

Estudo comparativo de argilas organofílicas preparada em laboratório e comercial

I.N. Araújo^{1*}, M.M. da Silva¹, E. L. da Silva², G. C. de Oliveira¹, M. G. F. Rodrigues¹

¹Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, Unidade Acadêmica de Engenharia Química, Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais, 55 83 2101-1488, Brasil
[*iwalisson@hotmail.com](mailto:iwalisson@hotmail.com)

²Universidade 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

Nos últimos anos, as argilas têm chamado a atenção como material adequado para a remoção de óleos emulsificados, decorrentes de seu alto poder de adsorção e disponibilidade na natureza. O objetivo desse trabalho é realizar um estudo comparativo entre uma argila preparada em laboratório e uma argila comercial (Cloisite 30B). A organofilização foi realizada partindo-se da argila sódica natural denominada BSN-02, proveniente da Argentina. O surfactante utilizado na organofilização foi o cloreto de cetil trimetil amônio (Genamin). As amostras foram caracterizadas por difração de raios X, e em seguida, submetidas a testes de capacidade de adsorção em solventes orgânicos. Os resultados mostraram que a argila comercial apresenta maior poder de adsorção de gasolina, enquanto que no diesel e no querosene, ambas argilas apresentaram valores bem semelhantes.

Palavras-chave: argilas organofílicas, solventes orgânicos, BSN 02, Cloisite 30B.

INTRODUÇÃO

Diante do grande crescimento industrial é cada vez maior a geração de resíduos obtidos nos mais diversos segmentos industriais como metálica, cerâmica, plástica, mineral, siderúrgicos, petrolíferos, entre outros. A sua geração é um fator preocupante, principalmente quando se trata da disposição final destes resíduos no meio ambiente ⁽¹⁾.

Atualmente, uma atenção considerável tem sido dispensada aos efluentes compostos por água contaminada com óleo e em seu impacto no meio ambiente ⁽²⁾.

Um grande problema enfrentado pela indústria petrolífera é o descarte das águas oleosas que são provenientes da extração do petróleo, uma vez que para o descarte e/ou reuso desta água são necessários tratamentos para a melhoria de sua qualidade ⁽³⁾.

Pesquisas voltadas para o desenvolvimento de adsorventes alternativos e de baixo custo têm se intensificado nos últimos anos ^(4,5). Devido a sua disponibilidade local, materiais naturais como o bagaço de vegetais, a lama vermelha, carvão ativado e argilas, tem sido alvo de pesquisas, com o objetivo de avaliar o potencial de remoção de efluentes oleosos em água ⁽⁶⁻¹⁰⁾.

Particularmente, as argilas tem se destacado dentre os demais adsorventes pesquisados devido a sua alta disponibilidade na natureza e alto poder de adsorção ⁽¹¹⁾.

A argila é um material natural, de textura terrosa ou argilácea, de granulação fina, com partículas de forma lamelar ou fibrosa ⁽¹²⁾. Em sua forma natural, são constituídas de aluminossilicatos hidratados de partículas extremamente finas (< 2 µm), denominados de argilominerais, e são classificadas de acordo com as suas estruturas cristalinas e características químicas. As argilas esmectíticas, são compostas essencialmente do argilomineral montmorillonita, representante dos filossilicatos de camadas 2:1, duas camadas tetraédricas de sílica com uma camada octaédrica de alumina central ⁽¹³⁾.

As argilas betoníticas compostas predominantemente por argilas esmectíticas, geralmente montmorillonitas, possuem uma alta capacidade de troca de cátions. Isto é, os cátions dentro das lamelas cristalinas e, principalmente, os cátions interlamelares podem ser trocados por outros cátions presentes em uma solução aquosa sem que isso modifique a estrutura cristalina das argilas. A capacidade de troca catiônica é uma propriedade importante das argilas, pois pela troca de cátions pode-se modificá-las quimicamente influenciando diretamente sobre suas propriedades físico-químicas e possíveis aplicações tecnológicas ⁽¹⁴⁾. Coelho e Souza Santos, 2007 ⁽¹⁵⁾ apresentam uma revisão dos diversos métodos de modificação desses materiais, que passam a ser denominados de argilas especiais.

A modificação química das argilas através de agentes orgânicos tem sido objeto de estudo nos últimos anos ⁽¹⁶⁻¹⁸⁾. Isso se deve ao fato das mesmas possuírem um potencial de aplicação em diversas áreas, como por exemplo, na adsorção de compostos orgânicos de efluentes contaminados ^(19,20) e na síntese de

nanocompostos poliméricos ^(21,22). A síntese de argilas organofílicas baseia-se na troca iônica de seus cátions inorgânicos (trocáveis) por cátions orgânicos (sais quaternários de amônio) na sua cadeia, aumentando a distância interlamelar do mineral, o que facilitará a interação com outros compostos orgânicos ⁽²³⁾.

Este trabalho faz parte de uma série de estudos sobre obtenção e caracterização de argilas organofílicas ⁽²⁴⁻²⁷⁾ que vem sendo desenvolvidas no Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais (LABNOV), pertencente à Unidade Acadêmica de Engenharia Química do Centro de Ciências e Tecnologia da Universidade Federal de Campina Grande (UAEQ/CCT/UFCG). Levando-se em consideração que o Estado da Paraíba possui as maiores reservas brasileiras de argilas esmectíticas, o uso de argilas organofílicas na separação emulsão óleo/água, poderá ser promissor.

Portanto, este trabalho tem por finalidade avaliar a obtenção de argila organofílica, partindo-se de uma argila sódica, utilizando como surfactante orgânico a amina quaternária cloreto de cetil trimetil amônio (Genamin). A amostra natural, organofílica e comercial foram caracterizadas pelas técnicas de Difração de Raios-X (DRX), e submetidas aos testes de afinidade por solventes orgânicos, através dos ensaios de Capacidade de Adsorção.

MATERIAIS E MÉTODOS

MATERIAIS

As argilas utilizadas foram a Argila Sódica Natural: BSN-02, fornecida pela Bentonisa, Argentina e Cloisite 30B fornecida pela empresa Southern Clay Products, Inc., EUA. O Sal quaternário de amônio utilizado foi o Cloreto de cetil trimetil amônio (Genamin), Clariant.

MÉTODOS

Preparação da argila organofílica

A argila organofílica foi preparada seguindo o método direto desenvolvido por Pereira (2007) ⁽²⁸⁾, realizando-se as trocas iônicas com o sal cloreto de cetil trimetil amônio. Inicialmente preparou-se uma dispersão aquosa à concentração de 4% em peso de argila (32g). Essa dispersão foi preparada sob agitação mecânica

constante, adicionando-se aos poucos a argila a um becker com água destilada, após a adição continuou-se a agitação por 30 minutos. Após a agitação, o sal quaternário de amônio foi acrescentado na proporção de 100meq/100g de argila e agitou-se por 30 minutos, tempo necessário para a reação se processar. Ao término da reação, 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 água destilada. O filtrado obtido foi seco em estufa a $60^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ por 48 horas, após a secagem o material foi desagregado, moído, passado em peneira malha 200 *mesh*, e em seguida foi caracterizado. O procedimento foi realizado apenas para a argila BSN 02.

Caracterização dos materiais

Difração de Raios-X (DRX): Os materiais naturais e modificados foram peneirados em malha ABNT N° 200 (abertura de 0,075 mm) em que uma porção do pó foi colocada em suporte de alumínio para análise. 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 Adsorção: O teste de avaliação da capacidade de adsorção em solventes orgânicos foi baseado no método “Standard Methods of Testing Sorbent Performance of Adsorbents” 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 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 (A):

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

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 gramas de solvente adsorvido por grama de adsorvente.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A técnica de difração de raios X permite avaliar a obtenção de uma argila organofílica através da comparação da medida dos espaçamentos basais, a variação do pico característico da argila natural e da argila modificada quimicamente. O valor do espaçamento basal adquirido varia de acordo com o tipo, concentração e orientação do sal quaternário de amônio empregado na metodologia de preparação ⁽⁴⁾. A Figura 1 apresenta os difratogramas das argilas Betonita Sódica Natural 02 natural e organofílica.

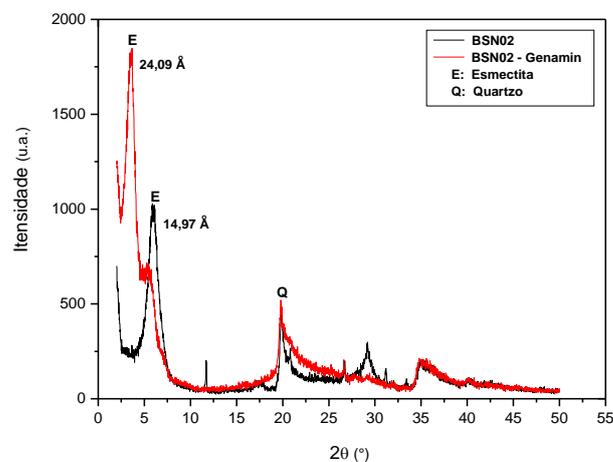


Figura 1 – Difratogramas da argila BSN02 natural e BSN02 organofílica

Na argila natural, em $5,92^\circ$ é possível observar o pico referente ao plano (001), correspondente ao espaçamento basal de $14,97 \text{ \AA}$. Observam-se também outros picos que são referentes ao mineral não esmectítico quartzo ⁽²⁹⁻³¹⁾. Já na argila tratada (organofílica), o espaçamento basal aumenta para $24,09 \text{ \AA}$, um aumento de $9,12 \text{ \AA}$. Esse aumento expressivo evidencia a efetiva intercalação dos cátions quaternários de amônio nas camadas interlamelares da argila.

Na Figura 2, são apresentados os difratogramas das argilas BSN-02 organofílica e Cloisite 30B.

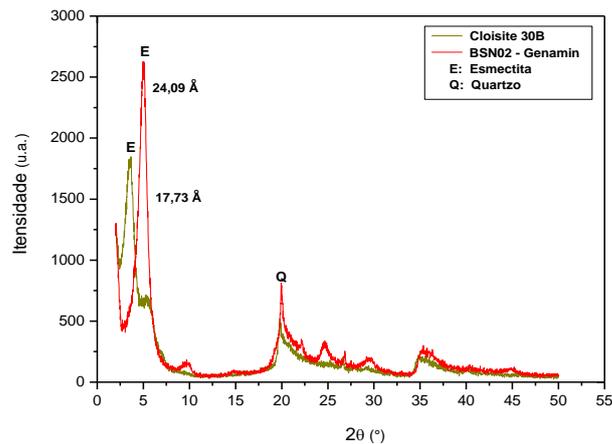


Figura 2 – Difratoformas da argila Cloisite 30B e da BSN02 organofílica.

De acordo com os resultados apresentados nos difratogramas, observa-se que a BSN02 organofílica apresentou maior espaçamento basal (24,09 Å) do que a Cloisite 30B (17,73 Å), mas ambas argilas revelaram valores bem próximos dos encontrados na literatura ⁽³²⁻³⁴⁾.

O gráfico 1 apresenta os resultados referentes aos testes de capacidade de adsorção em solventes orgânicos para as argilas BSN02 natural, BSN-02 organofílica e Cloisite 30B, utilizando os solventes orgânicos: gasolina, diesel e querosene.

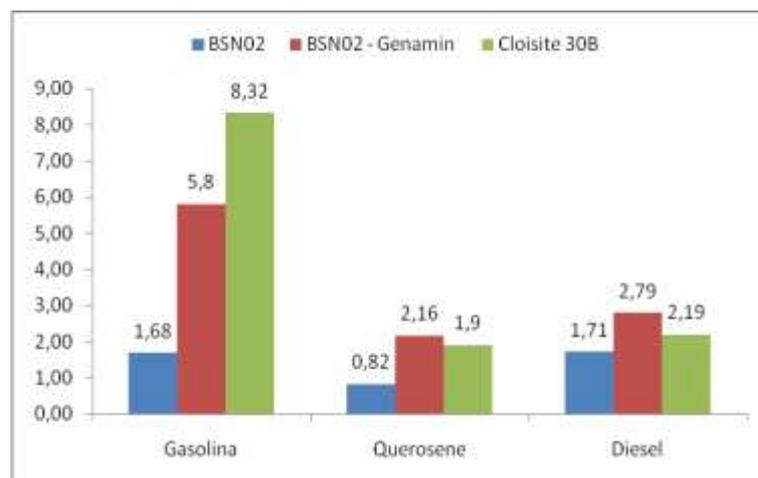


Gráfico 1 – Capacidade de Adsorção da BSN02 natural, BSN-02 organofílica e Cloisite 30B.

A argila BSN-02 apresentou baixos valores de capacidade de adsorção para todos os solventes utilizados (gasolina, querosene e óleo diesel), conforme apresentado no gráfico

A argila BSN02 após o processo de organofilização teve um aumento significativo na adsorção. Em relação ao solvente orgânico gasolina, a argila organofilizada adsorveu 245% a mais que a argila BSN-02 natural. No caso do querosene, este aumento foi de 163% e no caso do óleo diesel apresentou aumento de 63%.

Este fato mostra que o processo de organofilização provocou mudanças nas propriedades químicas das argilas (BSN-02 e Cloisite 30B), alterando suas propriedades antes hidrofílicas para hidrofóbicas, concordando com a literatura ^(35,37).

A gasolina foi o solvente orgânico com maior capacidade de adsorção quando comparado aos demais solventes (querosene e óleo diesel). Este fato pode ser explicado tanto pela viscosidade quanto pela estrutura molecular de cada solvente utilizado.

Fazendo uma comparação dos resultados da argila BSN-02 organofílica com a argila Cloisite 30B, verifica-se uma maior adsorção na gasolina (43%), no entanto, para os solventes óleo diesel e querosene, a diferença não foram muito significativas.

CONCLUSÃO

De acordo com a caracterização apresentada, é possível observar que o processo de organofilização da argila BSN02, ocorre de forma eficiente, devido ao aumento da distância basal. O teste de afinidade por compostos orgânicos, realizado através da capacidade de adsorção, apresenta maior adsorção da argila organofílica do que na sua forma natural. Em relação à argila comercial, a mesma apresenta maior adsorção na gasolina, quando comparado com a BSN02 organofílica.

Como conclusão geral, as argilas (BSN-02 e Cloisite 30B) apresentam potencial de aplicação na remediação ambiental.

REFERÊNCIAS

[1] SRIJAROONRAT, P., JULIEN, E., AURELLE, Y. Unstable secondary oil/water emulsion treatment using ultrafiltration: fouling control by backflushing. *Journal of Membrane Science*, v. 159, p.11-20, 1999.

- [2] HONG, P.K.A.; XIAO, T. Treatment of oil spill water by ozonation and sand filtration. *Chemosphere*, v. 91, p. 641-647, 2013.
- [3] SILVA, J. A. Utilização de argilas organofílicas nacionais em sistemas de separações emulsão óleo/água. 2010, 83p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química – Meio Ambiente) - Universidade Federal de Campina Grande, UFCG/PB, Paraíba.
- [4] PAIVA, L. B.; MORALES, A. R.; VALENZUELA DIAZ, F. R.; Organoclays: Properties, preparation and applications. *Applied Clay Science*, v. 42, p. 8–24, 2008.
- [5] ZHU, R.; ZHU, J.; GE, F.; YUAN, P. Regeneration of spent organoclays after the sorption of organic pollutants: A review. *Journal of Environmental Management*, v. 90, p. 3212–3216, 2009.
- [6] SARKAR, M.; ACHARYA, P. K. Use of fly ash for the removal of phenol and its analogues from contaminated water. *Waste Manag.* v.26, p.559–570, 2006.
- [7] SRIVASTAVA, V. C.; SWAMY, M. M.; MALL, I. D.; PRASAD, B.; MISHRA, I. M. Adsorptive removal of phenol by bagasse fly ash and activated carbon: Equilibrium, kinetics and thermodynamics. *Colloids and Surfaces A: Physicochem, Eng. Aspects* v.272 p.89-104, 2006.
- [8] TOR, A.; CENGELÖGLU, Y.; AYDIN, M. E.; Ersoz, M. Removal of phenol from aqueous phase by using neutralized red mud. *Journal of Colloid and Interface Science*. v.300, p.498–503, 2006.
- [9] YURI, P.; AYOKO, G. A.; FROST, R. L. Characterisation of organoclays and adsorption of p-nitrophenol: Environmental application. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 360, p. 440-456, 2011.
- [10] BORISOVER, M.; BUKHANOVSKY, N.; LAPIDES, I.; YARIV, S. The potential of thermally treated organobentonites to adsorb organic compounds from water. *Applied Clay Science*, v. 67-68, p. 151–157, 2012.
- [11] ALTHER, G. R. Removing oil from water with organoclays. *Filtration Separation*, p.22-24, 2008.

- [12] SOUZA SANTOS, P. Ciência e tecnologia de argilas. Ed. Edgard Blücher Ltda., v. 1, 2ª ed., p.408,1989.
- [13] MURRAY, H. H.; Applied Clay Mineralogy. Developments in Clay Science, 1ª Ed., 2006.
- [14] MOTA, M. F. Síntese de argilas organofílicas com diferentes sais orgânicos. 2010, 74p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química – Meio Ambiente) - Universidade Federal de Campina Grande, UFCG/PB, Paraíba.
- [15] COELHO, A. C. V.; SOUSA SANTOS, P.; Argilas especiais: Argilas quimicamente ativadas – Uma Revisão. Química nova, v. 30, p. 1282-1294, 2007.
- [16] RODRIGUES, S.C.G.; RODRIGUES, M.G.F.; PEREIRA, K.R.O.; VALENZUELA DIAZ, F. R. Performance of organophilic clay as adsorbent in the Oil/water Separation process. Brazilian Journal of Petroleum and Gas, v. 4, p. 049-058, 2010.
- [17] 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.
- [18] LEE, S.M.; TIWARI, D. Organo and inorgano-organo-modified clays in the remediation of aqueous solutions: An overview. Applied Clay Science, v. 59-60, p. 84-102, 2012.
- [19] PARK, Y.; AYOKO, G. A.; FROST, R. L.; Application of organoclays for the adsorption of recalcitrant organic molecules from aqueous media. Journal of Colloid and Interface Science, v. 354, p. 292-305, 2011.
- [20] KONIG, Tom N.; SHULAMI, S.; RYTWO, G. Brine wastewater pretreatment using clay minerals and organoclays as flocculants. Applied Clay Science, v. 67-68, p. 119-124, 2012.
- [21] YOO, Y.; PAUL, D. R.; Effect of organoclay structure on morphology and properties of nanocomposites based on an amorphous polyamide. Polymer, v. 49, p. 3795-3804, 2008.

- [22] NAVEAU, E.; DETREMBLEUS, C.; JÉRÔME, C.; ALEXANDRE, M. Patenting Activity in Manufacturing Organoclays for Nanocomposite Applications. *Recent Patents on Materials Science*, v.2, p.43-49, 2009.
- [23] MENEZES, R. R.; SOUTO, P.M.; SANTANA, L.N.L.; NEVES, G.A.; KIMINAMI, R.H.G.A.; FERREIRA, H.C. Argilas Bentoníticas de Cubati. *Cerâmica*, v. 55, p.163-169, 2009.
- [24] RODRIGUES, M. G. F.; Physical and catalytic characterization of smectites from Boa Vista, Paraíba, Brazil. *Cerâmica*. v.49, p.146-150, 2003.
- [25] PEREIRA, K. R. O. Ativação ácida e preparação de argilas organofílicas partindo-se e argila esmectítica proveniente do Estado da Paraíba. 2003, 85p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química – Meio Ambiente) - Universidade Federal de Campina Grande, UFCG/PB, Paraíba.
- [26] CABRAL, S. B.; RODRIGUES, S. C. G.; PEREIRA, F. R.; VALENZUELA-DIAZ, RODRIGUES, M. G. F. Síntese e caracterização de argila organofílica visando sua utilização como adsorvente na remoção de cromo. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v.4, p.21-28, 2009.
- [27] 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.
- [28] 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*, v. 2.2, p.01-08, 2007.
- [29] SHEM, Y. H. Preparations of organobentonite using nonionic surfactants. *Chemosphere*, v.44, p.989-995, 2001.
- [30] WANG, C. C.; JUANG, L. C.; LEE, C. K.; HSU, T. C.; LEE, J. F.; CHAO, H. P. – The effects of exchanged cation, compression, heating and hydration on textural properties of bulk bentonite and its corresponding purified montmorillonite. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 280, p. 27-35, 2004.

- [31] XI, Y.; DING, Z.; HE, H.; FROST, R. L. Structure of organoclays – an x-ray diffraction and thermogravimetric analysis study. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 277, p. 116-120, 2004.
- [32] 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, n. 1, p. 16-25, 2007.
- [33] XI, Y.; MALLAVARAPU, M.; NAIDU, R. Preparation, characterization of surfactants modified clay minerals and nitrate adsorption. *Applied Clay Science*, v. 48, p. 92-96, 2010.
- [34] OLIVEIRA, G.C. Utilização de Adsorventes (carvão ativado e argilas organofílicas) no processo de separação de emulsões óleo/água. 2012, 83p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química – Meio Ambiente) - Universidade Federal de Campina Grande, UFCG/PB, Paraíba.
- [35] GROISMAN, L.; RAV-ACHA, C.; GERSTL, Z.; MINGELGRIN, U. Sorption of organic compounds of varying hydrophobicities from water and industrial wastewater by long- and short-chain organoclays. *Applied Clay Science*, v. 24, p. 159-166, 2004.
- [36] SILVA, M. M.; PATRICIO, 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*, v. 7, p. 171-180, 2011.
- [37] CUNHA, R.S.S. Obtenção de argila organofílica visando o processo de descontaminação de águas oleosas. 2013, 102p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química – Meio Ambiente) - Universidade Federal de Campina Grande, UFCG/PB, Paraíba.

Comparative study of organoclays prepared in laboratory and commercial

ABSTRACT

In recent years, the clays have drawn attention as a suitable material for removal of emulsified oils, due to its high adsorption and availability in nature. The aim of this study is to perform a comparative study between a clay prepared in the laboratory and a commercial clay (Cloisite 30B). The organophilization was performed starting from the known natural clay sodium BSN-02, from Argentina. The surfactant was used in organophilization cetyl trimethyl ammonium chloride (Genamim). The samples were characterized by X-ray diffraction, and then tested for sorption capacity in organic solvents. The results showed that the commercial clay has a higher adsorption power stations, while in diesel and kerosene, both had values very similar clays.

Key-words: organoclays, organic solvents, BSN 02, Cloisite 30B.