



TRATAMENTO DE ÁGUAS OLEOSAS POR ARGILAS ORGANOFÍLICAS OBTIDAS PELO MÉTODO ÍON-DIPOLO

Nathalia Oliveira Araújo¹; José Vinícius Miranda de Figueirêdo¹; Adriana Almeida Cutrim¹;
Kleber Ricardo de Oliveira Pereira².

¹ Universidade Federal de Campina Grande, Unidade Acadêmica de Engenharia Mecânica –
nathaliaoaraujo@gmail.com

² Universidade Federal de Campina Grande, Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais –
kleberonric@usp.br

RESUMO

As argilas organofílicas são obtidas a partir de argilas *in natura* pela troca iônica dos cátions interlamelares por cátions orgânicos possuindo uma cadeia com ao menos doze átomos carbonos. Neste estudo, a metodologia utilizada para promover a organofilização foi a intercalação íon-dipolo, e a fonte de cátions orgânicos foi o sal quaternário de amônio nas concentrações de 70meq/100g e 80 meq/100g. Após o tratamento, as argilas organofílicas foram submetidas às caracterizações por Difração de Raios X (DRX), Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) e Inchamento de Foster. Através da Difração de Raios X observou-se aumento na distância basal da argila de 14,96 para 17,11 e 18,55 , crescendo com o aumento da concentração de surfactante. Para ambas as concentrações, a espectroscopia mostrou o aparecimento de bandas nas faixas de 2850 – 2930 cm⁻¹ e 1480 cm⁻¹, que se referem aos grupos CH₂ e CH₃, ausentes na argila natural, e que comprovam a organofilização da amostra. No teste de Inchamento de Foster para o solvente orgânico querosene, o teste revelou inchamento baixo e para diesel e gasolina, inchamentos médio e alto, respectivamente. A utilização da argila organofilizada para tratamento de águas residuais oleosas resultou numa redução no teor de óleo do efluente de 1000 mg/L para 50,1 e 400,2 mg/L, quando se utilizou argila organofilizada nas concentrações de 70meq/100g e 80 meq/100g, respectivamente.

Palavras-chave: Argilas, argilas organofílicas, bentonita, tratamento de efluente, petróleo.

1. INTRODUÇÃO

Água misturada com óleo é produzida em grandes volumes em muitos processos industriais inclusive na produção e refino de petróleo. Durante o processo de refino são utilizados em média 246 a 340 litros de água por barril de óleo cru [ALVA-ARGÁEZ; KOKOSSIS; SMITH, 2007; apud SANTAELLA et. al, 2009], gerando uma quantidade de água residuária em torno de 0,4 a 1,6 vezes o volume de óleo processado [FICA-PIRAS, 2000; apud SANTAELLA et. al, 2009]. Esta mistura deve ser tratada para

separar o óleo da água antes que possa retornar ao meio ambiente ou mesmo ser reutilizada no processo [SILVA, 2005].

No Brasil, apesar de não existir legislação específica para efluentes gerados em refinarias, ou quaisquer outras fontes petrolíferas, o Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA), através da Resolução 357/2005, atualizada e complementada em 2011 pela resolução N° 430, estabelece parâmetros orgânicos e inorgânicos como padrões de lançamento de efluentes em corpos de água receptores de qualquer fonte poluidora [AMARAL et. al., 2010].



1.1. Argilas

As argilas são rochas sedimentares formadas pela alteração dos silicatos de alumínio componentes de rochas, quer de origem magmática, metamórficas ou sedimentares. Os silicatos de alumínio mais abundantes são os feldspatos e as micas. É principalmente da decomposição desses minerais que resultam as grandes massas de argila que cobrem a superfície do solo e enchem as depressões dos terrenos [ABREU, 1973].

Embora não aparente, os minerais específicos das argilas (os argilominerais) são constituídos por minúsculos cristais que, unidos uns aos outros, formam grãos menores que 0,01mm. Na determinação de sua composição química aparecem como elementos essenciais a sílica (SiO_2), e a alumina (Al_2O_3), além de óxidos de ferro (Fe_2O_3), magnésio (MgO), cálcio (CaO), sódio (Na_2O), potássio (K_2O) e outros, assim como quantidades variáveis de água de constituição [LIRA FILHO, 1973].

As argilas são geralmente constituintes de algumas argilas especiais (que recebem nomes específicos como caulim e bentonita), também chamadas “argilas industriais”, são matérias-primas para alguns segmentos das Indústrias de Processamento Químico e também são objeto de estudo da Engenharia Química, da Química e da Ciência e Tecnologia dos Materiais.

1.1.1. Argilas bentonitas

Bentonita é uma terminologia aplicada a argilas com granulação muito fina composta essencialmente por minerais do grupo das esmectitas, sendo mais comum a montmorilonita. É uma argila que adicionalmente pode conter minerais acessórios como: quartzo, cristobalita, feldspato, pirita, carbonatos, clorita, caulinita, mica e ilita.

Possui partículas de tamanhos que podem variar de 2 μm a 0,1 μm e formato de placas ou lâminas, que são caracterizadas por estruturas constituídas

por duas folhas tetraédricas de sílica com uma folha central octaédrica de alumina, que são unidas entre si por átomos de oxigênio comuns a ambas folhas, conforme a Figura 1 (PAIVA, 2008).

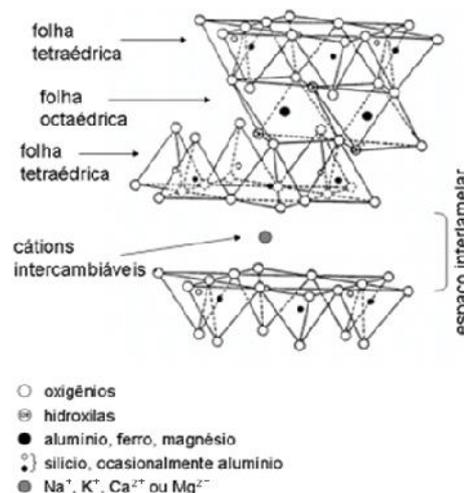


Figura 1: Estrutura das argilas esmectíticas. [TEIXEIRA NETO, 2009]

Argilas esmectíticas são amplamente utilizadas na indústria, sendo que suas aplicações estão associadas à sua capacidade como adsorventes e espessantes e estas propriedades podem ser incrementadas por tratamentos térmicos e químicos. Recentemente, diversos estudos apontam uma crescente tendência de utilização de argilas como adsorventes.

As argilas bentoníticas exibem alta capacidade de troca de cátions. Isto é, os cátions dentro das lamelas cristalinas e, principalmente, os cátions interlamelares podem ser trocados por outros cátions presentes em uma solução aquosa sem que isso modifique a estrutura cristalina das argilas [TEIXEIRA NETO, 2009].

1.1.2. Argilas organofílicas

Estudos prévios demonstraram que a inserção de surfactantes em espaços intercamadas na argila montmorilonita melhora a adsorção de compostos químicos hidrofóbicos, tais como compostos orgânicos. [FATIMAH, 2013]



As argilas organofílicas são obtidas a partir de argilas esmectíticas pela troca iônica dos cátions interlamelares de argilas catiônicas por cátions orgânicos (sais quaternários de amônio) possuindo ao menos uma cadeia com doze ou mais carbonos. Dessa forma, a superfície das lamelas individuais de argila torna-se hidrofóbica [TEIXEIRA NETO, 2009].

Segundo Cipolletti [2014], o uso das montmorilonitas para este fim é majoritário por que estas argilas apresentam vantagens em relação a muitos outros adsorventes devido ao seu baixo custo (cerca de US\$ 350 por tonelada) e grande disponibilidade em muitos países, principalmente no Brasil.

O procedimento de organofilização da argila é a etapa chave para que ocorra uma dispersão e esfoliação bem sucedida das partículas da argila na matriz polimérica. A natureza organofílica reduz a energia superficial e torna a argila mais compatível com polímeros orgânicos e o aumento no espaçamento basal facilita a intercalação das cadeias poliméricas entre as camadas da argila [PAIVA, 2008].

2. METODOLOGIA

2.1. Materiais

Foi utilizada argila do tipo esmectítico, na forma de pó, proveniente do Estado da Paraíba e Sal Quaternário de Amônio (SQA) líquido, comercialmente denominado por Genamin CTAC-50, com concentração de 50% na solução.

2.2. Métodos

2.2.1. Preparação da argila organofílica

Para a preparação das argilas organofílicas foi utilizada a metodologia Intercalação Íon-dipolo, baseada nos estudos desenvolvidos por Merinska et al [2002]. Foi utilizada a proporção de 32 g de argila seca e quantidade de SQA de 70

e 80 meq/100 g de argila. As amostras foram denominadas AO70I e AO80I, respectivamente.

Colocou-se a argila e o SQA em um béquer e misturou-se manualmente até obter-se uma pasta. Após isto, a amostra foi levada para a estufa a 80 °C, por 24 horas.

Retirou-se a amostra da estufa, fez-se a desagregação usando um pistilo e almofariz e peneirou-se em uma peneira de malha 200 *mesh*.

Na Figura 2 apresenta-se um fluxograma de preparação via Intercalação Íon-dipolo.



Figura 2: Preparação da argila organofílica via Intercalação Íon-dipolo

2.2.2. Teste de inchamento de Foster

A análise dos resultados do teste de inchamento de Foster foi realizada de acordo com as considerações propostas por Vianna et al. [2002], apresentadas na Tabela 1.



Tabela 1: Considerações adotadas para o teste de inchamento de Foster

Inchamento	Faixa
Não-inchamento	Igual ou inferior a 2 ml/g
Baixo	3 a 5 ml/g
Médio	5 a 8 ml/g
Alto	Acima de 8 ml/g

[VIANNA ET. AL, 2002]

O Inchamento de Foster foi realizado com o auxílio de uma proveta com capacidade volumétrica de 100 ml onde colocou-se 50 ml do solvente (água ou solvente orgânico), e em seguida, foi adicionado lentamente 1 g da amostra em análise.

Foi realizada a leitura do volume uma hora após o término da adição da amostra e a outra leitura foi realizada 24 horas após.

2.2.3 Separação Óleo/Água

O sistema de tratamento do efluente oleoso mostrado na Figura 3 foi montado com base nos estudos de Silva [2005]. O efluente sintético foi preparado pela mistura do composto orgânico diesel em água, com concentração de 1000mg/L, sob agitação contínua à 1500rpm em agitador mecânico, a temperatura ambiente. A coluna de separação utilizada foi preenchida com 4g da argila em estudo, na forma de pellets, obtidos pela mistura da argila em pó com álcool etílico, forçada através de uma seringa e seca em estufa à 70°C. O sistema teve o auxílio de uma bomba submersa no béquer que continha o efluente, transferindo assim a emulsão oleosa para coluna. O efluente filtrado pela coluna foi coletado e enviado para análise espectrofotométrica com comprimento de onda de 262 nm, para verificação do teor de composto orgânico residual após tratamento.

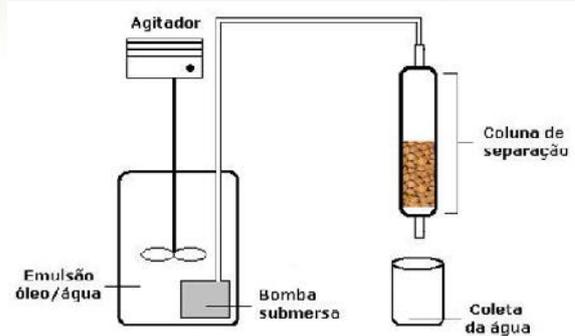


Figura 3: Esquema do sistema utilizado na separação óleo/água [SILVA, 2005]

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Difração de Raios X (DRX)

Na Figura 4 apresenta-se a curva de difração de Raios X para as amostras bentonítica natural (ABN) e organofílicas.

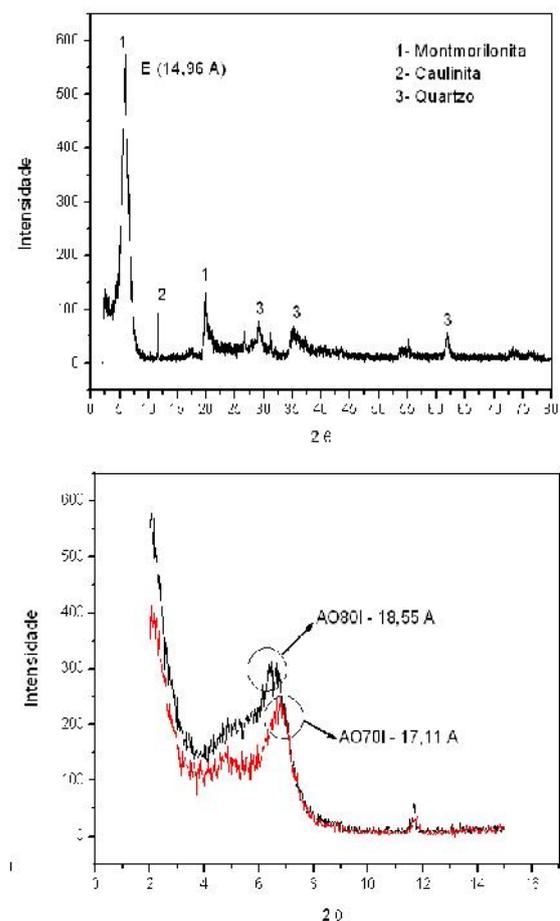


Figura 4: Curvas de difração de Raios X para as amostras ABN, AO70I e AO80I.



A curva de Difração de Raios X da ABN revelou a presença do pico na região que corresponde ao grupo da esmectita, indicando a distância basal (d_{001}) entre as lamelas da montmorilonita na ordem de 14,96 .

Analisando as curvas para as argilas tratadas, é possível observar que estas realmente tratam-se de um material quimicamente modificado, pois quando comparadas com a amostra ABN estas apresentaram um aumento na distância basal, de 14,96 para 18,55 e 17,11 , respectivamente. Liu [2012] também utilizou a Difração de Raios-X para verificar que valores de espaçamento basal aumentaram proporcionalmente à quantidade de cátions orgânicos utilizados na síntese da argila organofílica.

3.2. Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Na Figura 5 ilustra-se o espectro na região do infravermelho das argilas bentonítica natural e organofílicas.

Analisando o espectro da ABN, observa-se o aparecimento de bandas na faixa de $3628 - 3633 \text{ cm}^{-1}$ e na faixa de 1630 cm^{-1} , correspondentes às vibrações do grupo O-H e do grupo H-O-H, o que confirma a presença de hidroxila e de água na estrutura da argila.

As vibrações do grupo Al-O, são observadas na faixa de 800 cm^{-1} . A banda na faixa de $1040-1100 \text{ cm}^{-1}$ provavelmente correspondem às vibrações do grupo Si-O, o que comprova a presença do elemento silício, componente principal da estrutura do argilomineral montmorilonita. Este resultado apresenta concordância com o resultado da Difração de Raios X apresentado na Figura 4.

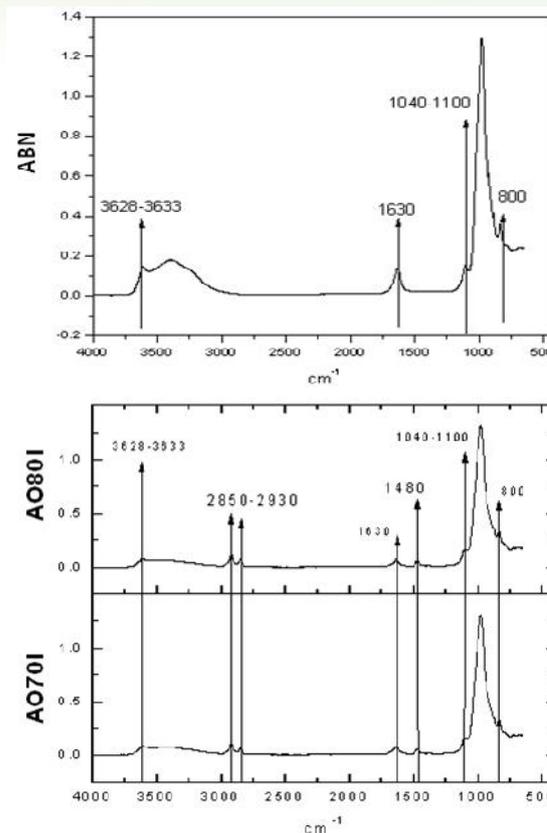


Figura 5: Espectro na região do infravermelho para as amostras ABN, AO70I e AO80I.

Para as amostras AO70I e AO80I verifica-se que, mesmo após o processo de organofilização, as amostras apresentam vibrações nas bandas de $3628 - 3633 \text{ cm}^{-1}$ e 1603 cm^{-1} , porém, com menor intensidade, o que pode caracterizar uma redução na quantidade adsorvida de água. Bandas características da argila bentonita continuam presentes no espectro, o que demonstra que o processo de organofilização não modificou a estrutura da argila. Porém, observa-se o aparecimento de bandas na faixa de $2850-2930 \text{ cm}^{-1}$, que provavelmente corresponde às vibrações do grupo CH_2 e na faixa de 1480 cm^{-1} que corresponde às vibrações do grupo CH_3 . Tanto o CH_2 como o CH_3 fazem parte da estrutura química do SQA. Logo, estas bandas indicam a presença do sal na amostra, ou seja, a ocorrência da organofilização da argila.



3.3. Inchamento de Foster

A Figura 6 apresenta os resultados do inchamento de Foster para a argila natural e para as argilas tratadas, nos solventes água, gasolina, diesel e querosene.

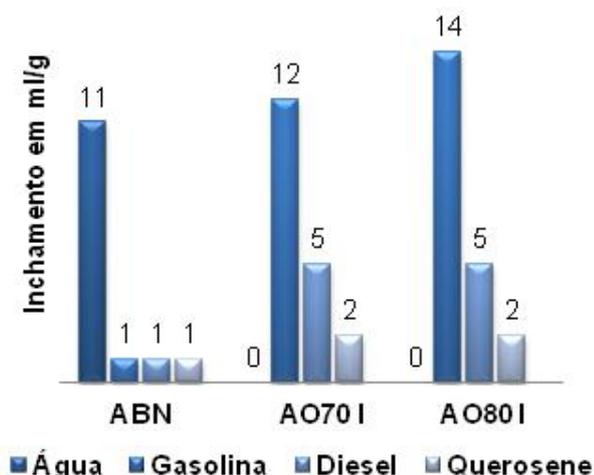


Figura 6: Inchamento de Foster para as amostras ABN, AO70I e AO80I.

Analisando os dados apresentados na Figura 6 é possível verificar que a ABN apresentou alto inchamento em água, mas não inchou em nenhum dos solventes orgânicos. As amostras AO70I e AO80I não incharam em água, mas apresentaram alto inchamento em gasolina, principalmente a amostra obtida com maior concentração de SQA. O inchamento no solvente diesel foi médio e para querosene, baixo.

3.4. Separação Óleo/Água

Os resultados para a análise do teor de água são mostrados na Tabela 2.

Tabela 2: Resultado da Espectrofotometria.

Amostra	Teor de Óleo (mg/L)
Efluente sem tratamento	1000,0
Efluente tratado com AO70I	400,2
Efluente tratado com AO80I	50,1

Observa-se que a amostra AO80I foi muito mais eficiente na remoção do óleo emulsionado na água, mas mesmo a amostra AO70I obteve um resultado considerável no tratamento, com remoção de cerca de 60% do óleo.

4. CONCLUSÕES

Através da organofilização de uma argila bentonítica sódica utilizando o SQA Genamin CTAC-50 e da caracterização das amostras natural e organofilizadas pôde-se observar que ocorreu a hidrofobização da argila em estudo, uma vez que a partir dos resultados obtidos houve indicação da presença de compostos orgânicos na estrutura da argila, aumento da distância interlamelar para as amostras tratadas e não inchamento em água.

O tratamento do efluente oleoso com as argilas em estudo obteve resultado positivo para ambas as amostras organofílicas, com redução considerável do teor de óleo disperso na água.

5. AGRADECIMENTOS

Ao Programa Institucional de Bolsas de Iniciação Científica – PIBIC/CNPq/UFPG.

Aos coordenadores dos laboratórios: Laboratório de Avaliação e Desenvolvimento de Biomateriais no Nordeste (CERTBIO); Laboratório de Caracterização de Materiais da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais e Laboratório de Novos Materiais (LabNOV) da Unidade Acadêmica de Engenharia Química por viabilizarem a caracterização das amostras.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABREU, S. F. *Recursos minerais do Brasil*, Ed. Edgard Blücher, 2ª ed., V. 1, São Paulo-SP, 1973.



AMARAL, R. L. **Preparação e Uso de uma Argila Organofílica como Adsorvente da Mistura de Benzeno e Tolueno.** Recife, 2010.

CIPOLLETTI, V., GALIMBERTI, M., MAURO, M., GUERRA, G. **Organoclays with hexagonal rotator order for the paraffinic chains of the compensating cation. Implications on the structure of clay polymer nanocomposites,** Applied Clay Science, Nº 87, 2014.

FATIMAH, I., HUDA, T., **Preparation of cetyltrimethylammonium intercalated Indonesian montmorillonite for adsorption of toluene.** Applied Clay Science, Nº 74, 2013.

LIRA FILHO, D. P. de. **Perfil analítico da bentonita.** Ministério das Minas e Energia, Departamento Nacional da Produção Mineral (DNPM), boletim n. 4, 1973.

LIU, N., WANG, M., LIU, M. ET AL. **Sorption of tetracycline on organo-montmorillonites.** Journal of Hazardous Materials, Nº225-226, 2012.

MERINSKA, D. et al. **polymer/clay nanocomposites based on MMT/ODA intercalates,** Comp. Interf. 9 529-540, 2002.

PAIVA, L. B., MORALES, A. R., DÍAZ, F. R. V.; **Argilas organofílicas: características, metodologias de preparação, compostos de intercalação e técnicas de caracterização.** São Paulo, 2008.

Resolução Ambiental Nº 430 de 13 de maio de 2011 do Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA.

SANTAELLA, Sandra Tédde. et. al. **Tratamento de Efluentes de Refinaria de Petróleo em Reatores**

com Aspergillus Níger. Forataleza CE, 2009.

SILVA, A. A.; **Estudo de argilas organofílicas destinadas à separação óleo/água.** 2005, 138p. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Campina Grande, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química Campina Grande – PB.

TEIXEIRA NETO, E.; TEIXEIRA NETO, A. A. **Modificação química de argilas: desafios científicos e tecnológicos para obtenção de novos produtos com maior valor agregado.** Química Nova. Vol 32, n 3. São Paulo, 2009.

VIANNA, M. M. G. R.; 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, 2002.