

AVALIAÇÃO DA PERFORMANCE DA ARGILA “CHOCOLATE A” NO PROCESSO DE CAPACIDADE DE ADSORÇÃO

A. C. L. Patrício ^{(1)*} ; J. V. do N. Silva ⁽¹⁾; E. L. da Silva⁽²⁾; M. G. F. Rodrigues ⁽¹⁾

⁽¹⁾ Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia,
Unidade Acadêmica de Engenharia Química
Rua Aprígio Veloso, 882 – Bairro Universitário, CEP: 58429 - 140
e-mail : * cadigena@hotmail.com

⁽²⁾ Universidade Estadual da Paraíba, Programa de Pós Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental, Rua Baraúnas 351, Bairro Universitário, Campina Grande-PB, CEP: 58429-500, Fone: 83 3315-3311, Brasil

RESUMO

O objetivo deste estudo foi conduzir uma investigação na performance da argila “Chocolate A”, no processo de Capacidade de Adsorção. A primeira etapa consistiu em preparar a argila “Chocolate A” organofílica, partindo-se da argila “Chocolate A” sem tratamento e do sal quaternário de amônio cloreto de distearil dimetil amônio (Praepagen WB). As amostras foram caracterizadas por Espectrofotometria de Raios X por Energia Dispersiva (EDX), Difração de Raios X (DRX) e Espectroscopia na Região do Infravermelho (IV). A segunda etapa deste trabalho foi testar a argila “chocolate A” quanto a sua Capacidade de Adsorção. Através das técnicas de caracterização, foi possível verificar que a síntese da argila organofílica foi efetiva na obtenção do material desejado. O Teste de Capacidade de Adsorção confirmou o caráter organofílico possibilitando seu uso para remoção dos solventes (gasolina, querosene e diesel) de efluentes.

Palavras-chave: Argila Chocolate A, Sal Quaternário de Amônio, Capacidade de Adsorção.

INTRODUÇÃO

No Brasil não se apreciam depósitos de argilas esmectíticas espontaneamente sódicas e é prática industrial a transformação de parte das suas argilas esmectíticas policatiônicas disponíveis em argilas esmectíticas sódicas por meio de processos de troca catiônica por sódio, adicionando-se carbonato de sódio. O Brasil usa basicamente os depósitos de argilas esmectíticas situados no Município de Boa Vista, no Estado da Paraíba ⁽¹⁾.

O grupo das argilas esmectitas apresenta alta capacidade de adsorção e alto teor de matéria coloidal, podendo ser modificadas ou submetidas a processos para o avanço de suas propriedades ⁽²⁾. Em dispersões aquosas as lamelas da argila esmectita estão mais espaçadas umas das outras, o que promove a introdução de sais quaternários de amônio, possuindo pelo menos uma cadeia longa com doze ou mais átomos de carbono, produzindo argilas organofílicas devido à troca dos cátions inorgânicos presentes originalmente na argila natural pelos cátions alquilamônio do sal ^(3, 4).

Atualmente as argilas apresentam uso crescente em inúmeras aplicações como em fertilizantes, catalisadores, areias de fundição, tijolos refratários, adsorventes, agentes descorantes e clarificantes de óleos e gorduras, tintas, agentes de filtração, cargas para polímeros e elastômeros, papel, etc. ⁽⁵⁻⁷⁾.

Várias rotas podem ser aplicadas na modificação de argilas. Uma dessas técnicas incluem: troca de íons por íons de sais quaternários de amônio, no âmbito desse contexto este trabalho tem como objetivo apresentar acerca da argila “Chocolate A” organofílica, abrangendo caracterizações tais como Espectrofotometria de Raios X por Energia Dispersiva (EDX), Difração de Raios X (DRX) e Espectroscopia na Região do Infravermelho (IV). E em um o segundo momento foi testada a argila “Chocolate A” quanto a sua Capacidade de Adsorção.

MATERIAIS E MÉTODOS

Materiais e reagentes

- Argila “Chocolate A” - Bentonisa
- Sal quaternário de amônio (Praepagen) - Clariant
- Carbonato de Sódio (Na_2CO_3), Merck
- Agitador mecânico
- Peneira (200 mesh), Endecotts

Métodos

Inicialmente a argila “Chocolate A” natural foi desagregada, moída e passada em peneira malha 200 mesh (abertura de 0,005mm). A argila foi sendo adicionada lentamente e sob agitação mecânica constante, em Becker de vidro contendo água destilada, até a obtenção de uma dispersão aquosa à concentração de 4% em peso de argila (32g). Após a dispersão o material permaneceu em constante agitação por 20 minutos. Para transformar a argila policatiônica na forma mais sódica possível foi necessário um tratamento com carbonato de sódio, que foi realizado adicionando-se solução concentrada de carbonato de sódio a 20 %, sob agitação constante e aquecimento até 95 °C, à dispersão. Após a troca catiônica e resfriamento natural da dispersão foi realizado o tratamento com o sal quaternário de amônio onde foi acrescentado aos poucos o sal quaternário de amônio na proporção de 100 meq/100g de argila, após adição completa do sal agitou-se por 30 minutos. Depois da agitação a dispersão foi filtrada. Ao término da filtração, os sólidos obtidos foram secos em estufa a 60 °C $\pm$ 5 °C por 24 horas e posteriormente levado para caracterização⁽⁸⁾.

Difração de Raios X: Os materiais sintetizados obtidos foram passados em peneira ABNT nº200 (0,074mm) e prensados manualmente em porta amostra de alumínio, em equipamento XRD 6000 da Shimadzu. A radiação utilizada foi $\text{K}\alpha$ do cobre (40kV/30mA); o modo de operação será o de tempo fixo, com tempo de permanência de 0,60 segundos e passo de 0,020.

Espectroscopia na Região do Infravermelho (IV): A amostra foi submetida a um tratamento físico, que consiste na mistura de 0,007 g de argila e 0,1 g de KBr,

trituração e prensagem da mistura sólida a 5 toneladas durante 30 s, de modo a formar uma pastilha. A caracterização foi realizada utilizando um espectrofotômetro de infravermelho AVATAR TM 360 ESP FT-IR, nos comprimentos de onda na faixa de 4000-400 cm⁻¹, com incrementos de 500 cm⁻¹ e resolução de 4 cm⁻¹.

Capacidade de Adsorção: O teste foi baseado no método “Standard Methods of Testing Sorbent Performance of Adsorbents” nas normas ASTM F716–82 e ASTM F726–99. Este constou do seguinte procedimento: em um recipiente Pyrex colocou-se o solvente a ser testado até uma altura de 2cm. Em uma cesta (de tela de Aço Inoxidável com malha ABNT 200, abertura de 0,075 mm) colocou-se 1,00g do material a ser testado. O conjunto (cesta + argila) é pesado e colocado em contato com o solvente, onde permanece por 15 minutos. Após esse tempo, realizou-se uma segunda pesagem.

A quantidade de solvente adsorvida foi calculada a partir da equação (A):

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

Onde:

P1: peso do material após adsorção;

P2: peso do material adsorvente seco;

Ad: eficiência da adsorção para o fluído e o adsorvente testado, em percentual.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 1 apresenta os resultados de composição química da argila Chocolate A natural.

Tabela 1: Composição química da argila Chocolate A natural.

Composição Química	Argila Chocolate A natural
SiO ₂	67,96
Al ₂ O ₃	15,32
Fe ₂ O ₃	10,63
K ₂ O	0,26
MgO	2,21
CaO	1,16
Outros	2,46
Total	100

Analisando os resultados da Tabela 1, observa-se que a argila Chocolate A natural mostrou maior quantidade de óxido de silício (SiO₂) e de óxido de alumínio (Al₂O₃) se comparado aos outros componentes, totalizando os percentuais acima de 80% na amostra. Apresentou um teor apreciável de óxido de ferro 10,63% (Fe₂O₃). Teor característico de Esmeclíticas Brasileiras ⁽⁶⁾. Os óxidos com teores menores de 1%, no geral, não influenciam significativamente as propriedades das argilas. O magnésio e o cálcio estão presentes na amostra em forma de óxidos de cátions trocáveis, comprovando que a argila Chocolate A possui alto potencial de troca iônica.

A Figura 1 apresenta os difratogramas de raios X da argila Chocolate A natural e Chocolate A organofilizada com o sal quaternário de amônio (Praepagen).

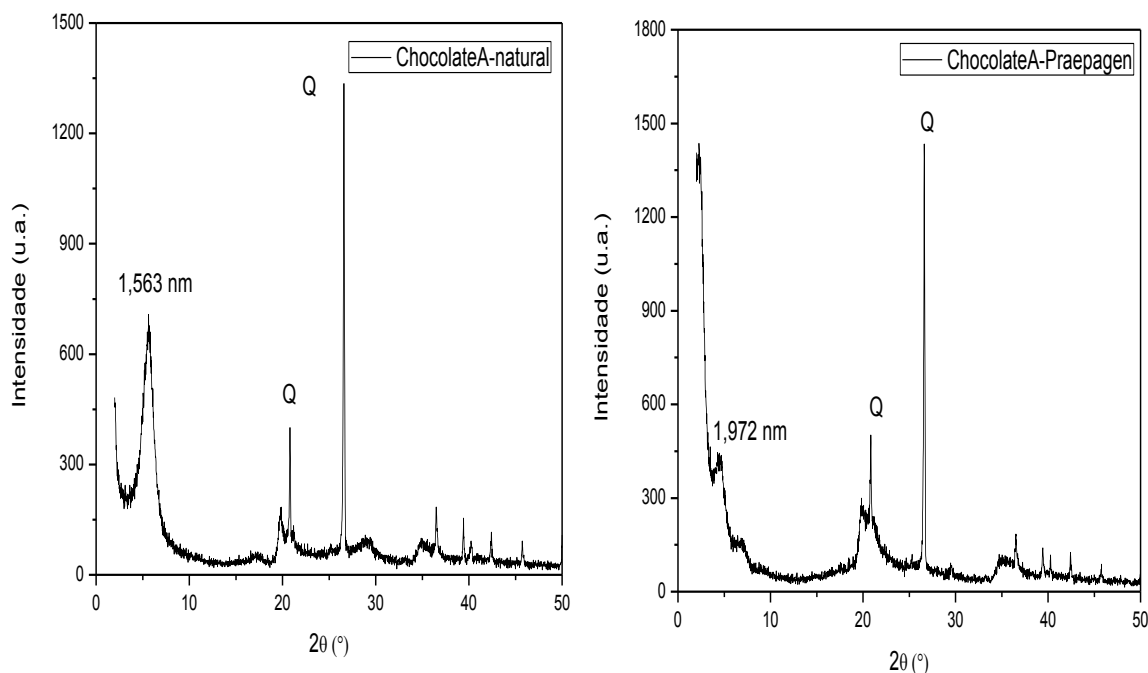


Figura 1: Difratogramas da argila Chocolate A natural e organofílica respectivamente.

De acordo com a Figura 1 é possível verificar que a argila Chocolate A apresenta reflexão do grupo da esmectita que corresponde à distância basal (d_{001}) de 1,563 nm ⁽⁹⁾ . Além disso, observa-se também outros picos referentes ao material não-esmectítico: o quartzo. A Figura 1 ainda mostra que a modificação da argila natural com o sal quaternário de amônio (cloreto de distearil dimetil amônio), na proporção de 100meq/100g de argila seca, faz com que ocorram modificações significativas na distância basal quando comparada com a argila Chocolate A na sua forma natural. A argila Chocolate A organofilizada apresenta uma distância basal (d_{001}) de 1,972 nm o que indica a presença de moléculas do sal quaternário de amônio (Praepagen).

É possível verificar que houve um aumento significativo nos espaços interlamelares e, conseqüentemente, na distância basal (d_{001}) da argila Chocolate A organofilizada, em relação à argila Chocolate A natural. Estes resultados admitem, portanto, a hipótese de que os cátions de (Cloreto de distearil dimetil amônio – Praepagen) foram intercalados nos espaços lamelares da argila Chocolate A, produzindo assim a argila organofílica.

A Figura 2 apresenta os espectros na região do infravermelho para a argila Chocolate A natural e organofílica.

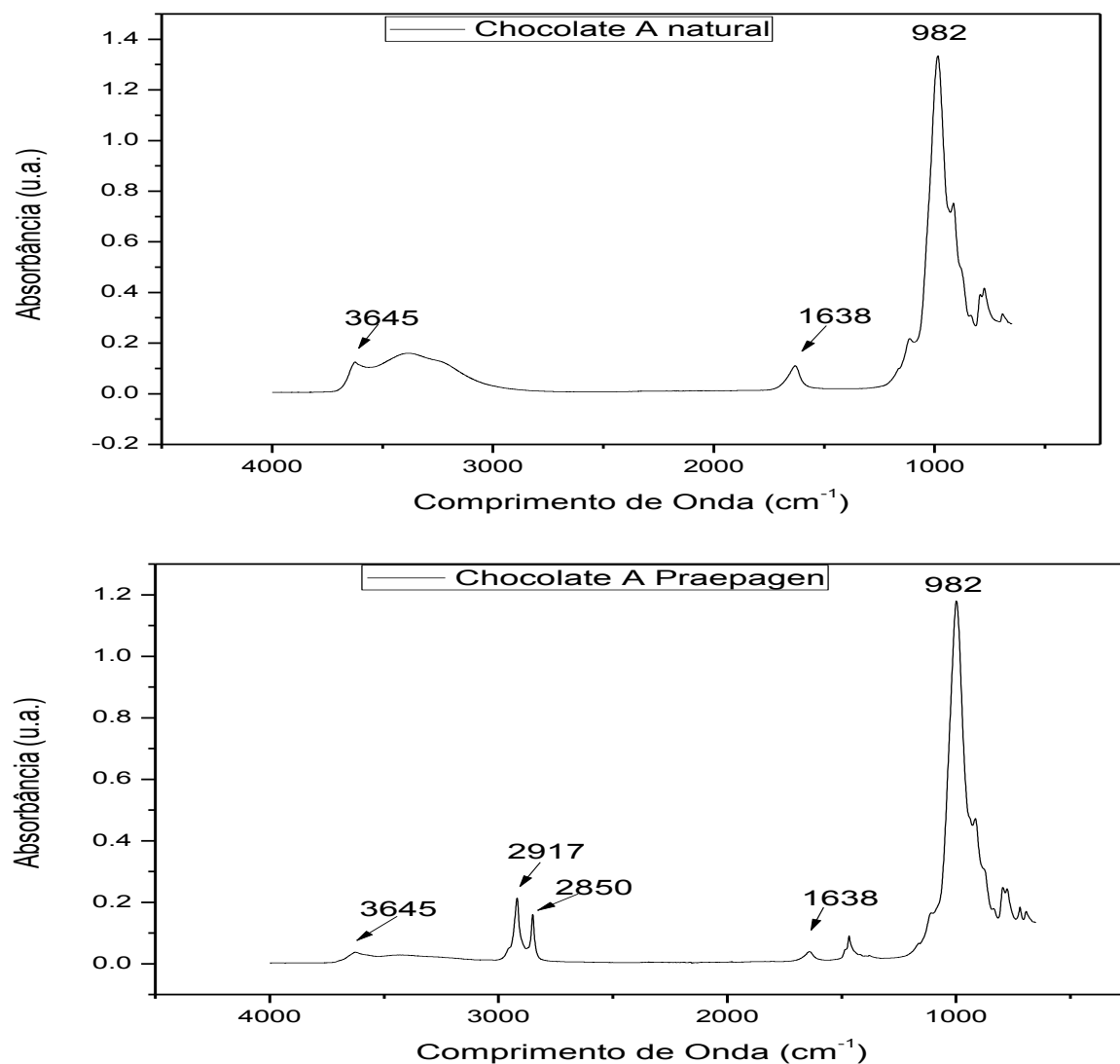


Figura 2: Espectros na Região do Infravermelho da Argila Chocolate A natural e Organofílica (sal quaternário de amônio - Praepagen).

Comparando os espectros de infravermelho da argila na sua forma natural com o da argila organofilizada com o sal quaternário de amônio, observa-se que na argila organofílica há presença de novas bandas correspondentes ao sal alquil amônio. As amostras apresentam bandas na região compreendida entre 3645 cm^{-1} e 1638 cm^{-1} , as quais são atribuídas às vibrações de estiramento do grupo estrutural hidroxila referente à água adsorvida na estrutura do material. Bandas de

vibrações são notadas, para as amostras natural e organofilizada, na região em torno de 982 cm^{-1} correspondentes às camadas tetraédricas do argilomineral. Na amostra da argila organofílica, em 2917 cm^{-1} surgiu uma banda relativa às vibrações assimétricas de estiramento do grupo CH_2 e em 2850 cm^{-1} observa-se uma banda que faz referência as vibrações de estiramento simétrico do grupo CH_2 ⁽¹⁰⁾. A presença das bandas de absorção devido aos grupos, CH_2 e CH_3 referentes aos sais orgânicos ⁽¹¹⁾, nos espectros infravermelhos da argila Organofílica demonstra a intercalação do cátion quaternário de amônio nos espaços interlamelares da argila.

Os resultados referentes à adsorção para as amostras argila Chocolate A: natural e organofílica estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2: Capacidade de adsorção em gramas de material adsorvido por grama de argila.

	Chocolate A natural	Chocolate A Praepagen
Gasolina	<i>1,002</i>	<i>4,316</i>
Querosene	<i>1,203</i>	<i>6,002</i>
Óleo Diesel	<i>1,087</i>	<i>6,815</i>

Esse teste tem como finalidade avaliar a capacidade de adsorção da argila natural e organofilizada com o sal quaternário de amônia cloreto de distearil dimetil amônio (PRAEPAGEN). Utilizando a metodologia baseada na norma ASTM F 726-99.

Os solventes orgânicos empregados nesses testes foram: gasolina, óleo diesel e querosene.

A partir dos resultados de capacidade de adsorção da argila Chocolate A natural e organofilizada com o sal quaternário de amônio (Praepagen) em diferentes solventes orgânicos (gasolina, óleo diesel e querosene), é possível indicar que a argila Chocolate A organofilizada têm melhor potencial para adsorção em todos os solventes orgânicos utilizados (gasolina, óleo diesel e querosene) quando confrontado com os resultados da argila natural.

De acordo com os resultados obtidos na Tabela 2 foi possível notar que a argila Chocolate A natural obteve um melhor desempenho no solvente querosene

(1,203). Em relação a amostra da argila Chocolate A organofilizada com o sal quaternário de amônio Praepagen, esta oferece uma elevada capacidade de adsorção no solvente orgânico óleo diesel quando confrontada com os solventes gasolina e querosene, evidenciando a influência das características do sal orgânico Praepagen. A ordem de capacidade de adsorção de solventes orgânicos foi óleo diesel > querosene > gasolina.

CONCLUSÕES

O processo de organofilização à que a argila Chocolate A foi submetida apontou mudança expressiva nos valor da distância interplanar da esmectita, observada a partir da técnica de Difração de Raios X.

A argila organofílica apresenta uma distância basal superior a argila Chocolate A natural, confirmando assim a eficiência da intercalação dos sais quaternários de amônio na argila natural.

Na espectroscopia na Região do Infravermelho foi possível comprovar também a intercalação do sal quaternário (Praepagen) na argila Chocolate A com o aparecimento de novas bandas de CH_2 e CH_3 .

O teste de capacidade de adsorção comprovou a melhor eficiência da argila Chocolate A organofilizada com o sal quaternário de amônio (Praepagen) em relação à argila Chocolate A na sua forma natural, independente do solvente utilizado (gasolina, óleo diesel e querosene).

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a Petrobras pelo auxílio financeiro e a Capes pelas bolsas concedidas.

REFERENCIAS

- (1) SILVA, A. A. E COLABORADORES. Preparação de argilas organofílicas partindo-se de bentonitas de Campina Grande, Paraíba. In: Anais do 46º CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 2002.
- (2) ABREU, S. F. Recursos minerais do Brasil. 2. ed., São Paulo: Ed. Edgard Blücher, 1973.
- (3) DIAZ, F. R. V. Preparação em nível de laboratório de algumas argilas esmectíticas organofílicas. 1994. 256 p. Tese de Doutorado em Engenharia Química. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.
- (4) BARBOSA, R. et al. Efeito de sais quaternários de amônio na organofilização de uma argila bentonita nacional. *Cerâmica*, 52, p.264-268, 2006.
- (5) CHAGAS, A. P. Argilas: as essências da terra, Editora Moderna, São Paulo 1996.
- (6) SANTOS, P. S. Ciência e Tecnologia de Argilas, 2ª Edição, Editora Edgard Blucher, São Paulo, p. 66-68, 1989.
- (7) SANTOS, C. P. F.; MELO, D. M. A.; MELO, M. A. F.; SOBRINHO, E. V.; *Cerâmica* 48, p.308, 2002.
- (8) PEREIRA, K. R. O.; RODRIGUES, M. G. F., VALENZUELA-DIAZ, F. R. Síntese e caracterização de argilas organofílicas: comparação no uso de dois métodos. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*. v. 2, p.1-8, 2007.
- (9) EREN E. Removal of copper ions by modified Unye clay, *Turkey Journal of Hazardous Materials*. v.159, p. 235–244, 2008.

(10) SILVERSTEIN R. M., BASSIER G.C., MORRILL T.C. Espectrometria no Infravermelho. Em: Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos. 5ª ed. Editora Guanabara Koogan. p. 86-89, 1994.

(11) XI Y., DING Z., HE H., FROST R. L., Infrared spectroscopy of organoclays synthesized with the surfactant octadecyltrimethylammonium bromide. Spectrochimica, v. 61, p. 515-525, 2005.

PERFORMANCE EVALUATION OF CLAY "CHOCOLATE A" IN CASE OF ADSORPTION CAPACITY

ABSTRACT

The aim of this study was to conduct a research on the performance of clay "The Chocolate" in the process of adsorption capacity. The first step was to prepare clay "Chocolate A" organophilic, starting clay "Chocolate The" untreated and quaternary ammonium salt distearyl dimethyl ammonium chloride (Praepagen WB). The samples were characterized by X-ray Spectroscopy Energy Dispersive (EDX), X-Ray Diffraction (XRD) and Spectroscopy in the Infrared Region (IV). The second stage of this study was to test the clay "The chocolate" as its adsorption capacity. Through the characterization techniques, we found that the synthesis of organoclay was effective in getting the desired material. The test confirmed the adsorption capacity enabling organophilic character its use for removal of solvents (gasoline, kerosene and diesel) effluent.

Keywords: The Chocolate Clay, Quaternary Ammonium Salt, Adsorption Capacity.