

ORGANOFILIZAÇÃO DE ARGILA BRASILEIRA VISANDO SEU USO NA REMOÇÃO ÓLEO/ÁGUA.

Mota, M. F.; Lima, W. S.; Oliveira, G. C.; Silva, M. M.; Rodrigues, M. G. F.

Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, Unidade Acadêmica de Engenharia Química, Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais (LABNOV). Av. Aprígio Veloso 882, Bloco CM, Campina Grande-PB, Brasil, CEP: 58109-970, Fone: (83) 3310-1115 Fax: (83) 3310-1114. e-mail: mariaugusta.f@gmail.com, meiry@deq.ufcg.edu.br

RESUMO

Argilas quando submetidas à modificação com adição de surfactante orgânico são denominadas argilas organofílicas, adquirem caráter hidrofóbico, ou seja, passam a ter afinidade com os compostos orgânicos. As argilas organofílicas podem ser utilizadas como adsorventes sendo consideradas agentes promissores no controle ambiental. O objetivo do trabalho é preparar argilas organofílicas a partir de argilas comerciais visando utilizar na remoção de contaminantes orgânicos. A argila utilizada foi a Cinza, na forma policatiônica, fornecida pela empresa Süd-Chemie e o sal quaternário de amônio foi o Brometo de Cetiltrimetilamonio (Cetremide). As amostras *in natura* e organofílica foram caracterizadas pela técnica de difração de raios-X (DRX), Capacidade de Troca de Cátions, testes de expansão e afinidade com compostos orgânicos: Inchamento de Foster e Capacidade de Adsorção. Os resultados mostraram condições adequadas do processo de organofilização. Através do DRX comprovou-se o aumento na distância basal para a argila modificada em relação à argila *in natura*.

Palavras-chave: argila organofílica, capacidade de adsorção, caracterização.

INTRODUÇÃO

Dentre o grande número de compostos “argilas + substâncias orgânicas” pesquisados, os de maior importância industrial são as argilas organofílicas obtidas a partir de argilas bentoníticas sódicas, com alto grau de inchamento em água, e sais quaternários de amônio ⁽¹⁾.

A síntese da argila organofílica pode ser feita pela adição de sais de amônio quaternários (com ao menos uma cadeia contendo 12 ou mais átomos de carbono) em dispersões aquosas de argilas esmectíticas sódicas que são altamente hidrofílicas. Nestas dispersões aquosas, as partículas da argila se encontram em elevado grau de delaminação, isto é, as partículas elementares da argila, que são lamelas, devem encontrar-se (em maior ou menor grau) umas separadas das outras (e não empilhadas) facilitando a introdução dos compostos orgânicos, que irão torná-las organofílicas ^(2,3).

A argila modificada por sais quaternários de amônio remove de maneira eficiente compostos orgânicos de baixa solubilidade da água, como óleos. Apesar de existirem outros tipos de adsorventes para removerem a maioria dos poluentes, alguns são suscetíveis à obstrução dos poros na sua estrutura gerada por hidrocarbonetos grandes. Por esse motivo, as argilas modificadas quimicamente são utilizadas para remoção de óleo ⁽⁴⁾.

A argila organofílica é facilmente solvatada e expansível em diversos solventes orgânicos, o que faz desta argila um ótimo sorvente seletivo em sistemas orgânicos como: metanol, benzeno, tolueno, ortoxileno, ciclohexana, fenol e Outras. A capacidade das argilas organofílicas na adsorção e retenção de contaminantes orgânicos, sugere seu uso efetivo na retenção de poluentes químicos que estão presentes em resíduos perigosos, resíduos industriais e contaminantes sólidos ^(5,6).

A remoção emulsão óleo/água é um grande problema para indústria petrolífera. Vários processos são utilizados para atingir este objetivo, entretanto são de alto custo, então procura-se um processo eficiente e de baixo custo.

A busca por adsorventes para serem utilizados no processo de remoção emulsão óleo/água vem sendo estudados no LABNOV ^(7 - 17). Portanto, este trabalho faz parte da série mostrada acima. A argila foi submetida à organofilização com o sal

quaternário de amônio para melhorar suas propriedades hidrofóbicas e conseqüentemente aumentar a afinidade por compostos orgânicos. O 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). As seguintes técnicas de caracterização foram utilizadas: Difração de Raios-X (DRX) e ensaios de expansão através do teste de Capacidade de Adsorção e Inchamento de Foster.

MATERIAIS E MÉTODOS

Amostra

Foi utilizada a argila natural, denominada de argila Cinza, fornecida pela Süd-Chemie em forma de aglomerados.

Sal quaternário de amônio

- ✓ Brometo de Cetiltrimetilamônio (Cetremide)

Metodologia

Inicialmente cada argila foi desagregada, moída e passada em peneira malha 200 mesh (abertura 0,005 mm), em seguida preparou-se uma dispersão aquosa à concentração de 4% em peso de argila (32 g). Essa dispersão foi preparada com agitação mecânica constante, adicionando-se aos poucos a argila em um recipiente com água destilada, após a adição completa continuou-se a agitação por 20 minutos. Para transformar a argila policatiónica na forma mais sódica possível foi necessário um tratamento com carbonato de sódio, que foi realizado adicionando-se solução concentrada de carbonato de sódio, sob agitação constante e aquecimento até 95 °C, à dispersão.

Após resfriamento da dispersão, foi realizado o tratamento com o sal quaternário de amônio que foi acrescentado na proporção de 100 meq/100g de argila, agitou-se por 30 minutos. Depois da agitação a dispersão foi filtrada em funil de Büchner, acoplado a bomba à vácuo, usando-se papel de filtro comum. O material foi lavado sucessivamente com 4 L de água destilada. Ao término da filtração, o material obtido foi seco em estufa a $60^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ por 24 horas e caracterizado.

Caracterização

Difração de Raios X (DRX) – Os dados foram coletados utilizando o método do pó empregando-se um difratômetro Shimadzu XRD-6000 com radiação $\text{CuK}\alpha$, tensão de 40 KV, corrente de 30 mA, tamanho do passo de $0,020\ 2\theta$ e tempo por passo de 1,000s, com velocidade de varredura de $2^{\circ}(2\theta)/\text{min}$, com ângulo 2θ percorrido de 2 a 50° .

Inchamento de Foster – O ensaio consistiu em adicionar, lentamente e sem agitação, 1,0g de argila verde-lodo organofílica em 50mL do solvente contido em proveta de 100mL. Em seguida, o sistema foi deixado em repouso por 24 horas. Decorrido o tempo de repouso, mediu-se o volume ocupado pela argila (inchamento sem agitação). Logo após, agitou-se o conteúdo da proveta, com bastão de vidro, por 5 minutos, deixando novamente o sistema em repouso. Após 24 horas de repouso, mediu-se o volume ocupado pela argila (inchamento com agitação). Os solventes orgânicos testados foram: gasolina e óleo diesel comerciais.

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. Estes testes constaram 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):

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

Onde:

P_1 = peso do material após adsorção;

P_2 = peso do material adsorvente seco;

Ad = eficiência da adsorção para o fluido e o adsorvente testado, em porcentagem.

Os resultados da capacidade de adsorção foram apresentados em gramas de solvente adsorvido por grama de argila.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os difratogramas das argilas Cinza: natural e organofílica estão apresentados na FIGURA 1.

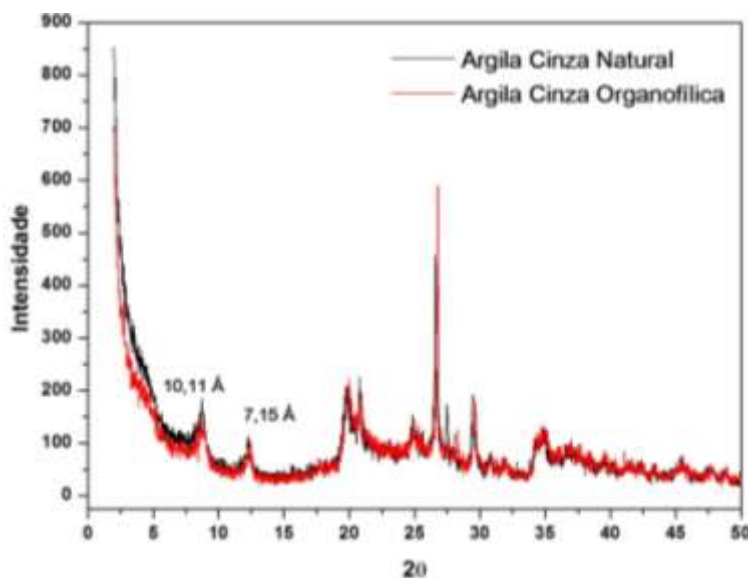


FIGURA 1: Difratogramas das argilas Cinza: natural e organofílica.

Analisando o difratograma da argila Cinza natural apresentado na Figura 1 observa-se a presença de um pico característico da mica a uma distância

interplanar de ($d = 10,11 \text{ \AA}$). Verifica-se também a presença de pico característico da caulinita ($d = 7,17 \text{ \AA}$); e picos característicos a uma distância interplanar de ($d = 4,47 \text{ \AA}$), ($d = 4,17 \text{ \AA}$) que segundo (6) é característico da presença de quartzo. Fazendo comparação da argila natural com a argila organofilizada com o sal quaternário é possível dizer que houve apenas a diminuição das intensidades dos picos, sendo possível ainda detectar os picos característicos da mica, caulinita e quartzo, componentes estes da argila ⁽¹⁹⁾.

O fato de não ter ocorrido o aumento na d_{001} na amostra organofílica, provavelmente se deve ao fato das moléculas do sal estarem estendidas paralelamente a superfície como monocamada ⁽²⁰⁾.

No Laboratório de Matérias-Primas Particuladas e Sólidos Não Metálicos (LMPSol) da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (EPUSP), foram adotadas as seguintes avaliações apresentadas na tabela abaixo para o teste de inchamento de Foster.

TABELA 1: Considerações adotadas pelo LMPSol para o teste de inchamento de Foster.

Inchamento	Faixa
Não-inchamento	Igual ou inferior a 2 mL/g
Baixo	3 a 5 mL/g
Médio	6 a 8 mL/g
Alto	Acima de 8 mL/g

Fonte ⁽²¹⁾.

Utilizando como adsorvente a argila Cinza organofílica e como solventes orgânicos a gasolina, o diesel e o querosene, foram realizados testes de inchamento de Foster e os resultados obtidos estão apresentados na Figura 2:

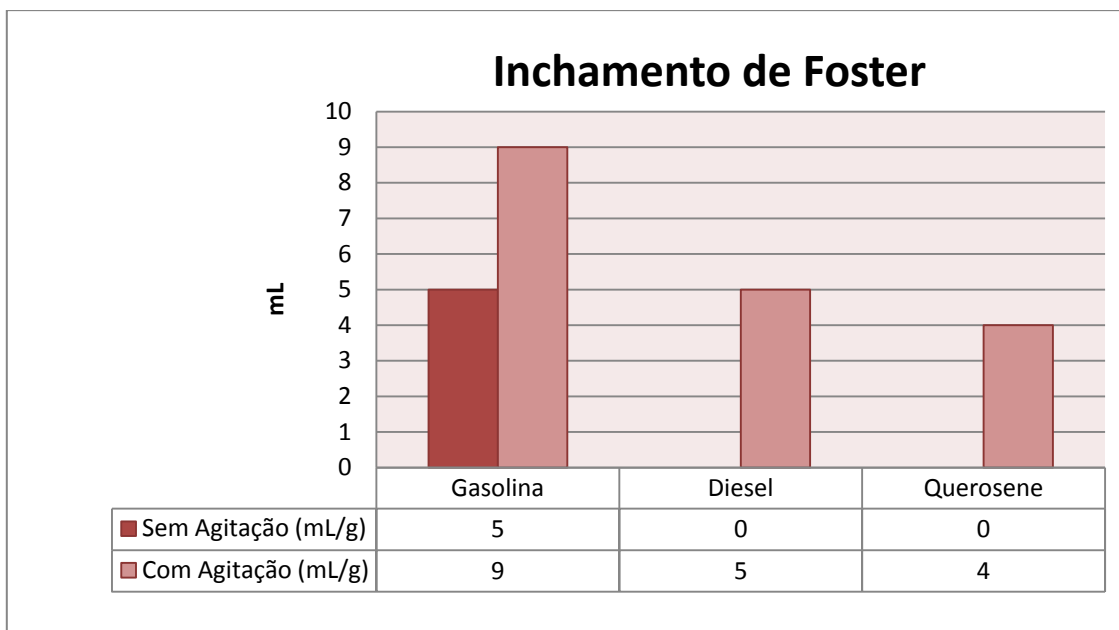


FIGURA 2: Testes de Inchamento de Foster utilizando a argila Cinza organofílica (sem e com agitação) em solventes orgânicos.

De acordo com a Figura 2, fazendo uma comparação com a Tabela 1, é possível observar que a argila Cinza obteve baixo inchamento no solvente gasolina sem agitação e com agitação observa-se alto inchamento, já nos solventes querosene e diesel, observou-se não-inchamento nas amostras sem agitação e médio inchamento nas amostras com agitação.

Os resultados referentes às análises de capacidade de adsorção para argila cinza natural e organofilizada são apresentados na Figura 3.

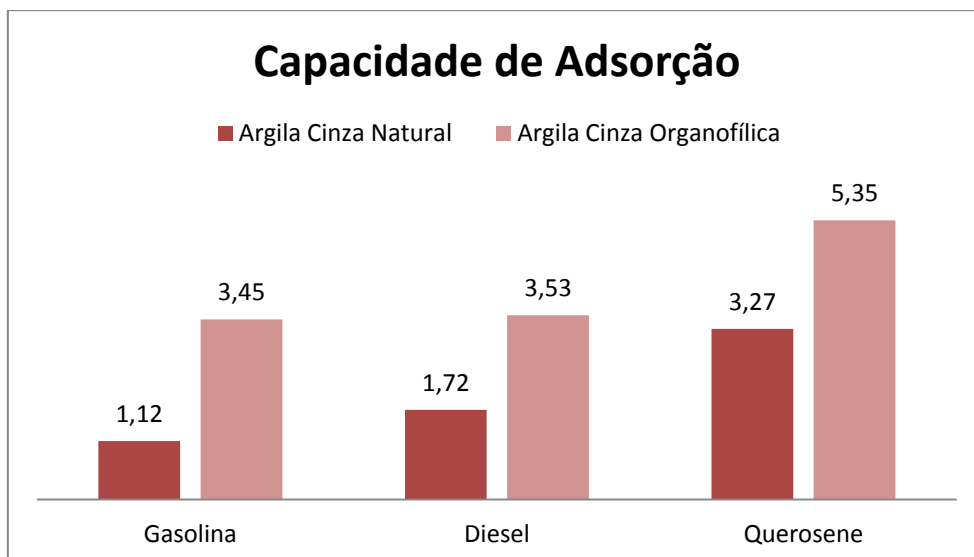


FIGURA 3: Capacidade de adsorção em gasolina, diesel e querosene.

Através da Figura 3 é possível verificar que argila Cinza organofílica apresenta um melhor potencial de adsorção em todos os solventes quando comparadas a argila Cinza natural, com a seguinte ordem: querosene> diesel>gasolina.

É possível observar que os melhores valores de adsorção ocorreram com a argila Cinza organofílica, independente do solvente utilizado.

Verifica-se que os testes de capacidade de adsorção utilizando a argila Cinza natural e organofílica, os melhores resultados foram com o solvente querosene.

CONCLUSÕES

Levando em consideração o DRX foi possível observar que as moléculas do sal foram estendidas paralelamente a superfície, visível nos picos característicos da argila cinza, onde não ocorreu aumento significativo.

Baseado nos resultados do Inchamento de Foster avaliou-se alta expansão no solvente gasolina e de acordo com a Capacidade de Adsorção, observou-se maior capacidade de adsorver na argila organofílica quando comparada com a natural.

Ao se comparar os resultados da capacidade de adsorção do carvão ativado com as argilas organofílicas, verifica-se uma maior eficiência, uma vez que as referidas argilas adsorveram maiores quantidade de gasolina, diesel e querosene do que o carvão ativado.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem aos organismos de fomento: CNPq, CAPES, PIBIC/CNPq e a PETROBRAS pelo auxílio financeiro.

REFERENCIAS

- (1) LEITE, F., RAPOSO, C. M. O., SILVA, S. M. L., Caracterização estrutural de argilas bentoníticas nacional e importada: antes e após o processo de organofilização para utilização como nanocargas, Cerâmica v.54, p.303-308, 2008.
- (2) DÍAZ, F. R. V. Preparation of organophilic clays from Brazilian smectitic clay. Key Engineering Materials, v. 189-191, p. 203 – 207, 2001.
- (3) REDDING, A. Z.; BURNS, S. E.; UPSON, S. E.; ANDERSON, E. F. Organoclay Sorption of Benzene as a Function of Total Organ Carbon Content. Journal of Colloid and Interface Science. v.250, p.261 – 264, 2002.
- (4) ALTHER, G.; Using organoclays to enhance carbon filtration, Waste Management, 22, 507-513, 2002.
- (5) SILVA, A. A.; PEREIRA, K. R. DE O.; RODRIGUES, M. G. F; WIEBECK, H. VALENZUELA-DIAZ, F. R. Uso de Argilas Organofílicas na Purificação de Efluentes Oleosos. 17º CBECIMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Foz do Iguaçu, PR, Brasil, 2006.
- (6) SOUZA SANTOS, P. Ciencia e Tecnologia de Argilas, v. 1 ,2 Ed., Ed. Edgard Blücher Ltda,1989.

- (7) OLIVEIRA, G. C.; Utilização de adsorventes (Carvão ativado e Argilas organofílicas) no processo de separação de emulsões óleo/água. 2012, 83p. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Campina Grande.
- (8) MOTA, M.F.; SILVA, J.A.; QUEIROZ, M.B.; LABORDE, H.M. y RODRIGUES, M.G.F. J. Brazilian of Petroleum And Gas, p 097-107, 2011.
- (9) PEREIRA, K. R. O. Ativação ácida e preparação de argilas organofílicas partindo-se e argila esmectítica proveniente do Estado da Paraíba. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal de Campina Grande, 2003.
- (10) PEREIRA, K. R. O.; RODRIGUES, M. G. F.; VALENZUELA DÍAZ, F. R. Síntese e caracterização de argilas organofílicas: comparação no uso de dois métodos, Revista Eletrônica de Materiais e Processos, vol. 2.2, p.01-08, 2007
- (11) RODRIGUES, M. G. F.; Physical and catalytic characterization of smectites from Boa Vista, Paraíba, Brazil. Cerâmica. v.49, p.146-150, 2003.
- (12) RODRIGUES, S. C. G. preparação e caracterização de argilas organofílicas, em escala de laboratório, visando seu uso em sistemas de separação emulsão óleo/água. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal de Campina Grande, p.94, 2009.
- (13) RODRIGUES, S. C. G.; QUEIROZ, M. B.; PEREIRA, K. R. O.; RODRIGUES, M. G. F.; VALENZUELA-DIAZ, F. R. Comparative Study of Organophilic Clays to be Used in the Gas & Petrol Industry. Materials Science Forum, v. 660-661, p.1037-1042, 2010.
- (14) QUEIROZ, M. B.; RODRIGUES, S. C. G.; LABORDE, H. M.; RODRIGUES, M. G. F. Swelling of Brazilian Organoclays in Some Solvents with Application in the Petroleum Industry. Materials Science Forum. v.660-661, p.1031-1036, 2010.
- (15) MOTA, M. F. Síntese de argilas organofílicas com diferentes sais orgânicos. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal de Campina Grande, p.74, 2010.

- (16) MOTA, M. F.; SILVA, J. 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, p. 097-107, 2011.
- (17) SILVA, J. A. Utilização de argilas organofílicas nacionais em sistemas de separações emulsão óleo/água. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal de Campina Grande, p.83, 2010.
- (18) SILVA, M. M.; PATRÍCIO, A. C. L.; LIMA, W. S.; LABORDE, H. M.; RODRIGUES, M. G. F. Preparação e avaliação da argila verde organofílica usando diferentes concentrações de surfactante catiônico visando seu uso na separação óleo/água. *Scientia Plena*, vol. 7, n. 9. p.171-180, 2011.
- (19) RODRIGUES, M. G. F.; SILVA, M. L. P.; SILVA, M. G. C. Caracterização da argila bentonítica para utilização na remoção de chumbo de efluentes sintéticos. *Cerâmica*, v.50 p. 190-196, 2004
- (20) PAIVA, L. B.; MORALES, A. R.; VALENZUELA-DIAZ, F. R. Organoclays: Properties, preparation and applications. *Applied Clay Science*, v.42, p 8-24, 2008.
- (21) VIANNA, R. M. M. G. Estudo em escala de laboratório da adsorção de componentes orgânicos do vinhoto em argila organofílica – 2001, 89p. Dissertação de Mestrado, Departamento de Engenharia Química, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo- SP.

ORGANOPHILIZATION CLAY BRAZILIAN AIMING AT REMOVING YOUR USE OF OIL / WATER.

ABSTRACT

Clays when subjected to modification with the addition of organic surfactant are called organoclays acquire hydrophobic character, ie, they have an affinity for organic compounds. The organoclays can be used as adsorbents are considered promising agents in environmental control. The objective is to prepare organoclays clays from commercial use in order to remove organic contaminants. The clay used was gray, as polycationic, supplied by Süd-Chemie company and the quaternary ammonium salt was cetyltrimethylammonium bromide (Cetremide). The fresh samples and organoclay were characterized by the technique of X-ray diffraction (XRD), Cation Exchange Capacity, testing expansion and affinity with organic compounds: Swelling of Foster and adsorption capacity. The results showed appropriate conditions organophilic process. Through XRD confirmed the increase in basal spacing for the modified clay in relation to the clay in nature.

Keywords: organoclay, adsorption capacity, characterization.