

UTILIZAÇÃO DA ARGILA SÓDICA (BSN 01) ORGANOFÍLICA NA REMOÇÃO ÓLEO/ÁGUA EM SISTEMA DE BANHO FINITO

E. L. da Silva^{1*}, G. C. de Oliveira², R. S. S. Cunha², I. N. de Araújo², M. G. F. Rodrigues²

¹Universidade 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, *ellay_lop@hotmail.com

²Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, Unidade Acadêmica de Engenharia Química
Rua Aprígio Veloso, 882 – Bairro Universitário, CEP: 58429 - 140

RESUMO

Este trabalho estuda organofilização, caracterização e avaliação do desempenho da argila bentonita sódica natural (BSN-01), para a remoção de óleo em um efluente sintético. A argila foi organofilizada através da troca dos cátions sódio (Na^+) interlamelares pelos cátions quaternários de amônio do sal cloreto de cetil trimetil amônio. As técnicas utilizadas para caracterização foram: Difração de Raios X e Capacidade de Troca Catiônica. E para avaliar a argila como adsorvente, quanto a sua Capacidade de Remoção (qeq) e seu Percentual de Remoção (%Rem) de Óleo, foi utilizado o sistema de Banho Finito. As técnicas de caracterização evidenciam a efetiva intercalação dos cátions quaternários de amônio nas camadas interlamelares da argila. Quanto à eficiência no processo de remoção óleo/água, a argila organofílica apresenta alto valor de porcentagem de remoção e capacidade de remoção de óleo: em média 92 % e 42,63 mg/g, respectivamente. Portanto a argila tratada mostrou-se eficiente.

Palavras-chave: organofilização, bentonita, interlamelares.

INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, considerável atenção tem sido dada ao controle da emissão de efluentes oleosos e seu impacto ambiental, visto que a poluição da água por óleo é especialmente nociva à vida aquática, porque diminui a penetração de luz e perturba o mecanismo de difusão de oxigênio. Conseqüentemente, remover óleo de efluentes é um importante aspecto no controle da poluição de várias indústrias ⁽¹⁾.

Indústrias como a do aço, alumínio, alimentos, têxtil, couro, petroquímica e de acabamento de metais registram altos níveis de óleo nos seus efluentes. Estes poluentes podem estar presentes na forma livre, dispersa ou emulsificada, de acordo com o tamanho das partículas ⁽²⁾.

A exploração e o refino de petróleo são uma das mais importantes atividades industriais da sociedade moderna, e seus derivados são empregados em vários destinos ⁽³⁾. O efluente de emulsões do tipo óleo-água é encontrado na indústria de petróleo durante sua produção, refinamento e ao longo de todo o processo e é chamado de água de produção ou água produzida. A cada barril produzido de petróleo são gerados três barris de água de produção ⁽⁴⁾. Para o descarte ou utilização dessas correntes líquidas, faz-se necessário o adequado tratamento. No caso de descarte em corpos receptores, segundo a Resolução 430/2011 do Conselho Nacional do Meio Ambiente o limite é de até 20 mg/L de óleos e graxas nesse tipo de efluente e especificamente para descarte em plataformas marítimas de petróleo, aplica-se a Resolução 393/2007 do Conselho Nacional do Meio Ambiente, que estabelece a média aritmética simples mensal do teor de óleos e graxas de até 29 mg/L ⁽⁵⁾.

Emulsões óleo/água são os principais poluentes emitidos pelos efluentes industriais e domésticos. As águas oleosas em canais subterrâneos e em zonas costeiras são problemas sérios de poluição da água e necessitam urgentemente de soluções ⁽⁶⁾.

Além das tecnologias de tratamento de efluentes já consagradas, como precipitação físico-química, filtração em meios porosos, tais como areia, carvão antracito, carvão ativado e tratamentos biológicos típicos (lodo ativado convencional, lodo ativado de aeração prolongada, filtros biológicos, etc.), surgiram nos últimos anos

novas tecnologias como micro, nano e ultrafiltração por membrana, osmose reversa, ozonização e outras, por exemplo, a tecnologia da argila organofílica ⁽⁷⁾. Dos materiais que estão disponíveis para a remoção de contaminantes da água, adsorventes eficazes e econômicos têm sido investigados e dentre eles, as argilas organofílicas têm chamado a atenção como materiais adequados para a remoção de produtos químicos tóxicos e produtos oleosos ⁽⁸⁾.

A modificação química das argilas permite o ajuste de suas propriedades físico-químicas, agregando funcionalidades aos materiais para uso em diversos tipos de aplicações tecnológicas ⁽⁹⁾. Elas podem ser modificadas com sais de amônio para a obtenção de argilas compostas de complexos orgânicos, denominados de argilas organofílicas. Este tipo de complexo apresenta grande interesse industrial e tem sido amplamente estudado. A mesma naturalmente hidrofílica torna-se organofílica resultante da troca dos seu cátions pelos cátions orgânicos ⁽¹⁰⁾. A argila modificada por sais quaternários de amônio remove, de maneira eficiente, compostos orgânicos de baixa solubilidade em 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 causada por hidrocarbonetos grandes. Por esse motivo, as argilas modificadas quimicamente são utilizadas na remoção de óleo ⁽¹¹⁾.

Portanto este trabalho visa preparar uma argila bentonita sódica organofílica e avaliar seu desempenho como adsorvente na remoção de óleo em um efluente sintético.

MATERIAIS E MÉTODOS

A argila bentonita sódica natural (BSN-01) utilizada foi fornecida pela empresa Bentonisa, localizada no estado da Paraíba – Brasil. O sal quaternário utilizado foi o cloreto de cetil trimetil amônio (Genamin) adquirido através da empresa Clariant.

Organofilização

A argila bentonita sódica natural foi submetida ao processo de organofilização. Preparou-se uma dispersão aquosa, sob agitação mecânica, adicionando-se 32 g da argila aos poucos a um becker contendo 768 ml de água destilada, em agitação por 20

minutos. Visto que a argila utilizada é sódica, não houve a necessidade de torná-la monocatiônica. Em seguida, acrescentou-se o sal quaternário cloreto de cetil trimetil amônio, na proporção de 100 meq/100g de argila e continuou-se a agitação por 30 min. Então, realizou-se o processo de filtração à vácuo. O filtrado obtido foi seco em estufa a 60 °C durante 48h, sendo em seguida desagregado, triturado, passado em peneira malha 200 mesh e submetido à caracterização. Obteve-se então a argila bentonita sódica organofílica. Na Figura 1, a seguir, ilustra-se as etapas de organofilização.

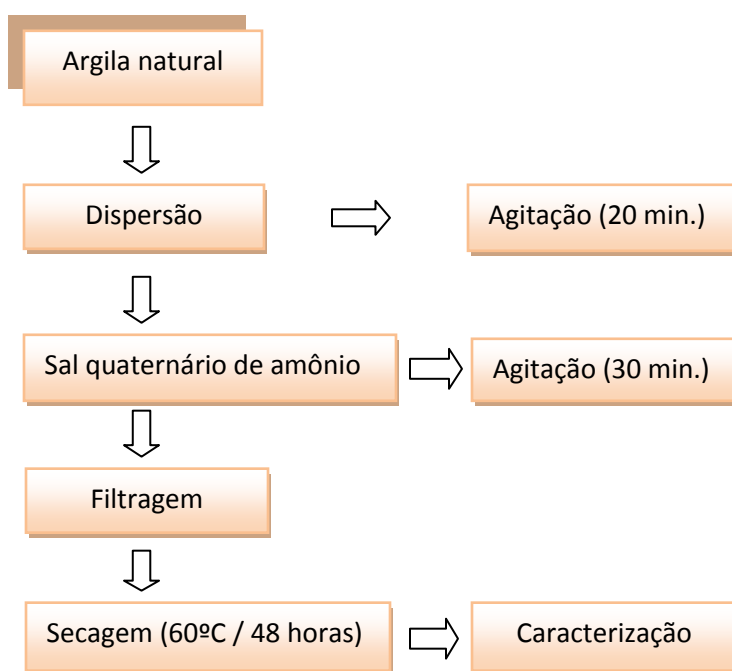


Figura 1 - Esquema das etapas de preparação da argila organofílica

Caracterização

Difração de raios X

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 2θ e tempo por passo de 1,000 s, com velocidade de varredura de $2^\circ(2\theta)/\text{min}$, com ângulo 2θ percorrido de 2 a 50° .

Capacidade de Troca Catiônica (CTC)

Utilizou-se um destilador de nitrogênio da marca Logen; seguindo a norma ASTM D 7503-10 ⁽¹²⁾ .

Planejamento Experimental

Foi adotado um planejamento fatorial 2^2 com triplicata no ponto central. As variáveis estudadas foram: concentração inicial (100, 300 e 500 ppm) e agitação mecânica (0, 100 e 200 rpm). Esta etapa possibilita analisar os efeitos dos dois tipos de fatores no experimento. A matriz de planejamento está apresentada na Tabela 1, totalizando 7 experimentos. A partir do planejamento, foi possível identificar as melhores respostas dos fatores.

Tabela 1- Matriz dos experimentos do banho finito.

Ensaio	Concentração (ppm)	Agitação (rpm)	Fator (ppm)	Fator (rpm)	Variável Resposta
1	100	0	-	-	Y ₁
2	500	0	+	-	Y ₂
3	100	200	-	+	Y ₃
4	500	200	+	+	Y ₄
5	300	100	0	0	Y ₅
6	300	100	0	0	Y ₆
7	300	100	0	0	Y ₇

Preparação das emulsões óleo/água

Foram produzidas emulsões óleo/água com concentrações de 100 ppm, 300 ppm e 500 ppm, onde essa concentração inicial será uma das variáveis da matriz de ensaio. O óleo utilizado na preparação das emulsões foi o óleo lubrificante, da marca Lubrax. Adicionou-se às emulsões cloreto de sódio na concentração de 5000 ppm para tornar as emulsões salinas, simulando a salinidade da água do mar. As emulsões

foram preparadas sob agitação intensa, 17000 rpm, rotação suficiente para a formação das emulsões, durante 20 minutos.

Testes de Banho Finito

Tomando como base a matriz de planejamento, preparou-se os ensaios de banho finito. Adicionou-se 0,5 gramas do adsorvente a 50 ml das emulsões com concentrações de 100 ppm, 300 ppm e 500 ppm. Após esta adição, o conjunto (emulsão óleo/água + adsorvente) foi levado para a agitação mecânica, variando entre 100 e 200 rpm durante 6 horas, de forma a garantir o equilíbrio do sistema ⁽¹³⁾. Em seguida, as amostras foram analisadas quanto ao teor de óleo. O mesmo procedimento foi realizado para as amostras sem agitação.

Determinação do teor de óleos e graxas

Para a determinação da concentração de óleo presente na fase aquosa (emulsões óleo/água) utilizou-se análises de absorbância através de espectrofotômetro de UV-Visível. Foi preparada, inicialmente, uma curva de calibração de absorbância versus concentração de 0 a 100 (0, 10, 20 ,30 ,40 ,60 ,80 e 100) ppm de óleo.

O solvente utilizado foi o clorofórmio, o qual possui um pico significativo no comprimento de onda de 262 nm nas amostras avaliadas. A absorbância neste comprimento de onda é usualmente utilizada para estimar a concentração de óleo em amostras de água e de águas produzidas ^{(14),(15)}. Neste comprimento de onda são observadas as faixas referentes às ligações C-H de aromáticos presentes no meio, logo as análises foram lidas no mesmo. Assim, o teor de óleos e graxas presentes na fase líquida das soluções preparadas, foi determinado.

O percentual total de óleo removido (%Rem) e a capacidade de remoção de óleo no equilíbrio (q_{eq}), em mg de óleo/g de adsorvente) foram obtidos a partir das Equações (A) e (B), respectivamente.

$$\%Rem = \left(\frac{C_0 - C_{eq}}{C_0} \right) * 100 \quad (A)$$

$$q_{eq} = \frac{V}{m}(C_0 - C_{eq}) \quad (B)$$

Onde: C_0 é a concentração inicial de óleo na solução (emulsão óleo/água), em mg/L; C_{eq} é a concentração final de óleo na solução (emulsão óleo/água), em mg/L; V é o volume de adsorbato, em mL; e m é a massa de adsorvente, em g.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Difração de Raios X

Na Figura 2 são apresentados os difratogramas das amostras: argila (BSN-01) natural e Organofílica.

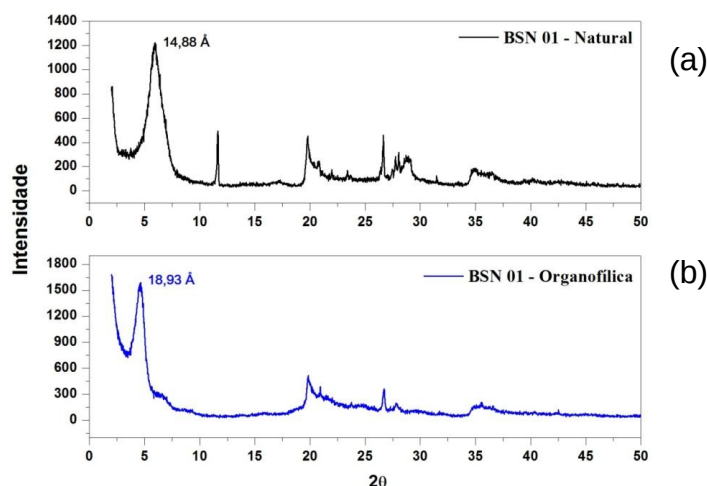


Figura 2. Difratogramas de Raios X das amostras: argila natural (a) e argila organofílica (b).

Por meio dos difratogramas é possível verificar que a argila BSN-01 natural (Figura 2a) apresenta reflexão do grupo da esmectita (E) que aparece em aproximadamente $6,63^\circ$ e corresponde ao espaçamento basal (d_{001}) de 14,88 Å (1,48 nm). Observam-se também outros picos que são referentes a minerais não esmectíticos como o quartzo que se apresenta como impureza^{(16),(17)}. É possível verificar, a partir da Figura 2, que a argila natural evidencia a intensidade mais alta dos picos característicos da argila do tipo esmectíticos e se encontram dentro da faixa apresentada pelos argilominerais desse grupo 1,2 – 1,4 nm⁽¹⁸⁾.

Na Figura 2b (argila organofílica), é possível observar um deslocamento de picos e um aumento do espaçamento basal de 14,88 Å para 18,93 Å (1,48 nm para 1,89 nm), ao comparar com a Figura 2a (argila natural). Esta diferença foi de 4,05 Å (0,41 nm). Esse aumento expressivo na $d_{(001)}$ da argila BSN-01 organofílica, confirma a efetiva intercalação do cátion quaternário de amônio (Genamin) nas camadas interlamelares da argila. Essa expansão da camada da argila também foi encontrada na literatura independente do sal utilizado ^{(19),(20)}.

Capacidade de Troca Catiônica

Na Tabela 2, apresentam-se os resultados obtidos para a capacidade de troca catiônica da argila (BSN01) natural e organofílica.

Tabela 2 – Capacidade de troca de cátions (CTC)

Argila BSN 01	CTC (meq/100g argila)
Natural	168
Organofílica	152

O resultado obtido através da determinação da Capacidade de Troca de Cátions mostra um alto valor de CTC para a argila BSN 01 natural de 168 meq/100g e para a argila organofílica de 152 meq/100g. Esses valores das capacidades de troca catiônicas estão de acordo com a faixa esperada para argilas esmectíticas ⁽²¹⁾.

Remoção óleo/água (Banho finito)

Na Tabela 3 estão apresentados os resultados referentes a porcentagem de remoção de óleo e a capacidade de remoção no equilíbrio, de acordo com o planejamento fatorial 2^2 com três pontos centrais para o sistema de remoção de óleo de emulsões óleo/água pela argila BSN-01 organofílica.

Tabela 3 - Resultados obtidos a partir do Planejamento Fatorial 2^2 com três pontos centrais para a argila organofílica BSN-01.

Ensaio	Co (ppm) Teórica	Agitação (rpm)	C(ppm)	% Rem	qeq (mg/g)
1	100	0	28,11	71,89	7,19
2	500	0	75,11	84,98	42,49
3	100	200	47,57	52,43	5,24
4	500	200	73,70	85,26	42,63
5	300	100	35,74	88,09	26,43
6	300	100	41,35	86,22	25,87
7	300	100	22,99	92,34	27,70

Onde Co: Concentração inicial de óleo; C: Concentração final de óleo; %Rem: porcentagem de remoção total de óleo; qeq: Capacidade de remoção do óleo no equilíbrio (mg de óleo/g do adsorvente).

Os dados apresentados na Tabela 3, indicam que a maior porcentagem de remoção total de óleo (%Rem) foi encontrada no ensaio 7, nas seguintes condições: fator de agitação de 100 rpm (rotação por minuto) e concentração inicial de óleo 300 ppm (partes por milhão), onde removeu-se 92,34% do óleo emulsionado. Porém, a maior capacidade de remoção de óleo no equilíbrio (qeq), obteve-se no ensaio 4, nas condições: agitação de 200 rpm e concentração inicial de óleo igual a 500 ppm, exibindo remoção igual a 42,63 mg de óleo por grama de argila.

Analisando-se a porcentagem de remoção de óleo no ensaio 4, percebe-se um valor de 85,26%, ao comparar com o resultado do ensaio 7 (92,34%), destaca-se uma diferença de 7%. Diante deste fato, levando-se em consideração que o ensaio 4 apresentou maior capacidade de remoção de óleo no equilíbrio (42,63 mg de óleo/g de argila), pode-se considerar estes dois ensaios eficientes.

CONCLUSÕES

Neste estudo, foi investigada a utilização da argila bentonita sódica BSN-01 organofílica na remoção óleo/água. De acordo com os resultados de DRX verifica-se

que a distância interlamelar (d_{001}) aumenta de 1,48 nm para 1,89 nm, sendo uma evidência da efetiva intercalação dos cátions quaternários de amônio nas camadas interlamelares da argila, evidenciando-se a obtenção da argila organofílica. Os resultados obtidos através da determinação da capacidade de troca catônica, mostra um alto valor de CTC para a argila BSN-01, o que sugere grande possibilidade de troca de cátions com o sal utilizado cloreto de cetil trimetil amônio. No processo de remoção do óleo emulsionado, a argila BSN-01 organofílica apresentou uma eficiência de 92,34%, resultando numa capacidade de adsorção de óleo por grama do adsorvente de 42,63 mg de óleo por grama de argila. Portanto, a tecnologia de organofilização de argila, é uma alternativa moderna e economicamente viável para o tratamento de efluentes oleosos.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a Petrobras pelo apoio financeiro e a Coordenação de aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela bolsa de mestrado concedida.

REFERÊNCIAS

1. SRIJAROONRAT, P., JULIEN, E., AURELLE, Y. Unstable secondary oil/water emulsion treatment using ultrafiltration: fouling control by backflushing. J. Memb. Sci., v. 159, p.11-20, 1999.
2. CHERYAN, M., RAJAGOPALAN, N. Membrane processing of oily streams. wastewater treatment and waste reduction", J. Memb. Sci., v. 151, n.1, p.13-18, 1998.
3. OLIVEIRA, E.P., SANTELLI, R.E., CASSELA, R.J. Direct determination of lead in produced waters from petroleum exploration by eletrothermal atomic absorption spectrometry x-ray fluorescence using Ir-W permanent modifier combined with hydrofluoric acid. Analytica Chimica Acta, v. 545, p. 85-91, 2005.
4. AHMADUN. F. R.; PENDASHTEH, A.; ABDULLAH, L. C.; BIAK, D. R. A.; MADAENI, S. S.; ABIDIN, Z. Z. Review of technologies for oil and gas produced water treatment, J. Hazard. Mater, v.170, p.530-551, 2009.
5. CONAMA, Conselho Nacional do Meio Ambiente. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes. Complementa e altera a Resolução n. 357, de 17 de março de 2005. Resolução n. 430, de 13 de Maio de 2011.

6. MOHAMMADI, T., KAZEMIMOGHADAM, M., SAABADI, M. Modeling of membrane fouling and flux decline in reverse osmosis during separation of oil water emulsions. *Desalination*, v. 157, p. 369-375, 2003.
7. WAELKENS, B. E. Tratamento de efluentes industriais mediante a aplicação de argila organofílica e carvão ativado granular. 2010, 116 p. (Dissertação de mestrado em engenharia hidráulica e sanitária) - Escola Politécnica da Universidade EPU/SP, São Paulo.
8. ALTHER, G.R. Cleaning wastewater: Removing oil from water with organoclays. *Filtration/Separation*, v.45, p. 22-24, 2008.
9. COELHO, A. C. V.; Souza Santos, P.; Souza Santos, H. *Quim. Nova*, v.30, p. 1282, 2007.
10. MENEZES, R. R.; Ávila, M. M. J.; Santana, L. N. L.; Neves, G. A.; Ferreira, H. C. Comportamento de expansão de argilas bentoníticas organofílicas do estado da Paraíba. *Cerâmica*, p. 152-159, 2008.
11. ALTHER, G. R. Using organoclays to enhance carbon filtration. *Waste Management*, v.22, p.507-513, 2002.
12. CUNHA, R.S.S. Obtenção de argila organofílica visando o processo de descontaminação de águas oleosas. 2013, 95p. (Mestrado em Engenharia Química- Meio Ambiente) - Universidade Federal de Campina Grande, UFCG/CCT, Campina Grande.
13. CURBELO, F. D. S. Estudo da remoção de óleo em águas produzidas na indústria de petróleo, por adsorção em coluna utilizando a vermiculita expandida e hidrofobizada. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, p.88, 2002.
14. APHA American Public Health Association, Standard Methods for examination of water and wastewater, 16th Edition, eds. A. E. Greenberg, R. R. Trussell and L. S. Clesceri, p. 498-499. APHA, Washington, DC, 1985.
15. HENDERSON, S. B.; GRIGSON, S. J. W.; JOHNSON, P. e RODDIE, B. D., Potential impact of production chemicals on the toxicity of produced water discharges from North Sea oil platforms. *Marine pollution Bulletin*, v. 38, n.12, p.1141-1151, 1999.
16. WANG, C. C.; JUAN, L. C.; LEE, C. K.; HSU, T. C.; LEE, J. F.; CHAO, H. P. J. *Co. Interf. Sci.*, v.280, p. 27-35, 2004.
17. XI, Y.; MALLAVARAPU, M.; NAIDU, R. *Appl. Clay Sci.*, v.48, p. 92-96, 2010.
18. MURRAY, H. H. *Applied Clay Mineralogy, Developments in Clay Science*, 1ª Ed., 2006.
19. SILVA, A. A.; VALENZUELA-DIAZ, F. R.; MARTINS, G. S. V.; RODRIGUES, M. G. F. *Cerâmica*, v.53, p.417-422, 2007.
20. RODRIGUES, S. C. G.; RODRIGUES, M. G. F.; PEREIRA, K. R. O.; VALENZUELA-DIAZ, F. R.; *Brazilian J. Petroleum and Gas*, v.4, p.49-58, 2010.
21. GRIM, R. E. *Clay Mineralogy*, 2nd Ed., *McGraw-Hill Book*, New York, EUA, 1968.

USE CLAY SODIC (BSN 01) ORGANOCLAY IN REMOVING OIL / WATER SYSTEM IN FINITE BATH

ABSTRACT

This paper studies organophilization, characterization and performance evaluation of natural sodium bentonite clay (BSN-01), for the removal of oil into a synthetic effluent. The clay was organophilized through the exchange of sodium cations (Na^+) interlayer by quaternary ammonium cations of the cetyl trimethyl ammonium chloride salt. The techniques utilized were: X-Ray Diffraction and cation exchange capacity. And to evaluate the clay as adsorbent, as its capacity Removal and its Percentage of removal Oil was used Bath Finite system. The characterization techniques demonstrate the effective intercalation of quaternary ammonium cations in the interlayer layers of the clay. With regard to efficiency in the removal process oil / water, the organoclay has a high percentage value removal and removal oil capacity: about 92% and 42.63 mg / g, respectively. Therefore the treated clay was efficient.

Key-words: organophilization, bentonite, interlamellar.