

CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DE ARGILAS BRASGEL ORGANOFÍLICA E NATURAL

Luana do Nascimento Rocha¹; Fernanda Siqueira²; Antonielly dos Santos Barbosa³; Gustavo Medeiros de Paula; Meiry Gláucia Freire Rodrigues⁴

^{1,2,3,4} Universidade Federal de Campina Grande, Unidade Acadêmica de Engenharia Química –
luana.rocha@eq.ufcg.edu.br

RESUMO

O grande impacto causado pela poluição dos derivados do petróleo tem levado ao estudo e desenvolvimento de inúmeras técnicas, métodos e materiais para a retenção de óleos. Entre os materiais podem se destacar minerais com a capacidade de adsorver compostos apolares, uma vez que as mesmas são materiais fáceis e baratos de se encontrar. Dentre esses materiais estão as argilas, presente em uma variada gama de aplicações industriais, desde à indústria do petróleo à farmacêutica e de cosméticos passando pela retenção de resíduos e produção de nanocompósitos. Uma parte da amostra da argila Brasgel foi organofilizada e ambas (argila Brasgel organofilizada e natural) foram caracterizadas por difração de raio X (DRX). Foi realizado o teste de Capacidade de Adsorção, para o Diesel, o Querosene e a Gasolina. A partir dos resultados, foi possível perceber que a argila Brasgel organofílica teve melhor desempenho como adsorvente, obtendo menor índice de adsorção para o Querosene, quando comparada com a argila Brasgel natural. Ambas obtiveram melhor percentagem de adsorção, quando realizada com a gasolina.

Palavras-chaves: argila Brasgel, organofilização, solventes orgânicos, gasolina, querosene e diesel.

1. INTRODUÇÃO

Argilas são materiais provenientes geralmente da decomposição de rochas feldspáticas, num processo de milhões de anos e são abundantes na superfície da terra. São rochas constituídas de minerais finamente divididos. Elas contêm uma classe de minerais característicos chamados de argilominerais, mas podem conter outros minerais, matéria orgânica ou impurezas. Elas geralmente adquirem plasticidade quando umedecidas com água, possuem capacidade de troca de cátions entre 3 e 150 meq/100g, são duras quando secas e se queimadas a

temperaturas acima de 1000°C podem adquirir dureza comparável a dureza do aço [SOUZA SANTOS, 1992].

No Brasil, argilas podem ser encontradas em alguns lugares. O mais importante deles é localizada no Estado da Paraíba, na cidade de Boa Vista. Estas argilas foram descobertos na década de 1960 e os estudos iniciais demonstraram que eram naturalmente policatiônicas e poderia ser transformado em argilas sódico-ativadas. Verificou-se que estas bentonitas são compostas de argilominerais como montmorilonita, illita, caulinita e camadas mistas de illita-montmorilonita e quartzo.

Descobriu-se que, após tratamento destas argilas policatiônicas com uma solução aquosa de Na_2CO_3 a uma concentração apropriada, é possível obter argilas sódico-ativadas [AMORIM et al., 2004; GONZAGA et al., 2007].

A síntese de argilas organofílicas baseia-se nos mecanismos de reação que ocorrem quando os minerais da argila interagem com compostos orgânicos. Reações de deslocamento ocorrem quando as moléculas de água no espaço interlamelar de esmectitas e vermiculitas são deslocados por moléculas polares. Compostos orgânicos neutros podem formar complexos com os cátions intercalares. No caso de esmectitas, a adsorção de moléculas neutras é impulsionada por várias interações químicas, ligações de hidrogênio, interação íon-dipolo, ligações de coordenação, reações ácido-base, reações de transferência de carga e interações de Van der Waals. Os cátions podem ser trocados entre camadas por vários tipos de cátions orgânicos. Reações de enxerto, isto é, a formação de ligações covalentes entre os grupos reativos de superfície e espécies orgânicas, são medidas importantes para aumentar a hidrofobicidade da superfície de muitas partículas de argila mineral [GOPAKUMAR et al., 2002; MOTA et al., 2011].

Ao adicionar os sais quaternários de amônio a dispersões aquosas de bentonitas

sódicas, os cátions orgânicos do sal substituem os cátions sódio da bentonita sódica, passando-a de hidrofílica para organofílica. A parte catiônica das moléculas do sal quaternário de amônio ocupa os sítios onde anteriormente estavam os cátions de sódio e as longas cadeias orgânicas se situam entre as camadas do argilomineral. A efetiva intercalação dos sais quaternários de amônio entre as camadas dos argilominerais pode ser acompanhada por difração de raios X dos materiais organofílicos, observando-se o aumento da distância interplanar d_{001} , que passa de valores geralmente situados entre 1,2 e 1,6 nm (dependendo da umidade da amostra) para valores situados geralmente entre 2,0 e 4,0 nm. O valor da distância d_{001} vai variar com o comprimento da molécula e com o grau de inclinação que a mesma apresenta em relação ao plano do argilomineral [MENEZES et al., 2008].

Os minerais da argila tem propriedades tais como, grande área superficial específica, a capacidade de troca catiônica (CTC) e acidez superficial que conferem propriedades adsorptivas além de capacidades catalíticas em apoio a eles. Estes resultados implicam em vários usos benéficos de minerais de argila, tais como estimulação da biodegradação e sorção de substâncias tóxicas para a finalidade de controle ambiental [BRIGHT e

FLETCHER, 1983; FLETCHER e MARSHALL, 1982; KOSITA et al, 2002; MURRAY, 2000; SHELOBOLINA et al, 2004].

Os efluentes da indústria de petróleo contêm, entre outros compostos, hidrocarbonetos monoaromáticos e poliaromáticos dissolvidos. Os hidrocarbonetos aromáticos são contaminantes originados nos processos de refino de petróleo [SABATÉ et al., 2001]. A presença desses compostos é bastante grave, uma vez que eles são conhecidos por seus efeitos tóxicos e carcinogênicos. Alguns mecanismos podem ser identificados para a remoção de hidrocarbonetos aromáticos de águas e efluentes, como autooxidação, ozonização, fotoxidação, processos biológicos e adsorção [WALTERS e LUTHY, 1984]. Para resolver o problema, duas tecnologias têm se mostrado alternativas bastante promissoras: adsorção/concentração em materiais carbonáceos e destruição catalítica [MURILLO et al., 2004].

Para que o processo de adsorção seja eficaz, é desejável que o adsorvente tenha uma vida longa, esteja disponível em larga escala e com baixo custo. Por baixo custo entende-se material que necessite de pouco processamento, seja naturalmente abundante ou subproduto de outra indústria [SILVA et al., 2008].

Técnicas de tratamento, como precipitação química, troca iônica e degradação biológica, são métodos usados com o objetivo de ajustar as propriedades da água de acordo com a política ambiental e promover seu descarte na natureza de acordo com essas políticas.

Também são utilizados tratamentos convencionais mecânicos para limpeza de águas poluídas, que não são muito eficientes, porém materiais de ação adsorvente, produtos mais econômicos e de maior eficácia vêm sendo empregados com intuito de substituir essas técnicas tradicionais [SILVEIRA et al., 2006].

Há atualmente uma grande aplicação de argilas organofílicas, que podem ser utilizados como precursores para nanocompósitos ou como absorventes na prevenção da poluição ambiental e reparação, por exemplo, no tratamento de derrames, águas residuais e aterros de resíduos perigosos [MOTA et al., 2011; MOTA, 2015].

Considerando o exposto, este artigo teve por finalidade preparar e caracterizar a argila organofílica partindo-se da argila Brasgel em sua forma natural, proveniente do estado da Paraíba, e o sal quaternário de amônio (GENAMIM) visando assim seu uso na separação óleo/água.

2. METODOLOGIA

O presente trabalho foi desenvolvido no Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais (LABNOV), pertencente à Unidade Acadêmica de Engenharia Química, localizado no Centro de Ciências e Tecnologia da Universidade Federal de Campina Grande (UAEQ/CCT/UFCG).

Os adsorventes utilizados foram as argilas Brasgel natural e organofílica.

2.1. Organofilização da Argila Brasgel

A partir das Figuras 1 e 2, foi possível apresentar o esquema do processo de organofilização da argila Brasgel em duas etapas.

Etapa 1- Ativação Sódica

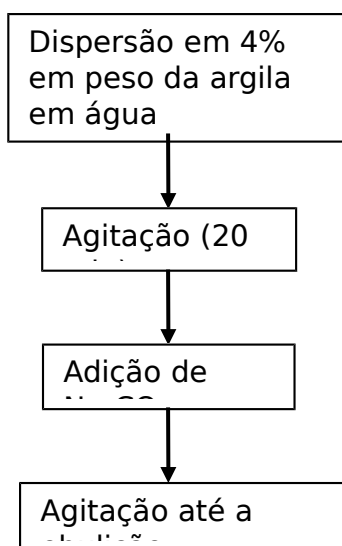


Figura 1: Diagrama da Ativação Sódica da argila Brasgel

A argila Brasgel foi ativada sodicamente, transformando-a de policatiônica para monocatiônica. Inicialmente, a argila Brasgel natural foi pesada (32 g) e adicionada em 784 ml de água destilada, onde foi agitada durante 20 minutos em uma chapa aquecedora, com a ajuda de um agitador mecânico (600 rpm), com o intuito de homogeneização da solução. Por fim, adicionou-se 9,4ml de Na_2CO_3 (20%) até quando a temperatura atinja, aproximadamente 95°C .

Etapa 2-Organofilização

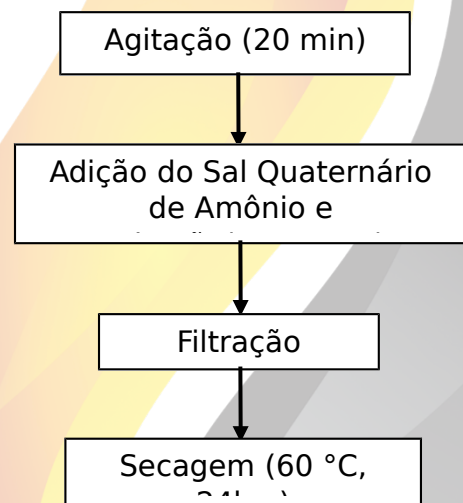


Figura 2: Organofilização da argila Brasgel

O metodologia utilizada na organofilização foi baseada no método convencional relatado por Valenzuela-Diaz (1994), tendo ele sido adaptado,

reduzindo o tempo para 24 horas. Ele se baseia nas reações de troca de cátions culminando com a formação de argila organofílica Brasgel. Pesou-se 20,4g de Sal quaternário de amônio (GENAMIM) a uma proporção de 80 meq/100g, e adicionou-o à mistura contida no agitador (1300 rpm). Após 30 min, desligou-se o agitador mecânico, e o mesmo foi retirado do béquer. Posteriormente a solução foi filtrada com o auxílio de uma bomba à vácuo. O filtrado obtido foi seco em estufa a 60°C por 24h, em seguida desagregado, triturado e transpassado em uma peneira de malha 200 mesh. (ABNT n° 200).

2.2. Caracterização

As amostras foram caracterizadas a partir das técnicas complementares.

2.2.1. Difração de Raios X

Neste trabalho foi utilizado o método de varredura que consiste na incidência dos raios X sobre a amostra em forma de pó, compactada sobre um suporte. O aparelho utilizado é da marca Shimadzu XRD-6000 com radiação $\text{CuK}\alpha$, tensão de 40 KV, corrente de 30 mA, tamanho do passo de 0,020 em 2θ e tempo por passo de 1,0 s, com velocidade de varredura de $2^\circ(2\theta)/\text{min}$, com ângulo 2θ percorrido de 2 a 50° , pertencente

ao Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais - LABNOV da Unidade Acadêmica de Engenharia Química (UAEQ) da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG).

2.3. Capacidade de Adsorção

O teste de avaliação da capacidade de adsorção em solventes orgânicos foi baseado no método “Standard Methods of Testing Sorbent Performance of Adsorbents” baseado nas normas ASTM F716–82 e ASTM F726–99. Este teste constou do seguinte procedimento: em um recipiente Pyrex colocou-se o solvente a ser testado até uma altura de 2cm. Em uma cesta (fabricada de tela de Aço Inoxidável com malha ABNT 200, abertura de 0,075 mm) colocou-se 1,00g do material adsorvente (argila natural ou argila organofílica) a ser testado. Esse conjunto é pesado e colocado na vasilha com o solvente, onde permanece por 15 minutos. Após esse tempo, deixou-se escorrer o excesso por 15 segundos e realizou-se uma nova pesagem. A quantidade de solvente adsorvida foi calculada a partir da equação [1]:

$$Ad = \left[\frac{P_1 - P_2}{P_2} \right] * 100 \quad [1]$$

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Difração de Raios X

Nas Figuras 3 e 4 são apresentados os difratogramas das argilas Brasgel natural e organofílica, respectivamente.

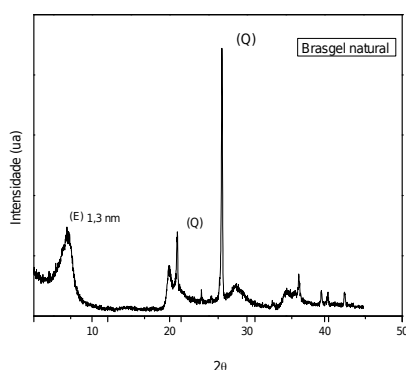


Figura 3: Difratograma da argila Brasgel natural.

É possível verificar, a partir da Figura 3, que a argila Brasgel, em sua forma natural, evidencia grande intensidade dos picos característicos da argila do tipo esmectíticos, como a montmorilonita em 1,3 nm e se encontram dentro da faixa apresentada pelos argilominerais do tipo esmectíticos como apresentado pela ABNT (1986).

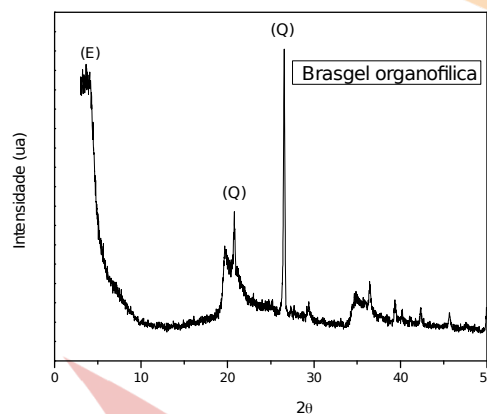


Figura 4: Difratograma da argila Brasgel organofílica.

A partir da Figura 4 é possível observar o deslocamento do pico correspondente à montmorilonita, expandindo de 1,3 nm (sem tratamento) para 4,12 nm (com tratamento do sal quaternário de amônio). O aumento da distância interplanar basal confirma a hipótese que o sal quaternário de amônio foi intercalado entre os espaços interlaminares da argila natural formando a argila organofílica como afirma Queiroz et al. (2010).

3.2. Capacidade de Adsorção

O teste da capacidade de adsorção tem como finalidade avaliar o potencial de adsorção dos adsorventes argilas Brasgel natural e organofílica em solventes orgânicos (gasolina, óleo diesel e querosene). Utilizando a metodologia baseada nas normas ASTM F716-82 e ASTM F726-99.

Nas Figuras 5 e 6 estão representados os resultados da massa adsorvida da argila Brasgel natural e organofílica, respectivamente.

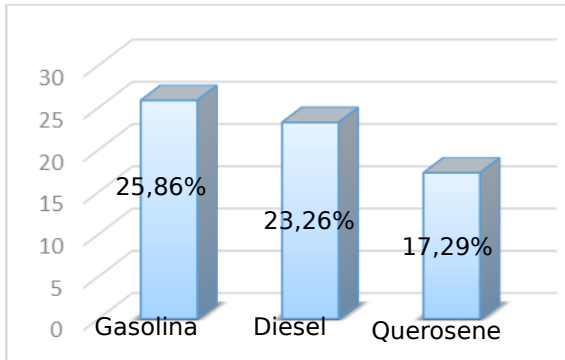


Figura 5: Capacidade de Adsorção da argila Brasgel natural.

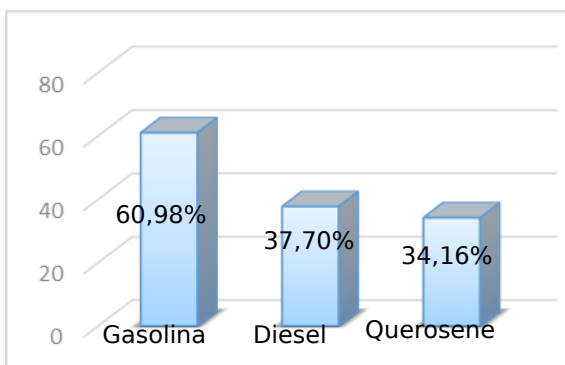


Figura 6: Capacidade de Adsorção da argila Brasgel organofílica.

Comparando os dados das Figuras 5 e 6 é possível verificar que a argila Brasgel organofílica apresenta um melhor potencial de adsorção de compostos orgânicos que a argila Brasgel natural, nos respectivos solventes. Fazendo uma análise desses dados foi possível destacar: i) A argila Brasgel organofílica obteve maior capacidade em

adsorver diesel, querosene e gasolina, respectivamente.

ii) É possível sugerir que a argila Brasgel organofílica têm melhor potencial para adsorção em todos os solventes orgânicos quando comparado com os resultados da argila Brasgel natural, com a seguinte ordem: gasolina > diesel > querosene. iii) Os melhores resultados na adsorção com argila Brasgel organofílica e Brasgel natural foram obtidos utilizando o solvente orgânico gasolina. Este fato indica provavelmente que existe uma melhor interação da argila Brasgel organofílica com o solvente orgânico gasolina.

A partir dos resultados de capacidade de adsorção da argila Brasgel natural e organofílica é possível indicar que a capacidade de adsorção calculada em mais de 60,00% para o solvente gasolina e tendo como pior desempenho de adsorção o solvente querosene (34,16%). Enquanto argila Brasgel natural também obteve melhor resultado de adsorção na gasolina com valor calculado em 25,86%.

Rodrigues et al. (2010) utilizou o brometo de cetil trimetil amônio (CTAB) para organofilizar a argila cinza. Ele comparou a adsorção da argila Cinza natural e organofílica realizando o teste da capacidade de adsorção em solventes, tendo também obtido uma maior percentagem de adsorção

para a argila Cinza organofílica quando realizado em gasolina (24,95 %).

Ao comparar os resultados de capacidade de adsorção da argila Brasgel com os obtidos por Rodrigues, 2010, onde foi utilizada a argila esmectítica Cinza identifica-se um comportamento de capacidade de adsorção semelhante para os solventes orgânicos utilizados (gasolina, diesel e querosene).

4. CONCLUSÕES

A partir do resultado do DRX foi possível observar, para a argila Brasgel natural, a existência de montmorilonita sendo essa característica de argilas do tipo Esmectita sendo a mesma constituída principalmente dos grupos minerais Esmectita e Caulinita, bem como a presença do mineral Quartzito como impureza.

A partir da técnica de Difração de raios X, foi possível confirmar a obtenção do material organofílico, uma vez que a argila Brasgel natural apresentou uma distância interplanar de 1,3 nm, e quando modificada com o sal quaternário de amônio (GENAMIM), essa distância expandiu para 4,12 nm), indicando a efetiva intercalação do cátion orgânico.

Em relação a Capacidade de Adsorção, foi possível observar que entre os compostos estudados (gasolina, diesel e querosene), a gasolina foi o que apresentou maior percentagem de adsorção tanto para a argila Brasgel organofílica (que apresentou melhores resultados) quanto para a argila Brasgel natural.

5. AGRADECIMENTOS

A Coordenação de Aperfeiçoamento do Pessoal de Nível Superior – CAPES e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq pelas bolsas e a Petrobras pelo auxílio financeiro.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AMORIM, L. V.; GOMES, C. M.; LIRA, H. L.; FRANÇA, K. B.; FERREIRA, H. C. *Bentonites from Boa Vista, Brazil: physical, mineralogical and rheological properties*. Materials Research. v. 7, p. 583-593, 2004.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT) NBR 6457: Amostra de Solos - Preparação para ensaio de compactação e ensaio de caracterização: Método de ensaio. Rio de Janeiro, 1986.

BRIGHT, J.J.; FLETCHER, M. *Amino acid assimilation and electron transport system activity in attached and free living marine bacteria*. Appl. Environ. Microbiol. v.45, p.818–825, 1983.

FLETCHER, M., MARSHALL, K.C., 1982. *Are solid surfaces of ecological significance to aquatic bacteria?* Adv. Microb. Ecol. 6, 199–236.

GONZAGA, A.C.; SOUSA, B.V.; SANTANA, L.N.L.; NEVES, G.A.; RODRIGUES, M.G.F. *Study of different methods in the preparation of organoclays from the bentonite with application in the petroleum industry*. Brazilian Journal of Petroleum and Gas, v.1, p. 16-25, 2007.

GOPAKUMAR, T.G.; LEE, J.A., KONTOPOULO, M.; PARENT, J.S. *Influence of clay exfoliation on the physical properties of montmorillonite/polyethylene composites*. Polymer, v.43, p. 5483-5491, 2002.

KOSITA, J.E., DALTON, D.D., SKELTON, H., DOLLHOPF, S., STUCKI, J.W. *Growth of iron(III)- reducing bacteria on clay minerals as the sole electron acceptor and comparison of growth yields on a variety of*

oxidized iron forms. Appl. Environ. Microbiol. v.68, p.6256–6262, 2002.

MENEZES, R.R.; ÁVILA JÚNIOR, M.M.; SANTANA, L.N.L.; NEVES, G.A.; FERREIRA, H.C. *Comportamento de expansão de argilas bentoníticas organofílica do estado da Paraíba*. Cerâmica n°54, p.152-158, 2008.

MOTA, M.F.; SILVA, S.A.; QUEIROZ, M.B.; LABORDE, H.M.; RODRIGUES, M.G.F. *Organophilic clay for oil/water separation process by finite bath tests*. Brazilian Journal of Petroleum and Gas, v.5, n° 2, p. 097-107, 2011.

MOTA, M.F. *Utilização de argilas esmectíticas modificadas na síntese de nanocompósitos poliméricos via polimerização in situ*. 2015, 150p. Tese de Doutorado, Universidade Federal de Campina Grande, Programa de Pós Graduação em Engenharia Química. Campina Grande-PB.

MURILLO, R.; GARCÍA, T.; AYLÓN, E.; CALLÉN, M. S.; NAVARRO, M. V.; LÓPEZ, J. M.; MASTRAL, A. M. *Adsorption of phenanthrene on activated carbons: Breakthrough curve modeling*. Carbon, v.42, p.2009 – 2017, 2004.

MURRAY, H.H., 2000. *Traditional and new applications for kaolin, smectite and palygorskite: a general overview*. Appl. Clay Sci. 17, 207–221.

QUEIROZ, M.B.; MOTA, M.F.; SILVA, J.A.; LIMA, W.S.; RODRIGUES, M.G.F. *Preparação e caracterização das argilas organofílicas Brasgel e Verde Lodo na adsorção de solventes orgânicos*. 2010.

RODRIGUES, S.C.G.; RODRIGUES, M.G.F.; PEREIRA, K.R.O.; VALENZUELA-DÍAZ, F.R. *Performance of organophilic clay as adsorbent in the oil/water separation process*. Brazilian Journal of Petroleum and Gas, v.4, p.49-58, 2010.

SABATÉ, J.; BAYONA, J. M.; SOLANAS, A. M. *Photolysis of PAHs in aqueous phase by UV irradiation*. Chemosphere, v. 44, p.119 – 124, 2001.

SILVA, F.A.N.G.; SILVA, F.T., LUZ, A.B.; SAMPAIO, J.A. *Caracterização Tecnológica e Beneficiamento do Caulim da região da Borborema-Seridó (RN)*. CETEM/MCT, 2008.

SILVEIRA, D. M.; MARTINS, J.; MELO, T. M. S.; GIL, L. F. *Avaliação da capacidade de*

adsorção de vermiculita hidrofóbica em contato direto com óleo. REM: R. Esc. Minas, Ouro Preto, v.59, p.329-333, 2006.

SHELOBOLINA, E.S., ANDERSON, R.T., VODYANITSKII, Y.N., SIVTSOV, A.V., YURETICH, R., LOVLY, D.R. *Importance of clay size minerals for Fe(III) respiration in a petroleum contaminated aquifer*. Geobiology n° 2, p. 67–76, 2004.

SOUZA SANTOS, P. *Ciência e Tecnologia de Argilas*. 2ª Ed.; São Paulo: Edgard Blucher. v.1, 1992.

VALENZUELA-DÍAZ, F. R. *Preparação a nível de laboratório de algumas argilas esmectíticas organofílicas*. 256f. Tese de Doutorado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 1994.

WALTERS, R. W.; LUTHY, R. G. *Equilibrium Adsorption of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from Water onto Activated Carbon*. Environmental Science and Technology, v. 18, p.395 – 403, 1984.