

EFEITO DO MÉTODO DE SÍNTESE DE ARGILAS BENTONÍICAS ORGANOFÍLICAS COM SAL QUATERNÁRIO DE AMÔNIO PARA ADSORÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS

J. V. M. de Figueirêdo¹; M. S. A. da C. Aguiar¹; Y. M. da S. Menezes¹; K. R. de O. Pereira²; A. A. Cutrim¹

¹Unidade Acadêmica de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Campina Grande. Rua Costa e Silva, Centro, 110, CEP: 58115-000, Puxinanã – PB, eng.viniciusmiranda@gmail.com

²Unidade Acadêmica de Engenharia Química, Universidade Federal de Campina Grande

RESUMO

Argilas organofílicas apresentam natureza hidrofóbica e afinidade com compostos orgânicos. O objetivo deste trabalho foi sintetizar argila organofílica, a partir de argila esmectítica sódica natural utilizando dois métodos: dispersão aquosa e pasta. O primeiro consistiu em dispersar a argila em água, e então se acrescentou o SQA. O segundo consistiu em homogeneizar manualmente a argila e o SQA. Através das curvas de difração observou-se o aumento da distância basal em ambas amostras, comparadas com a natural. Os espectros na região do infravermelho indicaram a presença de moléculas orgânicas, provenientes do SQA, nas amostras tratadas. Com os resultados do inchamento de Foster observou-se que as amostras tratadas possuem afinidade com a gasolina, diesel e xileno. Teste de adsorção foi realizado em gasolina e diesel, cuja amostra tratada via dispersão aquosa apresentou capacidade de adsorção superior a tratada via pasta.

Palavras-chave: bentonita, obtenção, sorvente.

INTRODUÇÃO

Argilas organofílicas têm sido sintetizadas a partir de bentonitas utilizando-se sais quaternários de amônio (com ao menos uma cadeia contendo 12 ou mais átomos de carbono). O método mais comum utilizado, para a síntese destas argilas é a dispersão aquosa. Nestas dispersões 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 maior ou menor grau) umas separadas das outras (e não empilhadas), facilitando a introdução dos compostos orgânicos, que as irão tornar organofílicas ^(1, 2).

Em virtude da alta capacidade de troca catiônica, as argilas bentoníticas podem ser modificadas através da reação de troca catiônica com sais quaternários de amônio (SQA), de tal forma que os cátions interlamelares inorgânicos são substituídos por um cátion orgânico. Desta forma, não apresenta mais sua natureza hidrofílica, sendo considerada como organofílica ^(3, 4).

Estudos recentes analisam a possibilidade de se organofilizar argilas por um processo mais viável, que não se utilize dispersões aquosas evitando assim o desperdício de água, além de que o tempo de organofilização possa ser reduzido ⁽⁵⁾.

Neste sentido tem-se o processo denominado via pasta, que consiste em não dispersar a argila em água para se adicionar o sal quaternário de amônio. O SQA é adicionado diretamente a argila, fazendo com que o mesmo possa penetrar na estrutura da argila, bem como se depositar sobre as partículas da mesma ⁽⁵⁾.

Devido à afinidade que possuem por compostos orgânicos, as argilas organofílicas estão sendo largamente estudadas na adsorção e retenção de resíduos perigosos, industriais e contaminantes sólidos ^(2, 6). Podendo ser usadas no tratamento de águas contaminadas. São ainda indicadas para revestimentos de reservatórios de disposição de resíduos ⁽⁷⁾, tratamento de efluentes, tratamento de derramamentos, em bases protetoras de tanques de óleos ou gasolina e em revestimentos de aterros ⁽⁸⁾.

Diante do exposto, este trabalho objetiva estudar o efeito do método de síntese de argilas organofílicas sobre sua capacidade de adsorção de hidrocarbonetos.

MATERIAIS E MÉTODOS

A síntese das argilas organofílicas foi realizada com uma bentonita sódica, denominada de Bentogel-J importada, fornecida pela empresa BENTONISA Bentonita do Nordeste S.A. e sal quaternário de amônio denominado comercialmente de Genamim-CTAC50 com relação argila/sal de 70meq/100g de argila e dois métodos de síntese: via dispersão aquosa e via pasta.

O processo de síntese da argila organofílica via dispersão aquosa foi realizado de acordo com Silva (2005) ⁽⁹⁾, apresentado no fluxograma da Figura 1, a amostra obtida por esta metodologia foi denominada Bentogel-J D.

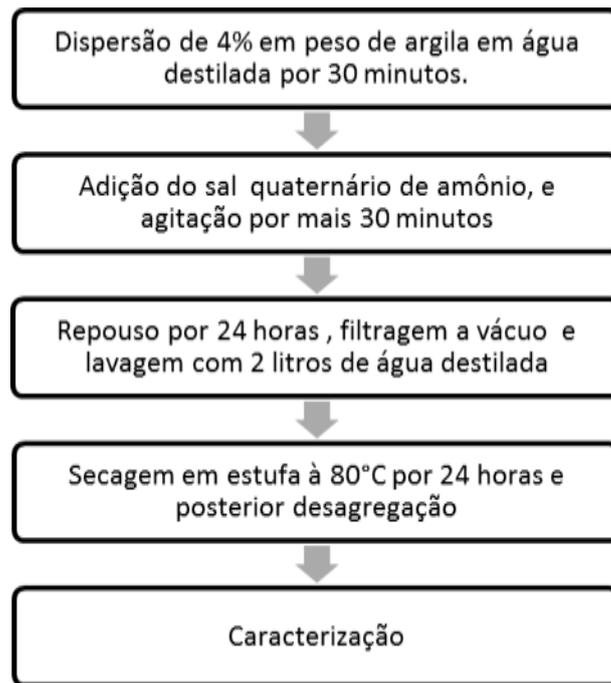


Figura 1 – Fluxograma da síntese da argila organofílica via dispersão aquosa.

O processo de síntese da argila organofílica via pasta (fluxograma apresentado na Figura 2) foi adaptado a partir do método via dispersão aquosa. A amostra obtida a partir desta metodologia foi denominada Bentogel-J P.

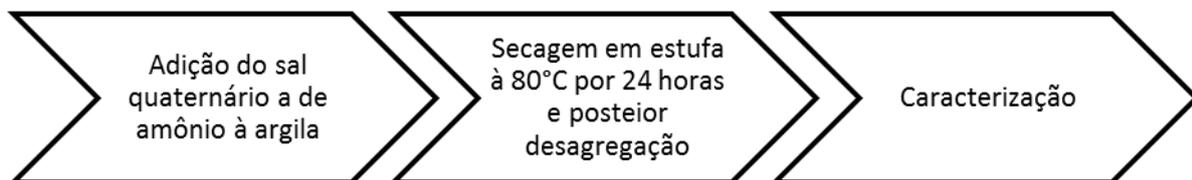


Figura 2 – Fluxograma da síntese da argila organofílica via pasta.

As amostras foram caracterizadas por difração de raios X utilizando um difratômetro Shimadzu, modelo XRD 600, com fonte de radiação $\text{CuK}\alpha$ e varredura 2θ de 2 a 15° .

Foi realizada a análise por espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), em comprimentos de onda de $600 - 4000 \text{ cm}^{-1}$. O equipamento utilizado foi o espectrômetro Nicolet modelo Avatar-369.

O teste de inchamento de Foster foi realizado, com os solventes: gasolina, diesel, xileno e n-parafina, segundo Valenzuela-Díaz (1994) ⁽¹⁰⁾, e consistiu em

adicionar lentamente 1,00g de argila a 50mL do solvente contido em proveta graduada, permanecendo 24 horas em repouso e então mediu-se o volume ocupado pela argila.

O teste de adsorção foi realizado baseado nas normas ASTM F716-82 e ASTM F726-99. O mesmo seguiu as etapas descritas no fluxograma apresentado na Figura 3. A expressão usada para mensurar a capacidade de adsorção está descrita na Equação A. Onde P_1 é o peso inicial da amostra e P_2 é o peso da amostra após adsorção.

$$Adsorção = \frac{P_2 - P_1}{P_1} (A)$$

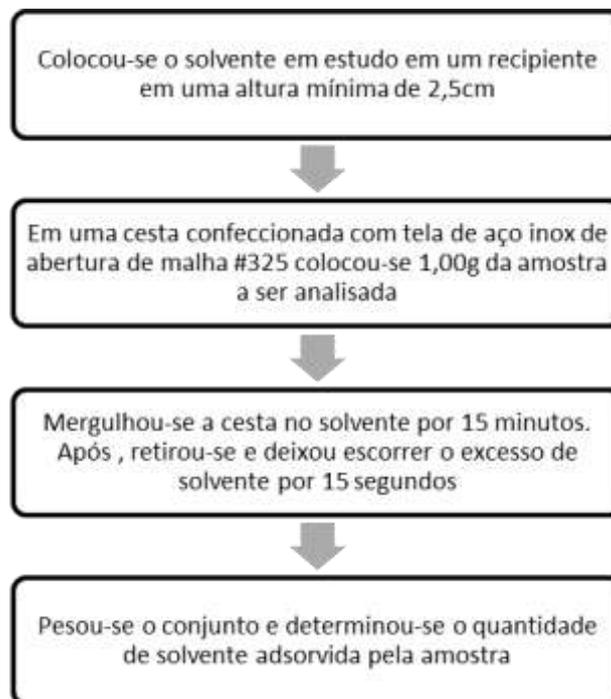


Figura 3 – Fluxograma representativo do teste de adsorção.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Na Figura 4 são apresentas as curvas de difração de raios X para as argilas natural e tratadas.

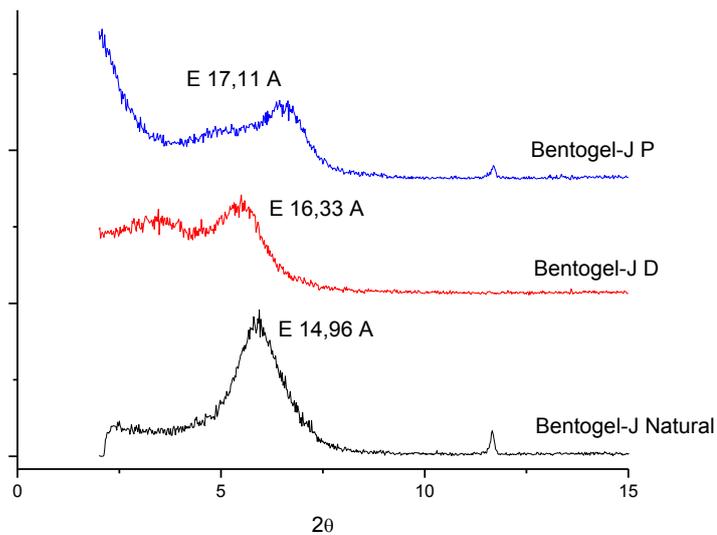


Figura 4 – Curvas de difração de raios X para as argilas natural e tratadas.

Observa-se que houve na região entre 5 e 7 2θ o aparecimento do pico na ordem de 14,96 Å, na curva correspondente à Bentogel-J Natural, o que segundo Choy, et al. (1997) ⁽¹¹⁾, corresponde ao grupo do argilomineral montmorilonita.

Pelas curvas de difração apresentadas para as argilas tratadas observa-se o aumento do distanciamento basal de 16,33 Å para a argila Bentogel-J D e 17,11 Å para a argila Bentogel-J P, evidenciando a intercalação das moléculas do sal entre as lamelas do argilomineral, uma vez que, segundo Gopinath, Cruz e Freire (2003) ⁽¹²⁾ a intercalação do sal quaternário de amônio na estrutura da bentonita promove o aumento da distância interlamelar.

Na Figura 5 apresentam-se os espectros na região do infravermelho por transformada de Fourier das amostras naturais e tratadas.

Nas três amostras é possível observar a presença das bandas na faixa de 3628 – 3633 cm^{-1} e na faixa de 1630 cm^{-1} , que correspondem as vibrações do grupo O-H e da água, respectivamente. A vibração da ligação Al-O é observada na faixa de 800 cm^{-1} . A banda na faixa de 1040 – 1100 cm^{-1} correspondem a vibração da ligação Si-O. Estas últimas comprovam a presença dos elementos constituintes básicos da argila esmectita. Estes comprimentos de onda estão de acordo com Silverstein, Bassler, Morrill (1979) ⁽¹³⁾.

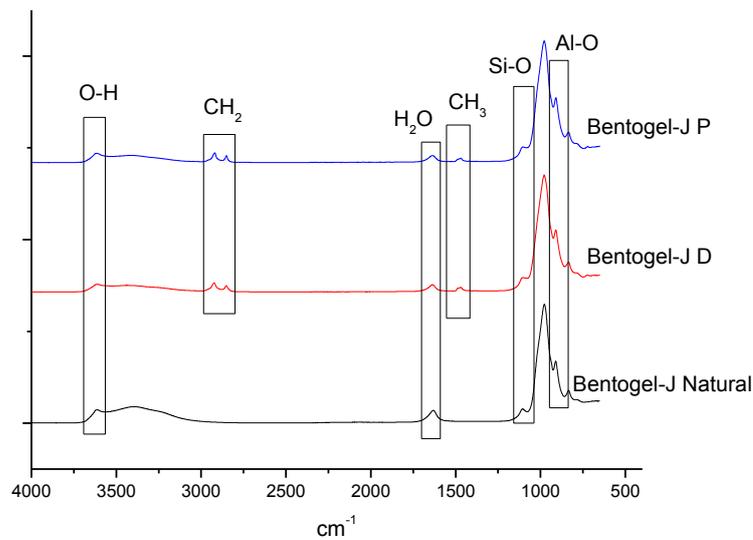


Figura 5 – Espectros na região do infravermelho para as argilas natural e tratadas.

Em ambas as amostras tratadas observa-se a ocorrência de bandas na faixa de 2850 – 2930 cm^{-1} e de 1480 cm^{-1} que correspondem, respectivamente, as vibrações dos grupos orgânicos CH_2 e CH_3 ⁽¹⁴⁾. Estas bandas indicam a presença do sal quaternário de amônio, e portanto a organofilização das mesmas, estando de acordo com os resultados obtidos pela difração de raios X.

Na Figura 6 apresentam-se os resultados do inchamento de Foster em gasolina, diesel, xileno, querosene e n-parafina para as amostras tratadas.

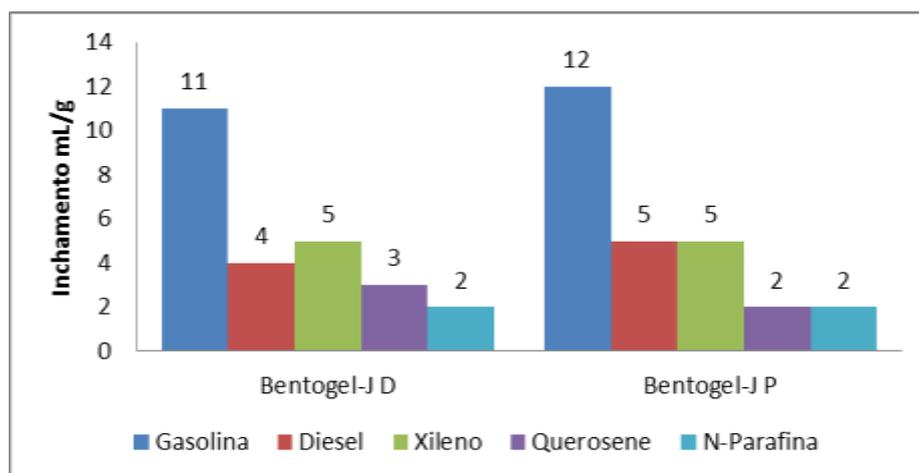


Figura 6 – Inchamento de Foster, das amostras tratadas, em solventes orgânicos.

Analisando os dados apresentados observa-se que as argilas tratadas apresentaram maior valor de inchamento no solvente gasolina. Em diesel e xileno apresentaram valores considerados como médio inchamento, segundo Ramos Vianna (2002) ⁽⁶⁾. Para querosene e n-parafina as amostras não apresentaram inchamento.

Na Tabela 1 apresentam-se os resultados do teste de adsorção nos solventes orgânicos, gasolina e diesel, para as amostras tratadas.

Tabela 1 – Resultados de adsorção de gasolina e diesel pelas argilas tratadas.

SOLVENTES/ AMOSTRAS	GASOLINA	DIESEL
	Inchamento (g/g)	
Bentogel-J D	6,18	2,96
Bentogel-V 7	5,96	2,75

Analisando os resultados expostos verifica-se que a argila Bentogel-J D apresentou, ligeiramente, maior capacidade de adsorção de gasolina e diesel em relação a amostra Bentogel-J P. As argilas tratadas adsorveram uma quantidade maior de gasolina quando comparadas ao diesel, o que está de acordo com a afinidade, nestes compostos, verificada pelo inchamento de Foster.

CONCLUSÕES

Ao término deste estudo foi possível observar que é possível sintetizar argilas organofílicas através dos dois métodos estudados: via dispersão aquosa e via pasta.

Observou-se que as caracterizações indicam a presença das moléculas orgânicas do sal quaternário de amônio na estrutura da argila, bem como a afinidade das amostras tratadas com compostos orgânicos.

As caracterizações indicam que o processo via pasta, para obtenção de argilas organofílicas é satisfatório, porém ainda é necessário se realizar estudos mais aprofundados a fim de aperfeiçoá-lo.

AGRADECIMENTOS

Ao Laboratório de Catálise, Adsorção e Biocombustíveis (LabCAB) pelo ambiente físico cedido para a pesquisa.

Ao Programa Institucional de Bolsas de Iniciação Científica da Universidade Federal de Campina Grande (PIBIC/UFCG).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) VALENZUELA DÍAZ, F. R.; **Preparation of organophilic clays from a Brazilian smectitic clay**. Key Engineering Materials, v. 189-191, p. 203-207, 2001.
- (2) VIEIRA JOSÉ, C. L.; PINTO, C. A.; VALENZUELA DÍAZ, F. R.; BÜCHLER, P. M.; **Sintetização de argilas organofílicas visando seu uso no controle ambiental de resíduos de fenol**. Anais do 46º Congresso Brasileiro de Cerâmica (CD-Rom), São Paulo-SP, p. 1685-1695, 2002.
- (3) SOUZA SANTOS, P. **Ciência e tecnologia de argilas**. São Paulo, Edgard Blücher, 1992.
- (4) PEREIRA, K. R. O. **Ativação ácida e preparação de argilas organofílicas partindo-se de argila esmectítica proveniente do estado da Paraíba**. 2003. Dissertação. Universidade Federal de Campina Grande.
- (5) FIGUEIRÊDO, J. V. M. de; **Adsorbclay - Argilas bentoníticas adsorventes utilizadas no tratamento de efluentes do petróleo**. 2013. Relatório Parcial – PIBIC. Universidade Federal de Campina Grande.
- (6) 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.
- (7) SHENG, G. Y.; BOYD, S. A. **Relation of water and neutral organic compounds in the interlayers of mixed Ca/ trimethylphenylammonium-smectites**. *Clays and Clay Minerals*, v. 46, p. 10-17, 1998.
- (8) ZHANG, Z. Z.; SPARKS, D. L.; SCRIVNER, N. C. **Sorption and desorption of quaternary amine cations on clays**. *Environmental Science & Technology*, v. 27, n. 8, p. 1625-1631, 1993.
- (9) SILVA, A. A.; **Estudo de argilas organofílicas destinadas à separação óleo/água**. 2005. Dissertação. Universidade Federal de Campina Grande.
- (10) VALENZUELA-DÍAZ, F. R. **Preparação a nível de laboratório de algumas argilas esmectíticas organofílicas**. 1994. Tese. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

- (11) CHOY, J. H., KWAK, S. Y., HAN, Y. S., KIM, B. W.; ***New organo-montmorillonite complexes with hydrophobic and hydrophilic functions.*** Materials Letters, 33, p. 143-147, 1997.
- (12) GOPINATH, T. R.; CRUZ, V. C. A.; FREIRE, J. A. **Estudo comparativo da composição química e as variedades de argilas bentoníticas da região de Boa Vista, Paraíba.** Revista de Geologia, 16, nº 1, p. 35-48, 2003.
- (13) SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.; MORRILL, T. C. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos.** Rio de Janeiro: Guanabara Dois S.A., 1979.
- (14) 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.

EFFECT OF THE ORGANOPHILIC BENTONITS CLAYS SYNTHESIS METHOD WITH QUATERNARY AMMONIUM SALT TO THE ADSORPTION OF ORGANIC COMPOUNDS

ABSTRACT

Organophilic clays show a hydrophobic nature and affinity with organic compounds. The aim of this work was to synthesize organophilic clay, from natural sodic esmectite clay using two methods: water-based dispersion and paste. The former consisted in dispersing the clay in water, and then, the QAS was added. The latter consisted in homogenizing the clay and the AQS by hand. By the diffraction curves it was observed the basal distance increase on both samples, compared to the natural. The infrared region spectrums indicated the organic molecules presence, originated from the QAS, in the treated samples. With the Foster swelling results it was observed that the treated samples acquired affinity with the gasoline, diesel and xylene. Adsorption tests with gasoline and diesel were carried out, whose sample treated through water-based dispersion showed adsorption capacity superior to the one treated through paste.

Key-words: bentonit, achieving, sorbent.