

CARACTERIZAÇÃO DE ARGILA ORGANOFÍLICA DO TIPO SPECTROGEL APLICADA NA REMOÇÃO DE COMPOSTOS DERIVADOS DE PETRÓLEO

D.D.C.A. Speridião ⁽¹⁾; O.A. Andreo dos Santos ⁽²⁾; A.F. Almeida Neto ⁽²⁾; M.G.A. Vieira ⁽¹⁾

⁽¹⁾Laboratório de Engenharia e Processos Ambientais – LEPA – Faculdade de Engenharia Química (FEQ) – Unicamp.

⁽²⁾Laboratório de Engenharia Ambiental – LEA – Faculdade de Engenharia Química (FEQ) – Unicamp.

Av. Albert Einstein, 500, Cidade Universitária “Zeferino Vaz”, Campinas- SP- 13083-852, Brazil - Tel: +55 19 352110358 – Fax: +55 19 35213965 – e-mail: melissagav@feq.unicamp.br

RESUMO

Neste trabalho foi realizada a caracterização da argila bentonítica organofílica comercial denominada Spectrogel C e avaliação de sua afinidade com alguns derivados de petróleo. A área superficial e a distribuição de poros foram determinadas por fisissorção de N₂ (método de BET). A estabilidade térmica foi avaliada pelas técnicas de TG, DTG e DSC, que revelaram um baixo teor de umidade na argila e alto teor do sal orgânico, representando 25% da massa da argila. Os resultados de composição química por EDX revelaram que a argila é composta por silicatos de alumínio com teores significativos de Cl, Fe, Na e Mg. A textura foi avaliada por MEV que mostrou uma superfície irregular e tamanho de partícula definido. A análise de DRX provou que a argila pertence ao grupo esmectita sendo predominantemente montmorilonita. O teste de hidratação e expansão revelou boa afinidade com os orgânicos complexos e pouca afinidade com os compostos puros.

Palavras-chave: Caracterização, Argila Organofílica, Adsorção, Derivados de Petróleo.

INTRODUÇÃO

O lançamento de hidrocarbonetos ao meio ambiente, acidental ou devido à ação humana, é a principal causa de poluição da água e do solo e assim aumenta o risco de contaminar as águas subterrâneas, o que é muito preocupante, pois muitos destes hidrocarbonetos são tóxicos, carcinogênicos e mutagênicos.

A remoção de contaminantes orgânicos da água é o principal problema da remediação ambiental, que pode ser tratada por processo de adsorção. Entretanto a variedade de adsorventes que podem ser usados para tratar estas águas é limitada, e os adsorventes mais comuns tem como desvantagens o custo ou a ineficiência de remoção de compostos altamente polares. Por estes motivos novas tecnologias e materiais tem sido propostos.⁽⁶⁾

Neste sentido as argilas organofílicas tem recebido destaque pela eficiência na remediação ambiental de efluentes contaminados por compostos orgânicos tóxicos, inseticidas e herbicidas, metais pesados, entre outros.⁽¹³⁾ Estas argilas são sintetizadas por troca iônica ao substituir os cátions inorgânicos presentes na camada interlamelar da argila por cátions orgânicos.⁽⁶⁾

A vantagem do uso de argilas, que já apresentam várias áreas de aplicações devido as suas propriedades peculiares, é o seu baixo custo aliado a uma produção abundante e a grande variedade desse tipo de material.⁽¹³⁾

Os minerais constituintes das argilas são denominados de argilominerais, compostos quimicamente por silicatos hidratados de alumínio, contendo certo teor de elementos alcalinos e alcalinos terrosos (como magnésio, ferro, cálcio, sódio, potássio e outros).⁽⁹⁾ As argilas ainda podem conter matéria orgânica, sais solúveis e partículas de minerais como quartzo, pirita, mica, calcita entre outros.⁽¹⁷⁾

Dentre os grupos existentes de argila, o das esmectitas tem sido amplamente usado devido sua capacidade de troca catiônica, fortes capacidades de adsorção e absorção, sendo a montmorilonita o tipo mais comum.⁽¹⁴⁾

Deste modo, o objetivo deste trabalho é caracterizar a argila organofílica Spectrogel C e averiguar sua afinidade com gasolina, diesel, querosene, isooctano e n-hexadecano para seu uso em descontaminação de águas.

MATERIAIS E MÉTODOS

A argila bentonítica organofílica foi cedida na forma bruta, pela empresa Spectrochem® - Londrina-PR/Brasil. Seu tratamento para organofilização e a origem da argila não foram informadas. Para as análises a argila foi triturada com auxílio de almofariz e pistilo e classificada por peneiramento utilizando peneiras Tyler. As análises de Difração de Raios X (DRX), Termogravimétricas (TG/DTG), Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) e de área superficial foram realizadas com granulometria menor que 200 mesh, enquanto que para a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), a Energia Dispersiva de Raios X (EDX) e o teste de expansão de Foster utilizou-se partículas de 0,655 mm.

Os testes de afinidade foram realizados para gasolina, óleo diesel, querosene, n-hexadecano 99% (sigma-Aldrich) e isooctano P.A. (Cetec).

Análises Termogravimétricas (TG/DTG)

A análise termogravimétrica (TG) permite estimar quantitativamente a estabilidade térmica da argila, sua composição inicial e possíveis compostos intermediários que se formarem durante a análise.⁽¹⁴⁾

A análise térmica diferencial (DTG) é complementar a termogravimétrica ao fornecer informações sobre os tipos de transformações que estão ocorrendo na amostra, apontando se são de caráter endotérmico, como a decomposição e a fusão, ou exotérmico, como a oxidação e a combustão.⁽⁸⁾

Ambas as análises foram realizadas em equipamento da Shimadzu, modelo TGA-50, sob uma taxa de aquecimento de 10 °C/min a partir da temperatura ambiente até 1000 °C e vazão de N₂ de 50 mL/min. Utilizou-se a alfa alumina como material de referencia para a análise DSC.

Calorimetria diferencial de varredura

A DSC fornece informações qualitativas e quantitativas a respeito das variações físicas e químicas vinculadas a processos endotérmicos e exotérmicos.⁽¹⁵⁾ Para esta análise foi utilizado um detector Shimadzu DSC-50 com vazão de 50

mL/min, desde a temperatura ambiente até 500 °C e razão de aquecimento de 10 °C/min, em atmosfera de nitrogênio.

Difração de Raios X (DRX)

Esta técnica é mede o espaçamento basal da argila, o qual se modifica após o processo de organofilização. Assim a DRX permite reconhecer uma argila quimicamente modificada e identificar os argilominerais presentes.⁽⁴⁾

O equipamento utilizado foi da marca Philips, modelo X'PERT com radiação K α do cobre, tensão de 40 kV, corrente de 40pA, comprimento de onda 1,5406 Å, variando 2 θ de 3° a 90° ao passo de 0,02° por segundo.

Área superficial, volume e diâmetro médio de poros

Para processos de superfície, como a adsorção, uma das características mais importantes do sólido é a área superficial, pois rege os processos de transferência de massa e calor.⁽¹⁸⁾ O Método de BET de adsorção gasosa é o mais utilizado para se determinar a área superficial de materiais porosos particulados⁽¹⁹⁾

O equipamento utilizado foi o modelo BET Gemini III 2375 Surface Area Analyser da Micromeritics. A taxa de evacuação utilizada foi de 100,0 mmHg/min com tempo de equilíbrio de 30 segundos.

Análise de morfológica de superfície e composição química

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é utilizada para se conhecer a superfície da amostra e sua estrutura.⁽¹⁴⁾ A argila foi imobilizada em fita de carbono e recoberta com 9,2 nm de ouro em equipamento Sputter Coater POLARON, modelo SC7620 da marca VG Microtech (Uckfield, Inglaterra). Em seguida, a amostra foi analisada em Microscópio Eletrônico de Varredura com Detector de Energia Dispersiva de raios X, Modelo MEV LEO 440i e Modelo EDS: 6070 de Marca MEV/EDS: LEO Electron Microscopy/Oxford (Cambridge, Inglaterra) sob tensão de aceleração de 20 kV e corrente de feixe de 200 pA para as micrografias e 600 pA para EDS.

Teste de afinidade

O inchamento ocorre quando água ou algum composto orgânico adentra o espaço interlamelar da argila.⁽¹⁰⁾ O grau de inchamento determina a afinidade da argila com um certo líquido⁽¹³⁾ e varia com o tipo de argila⁽⁹⁾ e com seus cátions interlamelares^(7,10)

A fim de determinar o comportamento da argila Spectrogel C com os derivados de petróleo realizou-se o teste de hidratação e de expansão, preenchendo uma proveta de 50 mL com solventes. Em seguida, adicionou-se lentamente 1g da argila e fez-se a leitura do inchamento em mL/g após 24 h sem agitação. Então, o sistema foi agitado com bastão de vidro e procedeu-se uma segunda leitura após 24 h em repouso.⁽¹³⁾ Para efeitos de comparação, consideramos volumes de argila menores que 2 mL/g como *Não-inchamento*, de 3 a 5 mL/g como *Baixo Inchamento*, entre 6 e 8 mL/g como *Médio Inchamento*, sendo *Alto Inchamento* as expansões superiores a 8 mL/g.⁽¹⁰⁾

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Cristalinidade

A Figura 1 apresenta o difratograma da argila. Os picos de 2,05 nm e 0,45 nm são característicos de argilas bentonitas montmorilonita^(1,5,12) e está dentro da faixa de argilas bentonitas organofilizadas⁽¹⁷⁾. Os picos de 0,33 nm e 0,25 nm são próprios do quartzo⁽¹²⁾, enquanto os picos de 0,28 nm e 0,20 nm pertencem à mica.⁽¹²⁾ O pico de 0,15 nm é típico de minerais com morfologia dioctaédrica.⁽⁵⁾

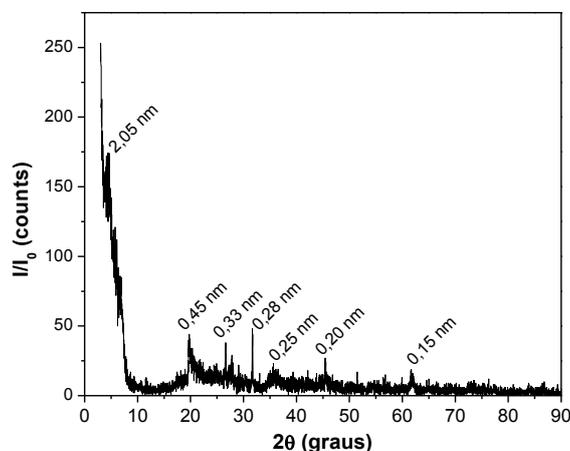


Figura 1: Difratograma da argila Spectrogel.

Área Superficial e Distribuição de Tamanho de Poros

A Figura 2 descreve as curvas de adsorção e dessorção de N₂, obtidas no equipamento BET a 77 K. A similaridade entre as curvas indica que a irreversibilidade deste processo pode ser desprezada, o que configura uma isoterma do tipo II, segundo a classificação da IUPAC (1985). Essa isoterma é característica de adsorventes não porosos ou macroporosos. O súbito aumento de N₂ adsorvido ao se aproximar de $P/P_0 = 1$ indica a existência de macroporos. ⁽¹⁹⁾ A área superficial determinada pelo método BET foi de 2,70 m²/g, com coeficiente de correlação de 0,8556.

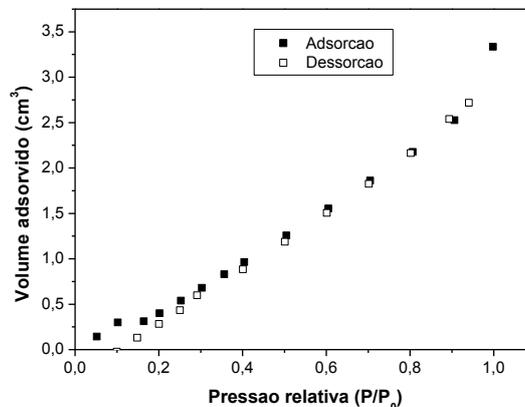


Figura 2: Isotermas de adsorção e dessorção de N₂ (77 K).

A variação do volume adsorvido em função do diâmetro de poro está representada na Figura 3. Percebe-se uma redução no volume de poros a partir de 3,0 nm, o que indica que a argila é pouco porosa e quase ausente de microporos. Os volumes de microporos e mesoporos obtidos foram de 0,284 cm³/g e 2,298 cm³/g, respectivamente. Estas análises confirmam a baixa área superficial obtida pelo método BET.

A área superficial e os volumes de poros são considerados baixos se comparados aos da argilas *in natura*⁽⁴⁾. Isto ocorre por causa do sal quaternário utilizado na organofilização, que ocupa os espaços disponíveis entre as camadas interlamelares e bloqueia a passagem de N₂. ⁽¹⁹⁾

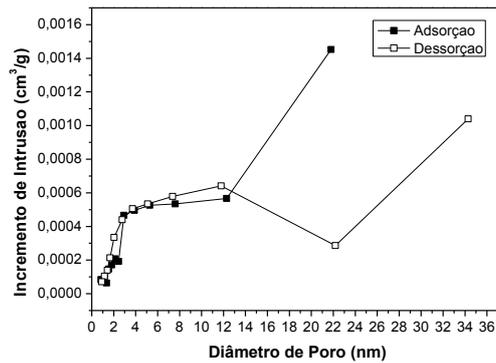


Figura 3: Distribuição de diâmetro de poros em função da pressão relativa.

Análises Térmicas

A Figura 4 apresenta a curva termogravimétrica (TG) e sua derivada (DTG). Pela análise da linha TG mostrado na Figura 4 inferimos que quase toda a massa desprendida, que representa 25,8% da massa total, está associada à decomposição do sal orgânico utilizado, análogo ao verificado por outros autores.^(4,10) Observando a linha de DTG isto se ratifica, ao passo que se evidencia três outros pontos de perdas de massa: os dois primeiros na faixa de 0 a 200 °C, relativos à umidade superficial, e interlamelar, respectivamente, e o segundo, próximo a 650 °C, que é referente à desidroxilação de alumino-silicato e descarbonatação, comum nas argilas esmectitas.⁽²⁾

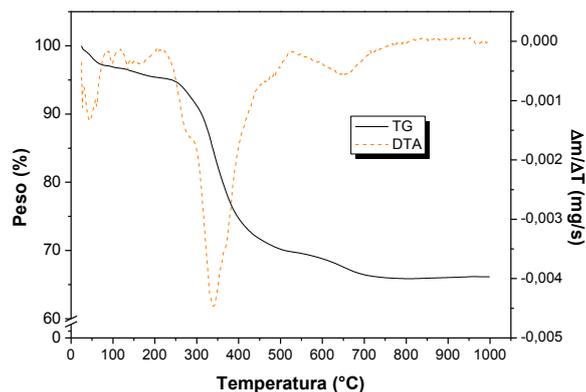


Figura 4: Curvas das análises de TG e DTG.

A Figura 5 de calorimetria diferencial de varredura mostra três eventos endotérmicos: os dois primeiros picos se referem à desidratação da argila, como observado na análise termogravimétrica, sendo o primeiro pico, em 47°C, relativo à umidade superficial e o segundo, em 155 °C, referente à umidade interlamelar.⁽²⁾ O

terceiro pico, próximo a 400 °C se deve à degradação do sal quaternário presente na argila organofílica.⁽⁴⁾

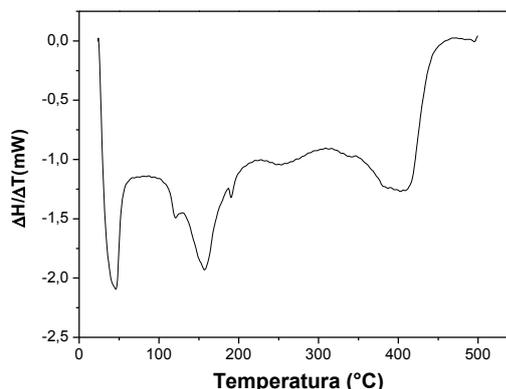


Figura 5: Curva da Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC).

Análise de morfológica de superfície

As micrografias obtidas por MEV da argila Spectrogel C são apresentadas na Figura 6. A Figura 6a mostra que este material possui formas bem definidas. Na Figura 6b já se pode observar uma superfície bastante irregular com baixa porosidade, que confirma os resultados obtidos por fisissorção de N₂. Com uma ampliação maior, na Figura 6c é possível observar cristais de sódio dispersos sobre superfície da argila.

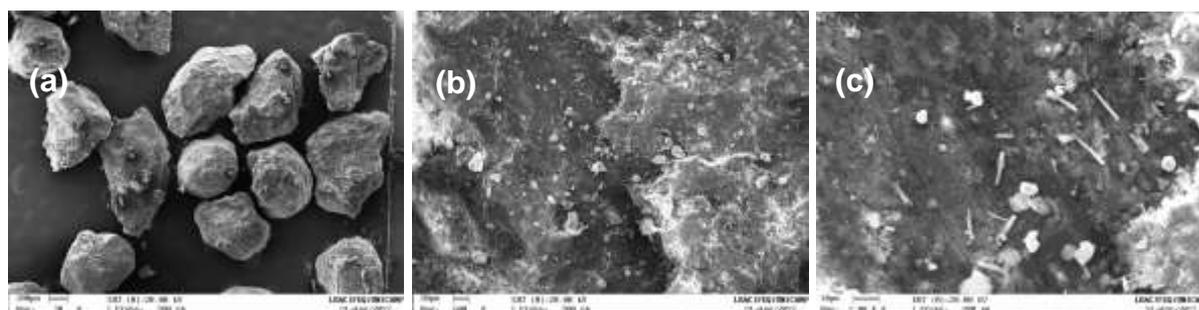


Figura 6: Micrografias da argila ampliadas em (a) 70x, (b) 600x e (c) 2000x.

Composição química

O resultado da análise de espectroscopia de raios X exposto na Tabela 1 mostra a predominância de silício e alumínio, como esperado das argilas montmorilonitas, revela ainda teores significativos de cloro, ferro, sódio e, em menor proporção, magnésio, com traços de titânio e cálcio⁽⁹⁾.

Tabela 1: Análise química da argila Spectrogel C.

Elemento (%)	Si	Al	Cl	Fe	Na	Mg	Ti	Ca
	58,71	17,36	7,46	6,31	6,24	2,90	0,53	0,51

Teste de afinidade

A afinidade da argila Spectrogel C com compostos orgânicos como exposto na Figura 7 apresentou alta expansão para gasolina e diesel e média expansão para querosene. Por ser hidrofóbica, já era esperado que não houvesse expansão da argila com água. Todavia, é interessante observar que a argila tenha expandido pouco com o isooctano puro e nenhuma expansão com n-hexadecano puro. Por serem misturas complexas, não é possível determinar, apenas com este teste, as causas da expansão da argila com a gasolina e o diesel.

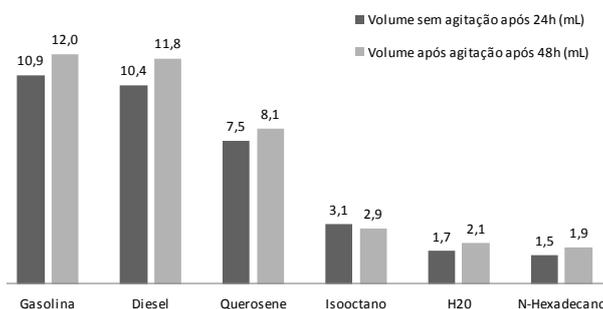


Figura 2: Volumes expandidos de argila antes e após agitação.

A faixa de volumes expandidos encontrada na literatura é de 6 a 9 mL para gasolina^(3,7,9,10,11,13), de 6 a 10 mL para o diesel^(3,7,10,11,13), e de 4 a 8 mL para querosene^(7,9,10,11 13). Conforme se verifica nos resultados apresentados na Figura 7, a argila comercial Spectrogel C apresentou uma expansão maior ou igual para estes três compostos, sugerindo que sua eficiência e capacidade de remoção são superiores. Isto demonstra o potencial promissor no uso deste material para remediação de águas contaminadas com compostos orgânicos complexos.

CONCLUSÕES

A análise de DRX identificou a argila como montmorilonita, com morfologia dioctaédrica, com a presença de quartzo e mica. A análise de BET mostrou que a argila é pouco porosa, com baixo volume de mesoporos e área superficial de 2,7 m²/g. As análises de TG, DTG e DSC mostraram que há apenas 2,7% de umidade e que o sal orgânico corresponde a 25,8% da massa da argila. A argila apresenta uma superfície irregular com tamanho de partícula definido como observado nas micrografias. A análise de EDX caracterizou a argila como policatiônica com teores de sódio, ferro e magnésio. O teste de hidratação e expansão revelou que a argila tem boa afinidade pelo diesel, pela gasolina e pelo querosene, indicando que processos de remoção destes compostos em meio aquoso são promissores.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPQ pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

1. ALBERS, A.P.F.; MELCHIADES, F.G.; MACHADO, R.; BALDO, J.B.; BOSCHI, A.O. Um método simples de caracterização de argilominerais por difração de raios X. *Cerâmica*, v.48, n. 305,p.34-37 , 2002.
2. ALMEIDA NETO, A.F. Caracterização e avaliação de argilas como adsorventes na remoção e eluição de íons cobre e mercúrio em diferentes sistemas, 2011, 164p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas.
3. BERTAGNOLLI, C;SILVA, M. G. C. Characterization of Brazilian Bentonite Organoclays as sorbents of petroleum-derived fuels. *Materials Research* v. 15, p. 253-259, 2012.
4. BERTAGNOLLI, C. Preparo e Caracterização de argilas organofílicas para a remoção de derivados do petróleo. 2010, 100p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas.
5. GILLOTT, J.E. *Clay in Engineering Geology* 1º ed, Holanda: Elsevier Science Ltd, 1968 p.195-208.

6. SING K. S. W.; EVERETT D. H.;HAUL R. A. W.; MOSCOU L.; PIEROTTI R. A.; ROUQUEROL J.; SIEMIENIEWSKA T. Reporting physisorption data for Gas/Solid Systems with Special Reference to the determination of Surface Area and Porosity. Pure & App. Chem., v. 57, n. 4, p. 603-619, 1985.
7. 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, Brazil Journal of Petroleum and Gas, v. 5, p. 097 – 107, 2011
8. NEUMANN, R., SCHENEIDER, C. L., NETO, A. A. Tratamento de Minerios. Rio de Janeiro:, Caracterizacao Tecnologica de Minerios 2004. p.55-109.
9. PEREIRA A. C. S., FERREIRA, M. S., SARTORI M. N., MOURA E.A.B., VALENZUELA-DIAZ, F.R., Inchamento de argilas organofílicas em solventes orgânicos In: 20º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais – CBECIMAT, Joinville, SC, 2012. Disponível em: http://cbecimat.com.br/resumos/trabalhos_completos/113-198.doc. Acesso em: 12 de abril 2013.
10. 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.2.2 p. 01-08, 2007.
11. PEREIRA, K.R.O.; HANNA, R.A.; VIANNA, M.M.G.R.; PINTO. C.A.R.; RODRIGUES, M.G.F.; VALENZUELA-DIAZ F.R. Brazilian organoclays as nanostructured sorbents of petroleum-derived hydrocarbons. Materials Research, v. 8, p. 77-80, 2005.
12. SANTOS, P.S. Ciencia e Tecnologia de Argilas. 2 ed. Sao Paulo: Ed. Edgard BlucherLtda., v.1, 1975.
13. SILVA , M.M.; LIMA, P.W.S.; LABORE, 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, n. 9, 2011
14. SILVA, A.A. Contribuição ao estudo das bentonitas do município de boa vista estado da Paraíba. 2011, 282p. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, EPUSP/SP, São Paulo.
15. SOUZA, C.M.L. Aplicação da calorimetria diferencial de varredura modulada no estudo de blendas poliméricas. 2001. 168p. Tese(Doutorado em Ciências) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas
16. SOUZA F. C. T. Síntese de látices híbridos de poliestireno e argila montmorilonita pelo mecanismo de polimerização via radical livre em emulsão e

- miniemulsão, 2011, 204p. Tese(Doutorado em Ciências na área de Materiais e Meio Ambiente) - Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo, Lorena.
17. SOUZA, M.A. Obtenção de nanocompósitos de poliamida 6/argila nacional com diferentes agentes compatibilizantes. 2006, 131p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos.
18. SVAROVSKY, Y. L. Powder testing guide methods of measuring the physicals properties of bulk powders. New York: Elsevier Applied Science, 1987.
19. WANG, C.-C.; JUANG, L.-C.; LEE, C.-K.; HSU, T.-C.; LEE, J.-F.; CHAO, H.-P.: Effects of exchanged surfactant cations on the pore structure and adsorption characteristics of montmorillonite. Journal of Colloid and Interface Science, v. 280, 2004. p. 27-35.

CARACTERIZATION OF SPECTROGEL ORGANOCCLAY APLIED TO REMOVAL OF PETROLEUM DERIVATIVES

ABSTRACT

This study performed the characterization of the commercial bentonite organoclay named Spectrogel C, in addition to its affinity with some petroleum products. The surface area and pore size distribution were measured by the BET method, and presented a low area of 2.7 m³/g. The thermal stability was analyzed by the techniques of TG, DTG and DSC, which revealed a low moisture level and high content of organic salt, representing 25% of its total mass. The results of EDX showed that the clay is composed of aluminum silicates, Cl, Fe, Na and Mg. The texture was evaluated by SEM showed an irregular surface and defined particle size. XRD analysis proved that the clay belongs to smectite group is composed mainly of montmorillonite. The hydration and expansion tests showed good affinity with the organic complex and low affinity for the pure compounds.

Key-words: Organoclay, Adsorption, Characterization.