

ESTUDO COMPARATIVO NO USO DE DIFERENTES ARGILAS ORGANOFÍLICAS NA ADSORÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS

M. S. A. da C., Aguiar; J. V. M. de Figueirêdo; L. R. Albuquerque; B. C. D.
Romualdo; A. A. Cutrim
Unidade Acadêmica de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Campina
Grande
Rua João Honório de Melo, 211, Catolé – CEP: 58410-130, Campina Grande, PB.
mariasammyra.ufcg@gmail.com

RESUMO

Argilas são materiais que podem ser modificados quimicamente para diversos fins específicos. Dentre as diversas aplicações destas argilas, tem-se o uso na adsorção de compostos orgânicos, para remediações de caráter ambiental, como, por exemplo adsorção de contaminantes orgânicos. O estudo realizado visou comparar diferentes tipos de argilas modificadas pelo processo de organofilização, afim de obter um material com melhor desempenho para adsorção de compostos orgânicos. As argilas utilizadas foram argila bentonítica sódica, argila bentonítica cálcica e argila vermiculita. Essas argilas foram organofilizadas e utilizadas como adsorventes em diesel e gasolina. Resultados distintos foram obtidos, porém a argila bentonítica sódica modificada apresentou melhor resultado na adsorção de gasolina e a argila vermiculita organofílica apresentou melhor resultado na adsorção de diesel.

PALAVRAS-CHAVE: *contaminantes, vermiculita, bentonita.*

INTRODUÇÃO

A argila é definida como uma rocha natural, de granulação fina, terrosa, que geralmente quando umedecida com água adquire certa plasticidade, e é essencialmente formada por silicatos hidratados de alumínio, ferro e magnésio. Esta é constituída por argilominerais, geralmente cristalinos, mas pode, também conter minerais que não são considerados argilominerais (calcita, dolomita, quartzo e outros), matéria orgânica e impurezas.⁽¹⁾

As argilas são caracterizadas por: possuírem um elevado teor de partículas de diâmetro abaixo de 2µm, adquirirem dureza do aço após queima a temperaturas

elevadas (acima de 800°C) e possuem capacidade de troca de cátions entre 3meq e 150meq por 100g de argila.⁽²⁾

As argilas bentoníticas são argilas compostas predominantemente por argilominerais denominados de montmorilonita. A montmorilonita apresenta um desequilíbrio elétrico nas posições interlamelares, apresentando uma carga negativa que é balanceada por cátions inorgânicos como Na^+ , Ca^{2+} e K^+ . Este argilomineral apresenta a capacidade de troca catiônica, cujos cátions interlamelares podem ser substituídos por outros através de reações químicas.^(1,2)

Existem dois tipos de bentonitas para uso industrial: o primeiro tipo são as bentonitas que tem o sódio como principal cátion interlamelar e propriedade de inchar em água e bentonitas que apresentam o cálcio como cátion predominante e não incham em presença de água.⁽³⁾

A bentonitas que incham em água são aquelas caracterizadas por uma propriedade específica de inchar até vinte vezes o volume de argila seca, quando imersas em água. Em outras palavras, as bentonitas sódicas que incham em água são altamente hidrofílicas, adsorvendo água na forma de esferas de hidratação dos cátions Na^+ intercalados.⁽³⁾

Bentonitas que não incham em água diferem-se das bentonitas que incham, nos cátions trocáveis, predominantemente Ca e Mg, e ainda por não evidenciar tixotropia. Elas podem ter a composição mineralógica idêntica a das bentonitas que incham. Apresentam como uso específico a capacidade de produzirem argilas descorantes ativadas, por tratamento com ácidos inorgânicos concentrados, são utilizadas no descoramento ou branqueamento de óleos minerais, vegetais e animais.⁽³⁾

Vermiculitas são silicatos compostos principalmente por ferro, alumínio e cálcio. Como principais características possui densidade baixa, elevada capacidade de troca catiônica, apresenta forma de lâmina (lamelar), tem como vantagem ser um material inorgânico e resistente a temperaturas elevadas. A composição química das vermiculitas pode ser confundida com a de montmorilonitas, porém, as diferenças significativas estão na maior granulometria e na maior carga por cela cristalina. Devido às suas características peculiares, a vermiculita apresenta características físico-químicas especiais, que determinam suas propriedades superficiais e as interações com substâncias orgânicas.^(4, 5, 6)

O interesse no estudo dos argilominerais como adsorventes vem crescendo consideravelmente, principalmente, no que diz respeito a suas composições, estruturas e propriedades de adsorção. Devido ao seu baixo custo e a sua abundância, as argilas são materiais de grande interesse para o mercado como adsorventes industriais ⁽⁷⁾, na adsorção de metais pesados e contaminantes oleosos, sendo um processo complexo envolvendo diferentes mecanismos, e controlado por diferentes variáveis que podem interagir. ⁽⁸⁾

A possibilidade de modificação química das argilas permite o desenvolvimento do seu uso, agregando valor a esse abundante recurso natural. As argilas modificadas são usadas em diversas aplicações tecnológicas, como por exemplo: fluidos de perfuração a base de óleo, nanocompósitos polímero-argila, agroquímicos, detergentes, fármacos, cosméticos e catalisadores. Existem vários tipos de modificações de uma argila, tais como: organofilização, pilarização, ativação ácida e processos de intercalação. ⁽⁹⁾

O processo de organofilização consiste na adição de sal quaternário de amônio com ao menos 12 ou mais átomos de carbono, a dispersões aquosas de argila. Nessas dispersões aquosas, as partículas da argila devem encontrar-se em elevado grau de delaminação, isto é, as partículas elementares da argila, que são lamelas, devem encontrar-se, em menor ou maior grau, umas separadas das outras (e não empilhadas), facilitando a introdução de compostos orgânicos que irão torna-la organofílica. Sendo assim, pode-se perceber que os sais quaternários de amônio são os responsáveis pela transformação das argilas naturais em argilas organofílicas, introduzindo hidrofobicidade. ^(10, 11)

A capacidade de adsorção em compostos orgânicos, como também, a eficiência do tratamento de organofilização serão analisados neste estudo comparativo, utilizando três argilas distintas, afim de classificar o tipo de argila mais propício a adsorção de compostos orgânicos.

MATERIAIS E MÉTODOS

Materiais

As argilas utilizadas nesse estudo foram: argila vermiculita, proveniente do município de Santa Luzia – PB; argila bentonita sódica, concedida pela empresa

Bentonisa Bentonita do Nordeste S/A; e argila bentonítica cálcica. Na Figura 1 apresentam-se as argilas utilizadas no estudo.



Figura 1. Argilas utilizadas no estudo (a) vermiculita, (b) bentonita cálcica, (c) bentonita sódica.

Para o tratamento de organofilização, foi utilizado o sal quaternário de amônio, Hexadeciltrimetil amônio – Genamim – CTAC50, (SQA G).

Métodos

A metodologia aplicada foi baseada nos estudos desenvolvidos Silva (2005)⁽²⁾, via dispersão aquosa utilizando concentração de 4% de argila em água. Pesou-se a argila natural e mensurou-se 760ml de água destilada, ambos foram inicialmente agitados em agitador mecânico Fisatom – 715, com velocidade de rotação de 1000rpm, durante 30 minutos. Após esse período, acrescentou-se o sal quaternário de amônio Hexadeciltrimetil amônio – Genamin – CTAC50 e aumentou-se a velocidade de rotação para 2000rpm, onde a mistura permaneceu em agitação por mais 30 minutos. Ao término do período de agitação, a dispersão foi posta em repouso por 24 horas e, realizou-se o processo de filtração e lavagem, com auxílio de bomba a vácuo, kitassato e funil de Büchner. Posteriormente, a amostra foi posta em estufa a 80°C para a secagem, por um período de 24 horas.

As amostras das argilas naturais e organofílicas foram caracterizadas por Difração de Raios X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS) e inchamento de Foster em gasolina, diesel, xileno e n-parafina.

A Difração de Raios X (DRX) foi realizada em difratômetro Shimadzu (modelo XRD 600) com fonte de radiação $\text{CuK}\alpha$ e varredura 2θ de 2 a 15° .

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e a Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS) foram realizadas em microscópio eletrônico de varredura da marca Shimadzu (modelo SSX-550), recobrando, previamente, as amostras com uma fina camada de ouro (Au) em um metalizador da marca Sanyu Electron (modelo SC-701) para proporcionar a condutividade elétrica requerida para a análise. Ao equipamento estava acoplado o espectrômetro de energia dispersiva.

No teste de Inchamento de Foster, baseado em Valenzuela-Díaz (1994)⁽¹¹⁾, 50 ml do solvente foram colocados em uma proveta e, em seguida, adicionou-se lentamente, 1,00g da amostra em análise. Após 24 horas verificou-se o nível de inchamento de cada amostra.

O teste de adsorção foi baseado nas normas ASTM F716-82 e ASTM F726-99, utilizando como solventes, diesel e gasolina. Pesou-se 1,0 g da amostra de argila organofílica e o colocou em recipiente metálica de aço inox, confeccionado em malha ABNT 325 (abertura 0,043mm), que foi pesada previamente. Colocou-se o conjunto amostra-recipiente imerso no solvente orgânico durante um período de 15 minutos. Posteriormente, ergueu-se por 15 segundos e pesou-se o conjunto. O cálculo referente à diferença entre os pesos inicial e final indicou o que foi adsorvido pela amostra.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 3 apresenta as curvas de Difração de Raios – X das amostras de bentonita sódica, bentonita cálcica e vermiculita naturais e a Figura 4 apresenta as curvas de Difração de Raios – X para as argilas organofílicas.

As argilas organofílicas apresentaram espaçamentos basais distintos devido às características peculiares de cada argila. Sendo a de maior espaçamento basal a argila cálcica, com valor de $26,26\text{\AA}$, sendo este espaçamento basal consideravelmente superior ao da argila vermiculita organofílica ($14,10\text{\AA}$), que conforme descrito na literatura, pode apresentar redução do espaçamento basal ou este permanecer com mesmo valor ao ser tratada com compostos orgânicos quaternários de amônio. Observou-se que a vermiculita apresentou redução do seu espaçamento basal após o tratamento. Enquanto que as argilas bentoníticas apresentaram aumento do espaçamento basal após o processo de organofilização,

característica descrita na literatura por Silva (2005)⁽²⁾. Verificou-se o aumento da distância basal de 14,96Å, para 16, 33Å, na argila bentonita sódica.

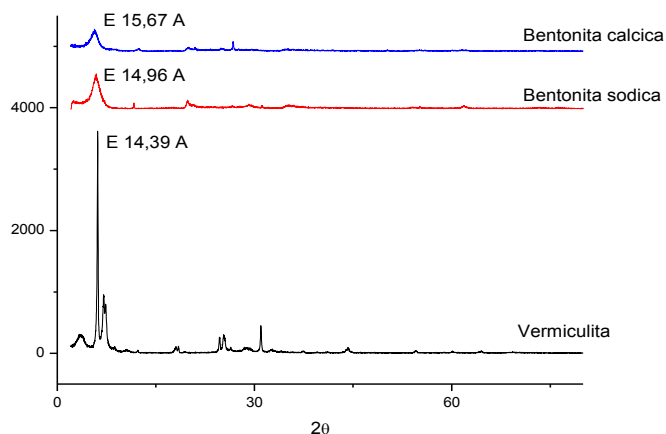


Figura 3. Curva de Difração de Raios – X: Argila bentonita cálcica, Argila bentonita sódica, Argila vermiculita.

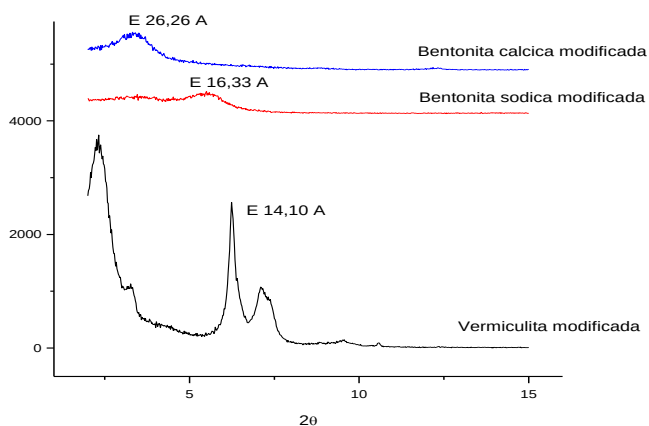


Figura 4. Curva de Difração de Raios – X: bentonita cálcica modificada, bentonita sódica modificada e vermiculita modificada.

As Figuras 5a, 5b e 5c apresentam as micrografias obtidas das argilas bentonítica sódica, bentonítica cálcica e vermiculita naturais, respectivamente.

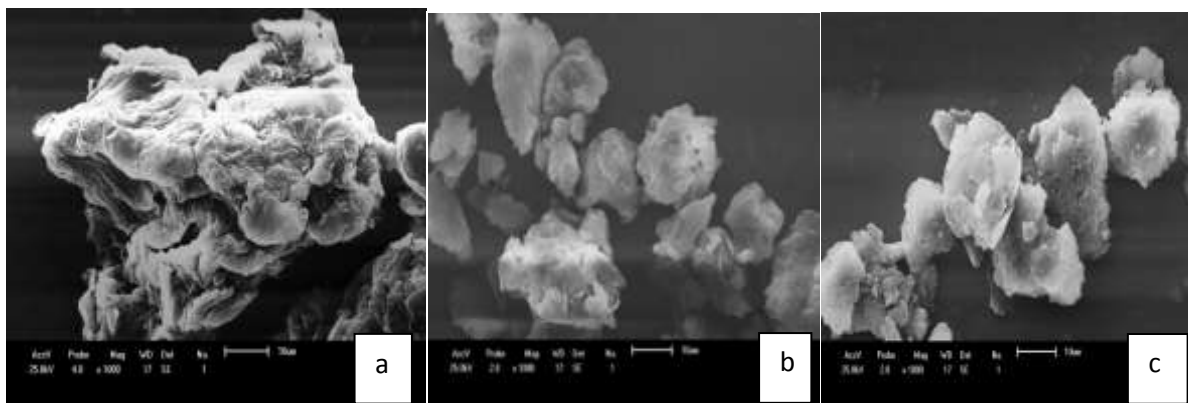


Figura 5. Micrografias das argilas naturais (a) bentonita sódica, (b) bentonita cálcica, (c) vermiculita.

As Figuras 6a, 6b e 6c apresentam micrografias das argilas organofílicas.

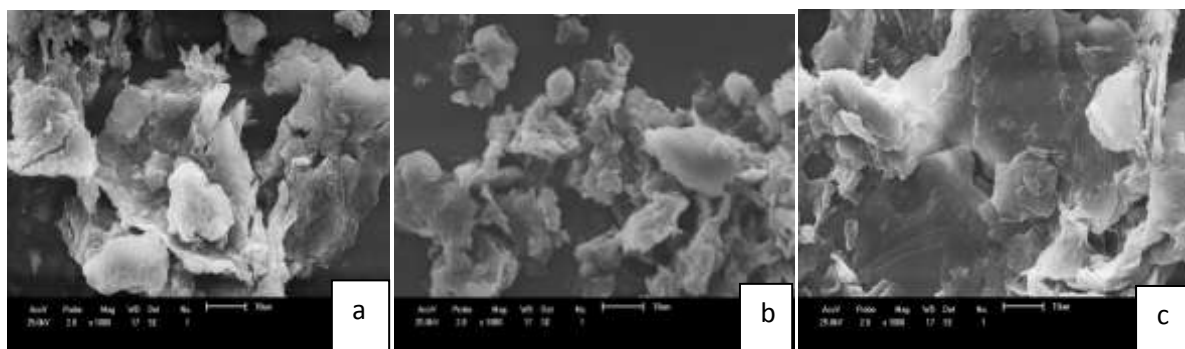


Figura 6. Micrografias com aumento 1000x, (a) bentonita sódica organofílica, (b) bentonita cálcica organofílica, (c) vermiculita organofílica.

Observou-se que todas as amostras apresentaram aspectos morfológicos diferenciados. Comparando com as micrografias da Figura 5, verificaram-se mudanças de cunho morfológico entre as argilas naturais e organofílicas.

A Figura 7 apresenta os espectros para as argilas naturais.

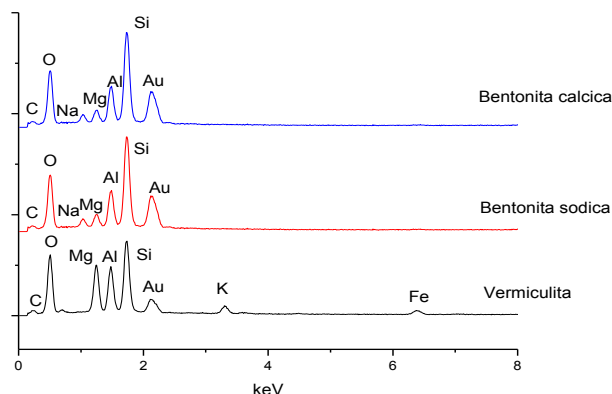


Figura 7. Espectros obtidos a partir de EDS das amostras naturais.

Conforme se pode observar na Figura 7, as argilas bentoníticas apresentaram predominantemente em suas composições, silício (Si), oxigênio (O) e alumínio (Al), que são elementos típicos do argilomineral montmorilonita, comprovando se tratarem de argilas bentoníticas. Na argila bentonítica sódica, verificou-se a presença de sódio (Na) e magnésio (Mg), a presença de sódio, possivelmente, é oriundo da natureza sódica da argila. A argila cálcica, além dos constituintes característicos da montmorilonita, apresentou em sua composição magnésio (Mg), Ferro (Fe), Potássio (K) e Titânio (Ti), este último proveniente do óxido de titânio, que ocorre em pequenas quantidades sem modificar as propriedades físicas, químicas e de interação da argila.

Na Figura 7, a natureza composicional da vermiculita foi explicitada conforme descrito na literatura, com a presença dos elementos silício (Si), alumínio (Al), oxigênio (O), magnésio (Mg) e Ferro (Fe). Segundo Souza Santos (1992)⁽⁶⁾ a argila vermiculita pode apresentar o Potássio (K) em sua composição, porém em pequena quantidade, conforme foi expresso pelo espectro. A presença do elemento ouro (Au) advém do processo de metalização da amostra, pré-tratamento necessário para a análise.

A Figura 8 apresenta os espectros da análise de EDS para as amostras organofílicas.

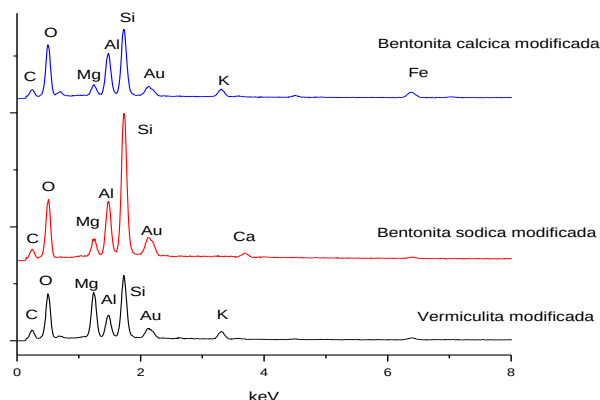


Figura 8. Espectros da análise de EDS para as amostras organofílicas.

Observando os espectros ilustrados na Figura 8, verificou-se que a composição natural de cada argila foi mantida, o que possivelmente, comprova que o tratamento não causou danos a estrutura da argila. Porém verificou-se a presença do sal quaternário de amônio a partir do aumento de intensidade de Carbono (C), comprovando a intercalação de moléculas orgânicas na estrutura da argila.

O teste de inchamento de Foster foi realizado com as amostras naturais e organofílicas, nos seguintes solventes orgânicos: gasolina, diesel, xileno e n-parafina. Na Tabela 1 são apresentados os resultados obtidos.

Tabela 1. Resultados do teste de inchamento de Foster.

AMOSTRA/INCHAMENTO (ml/g)						
SOLVENTE	Vermiculita Natural	Vermiculita Modificada	B. Sódica Natural	B. Sódica modificada	B. Cálcica Natural	B. Cálcica modificada
Gasolina	1,0	7,0	1,0	11,0	1,0	11,0
Diesel	1,0	4,0	1,0	4,0	1,0	9,0
Xileno	1,0	7,0	1,0	5,0	1,0	9,0
n-parafina	1,0	3,0	1,0	2,0	1,0	3,0

Baseado em Ramos Vianna, et al (2002)⁽¹²⁾ e conforme descrito na Tabela 1, pôde-se constatar que a argila bentonítica cálcica organofílica apresentou os melhores resultados em Diesel e Xileno, com alto inchamento de valor 9,0ml/g. No solvente gasolina, as argilas bentonitas organofílicas apresentaram os mesmos

valores de inchamento (11,0 ml/g), superiores ao resultado para a argila vermiculita organofílica, porém todas as amostras tratadas apresentaram bons resultados nesse solvente. No teste realizado com n-parafina, todas as amostras organofílicas apresentaram baixo inchamento, indicando uma possível baixa afinidade química do sal quaternário de amônio com esse solvente.

Quanto às amostras naturais, estas não apresentaram inchamento em compostos orgânicos, indicando que não possuíam o caráter organofílico antes do tratamento.

Na Tabela 2 apresentam-se os resultados obtidos no teste de adsorção.

Tabela 2. Resultados do teste de adsorção.

AMOSTRAS/ADSORÇÃO (g/g)			
SOLVENTES	Vermiculita organofílica	Bentonita sódica organofílica	Bentonita cálcica organofílica
Gasolina	3,01	6,18	5,25
Diesel	4,08	2,96	3,83

A argila bentonítica sódica organofílica apresentou o melhor resultado no teste de adsorção com valor de 6,18g/g, porém esta apresentou menor eficiência na adsorção de diesel, quando comparada às outras amostras organofílicas. A argila vermiculita organofílica, embora não tenha apresentado eficiência superior às argilas bentoníticas na adsorção de gasolina, apresentou o melhor resultado na adsorção de diesel, com valor de 4,08g/g. A argila bentonítica cálcica apresentou valores medianos na eficiência de adsorção tanto em gasolina, quanto em diesel.

CONCLUSÕES

As argilas bentoníticas, tanto cálcica quanto sódica, e vermiculita podem ser modificadas quimicamente por meio do processo de organofilização com sal quaternário de amônio e adquiriram caráter organofílico,

Argilas bentoníticas e vermiculitas organofílicas foram capazes de apresentar inchamento em compostos orgânicos, sendo as bentoníticas as que apresentaram os melhores resultados no inchamento de Foster.

Observou-se que as argilas tratadas apresentaram níveis de adsorção distintos nos compostos orgânicos estudados. Em gasolina, a argila bentonítica sódica organofilizada mostrou-se mais eficiente na adsorção desse composto orgânico. Em

diesel, a argila vermiculita organofílica apresentou eficiência de adsorção superior às outras amostras organofilizadas.

As argilas tratadas mostraram-se propícias para a adsorção de compostos orgânicos, demonstrando que o tratamento de organofilização foi eficiente. O tipo de argila interferiu nos resultados, indicando necessidade de escolha específica da argila para um dado composto orgânico a ser adsorvido com melhor eficiência.

AGRADECIMENTOS

Ao Programa Institucional de Voluntários de Iniciação Científica da Universidade Federal de Campina Grande.

A professora doutora Adriana Almeida Cutrim e ao doutor Kleberson Ricardo de Oliveira Pereira, pela orientação e apoio adequados.

Ao LabCAB pela estrutura física para realização das etapas da pesquisa.

Ao Laboratório de Caracterização de Materiais e ao CertBio da Universidade Federal de Campina Grande, pela caracterização das amostras.

REFERÊNCIAS

- (1) SOUZA SANTOS, P. Tecnologia de argilas. Ed. Edgard Blücher, vol. 1, São Paulo, 1992.
- (2) SILVA, A. A. *Estudo de argilas organofílicas destinadas à separação óleo/água*. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química (UFCG) Campina Grande – PB, 2005.
- (3) PEREIRA, K.R.O, RODRIGUES, M.G.F., *Ativação ácida e preparação de argilas organofílicas partindo-se de argila esmectítica proveniente do Estado da Paraíba*. Dissertação de Mestrado, Campina Grande - PB, Março de 2003.
- (4) 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, UFRN, Programa de Pós – graduação em Engenharia Química, Natal – RN, Brasil, 2002.
- (5) WANDERLEY, A. F. *Vermiculitas Reestruturadas por Tratamento Ácido como Suportes para Silanos, Aminas Alifáticas e Aromáticas para Fins Adsorptivos*. Tese de Doutorado Programa de Pós-Graduação em Química, UFPB, João Pessoa – PB, 2009.
- (6) SOUZA SANTOS, P. Tecnologia de argilas. Ed. Edgard Blücher, vol. 3, São Paulo, 1992.

- ⁽⁷⁾ BRAGA, R. M. *Uso de argilominerais e diatomita como adsorvente de fenóis em águas produzidas na indústria de petróleo*. Dissertação de Mestrado, UFRN, Natal – RN, Brasil, 2008.
- ⁽⁸⁾ LOPES, T. J.; Desenvolvimento de Estratégias para aperfeiçoar a utilização de argilas adsorventes em processos industriais. Tese de Doutorado, Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis – SC, 2006.
- ⁽⁹⁾ SILVA, A. A. *Contribuição aos estudos das bentonitas da Paraíba*. Tese (Doutorado) apresentada à Universidade de São Paulo, São Paulo, 2011.
- ⁽¹⁰⁾ VALENZUELA-DÍAZ, F. R.; Anais do 43º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Florianópolis, p.43201 – 43213, Junho de 1999.
- ⁽¹¹⁾ VALENZUELA-DÍAZ, F. R.; Preparação, a nível de laboratório, de algumas argilas esmectíticas organofílicas, Tese, EPUSP, S. SP, 1994.
- ⁽¹²⁾ RAMOS VIANNA, M. M. G.; JOSÉ, C. L. V.; PINTO, C. A.; BÜCHLER, P. M.; VALENZUELA-DÍAZ, F. R. *Preparação de duas argilas organofílicas visando seu uso como sorventes de hidrocarbonetos*. Anais do 46º Congresso Brasileiro de Cerâmica, p. 1860-1871, São Paulo-SP, Brasil, 2002.

COMPARATIVE STUDY USING DIFFERENT ORGANOPHILIC CLAYS IN THE ORGANIC COMPOUNDS ADSORPTION

ABSTRACT

Clays are materials that can be chemically modified for many specific goals. Among the several applications of these clays, the use in the organic compounds adsorption, to environmental remediation is the one studied in this work. The carried out study aims comparing different kinds of modified clays through the process of organophilization, to obtain a material with better performance to the organic compounds adsorption. The clays used were sodic bentonit clay, calcic bentonit clay and vermiculite clay. These clays were organophilized and used as adsorbents in diesel and gasoline. Distinct results were obtained, but the modified sodic bentonit clay showed better results in the gas adsorption and the vermiculite organophilic clay showed better results in the diesel adsorption.

Key-words: contaminants, vermiculite, bentonit.