+}$ ), (c) um aparecimento concomitante de um novo sinal de EPR devido ao aparecimento do cátion radical e (d) fortes perturbações nos espectros de IR e Raman do complexo (Johnston, 1995).

## I.2.1. Adsorção de compostos orgânicos

### voláteis nas argilas

Ao contrário da forte interação entre argilas e compostos orgânicos envolvendo cátions orgânicos e bases, a interação entre a superfície do argilomineral e os compostos orgânicos voláteis (COVs) na fase vapor é intrinsecamente fraca. As forças de Van der Waals são as principais responsáveis pela adsorção de COVs na fase vapor. Tal fato deve-se principalmente a influência da concentração de água presente no meio. Desta maneira a eficiência de adsorção dos COVs será maior quanto menor for a concentração de água presente no meio. A baixas concentrações de água, uma maior proporção da área superficial da argilomineral estará disponível para a interação com as moléculas de COVs na fase vapor, através das interações de Van der Waals. Alterando-se quimicamente as estruturas das argilas, aumenta-se também a capacidade de adsorção dos VOCs na superfície das *organoclays*. Além das aplicações tradicionais como adsorção de compostos orgânicos, as argilas podem participar nas reações de catálise heterogênea, por exemplo, de obtenção de acetais na presença de montmorilonitas pilarizadas de Al/Fe (Cramarossa *et al.*, 1997) - (Figura 4).



**Figura 4.** Esquema de obtenção de acetal por catálise heterogênea na presença de argilas pilarizadas.

## I.3. Estudos Fotofísicos e Fotoquímicos de Argilas

A utilização de argilas no estudo de reações fotoquímicas tem revelado um aspecto interessante que está relacionado com a restrição espacial a que são submetidos os compostos quando adsorvidos nas superfícies externas e camadas interlamelares das partículas. Outras características, como as apresentadas a seguir, justificam o uso das argilas como suportes para reações:

- I. Na região interlamelar das argilas pode ser incluído um número maior de moléculas, que nos canais e cavidades das zeolitas, devido à capacidade de inchamento característica deste material. O tamanho dos poros/cavidades das zeolitas pode restringir os tipos de reações possíveis de ocorrer em zeolitas (geralmente reações unimoleculares);
- II. Outra característica das argilas em comparação as zeolitas é que grandes moléculas que não podem penetrar nos canais e cavidades das zeolitas devido ao tamanho dos poros podem ser eficientemente “acomodadas” nas superfícies das argilas;
- III. Substratos catiônicos, aniônicos e não-iônicos podem ser eficientemente “acomodados” na superfície das argilas;
- IV. Diferentes argilas apresentam sítios com diferentes características para adsorção (área superficial externa + interlamelar; polaridade).

Quando se examina a literatura sobre fotoquímica em argilas, encontra-se que muitos dos trabalhos existentes foram realizados em meio aquoso utilizando como sondas corantes catiônicos. Os corantes (rodaminas, proflavina, azul de metileno, laranja de acridina, entre outros (CIONE *et al.*, 1998; Gessner *et al.*, 1994; Neumann *et al.*, 1996; Arbeloa *et al.*, 1998; Garfinkel-Shweky e Yariv, 1997) são bastante adequados nos estudos com as argilas em suspensão aquosa devido a sua grande afinidade pela superfície da argila e por possuírem coeficiente de extinção bastante alto, possibilitando estudos através do monitoramento dos espectros de absorção.

Por outro lado, apesar do grande potencial oferecido por estes materiais o número de trabalhos sobre fotoquímica e fotofísica de outras classes de moléculas orgânicas em argilas ainda é bastante reduzido em comparação com os estudos utilizando zeolitas, sílica, alumina, complexos metálicos e outros. Entre os trabalhos encontrados na literatura que descrevem sistemas deste tipo destacam-se os realizados por Liu e Thomas, 1989; Lu e Thomas 1990; Ogawa *et al.*, 1992, 1993, 1995, 1996; Soma *et al.*, 1984, 1985; Viaene *et al.*, 1988.

Os trabalhos realizados por Ogawa *et al.*, 1992, 1993, 1995, 1996; propõem métodos experimentais nos quais argilas orgânicas são preparadas a partir da mistura de sais de alquilamônio com diferentes tamanhos de cadeia e a argila, na completa ausência de solventes

(reações ou interações sólido-sólido). As variações nas distâncias interbasais da argila mostraram que os íons alquilamônio incorporados à argila localizaram na região interlamelar das partículas, e quanto maior o espaçamento interbasal da argila orgânica (devido à incorporação de íons alquilamônio com diferentes tamanhos de cadeia), mais favorecida seria a penetração das moléculas orgânicas (Chang Y.C. *et al.*, 2005). O uso de técnicas espectrofotométricas nestes estudos mostrou-se bastante adequado para a caracterização das espécies presentes. Para os trabalhos com amostras sólidas utilizaram-se métodos de detecção da luz refletida (reflectância difusa).

## II. Considerações finais

Do exposto, constata-se que as argilas modificadas tem sido ensaiadas com algum êxito, em diferentes processos ligados à proteção ambiental, quer como catalisadores quer como adsorventes. Provavelmente por serem materiais relativamente recentes, ou em alguns casos, ao seu elevado custo, não são ainda utilizados industrialmente na despoluição da atmosfera nem dos solos.

Com a crescente otimização das técnicas experimentais, atualmente a utilização de argilas no estudo de reações fotoquímicas tem revelado um aspecto interessante que está relacionado com a restrição espacial a que são submetidos os compostos quando adsorvidos nas superfícies externas e camadas interlamelares das partículas. Desta forma, as metodologias fotoquímicas e fotofísicas são de grande importância na determinação das propriedades ao redor dos sítios ativos das argilas.

Devido ao crescente interesse que as argilas modificadas possuem na literatura pode concluir-se que, num futuro próximo e juntamente com os adsorventes e catalisadores clássicos, as argilas quimicamente modificadas serão igualmente também empregadas como ferramentas para a proteção ambiental.

## Referências Bibliográficas

- ALI, A.A.H.; ELBISHTAWI, R. **Removal of lead and nickel ions using zeolite tuff.** Journal of Chemical Technology and Biotechnology 69 (1997) 27-34.
- ALVEZ, G.; GARCIA, R.; ARRIAGADA, R.; KELM, U.; CID, Y. R. Pillared Clays. I. **The textural and structural properties as a**



- function of the preparation conditions.** Boletín De La Sociedad Chilena De Química 44 (1999) 35-42.
- ARBELOA, F. L.; MARTÍNEZ, J. M. H.; ARBELOA, T. L.; ARBELOA, I. L. **The hydrophobic effect on the adsorption of rhodamines in aqueous suspensions of smectites. The rhodamine 3B Laponite B system.** Langmuir 14 (1998) 4566-4573.
- BAILEY, S. E.; OLIN, T. J.; BRICKA, M. AND ADRIAN, D. A. **Review of potentially low-cost sorbents for heavy metals.** Water Research., 33 (1999) 2469-2479.
- BOYD, S. A.; SHAOBAI, S.; LEE, J.; MORTLAND, M. M. **Pentachlorophenol sorption by organo-clays.** Clays and Clay Minerals 36 (1988) 125-130.
- CARRIZOSA, M. J.; KOSKINEN, W. C.; HERMOSIN, M. C.; CORNEJO, J. **Dicamba adsorption-desorption on organoclays.** Applied Clay Science 18 (2001) 223-231
- CHOUDARY, B. M.; KANTAM, M. L.; SATEESH, M.; RAO, K. K.; SANTHI, P. L. **Iron pillared clays - Efficient catalysts for Friedel-Crafts reactions.** Applied Catalysis A-General 149 (1997) 257-264.
- CHURCHMAN, G. J. **Formation of complexes between bentonite and different cationic polyelectrolytes and their use as sorbents for non-ionic and anionic pollutants.** Applied Clay Science 21 (2002) 177-189.
- COSTA, C. A.; SCHNEIDER, I. A. H.; RUBIO, J. **Remoção de metais por subproduto de carvão.** Saneamento Ambiental, 59 (1999) 50.
- CIONE, A. P. P.; NEUMANN, M. G.; GESSNER, F. **Time-dependent spectrophotometric study of the interaction of basic dyes with clays - III. Mixed dye aggregates on SWy-1 and Laponite.** Journal of Colloid and Interface Science 198 (1998) 106-112.
- COELHO, A.; DE SOUSA SANTOS, P. **Propriedades catalíticas dos argilominerais intercalados e pilarizados.** Boletim Técnico da Petrobrás, 31 (1988), 143-.
- CRAMAROSSA, M. R.; FORTI, L.; GHELFI, F. **Acetals by AlFe-pillared montmorillonite catalysis.** Tetrahedron 53 (1997) 15889-15894.
- GARFINKEL-SHWEKY, D.; YARIV, S. **Metachromasy in clay-dye systems: the adsorption of acridine orange by Na-saponite.** Clay Minerals 32 (1997) 653-663.
- GESSNER, F.; SCHMITT, C. C.; NEUMANN, M. G. **Time-dependent spectrophotometric study of the interaction of basic-dyes with clays 1. Methylene-blue and neutral red on montmorillonite and hectorite.** Langmuir 10 (1994) 3749-3753.
- GOMES, C. F. **Argilas: o que são e para que servem.** Lisboa Fund. Kaloust Gulbekian, 1988.
- GRIM, R. E. **Clay Mineralogy.** Nova Iorque, McGraw-Hill, 2ª ed., 1968.
- GUARINO, A.W.S. **Síntese, Caracterização e Atividade Catalítica de Argilas Brasileiras Ácidas Intercaladas com Cátions Metálicos.** [Tese de Doutorado], Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil, 1999.
- HARVEY, C. C.; MURRAY, H. H. **Industrial clays in the 21st century: A perspective of exploration, technology and utilization.** Applied Clay Science 11 (1997) 285-310.
- HEBATPURIA, V.M.; ARAFAT, H.A.; BISHOP, P.L.; PINTO, N.G. **Leaching behavior of selected aromatics in cement-based solidification/stabilization under different leaching tests.** Environmental Engineering Science 16 (1999) 451-463.
- IU, K K.; THOMAS, J. K. **Photophysical properties of pyrene in zeolites .2. Effects of coadsorbed water.** Langmuir 6 (1990) 471-478.
- JAYNES, W. F.; BOYD, S. A. **Clay mineral type and organic-compound sorption by hexadecyltrimethylammonium-exchanged clays.** Soil Science Society of America Journal 55 (1991) 43-48
- JOHNSTON, C. T. **Sorption of Organic Compounds on Clay Minerals: A Surface Functional Group Approach., Clay Minerals Society Lectures, Brij L. Sawhnet ed., vol. 8, Organic Pollutants in the Environment, 1995.**
- LAGALY, G. **Pesticide-clay interactions and formulations.** Applied Clay Science 18 (2001) 205-209.
- LEE, J.; CRUMM, J. R.; BOYD, S. A. **Enhanced retention of organic contaminants by soils exchanged with organic cations.** En-

- Environmental Science & Technology 23 (1989) 1365-1372.
- LIU, X.; IU, K. K.; THOMAS, J. K. **Photophysical properties of pyrene in zeolites**. Journal of Physical Chemistry 93 (1989) 4120-4128.
- MAO, Y.; PANKASEM, S.; THOMAS, J. K. **Photoinduced oxidative reactions of dioxin and its chlorinated derivative on laponite surfaces**. Langmuir 9 (1993) 1504-1512.
- MARGULIES, L.; ROZEN, H.; NIR, S. **Model for competitive adsorption of organic cations on clays**. Clays and Clay Minerals 36 (1988) 270-276.
- MORTLAND, M. M.; PINNAVAIA, T. J. **Formation of copper(II) arene complexes on interlamellar surfaces of montmorillonite**. Nature-Physical Science 229 (1971) 75-81.
- NAGY, N. M.; KONYA, J.; BESZEDA, M.; BESZEDA, I.; KALMAN, E.; KERESZTES, ZS.; PAPP, K.; CSERNY, I. **Physical and chemical formations of lead contaminants in clay and sediment**. Journal of Colloid and Interface Science 263 (2003) 13-22.
- NAKAZONE, S. S., CAVALHEIRO, C. C. S., GESSNER, F. **Estudo das Interações entre Partículas de Argilas em Suspensão e o corante Anionico Resazurina**. Revista de Iniciação Científica 1 (1999) 41.
- NEUMANN, M. G.; GESSNER, F.; CIONE, A.P.P.; SARTORI, R.A.; CAVALHEIRO, C.C.S. **Interaction between dyes and clays in aqueous suspension**. Química Nova 23 (2000) 818-824.
- NEUMANN, M. G.; SCHMITT, C. C.; GESSNER, F. **Time-dependent spectrophotometric study of the interaction of basic dyes with clays .2. Thionine on natural and synthetic montmorillonites and hectorites**. Journal of Colloid and Interface Science 177 (1996) 495-501.
- OGAWA, M.; KURODA, K. **Photofunctions of intercalation compounds**. Chemical Reviews 95 (1995) 399-438.
- OGAWA, M.; AONO, T.; KURODA, K.; KATO, C. **Photophysical probe study of alkylammonium montmorillonites**. Langmuir 9 (1993) 1529-1533.
- OGAWA, M.; KURODA, K. **Photofunctions of intercalation compounds**. Chemical Reviews 95 (1995) 399-438.
- OGAWA, M.; AONO, T.; KURODA, K.; KATO, C. **Photophysical probe study of alkylammonium montmorillonites**. Langmuir 9 (1993) 1529-1533.
- OGAWA, M.; INAGAKI, M.; KODAMA, N.; KURODA, K.; KATO, C. **Luminescence of tris(2,2'-bipyridine)ruthenium(II) incorporated in mica-organic polymer intercalation compounds**. Molecular Crystals and Liquid Crystals 216 (1992) 141-144.
- REED, B. E.; LIN, W.; MATSUMOTO, M. R. AND JENSEN, J. N. **Physicochemical processes**. Water Environment Research 69 (1997) 444-462.
- SCHNEIDER, I. A. H.; RUBIO J. **Sorption of heavy metal ions by the nonliving biomass of freshwater macrophytes**. Environmental Science and Technology 33 (1999) 2213-2217.
- SCHOONHEYDT, R. A.; HEUGHEBAERT, L. **Clay adsorbed dyes - methylene-blue on laponite**. Clay Minerals 27 (1992) 91-100.
- SANTOS, P. S. **Ciência e tecnologia de argilas**. São Paulo, Edgard Blucher, 2ª Ed., Vol.1, 1989.
- SOMA, Y.; SOMA, M.; HARADA, I. **Reactions of aromatic-molecules in the interlayer of transition-metal ion-exchanged montmorillonite studied by resonance raman-spectroscopy .2. Monosubstituted benzenes and 4,4'-disubstituted biphenyls**. Journal of Physical Chemistry 89 (1985) 738-742.
- SOMA, Y.; SOMA, M.; HARADA, I. **The reaction of aromatic-molecules in the interlayer of transition-metal ion-exchanged montmorillonite studied by resonance raman-spectroscopy .1. Benzene and para-phenylenes**. Journal of Physical Chemistry 88 (1984) 3034-3038.
- THENG B. K. G. **The Chemistry of Clay Organic Reactions**. Developments in Soil Science, Halted Press, 1974.
- THOMAS, J. K. **Physical aspects of photochemistry and radiation-chemistry of molecules adsorbed on SiO<sub>2</sub>, gamma-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, zeolites, and clays**. Chemical Reviews 93 (1993) 301-320.
- TRAINA, S. J.; ONKEN, B. M. **Cosorption of**

**polycyclic aromatic-hydrocarbons and aromatic nitrogen-heterocycles by hydrated clay-minerals.** Abstracts of Papers of The American Chemical Society 198 (1989) 55.

VACCARI, A. **Clays and catalysis: a promising future.** Applied Clay Science 14 (1999) 161-198.

VAN OLPHEN, H. **An introduction to clay colloid chemistry,** New York, Wiley Interscience, 2<sup>a</sup> Ed., 1977.

VAN OLPHEN H. **An Introduction to Clay Colloid Chemistry.** New York, Ed., John Wiley & Sons, 2<sup>a</sup>, 1963.

VAN OLPHEN, H.; FRIPIAT, J. J. **Data Handbook for Clay Materials and other Non-Metallic Minerals,** Pergamon, Oxford, 1979.

VIAENE, K.; SCHOONHEYDT, R.A.; CRUTZEN,

M.; KUNYIMA, B.; DESCHRYVER, F.C. **Study of the adsorption on clay particles by means of fluorescent-probes.** Langmuir 4 (1988) 749-752.

VILLEMURE, G. **Photochemical Applications of the Intercalation of Organic Cations in Clay Minerals.** [These de doutorado], Ottawa, Canadá, 1987.

VISERAS, C.; LOPES-GALINDO, A. **Pharmaceutical applications of some Spanish clays (sepiolite, palygorskite, bentonite): some preformulation studies.** Applied Clay Science 14 (1999) 69-82.

CHANG, Y. C; CHOU, C. C.; LIN, J. J. **Emulsion intercalation of smectite clays with comb-branched copolymers consisting of multiple quaternary amine salts and a poly(styrene-butadiene-styrene) backbone.** Langmuir 21 (2005) 7023-7028.