

ORGANOFILIZAÇÃO DE ARGILAS BENTONÍTIAS MONOCATIÔNICA E POLICATIÔNICA E SEUS EFEITOS DE ADSORÇÃO EM COMPOSTOS ORGÂNICOS

E. L. da Silva^{1*}, I. N. de Araújo², F. M. N. Silva², 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, Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais, 55 83 2101-1488, Brasil

RESUMO

Este trabalho propõe desenvolver o processo de organofilização e caracterização de duas argilas bentoníticas, uma sódica (BSN01- monocatiônica) e outra cálcica (Verde- policatiônica), visando utilização na remoção de óleo em efluentes, importante para o controle de poluição ambiental de várias indústrias. As argilas foram organofilizadas através da troca de seus cátions interlamelares pelos cátions do sal cloreto de cetil trimetil amônio. Técnicas de caracterização foram utilizadas: Difração de Raios X (DRX), Espectrofotometria de raios x por Energia Dispersiva (EDX). A fim de avaliar as argilas como adsorventes, foi efetuado o teste de capacidade de adsorção nos solventes gasolina, óleo diesel e querosene. A composição química das argilas naturais foi verificada através da análise de EDX. Os resultados referentes ao DRX evidenciaram a efetiva intercalação dos cátions quaternários de amônio nas camadas interlamelares das argilas, confirmando que o processo de organofilização foi concretizado. As argilas após modificação química, mostraram propriedades adsorptivas eficientes.

Palavras-chave: organofilização, monocatiônica, policatiônica, bentonítica.

INTRODUÇÃO

No decorrer deste século, vários tipos de tratamento de efluentes industriais foram desenvolvidos e aperfeiçoados, com a finalidade de atenuar a poluição causada pelo lançamento de águas residuárias industriais em corpos d'água receptores. Com o desenvolvimento de novas tecnologias, os efluentes provenientes de indústrias vêm sofrendo constantes alterações em suas composições, através da inclusão de grande número de compostos químicos utilizados ou gerados na linha de processamento industrial ⁽¹⁾.

O petróleo e seus derivados estão entre os principais compostos orgânicos que, nos últimos decênios, têm sofrido aumento na sua produção e industrialização, aumentando, também, a quantidade dos mesmos como poluente ambiental, pois, quando em contato com a água, o petróleo se espalha sobre a superfície formando uma fina película que impede a troca de gases entre o ar e a água e a chegada de luz ao fitoplâncton, afetando, assim, as cadeias alimentares. Nas plantas, veda a entrada dos estômatos, impedindo a respiração e a fotossíntese, além de conter substâncias tóxicas ao organismo ⁽²⁾.

Sendo um dos setores industriais para o qual o enquadramento às normas ambientais se torna mais urgente, a indústria do petróleo tem nos seus sistemas produtivos vários processos nos quais as correntes de efluentes hídricos contêm altas quantidades de compostos tóxicos, que provocam danos claros ao meio ambiente. É necessário buscar formas de diminuir a presença destas substâncias nos efluentes da indústria de petróleo ou desenvolver processos que permitam uma segura destruição destas moléculas nestes efluentes ⁽³⁾.

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 ⁽⁴⁾.

A argila é uma rocha constituída de minerais finamente divididos. Elas contêm uma classe de minerais característicos chamados de argilominerais, mas podem conter outros minerais, matéria orgânica ou impurezas. Elas geralmente adquirem plasticidade

quando umedecidas com água, possuem capacidade de troca de cátions entre 3 e 150 meq/100g, são duras quando secas e, se queimadas a temperaturas acima de 1000°C, podem adquirir dureza comparável à do aço ⁽⁵⁾.

O grupo das argilas esmectitas apresenta alta capacidade de adsorção e alto teor de matéria coloidal, podendo ser modificadas ou submetidas a processos para o avanço de suas propriedades ⁽⁶⁾. Em dispersões aquosas as lamelas da argila esmectita estão mais espaçadas umas das outras, o que promove a introdução de sais quaternários de amônio, produzindo argilas organofílicas devido à troca dos cátions inorgânicos presentes originalmente na estrutura da argila natural pelos cátions alquilamônio do sal ^(7, 8). Os compostos orgânicos mais utilizados na preparação de argilas organofílicas são os sais quaternários de amônio de cadeias longas ⁽⁹⁾. Apresentam um ou mais grupos de hidrocarbonetos de cadeia extensa ligados diretamente ao átomo de nitrogênio, constituem um grupo importante de produtos químicos industriais, que podem ser aplicados nas argilas sem agredir o meio ambiente, por serem compostos não tóxicos, biodegradáveis e com propriedades de tensoativos ou surfactantes ⁽¹⁰⁾.

Os cátions quaternários, como C₁₆ ou C₁₈, permitem a formação de grandes galerias com maiores diâmetros entre as camadas 2:1 com propriedades hidrofóbicas, ou seja, com aumento do comprimento, isto é, do número de carbonos da molécula linear alquílica é possível conseguir que o cátion quaternário de amônio fique perpendicular ao plano das camadas 2:1 entre as quais está intercalado, provocando com isso um maior inchamento da distância interplanar das argilas ⁽¹¹⁾.

No âmbito desse contexto este trabalho tem como objetivo obter argilas organofílicas a partir de duas argilas bentoníticas, pertencentes ao grupo das esmectitas, uma sódica (BSN01- monocatiônica) e outra cálcica (Verde- policatiônica); e testá-las quanto a capacidade de adsorção em compostos orgânicos.

MATERIAIS E MÉTODOS

As argilas bentonita sódica natural (BSN-01) e Verde, utilizadas foram fornecidas 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 da argila Verde (policatiônica)

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 verde é policatiônica, houve a necessidade de torná-la monocatiônica, logo sódica. Para essa finalidade, após 20 minutos, adicionou-se 4,7 ml de carbonato de sódio, sob aquecimento e ainda sob agitação até 90 °C. Deixou-se esfriar. 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 por 24h, sendo em seguida desagregado, triturado, passado em peneira malha 200 mesh e submetido à caracterização.

Organofilização da argila BSN-01 (monocatiônica)

Da mesma forma procedeu-se a organofilização da argila sódica. 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 é monocatiônica, não houve a necessidade de realizar a etapa do tratamento com o carbonato de sódio. 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.

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° .

Espectrofotometria de Raios X por Energia Dispersiva (EDX)

As composições das amostras foram analisadas em um espectrômetro EDX-700 Shimadzu. A amostra a ser analisada deve ser homogênea, peneirada em peneira 200 mesh (ABNT) com abertura de 0,075 mm.

Teste de Capacidade de Adsorção

A avaliação da capacidade de adsorção nos solventes orgânicos gasolina, querosene e óleo diesel, foi baseado “Standard Methods of Testing Sorbent Performance of Adsorbents” através das normas ASTM F716–82 e ASTM F726–99. Em um recipiente Pyrex colocou-se o solvente a ser testado até uma altura de 2 cm. Em uma cesta (fabricada de tela de Aço Inoxidável com malha ABNT 200, abertura de 0,075 mm) colocou-se 1,00 g do material adsorvente a ser testado. Esse conjunto foi pesado e colocado no recipiente com o solvente, onde permaneceu por 15 minutos. Após esse tempo, deixou-se escorrer o excesso por 15 segundos e realizou-se uma nova pesagem. O resultado é dado em gramas do solvente por gramas do adsorvente.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Difração de raios X

Nas Figuras 1 e 2 são apresentados os difratogramas das amostras: argila Verde natural e Organofílica, respectivamente e na Figura 3 apresentam-se os difratogramas das amostras: argila BSN-01 natural e Organofílica.

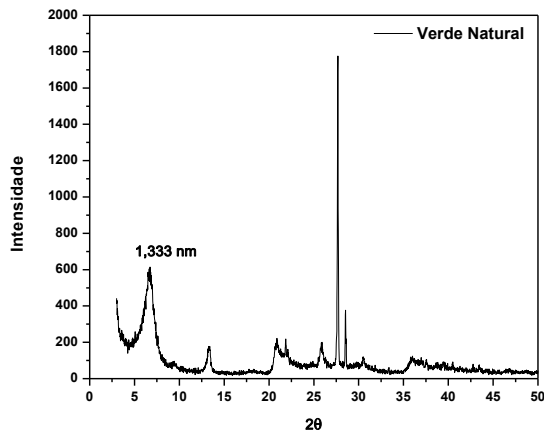


Figura 1. Difratomogramas de Raios X da amostra de argila verde natural.

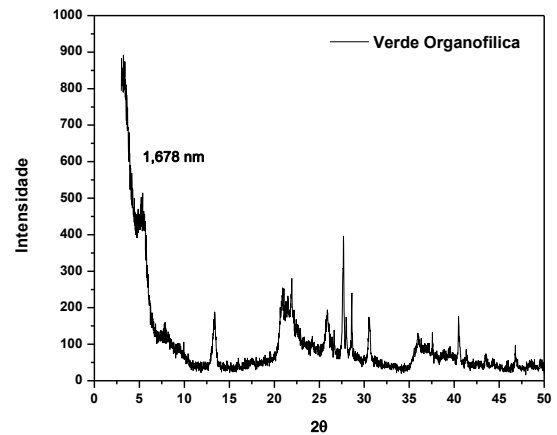


Figura 2. Difratomogramas de Raios X das amostra de argila verde organofílica.

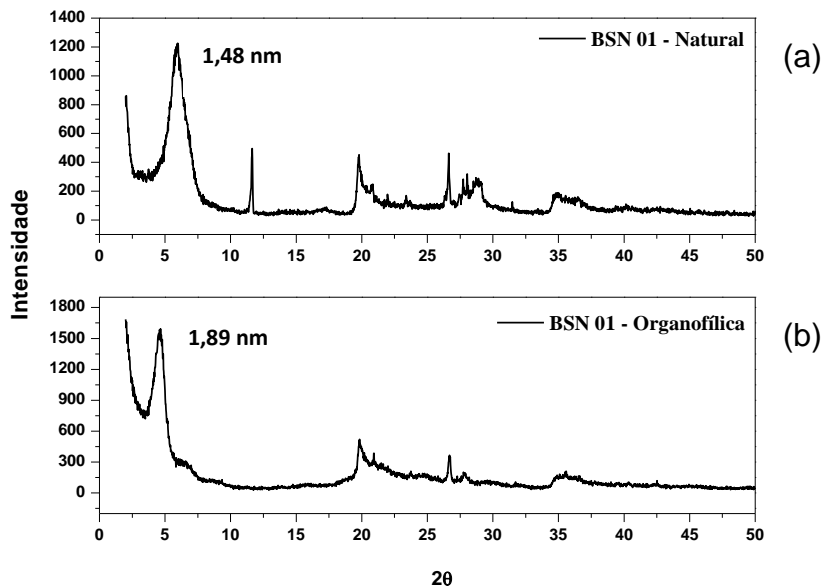


Figura 3. Difratomogramas de Raios X das amostras: argila natural (a) e argila organofílica (b).

Por meio dos difratogramas apresentados nas Figuras 1, 2 e 3, é possível verificar que ambas as argilas estudadas, verde natural e BSN-01 natural, apresentam reflexão do grupo das esmectitas (E) que aparece em aproximadamente $6,63^\circ$ e corresponde ao espaçamento basal (d_{001}) de 1,33 nm e 1,48 nm, respectivamente. Observam-se também outros picos que são referentes a minerais não esmectíticos como o quartzo que se apresenta como impureza^(12,13).

É possível verificar ainda que, as argilas em suas formas naturais, evidenciam a intensidade mais alta dos picos característicos de argilas do tipo esmectíticos e se encontram dentro da faixa apresentada pelos argilominerais desse grupo 1,2 – 1,4 nm⁽¹⁴⁾.

Na Figura 2 (Verde organofílica) evidencia-se deslocamento de picos e aumento do espaçamento basal de 1,33 nm para 1,68 nm, ao comparar com a Figura 1 (Verde natural). Esta diferença foi de 0,35 nm. Da mesma forma, na Figura 3b (BSN-01 organofílica), é possível observar um deslocamento de picos e um aumento do espaçamento basal de 1,48 nm para 1,89 nm), ao comparar com a Figura 3a (BSN-01 natural). Esta diferença foi de 0,41 nm.

Esse aumento expressivo na $d_{(001)}$ das argilas organofílicas, confirma a efetiva intercalação do cátion quaternário de amônio (Genamin) nas camadas interlamelares das argilas. Essa expansão da camada das argilas também foi encontrada na literatura independente do sal utilizado^(15,16).

Ao comparar os resultados dos difratogramas da argila Verde organofílica com a argila BSN-01 organofílica, constata-se que o aumento do espaçamento basal foi superior para esta última.

Espectrofotometria de raios X por Energia Dispersiva (EDX)

Nas Tabelas 1 e 2, estão apresentados os resultados das composições químicas das amostras de argila Verde natural e BSN-01 natural, respectivamente, na forma de óxidos.

Tabela 1. Composição química da amostra de argila Verde natural.

Amostra	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	MgO (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	CaO (%)	K ₂ O (%)
verde natural	56,36	30,19	5,45	4,93	1,65	0,55

Tabela 2. Composição química da amostra de argila BSN-01 natural.

Amostra	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	MgO (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	CaO (%)	Na ₂ O (%)
BSN-01 natural	59,03	28,41	3,17	6,59	1,16	1,64

Analisando-se os resultados apresentados na Tabela 1, observa-se que os componentes abundantes na argila verde em sua forma natural são SiO_2 (56,36 %) e Al_2O_3 (30,19 %), que são provavelmente provenientes dos minerais argilosos esmectita, caulinita e sílica livre ⁽¹³⁾. A amostra apresenta valores de Al_2O_3 inferior a 46% que segundo a ABNT, classifica o material como sílico-aluminoso. Observa-se também, uma quantidade de Fe_2O_3 (4,93 %) provavelmente proveniente do reticulado cristalino dos argilominerais do grupo da esmectita, além disso a presença dos óxidos de magnésio (MgO), cálcio (CaO) e potássio (K_2O) são referentes aos cátions trocáveis presentes na estrutura das argilas ⁽¹⁷⁾.

A amostra da argila BSN-01, de acordo com a Tabela 2 apresenta na sua forma natural uma maior quantidade de óxido de silício (SiO_2) e de óxido de alumínio (Al_2O_3) se comparado com os outros componentes, totalizando um percentual acima de 80%. Também apresenta um teor apreciável de óxido de ferro na forma de óxido de ferro III (Fe_2O_3). O magnésio, o cálcio e o sódio, estão presentes na amostra, geralmente, como óxidos de cátions trocáveis.

Pode-se verificar que: (i) O conteúdo de SiO_2 é devido à sílica livre, que é proveniente do quartzo; (ii) O Al_2O_3 existente está em sua maior parte combinado formando os argilominerais, geralmente caulinita; (iii) O Fe_2O_3 presente nas amostras está possivelmente relacionado ao ferro presente na estrutura cristalina do argilomineral do grupo da esmectita ⁽¹⁷⁾.

Teste de capacidade de adsorção

Nas Figuras 4 e 5 são apresentados os resultados referentes aos testes de capacidade de adsorção que tem por finalidade avaliar o potencial das amostras das argilas estudadas, como adsorventes em solventes orgânicos tais como gasolina, querosene e óleo diesel, utilizando a metodologia baseada nas normas ASTM F716-82 e ASTM F726-99.

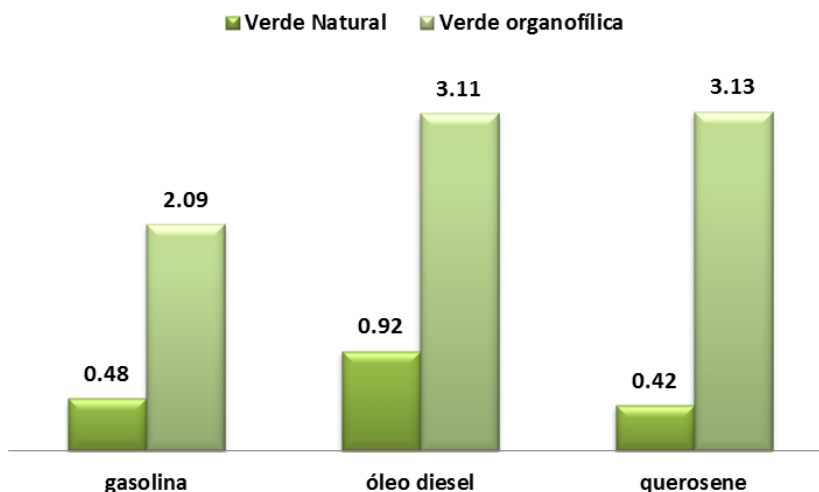


Figura 4. Capacidade de adsorção das amostras: argila Verde natural e argila Verde organofílica.

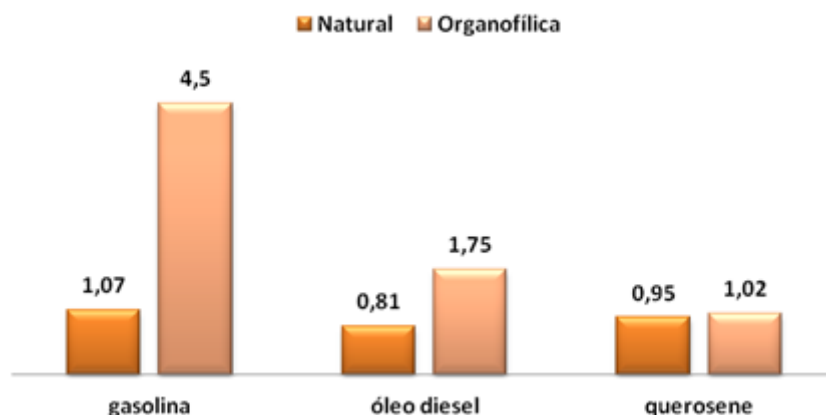


Figura 5. Capacidade de adsorção das amostras: argila BSN-01 natural e argila BSN 01 organofílica.

A superfície do argilomineral é hidrofílica e essa característica torna a argila natural um adsorvente ineficaz na remoção de compostos orgânicos ⁽¹⁸⁾. A argila Verde mostra baixos valores de capacidade de adsorção, como podemos ver na Figura 4, tais como 0,48 no solvente gasolina, 0,92 no solvente óleo diesel e 0,42 no solvente querosene, seguindo a ordem: óleo diesel > gasolina > querosene.

A argila BSN-01 natural, da mesma forma, apresenta baixos valores de capacidade de adsorção, 1,07 na gasolina, 0,81 no óleo diesel e 0,95 no querosene, seguindo, portanto, a ordem: gasolina > querosene > óleo diesel.

Esta baixa eficiência de adsorção da argila natural é superada pela introdução de moléculas do sal quaternário de amônio-Genamin, nos espaços interlamelares da mesma, tornando-a assim organofílica ^(19, 20).

De acordo com os resultados expostos nas Figuras 4 e 5 observa-se que as argilas após a modificação química apresentam melhor adsorção em todos os compostos orgânicos testados, quando comparadas com sua forma natural. Este fato mostra que o processo de organofilização provocou mudanças nas propriedades químicas das argilas, alterando suas propriedades para hidrofóbicas. De forma que a capacidade de adsorção da argila Verde organofílica aumentou consideravelmente para 2,09; 3,11 e 3,13, nos solventes, gasolina, óleo diesel e querosene, respectivamente, sendo a ordem de adsorção: querosene > óleo diesel > gasolina. Por sua vez, a argila BSN-01 organofílica, também apresentou aumentos significativos, tais como 4,5; 1,75 e 1,02, nos mesmos compostos citados anteriormente, apresentando melhor resultado na seguinte ordem: gasolina > óleo diesel > querosene.

Este fato pode ser explicado, levando-se em consideração que os resultados nos testes de adsorção podem estar relacionados com a viscosidade dos solventes, tendo em vista que a gasolina têm menor viscosidade, uma vez que os resultados de viscosidade são: diesel - 8 mPa.s (600rpm) e 3,5 mPa.s (300rpm); querosene - 2 mPa.s (600rpm) e 1 mPa.s (300rpm); gasolina - 2 mPa.s (600rpm) e 1 mPa.s (300rpm). Essa interação também pode estar relacionada diretamente à composição e estrutura química dos compostos orgânicos ⁽²¹⁾. Os resultados da capacidade de adsorção estão apresentados em gramas de solvente adsorvido por grama de argila.

CONCLUSÕES

Neste estudo, obteve-se argilas organofílicas monocatiônica e policatiônica, a partir, de duas argilas bentoníticas. De acordo com os resultados de DRX verifica-se aumento significativo dos espaçamentos das camadas interlamelares das argilas estudadas, sendo uma evidência da efetiva intercalação dos cátions quaternários de amônio. As análises de EDX mostraram que as argilas além de possuir a esmectita como argilomineral predominante, ainda possui outras misturas dos minerais caulinita e

quartzo. Através do teste da capacidade de adsorção fica evidente que as argilas modificadas através do processo de organofilização, apresentaram maior eficiência de adsorção nos compostos orgânicos testados, sendo assim, esta é uma alternativa atual e economicamente viável para a remoção de poluentes orgânicos, proporcionando o tratamento de efluentes oleosos.

REFERÊNCIAS

1. COSTA, J. M. P. Tese de Doutorado em Engenharia – Departamento de Engenharia Hidráulica e Sanitária, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1999.
2. FELLEBERG, G. *Introdução aos problemas da poluição ambiental*. EPU: São Paulo, 1980.
3. BARROS, L. M. Jr.; MACEDO, G. R.; NETTO, W. S.; BEZERRA, M. S. 2º Congresso Brasileiro de P & D em petróleo & gás, Rio de Janeiro. Anais, 2004.
4. ALTHER, G.R., Cleaning wastewater: Removing oil from water with organoclays, *Filtration Separation*, v.45, p. 22-24, 2008.
5. SOUZA SANTOS, P. *Ciência e Tecnologia de Argilas*, v. 1, 2a Ed., Ed. Edgard Blücher Ltda, 1989.
6. ABREU, S. F. *Recursos minerais do Brasil*. 2. ed., São Paulo: Ed. Edgard Blücher, 1973.
7. DIAZ, F. R. V. Preparação em nível de laboratório de algumas argilas esmectíticas organofílicas. Tese de Doutorado em Engenharia Química. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 256 p, 1994.
8. BARBOSA, R. et al. Efeito de sais quaternários de amônio na organofilização de uma argila bentonita nacional. *Cerâmica*, 52, p.264-268, 2006.
9. PAIVA, L. B.; MORALES, A. R.; VALENZUELA DÍAZ, F. R., Organoclays: properties, preparation and applications, *Appl. Clay Sci.* v.42, p.8-24, 2008.
10. SILVA A, R. V.; FERREIRA H. C. Argilas bentoníticas: conceitos, estruturas, propriedades, usos industriais, reservas, produção e produtores/fornecedores nacionais e internacionais. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v.3.2, p.26-35, 2008.
11. BARBOSA, R; SOUZA, D. D; ARAÚJO, E. M, MELO, T. J. A. Avaliação da estabilidade térmica de sais quaternários de amônio para uso em argilas organofílicas nacionais - Parte I. *Cerâmica*, v. 56, p. 376-380, 2010.
12. WANG, C. C.; JUAN, L. C.; LEE, C. K.; HSU, T. C.; LEE, J. F.; CHAO, H. P., *J. Colloid and Interface Sci.*, 280, 27-35, 2004.
13. HAJJAJI, M.; KACIM, S.; ALAMI, A.; BOUADILI, A.; MOUNTASSIR, M.; *Appl. Clay Sci.*, 20, 1-12, 2001.

14. MURRAY, H. H. *Appl. Clay Mineralogy, Developments in Clay Science*, 1ª Ed., 2006.
15. SILVA, A. A.; VALENZUELA-DIAZ, F. R.; MARTINS, G. S. V.; M. G. F. Rodrigues. *Cerâmica*, 53, 417-422, 2007.
16. RODRIGUES, S. C. G.; RODRIGUES, M. G. F.; PEREIRA, K. R. O.; VALENZUELA-DÍAZ, F. R.; *Brazilian J. Petroleum and Gas*, 4, 49-58, 2010.
17. SOUZA SANTOS, P.; *Ciência e Tecnologia de Argilas*, 2 Edição, Editora Edgard Blücher, São Paulo-SP, 1992.
18. PARK, Y.; AYOKO, G. A.; KRISTOF, J. *A thermoanalytical assessment of an organoclay*. *J Therm Anal Calorim.* v. 104, p.1-6, 2011.
19. OLIVEIRA, G. C.; *Utilização de adsorventes (carvão ativado e argilas organofílicas) no processo de separação de emulsões óleo/água*. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Campina Grande- PB, 83 f, 2012.
20. ARAÚJO, I. N., *Modificação química da argila BSN 02 com surfactante Genamin para uso na remoção de óleo em sistema de banho finito*. Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Campina Grande- PB, 74 f, 2013.
21. SILVA, M.M.; RODRIGUES, M.G.F. *Síntese de argilas organofílicas visando seu uso no tratamento de efluentes oleosos*. Encontro Norte, Nordeste e Centro-Oeste de Catalise- IX Encat, 2012.

ORGANOPHILIZATION OF MONOCATIONIC AND POLYCATIONIC BENTONITE CLAYS AND THEIR ADSORPTION EFFECTS IN ORGANIC COMPOUNDS

ABSTRACT

This work proposes the development process organophilization and characterization of two bentonites a sodium (BSN 01 - monocationic) and a calcium green (polycationic), to use in removing oil effluent important for pollution control of various industries. The clays were organophilized by exchanging their interlayer cations by cations of the salt of cetyl trimethyl ammonium chloride. Characterization techniques were used: X-Ray Diffraction (XRD), X-rays Spectrophotometry Energy Dispersive (EDX). In order to assess the clays as adsorbent, was carried out the adsorption capacity test in solvents gasoline, oil diesel and kerosene. The chemical composition of natural clays was assessed by analysis of EDX. The results for the XRD showed the effective intercalation of quaternary ammonium cations in the interlayer of the clay layers, confirming that the process organophilization was achieved. Clays after chemical modification, showed efficient adsorptive properties.

Key-words: organophilization, monocationic, polycationic, bentonite.