

OBTENÇÃO DE ARGILAS ORGANO-ATIVADA ÁCIDA E ORGANOFÍLICA VISANDO A UTILIZAÇÃO DE SUAS PROPRIEDADES ADSORTIVAS PARA REMOÇÃO DE POLUENTES ORGÂNICOS

G. E. L. Junior¹; E. L. da Silva¹; G. M. de Paula¹; M. G. F. Rodrigues¹

¹Universidade Federal de Campina Grande Av. Aprígio Veloso, 882 - Bodocongó,
CEP 58.109-970, Campina Grande-PB, Brasil
e-mail: gladsonj@hotmail.com

RESUMO

O objetivo deste trabalho visa produzir argilas do tipo organo-ácida ativada e organofílica, a partir da argila betonítica policatiônica (CHOCOBOFE) do grupo das esmectitas e posteriormente efetuar a caracterização para determinar qual das mesmas apresentou maior eficácia quanto a remoção de poluentes orgânicos. Previamente à organofilização, foi realizado o processo de ativação ácida através da utilização do ácido clorídrico (HCl) 0.6M, posteriormente procedeu-se através da intercalação do sal quaternário de amônio entre as celas unitárias da argila para a obtenção da argila organo-ácida ativada. Paralelamente a este procedimento, foi realizado apenas a adição do sal quaternário para a obtenção da argila organofílica. Os procedimentos de caracterização realizados foram: Difração de Raios X (DRX), Espectrofotometria de raios x por Energia Dispersiva (EDX). Através dos testes de EDX foi possível identificar os componentes químicos e comprovar a remoção de impurezas devido à ativação ácida. Os resultados do DRX comprovaram através do aumento do espaçamento basal, a efetiva intercalação do sal quaternário à estrutura do argilomineral. Ambas as argilas produzidas, apresentaram um resultado satisfatório quanto às capacidades de adsorção, sendo a organo-ativa ácida mais efetiva.

Palavras-chave: Argila chocobofe, Ativação ácida, Organofilização, Solventes orgânicos.

INTRODUÇÃO

Em 1950, a população mundial era estimada em cerca de 2,6 bilhões de pessoas, atingiu a marca de 6 bilhões de pessoas em outubro de 1999 e em 2009 era estimada em aproximadamente 7 bilhões de pessoas ⁽¹⁾.

O contínuo aumento da população mundial, provoca inevitavelmente o crescimento e desenvolvimento industrial, buscando suprir a demanda do mercado. No entanto a quantidade de efluentes tóxicos produzidos por essas indústrias também aumentam, e o descarte destes sem o devido tratamento provocam severos impactos ambientais ⁽²⁾.

Os efluentes produzidos podem ser descartados em corpos receptores desde que seja realizado o tratamento prévio dessas correntes líquidas de forma que estejam de acordo com as normas regulamentadas pelos órgãos responsáveis. No caso de descarte em corpos receptores, o limite é de até 20 mg/L de óleos e graxas na água produzida, segundo a Resolução 430/2011 do Conselho Nacional do Meio Ambiente. Especificamente para descarte em plataformas marítimas de petróleo, aplica-se a Resolução 393/2007 do Conselho Nacional do Meio Ambiente, que estabelece a média aritmética simples mensal do teor de óleos e graxas de até 29 mg/L, com valor máximo diário de 42 mg/L ⁽³⁾.

Em virtude do alto custo de tratamento destes efluentes e pela crescente preocupação com o meio ambiente, pesquisas são realizadas buscando fontes alternativas para o tratamento destes resíduos visando minimizar o impacto ambiental. Atualmente, o estudo de argilas, por sua vez ganha cada vez mais espaço nas pesquisas acadêmicas por se tratar de material com baixo custo, abundante no país e com inúmeras utilidades industriais ⁽⁴⁾.

Argila é um material natural, terroso, de granulação fina, que geralmente adquire, quando umedecido com água, certa plasticidade, quimicamente, são formados por silicatos hidratados de alumínio, ferro e magnésio ⁽⁵⁾. Usualmente as argilas naturais, sofrem processos de modificação visando otimizar suas propriedades de forma a direcionar sua aplicação para fins específicos.

Neste trabalho utilizou-se a argila chocobofe classificada como Bentonita, dentre os processos de modificação, utilizou-se a organofilização, realizada através de processos simples a partir do material em sua forma natural e um composto orgânico, geralmente sais quaternários de amônio, através de processos de troca

iônica ⁽⁶⁾; ativação ácida em que é realizado um tratamento químico utilizando ácidos em altas concentrações aplicado em certos tipos de argilas para desenvolver a capacidade de adsorver impurezas em óleos e gorduras vegetais, animais e minerais ⁽⁷⁾ e a Organo Ativação Ácida onde a argila em sua forma natural é submetida ao tratamento ácido e posteriormente à uma organofilização ⁽⁸⁾.

Neste sentido, experimentos foram realizados de forma a detectar qual tipo de modificação melhor se adéqua a remoção de poluentes orgânicos.

MATERIAIS E MÉTODOS

A argila chocobofe natural utilizada foi fornecida pela empresa Bentonisa, localizada no estado da Paraíba – Brasil.

Ativação Ácida

Inicialmente foi preparada a solução aquosa 6M (100 mL) com o ácido clorídrico, no qual foi adicionada a argila chocobofe (10 g) seca e moída, em um bécker. Em seguida, a mistura foi agitada por 30 minutos utilizando um agitador magnético, tampou-se o recipiente com tampa de vidro e a dispersão ocorreu com uma temperatura de $25\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$. Após o tempo de reação (30 minutos), a mistura obtida foi filtrada e lavada com água destilada até que o pH do filtrado ficasse em torno de 7. O material obtido (argila chocobofe ácida) foi seco em estufa a $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 24 horas, posteriormente efetuou-se a desagregação e o peneiramento do mesmo.

Organofilização

Tanto a argila chocobofe natural, quanto a ativada com ácido (HCl-6M) foram submetidas ao processo de organofilização, realizando-se as trocas catiônicas com sal cloreto de cetil trimetil amônio, método direto de organofilização, o mesmo utilizado por ⁽⁹⁾. Primeiramente pesou-se 32g de argila chocobofe natural com o auxílio de uma balança analítica. Posteriormente separou-se 784 ml de água destilada em um béquer (1L), o mesmo foi cuidadosamente colocado em cima de uma chapa aquecedora e abaixo de um agitador mecânico. Acionou-se o agitador a uma taxa de 600 rpm e adicionou-se as 32g de argila pesada

anteriormente. Esperou-se 20 min até a homogeneização da solução. Sabe-se que a argila chocobofe é policatiônica, sendo necessário a adição do carbonato de sódio para transformá-la em monocatiônica. Adicionou-se portanto, 9,4ml de carbonato de sódio a 20%, sob aquecimento e ainda sob agitação até uma temperatura aproximada de 95°C. Mediante a verificação da temperatura, esperou-se o processo de resfriamento da solução. Posteriormente pesou-se 20,4g de Sal quaternário de amônio (GENAMIM) a uma proporção de 80 meq/100g. Adicionou-se o Genamin à mistura contida no agitador e aumentou-se a rotação do agitador para 1300 rpm. Após 30 min, desligou-se o agitador mecânico, e o mesmo foi retirado do béquer. Posteriormente a solução foi filtrada com o auxílio de uma bomba à vácuo. O filtrado obtido foi seco em estufa a 60°C por 24h, em seguida desagregado, triturado e transpassado em uma peneira de malha 200 mesh. Obteve-se então as argilas chocobofe organofílica e organo-ativada ácida.

CARACTERIZAÇÃO

Difração de Raios-X (DRX)

Neste trabalho foi utilizado o método de varredura que consiste na incidência dos raios X sobre a amostra em forma de pó, compactada sobre um suporte. 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° .

Espectroscopia 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.

Capacidade de Adsorção

A avaliação da capacidade de adsorção nos solventes orgânicos gasolina, óleo diesel e querosene, foi baseada no “Standard Methods os Testing Sorbent Performace of Adsorbents” através das normas ASTM F716-82 e ASTM F726-99. Em um béquer (500 ml) colocou-se o solvente a ser testado até uma altura aproximada de 2cm. Posteriormente colocou-se 1g do material adsorvente a ser testado em uma cesta (fabricada em tela de aço inoxidável com malha ABNT 200, abertura de 0,075mm). Esse conjunto foi pesado e colocado no béquer em contato com o solvente por 15 minutos. Após esse tempo, deixou-se escorrer o excesso por 15 segundos e realizou-se uma nova pesagem.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nas Figuras 1, 2 e 3, são apresentados os difratogramas de raio X das amostras da argila chocobofo natural, organofílica e organo-ativada ácida.

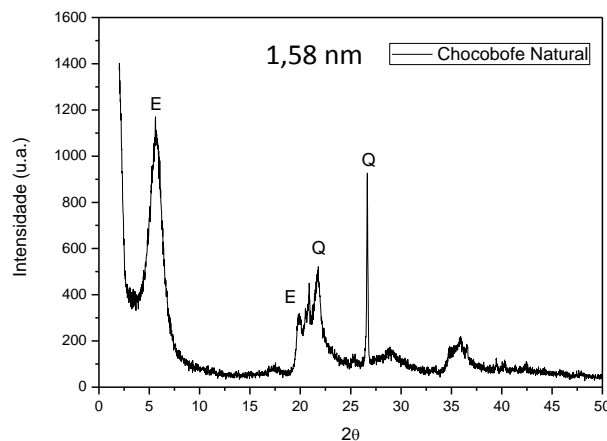


Figura 1- Difratograma de raios-X da amostra chocobofo natural.

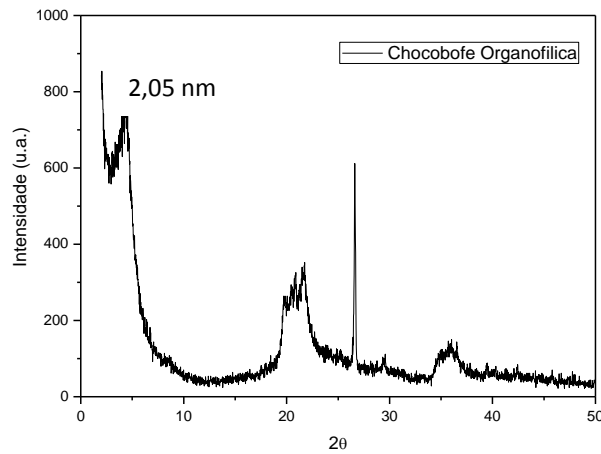


Figura 2- Difratoograma de raios-X da amostra chocobofe organofílica.

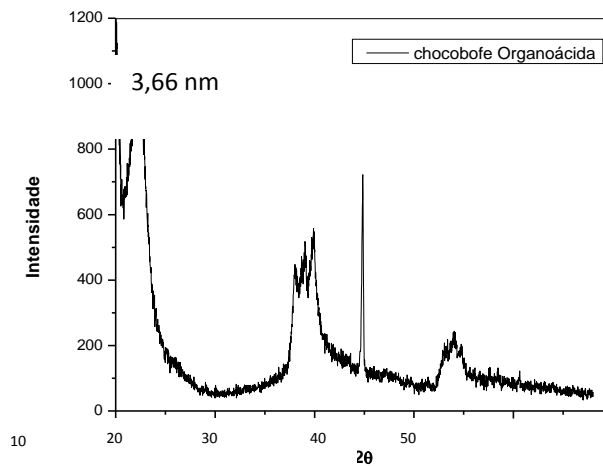


Figura 3- Difratoograma de raios-X da amostra chocobofe organo-ácida.

Por meio dos difratogramas é possível verificar que a argila chocobofe natural (Figura 1) apresenta reflexão do grupo da esmectita (E) que aparece em aproximadamente $6,63^\circ$ e corresponde ao espaçamento basal (d_{001}) de 1,58 nm. Observam-se também outros picos que são referentes a minerais não esmectíticos como o quartzo que se apresenta como impureza ^(10,11). É possível verificar, a partir da Figura 1, que a argila natural evidencia a intensidade mais alta dos picos característicos da argila do tipo esmectíticos e se encontram dentro da faixa apresentada pelos argilominerais desse grupo 1,2 – 1,4 nm ⁽¹²⁾.

Na Figura 2 (argila organofílica); observa-se um deslocamento de picos e um aumento do espaçamento basal de 1,58 nm para 2,05 nm, ao comparar com a

Figura 1 (argila natural). Esta diferença foi de 0,47 nm. Esse aumento expressivo na $d_{(001)}$ da argila BSN-01 organofílica, confirma a efetiva intercalação do cátion quaternário de amônio (Genamin) nas camadas interlamelares da argila. Essa expansão da camada da argila também foi encontrada na literatura independentemente do sal utilizado ^(13,14).

Na Figura 3 (argila organo-ácida) verifica-se um aumento no espaçamento basal de 1,58 nm para 3,66 nm, exibindo uma diferença de 2,08 nm. Ao comparar os resultados de DRX da argila organofílica (Figura 2) com a argila organo-ácida (Figura 3) constata-se que o aumento do espaçamento basal é superior para a argila organo-ácida. Comprova-se assim que o tratamento ácido anterior ao processo de organofilização, para obtenção da argila organo-ácida, proporciona uma maior abertura da camada estrutural da argila, contribuindo positivamente para o aumento da capacidade de adsorção do material adsorvente.

A Tabela 1 apresenta os resultados obtidos por EDX para as amostras: argila chocobofo natural e organofílica.

Tabela 1. Análise química das amostras.

Compostos	Natural	Organofílica
SiO ₂	68,02	66,82
Al ₂ O ₃	18,87	19,64
MgO	2,40	2,47
Fe ₂ O ₃	9,62	10,35
CaO	1,08	0,72

Analisando-se os resultados apresentados na Tabela 1, observa-se que os componentes abundantes na argila chocobofo em sua forma natural são SiO₂ (68,02 %) e Al₂O₃ (18,87 %), que são provavelmente provenientes dos minerais argilosos esmectita, caulinita e sílica livre ⁽¹⁵⁾. A amostra apresenta valores de Al₂O₃ inferior a 46% que segundo a ABNT, classifica o material como sílico-aluminoso. Observa-se também, uma quantidade de Fe₂O₃ (9,62 %) provavelmente proveniente do reticulado cristalino dos argilominerais do grupo da esmectita, além disso a presença

dos óxidos de magnésio (MgO) e cálcio (CaO) são referentes aos cátions trocáveis presentes na estrutura das argilas ⁽¹⁶⁾.

As amostras da argila, tanto na sua forma natural quanto modificada quimicamente (organofílica) apresentam uma maior quantidade de óxido de silício (SiO₂) e de óxido de alumínio (Al₂O₃) se comparado com os outros componentes, totalizando um percentual acima de 86% para ambos. Também apresentam um teor apreciável de óxido de ferro na forma de óxido de ferro III (Fe₂O₃).

Após a organofilização, observou-se uma redução significativa do óxido de cálcio decorrente da troca catiônica que ocorre com a intercalação dos cátions de amônia na estrutura da argila.

O teste da capacidade de adsorção tem como finalidade avaliar o potencial de adsorção dos adsorventes argilas Chocobofe: natural, organofílica e organo-ativada ácida em solventes orgânicos (gasolina e querosene) Os resultados desse teste estão ilustrados na Figura 4 e são expressos em grama de solvente por grama de argila.

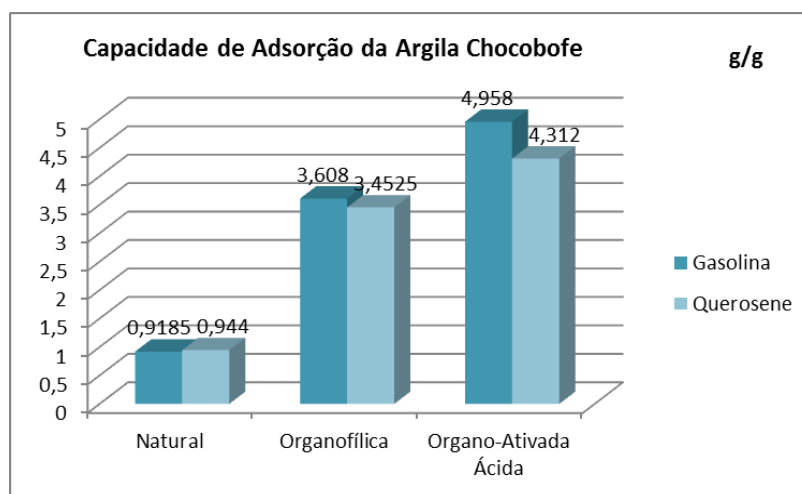


Figura 4. Resultados de Capacidade de adsorção para as argilas Natural, Organofílica e Organo-ativada ácida.

A argila chocobofe natural apresentou baixos valores de capacidade de adsorção nos solventes orgânicos utilizados (gasolina e querosene). As amostras de argila chocobofe tratada (organofílica e organo-ativada ácida) exibem valores de capacidade de adsorção superiores em relação a amostra natural. Comparativamente, a argila organo-ativada ácida apresentou melhores resultados

para os solventes gasolina e querosene, indicando que o tratamento ácido seguido do processo de organofilização melhorou as propriedades de adsorção da argila.

CONCLUSÕES

Através da técnica de difração de raios X foi possível verificar um aumento no espaçamento basal na argila natural de 1,58 nm para 3,66 na organo ativada ácida, além da diminuição dos picos de quartzo, em decorrência da ativação ácida. Concomitantemente, foi possível verificar através dos resultados de EDX que o óxido de silício (SiO₂) e o de óxido de alumínio (Al₂O₃) tanto na argila chocobofe natural quanto na organofílica compõem grande parte da estrutura da argila e que a quantidade de óxido de cálcio da argila após organofilização teve uma redução de 33,3% evidenciada pela troca catiônica que ocorre durante a intercalação do sal quaternário na estrutura. Analisando os resultados referente à capacidade de adsorção fica evidente que a argila organo-ativada ácida, apresentou maior eficiência de adsorção nos solventes testados, comprovando-se que o tratamento ácido anterior ao processo de organofilização melhora as propriedades de capacidade de adsorção.

REFERÊNCIAS

1. NAÇÕES UNIDAS. World Population Ageing 1950-2050. Nova York: Divisão de População do Departamento de Assuntos Econômicos e Sociais. Relatório, 2009.
2. WALTERS, R. W.; LUTHY R. G.; Environmental Science Technology, 18, 395 – 403, 1984.
3. CONAMA, Conselho Nacional do Meio Ambiente. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes. Complementa e altera a Resolução n. 357, de 17 de março de 2005. Resolução n. 430, de 13 de Maio de 2011.
4. TEIXEIRA-NETO, E. ; TEIXEIRA-NETO, A. A. Modificação química de argilas: desafios científicos e tecnológicos para obtenção de novos produtos com maior valor agregado. Quím. Nova. vol.32, São Paulo, 2009.
5. SOUZA SANTOS, P. Ciência e Tecnologia de Argilas, v. 1, 2a Ed., Ed. Edgard Blücher Ltda, 1989.

6. GONZAGA, A. P. D.; ALMEIDA, H. S.; NUNES, Y. R. F.; MACHADO, E. L. M.; e D'ANGELO NETO, S. Regeneração Natural da Comunidade Arbórea de dois Fragmentos de Floresta Decidual (Mata Seca Calcária) no Município de Montes Claros, MG. Revista Brasileira de Biociências, Porto Alegre, v. 5, supl. 2, p. 531-533, 2007.
7. BARAÚNA, O. S., Argilas esmectitas do nordeste brasileiro. Anais do II Congresso Brasileiro de Engenharia de Minas, 2, 667-698, 1993.
8. SILVA, E. L.; SILVA, M. M.; RODRIGUES, M. G. F. Capacidade de adsorção em solventes orgânicos (gasolina, óleo diesel e querosene) em argilas modificadas (organo-ativada ácida). 17º Congresso Brasileiro de Catálise e VII Congresso de Catálise do Mercosul, Gramado 2013.
9. 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, p.1-8, 2007.
10. WANG, C. C.; JUAN, L. C.; LEE, C. K.; HSU, T. C.; LEE, J. F.; CHAO, H. P., J. Colloid and Interface Science, 280, 27-35, 2004.
11. 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.
12. MURRAY, H. H. Applied Clay Mineralogy, Developments in Clay Science, 1ª Ed., 2006.
13. SILVA, A.; VALENZUELA-DIAZ, F.R.; MARTINS, G. S. V.; RODRIGUES, M. G. F. Preparação de argilas organofílicas usando diferentes concentrações de sal quaternário de amônia. Cerâmica, v.53, p.417-422, 2007.
14. RODRIGUES, S. C. G.; RODRIGUES, M. G. F.; PEREIRA, K. R. O.; VALENZUELA-DÍAZ, F. R. Performance of organophilic Clay as adsorbent in the oil/water separation process. Brazilian Journal of Petroleum and Gas 4:49-58, 2010.
15. HAJJAJI, M.; KACIM S.; ALAMI, A.; BOUADILI, A.; MOUNTASSIR, M.; Applied Clay Science, 20, 1-12, 2001.
16. SOUZA SANTOS, P. Ciência e Tecnologia de Argilas. 2ª Ed; São Paulo: Edgard Blücher. v. 2, 1992.

OBTAINING OF CLAYS ORGANO-ACTIVATED ACID AND ORGANOPHILIC AIMING AT THE UTILIZATION OF HIS ESTATES ADSORPTIVE FOR REMOVAL OF ORGANIC POLLUTANTS

ABSTRACT

The objective of this work aim to produce clays organo-activated acid and organophilic from the clay betonítica polycationic (CHOCOBOFE) of the group of the esmectitas and subsequently perform the characterization for determine which of them was more efficient as the removal of organic pollutants. Previously to the organophilization, was carried out the process of acid activation through the utilization of the acido hydrochloric (HCl) 0.6M, subsequently proceeded through the intercalation of the quaternary salt of ammonium between the unit cells of the clay for to obtain of the clay organo - clay activated. In parallel to this procedure, was carried only the addition of the quaternary salt for the obtaining of the clay organofílica. The procedures of characterization carried out were: Diffraction of Rays X (DRX), spectrophotometry by Energy Dispersive X-rays (EDX). Through the tests of EDX was possible identify the chemical components and verify the removal of impurities due to the acid activation. The results of the DRX confirmed by increasing of the basic spacing, to effective intercalation of the quaternary salt to the structure of the clay mineral. Both the clays produced, presented a satisfactory result as regards the adsorption capacities being to organo-active acid more effective.

Keywords: Chocobofe clay, acid activation, organophilization, organic solvents.