

AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DA ARGILA ATAPULGITA IN NATURA E ORGANOFÍLICA NA ADSORÇÃO DE ÓLEO

Thianne Silva Batista¹; Ítalo Barros Meira Ramos¹; Valdete Campos Silva¹, Bianca Viana de Sousa¹

¹Universidade Federal de Campina Grande, Unidade Acadêmica de Engenharia Química - thianne.siilva@gmail.com

RESUMO

A característica hidrofóbica da argila, adquirida com o processo de organofilização, favorece a sua utilização na adsorção de contaminantes orgânicos. Assim, objetivo deste trabalho foi avaliar a capacidade de adsorção da argila atapulgita in natura e organofilizada na remoção de óleo de efluentes sintéticos. Como também, identificar as mudanças ocorridas na argila atapulgita in natura e modificada por meio das técnicas de caracterização de Espectroscopia Eletrônica na Região do Infravermelho – FTIR e de Adsorção Física de Nitrogênio – método BET. Para obtenção do percentual de remoção de óleo, foram realizados ensaios seguindo um planejamento experimental 2², nos quais, os fatores foram: concentração inicial e o tempo de agitação. Diante dos resultados, verificou-se que a maior remoção foi de 67,57%, que reflete em uma capacidade de adsorção de 7,23 mg de óleo por grama de argila organofílica, enquanto que a argila in natura apresentou 40,28% de remoção e uma capacidade de 4,31 mg/g. Portanto, foi possível demonstrar que o processo de organofilização favoreceu o aumento da capacidade de adsorção de óleo da argila.

Palavras-chave: organofilização, argila atapulgita, remoção de óleo, capacidade de adsorção.

1. INTRODUÇÃO

As atividades indústrias são as principais responsáveis pelo constante lançamento de efluentes contaminados em corpos aquáticos, acarretando sérios riscos ao meio ambiente. Os contaminantes variam entre metais pesados, derivados do petróleo, graxas, óleos etc. Diversas fontes poluem a água com óleo, desde vazamentos de navios petroleiros que causaram grandes catástrofes ecológicas até atividades do cotidiano [WAEKENS, 2010].

O lançamento de óleos diretamente no ambiente sem devido controle provocam graves problemas de poluição do solo, das

águas e do ar. É neste contexto que as legislações ambientais, cada vez mais rigorosas, vêm obrigando as indústrias a realizarem um tratamento de seus resíduos líquidos, para reutilização no processo ou descarte no meio ambiente. A Resolução 430/11 do CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente) tem estabelecido critérios em relação ao teor de óleo, exigindo como nível máximo uma concentração de descarte de 20 mg.L⁻¹ para óleos minerais e 50 mg.L⁻¹ para óleos vegetais [CONAMA, 2011].

Portanto, diferentes métodos foram desenvolvidos com a finalidade de remover óleo e outros poluentes orgânicos de resíduos industriais. Porém, com o intuito de

minimizar os custos do processo, pesquisas focaram no uso de materiais adsorventes, podem-se destacar os argilominerais, pois são acessíveis e de baixo custo, o que os tornam uma alternativa rentável em relação a outros tratamentos [SÁNCHEZ *et al.*, 2006].

A argila atapulgita é um argilomineral que apresenta propriedades físico-químicas que propiciam diversas aplicações. No entanto, modificações químicas podem ser realizadas com intuito do ajuste de suas propriedades, agregando novas funcionalidades [GOMES, 1988].

Uma das modificações obtida por surfactantes é a substituição dos cátions presentes na argila, geralmente com o sódio (Na^+), pois, este cátion é facilmente trocável pelos cátions orgânicos dos sais quaternários de amônio. Este processo é denominado organofilização [KAKEGAWA; OGAWA, 2002]. As argilas organofílicas apresentam caráter hidrofóbico, o que faz da argila um ótimo adsorvente seletivo a poluentes orgânicos presentes, principalmente, em efluentes industriais [SILVA *et al.*, 2006].

Diante o exposto, o presente trabalho propõe a realização do processo de organofilização na argila atapulgita *in natura* tendo em vista proporcionar um melhoramento de sua seletividade de adsorção, e assim, avaliar a sua capacidade de

remoção de poluentes orgânicos de efluentes sintéticos.

2. METODOLOGIA

2.1 Preparação da argila

A argila foi primeiramente modificada para moncatiônica, seguindo estudo realizado por Pereira [2008] e para isso, manteve-se uma dispersão a 4% da argila *in natura* em água deionizada sob agitação por 20 minutos e acrescentou-se uma solução de carbonato de sódio a 20%, na proporção de 100 meq/100g da argila, em aquecimento até ebulição. Em seguida, a argila foi organofilizada de acordo com Valenzuela [1994], e foi mantida em um sistema aquoso em agitação por 25 minutos sob aquecimento a uma temperatura de 80°C. O sal quaternário brometo cetiltrimetilamônio foi inserido na proporção de 30 meq/100g da argila. Após o processo de organofilização, o sistema foi deixado em repouso por 24 horas. A amostra foi lavada para retirada do excesso do sal e seca por 24 horas.

2.2 Preparação das emulsões óleo/água

Para a obtenção das emulsões nas concentrações de 50, 75 e 100 mg.L⁻¹ utilizou-se o óleo lubrificante mineral da PETROBRAS, uma solução de cloreto de

sódio (5000 mg.L^{-1}) e água deionizada. As emulsões foram agitadas a 17000 rpm por 20 minutos para garantir a completa formação da emulsão água e óleo. As amostras foram acidificadas até um pH de aproximadamente 2 para evitar a aderência de gotículas de óleo na parede do recipiente e coagulação da mesma.

2.3 Realização dos ensaios de banho finito

Para obtenção dos efluentes sintéticos foram preparadas emulsões óleo/água e os ensaios foram executados utilizando 0,5 g de argilas com 50 mL da emulsão. Foram realizados planejamentos experimentais, utilizando a argila in natura e em seguida a argila organofílica. A Tabela 1 apresenta a matriz e os níveis reais e codificados das variáveis utilizadas no planejamento fatorial 2^2 com adição de três pontos centrais.

Tabela 1: Matriz de ensaios do planejamento incluindo os níveis reais e codificados das variáveis.

Ensaio	Fatores	
	Concentração	Tempo de agitação
1	(-1) = 50	(-1) = 1
2	(+1) = 100	(-1) = 1
3	(-1) = 50	(+1) = 3
4	(+1) = 100	(+1) = 3
5	(0) = 75	(0) = 2
6	(0) = 75	(0) = 2
7	(0) = 75	(0) = 2

Foi aplicado o teste p para comparar as médias. Se o valor de $p > 0,05$, não haverá efeito do fator e/ou interação e as variáveis controláveis não influenciarão na variável resposta.

2.4 Análises de concentração do óleo

A análise da concentração de óleo foi realizada por Espectrofotometria de Infravermelho com o equipamento HORIBA OCMA-350. A porcentagem de remoção (%Rem) e a capacidade de remoção (q_{eq}) foram obtidas através das Equações 1 e 2, respectivamente:

$$\% \text{Rem} = \left[\frac{C_0 - C_{eq}}{C_0} \right] \cdot 100 \quad [1]$$

$$q_{eq} = \frac{V}{m} (C_0 - C_{eq}) \quad [2]$$

Em que: C_0 = Concentração inicial (mg.L^{-1}); C_{eq} = Concentração final (mg.L^{-1}); V = Volume de solução (mL); m = Massa de adsorvente (g).

infravermelho da ATPG Organofílica.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Caracterização da argila

Nas Figuras 1 e 2 estão apresentados os resultados de espectrofotometria na região do infravermelho da ATPG *in natura* e ATPG Organofílica, respectivamente.

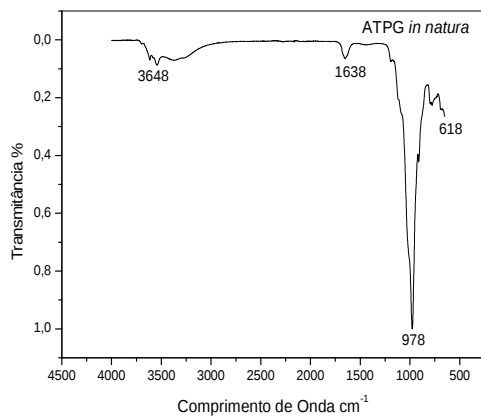


Figura 1: Espectrofotometria na região do infravermelho da ATPG *in natura*.

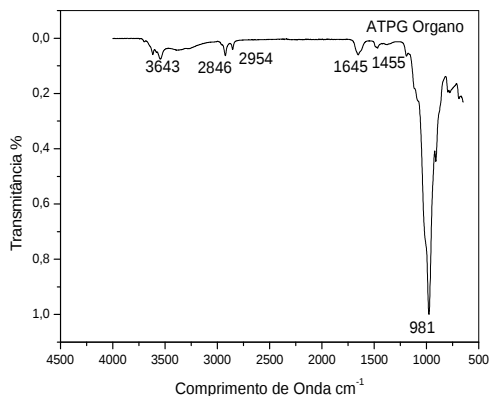


Figura 2: Espectrofotometria na região do

Observou-se na atapulgita *in natura* a presença de bandas em 3648 cm^{-1} e 3643 cm^{-1} , que são características do estiramento vibracional de grupos OH referentes às hidroxilas da água presente na estrutura da argila. A água coordenada ao Mg é confirmada pela banda em 1638 cm^{-1} , e a banda 978 cm^{-1} é característica de estiramento vibracional Si-O [SHEN et al., 2005; FROST; MENDELOVICI, 2006]. Na argila organofilizada, as bandas que aparecem entre 2954 e 2846 cm^{-1} são correspondentes do grupo CH_2 e em 1455 cm^{-1} são características dos grupos CH_3 e CH_2 indicando a presença do sal quaternário [LEITE et al., 2008].

As isotermas de adsorção - dessorção de N_2 (método BET) e o gráfico da distribuição do tamanho de poro da atapulgita *in natura* e organofílica estão apresentados Figura 3 e 4, respectivamente.

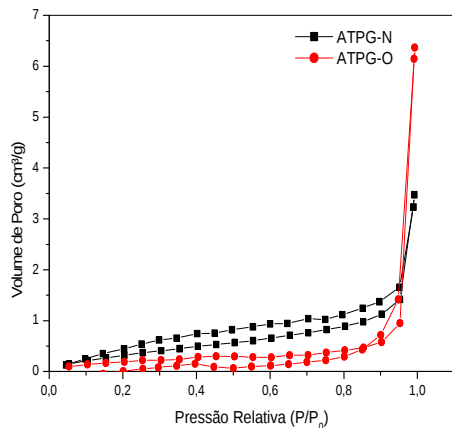


Figura 3: Isothermas de adsorção-dessorção de N_2 da atapulgita *in natura* e Organofílica

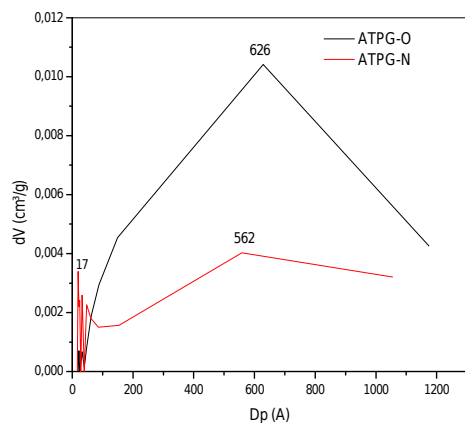


Figura 4: distribuição do tamanho de poro da atapulgita *in natura* e organofílica.

A isoterma de adsorção-dessorção para atapulgita *in natura* é classificado do tipo II [LIU *et al.*, 2012; ZHANG *et al.*, 2010; FRINI-SRASRA; SRASRA 2010]. Esta exibe um leve ponto de inflexão aproximadamente na pressão relativa de 0,25, correspondente à formação da monocamada e o começo da adsorção na multicamada. Para a atapulgita

organofílica a isoterma é classificada do tipo III, típica da adsorção de vapores em materiais hidrofóbicos, o que caracteriza o processo de organofilização da argila atapulgita. Ambas exibiram laços de histerese do tipo H3, indicando que os materiais são constituídos de agregados de partículas plainadas formando poros similares a fendas [SING *et al.*, 1985].

Quando a pressão relativa é inferior a 0,25, a adsorção que ocorre em monocamada indica que a superfície da atapulgita é pobre em microporos. Em contrapartida, quando a pressão relativa é maior que 0,25 a adsorção aumenta rapidamente com uma visível separação da histerese da isoterma. Isso comprova que a argila é um sólido mesoporoso, pois a etapa condensação capilar, característica de sólidos mesoporosos, predomina o processo de adsorção [FERREIRA, 2013]. No entanto, Sing *et al.*, [1985] afirmam que, se o sólido contém região de macroporos, a curva da isoterma sobe rapidamente próximo de $P/P_0=1$ e, se os macroporos são muito extensos, pode exibir uma subida essencialmente vertical.

De acordo com a distribuição de poros da Figura 4 verifica-se a existência de dois diâmetros médios de poros distribuídos nos picos para a atapulgita *in natura*. Um atribuído a uma pequena região de microporos com diâmetro médio em 17 Å (1,7 nm) e em

seguida em 562 Å (56,2 nm) que corresponde à região predominante de mesoporos. Na segunda curva de distribuição dos poros da atapulgita organofílica nota-se um aumento considerável do diâmetro médio para 626 Å (62,6 nm).

Na Tabela 2, estão presentes as propriedades texturais obtidas pelo método de BET da atapulgita *in natura* e organofílica.

Tabela 2: Propriedades texturais obtidas pelo método de BET da ATPG-N e ATPG-O.

Material	S (m ² /g)	V _{t,p} (cm ³ /g)	Dp (Å)
ATPG-N	1,476	0,005375	72,82
ATPG-O	0,784	0,009849	251,3

Legenda: S – área superficial; V_{t,p} Volume total de poro; Dp – Diâmetro médio de poro.

Tabela 3: Resultados do percentual de remoção de óleo da ATPG *in natura* e ATPG Organofílica.

Ensaio	Tempo(h)	<i>In natura</i>				Organofílica			
		C _r *	C _f *	Remoção(%)	q _{eq} **	C _r *	Remoção(%)	q _{eq} **	
1	1	56,8	44,5	21,65	1,23	38,2	32,75	1,86	
2	1	107	63,9	40,28	4,31	34,7	67,57	7,23	
3	3	56,8	40,5	28,70	1,63	29,6	47,89	2,72	
4	3	107	74,0	30,84	3,3	49,3	53,93	5,77	
5	2	75,4	64,1	14,99	1,13	45,00	40,32	3,04	
6	2	75,4	63,2	16,18	1,22	46,5	38,33	2,89	
7	2	75,4	62,3	17,37	1,31	43,5	42,31	3,19	

Legenda: *(mg.L⁻¹); **(mg.g⁻¹); C_r – Concentração inicial real; C_f – Concentração final.

Os resultados da Tabela 3 podem ser analisados de acordo com o tempo de agitação e a concentração inicial do óleo para os ensaios de remoção. No tempo de 1 hora, analisando a variação da concentração inicial

Os diâmetros de poro indicados entre 20 e 500 Å também classifica a argila atapulgita como sendo um material de característica mesoporosa. Observa-se também que a adição do surfactante (agente tensoativo) provocou um aumento no diâmetro de poro da argila, e consequentemente uma diminuição na área superficial de 1,476 para 0,784 m²/g. Isso demonstra que o processo de organofilização favoreceu os poros da fibra da argila.

3.2 Ensaios de Remoção

Na Tabela 3, apresentam-se os resultados para os percentuais de remoção de óleo e da capacidade de adsorção q_{eq} (mg.g⁻¹), para os processos utilizando a atapulgita *in natura* (ATPG *in natura*) e organofílica (ATPG Organofílica):

para os ensaios, observou-se que o aumento de 56,8 para 107 mg.L⁻¹ de óleo proporciona uma diferença significativa no percentual da remoção tanto para os ensaios utilizando a ATPG *in natura*, como para ATPG

Organofílica. Para o tempo de agitação de 3 horas, notou-se que o percentual de remoção também aumenta com o aumento da concentração inicial, porém essa diferença não é significativa em relação ao tempo de 1 hora, no qual, é encontrado o maior valor do percentual.

Observou-se que os melhores resultados para os dois processos de adsorção, tanto utilizando a atapulgita *in natura* quanto a organofílica, foram alcançados pelo ensaio 2, esses resultados também são expressados por 4,31 e 7,23 mg.g⁻¹, os quais demonstram a maior adsorção do óleo por grama do adsorvente. Os ensaios 5, 6 e 7 representam as repetições dos experimentos feitas sob as mesmas condições, estes nos permitem avaliar a repetibilidade dos dados coletados para o ponto central dos dois processos e identificar

a existência de erros experimentais. Assim, verifica-se a coerência dos dados quando submetidos a repetições, destacando-se uma capacidade média de 1,22 mg de óleo por grama da argila *in natura*, e para a argila organofílica que apresentou uma capacidade média de 3,04 mg.g⁻¹.

3.3 Análise dos dados

A estatística serviu para apresentar quais os fatores contribuíram significativamente no processo, e assim adotar a possibilidade de atribuir esses resultados a um modelo estatístico na finalidade de encontrar o melhor ensaio para os processos de adsorção do óleo utilizando a atapulgita.

As Tabelas 4 e 5 apresentam a saída do Minitab 16.0 para a ANOVA (Análise de variância) utilizada para determinar a significância entre os fatores ao nível de 5%.

Tabela 4: Análise de variância para os percentuais de remoção de óleo utilizando a ATPG-N.

Fonte de Variação	G. L.	S. Q.	Q. M. A	p-valor
Efeito Principal	2	109,276	54,638	0,025
Concentração	1	107,848	107,848	0,013
Tempo	1	1,428	1,428	0,421



II CONEPETRO

II CONGRESSO NACIONAL DE ENGENHARIA DE
PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS
IV WORKSHOP DE ENGENHARIA DE PETRÓLEO

Interação	1	67,980	67,980	0,020
C*T	1	67,980	67,980	0,020
Curvatura	1	345,060	345,060	0,004
Erro Residual	2	2,832	1,416	-
Puro Erro	2	2,832	1,416	-
Total	6	525,149	-	-
R² = 99,46		R = 0,9946		

Legenda: G. L. = grau de liberdade; S. Q. = soma quadrática; Q. M. A = quadrado médio ajustado e R² = coeficiente de determinação.

Tabela 5: Análise de variância para os percentuais de remoção de óleo utilizando a ATPG-O.

Fonte de Variação	G. L.	S. Q.	Q. M. A	p-valor
Efeito Principal				
Concentração	1	417,42	417,416	0,009
Tempo	1	0,559	0,559	0,743
Interação	1	207,154	207,154	0,019
C*T	1	207,154	207,154	0,019
Curvatura	1	178,784	178,784	0,021
Erro Residual	2	7,920	3,960	-
Puro Erro	2	7,920	3,960	-
Total	6	811,834	-	-
R² = 99,03		R = 0,9903		

Legenda: G. L. = grau de liberdade; S. Q. = soma quadrática; Q. M. A = quadrado médio ajustado e R² = coeficiente de determinação.

Analisando as tabelas da ANOVA, observou-se que o valor de p para quase todos os fatores são menores que 0,05, com exceção do tempo, indicando a influência da concentração e da interação entre a concentração e o tempo. No entanto, devido o fator (tempo) não ter apresentado influência no percentual de remoção, não foi possível descrever o processo por um modelo teórico, pois a variável resposta iria apresentar-se apenas em função da concentração inicial e não seria possível encontrar o melhor ensaio de remoção que representasse o processo. Para o coeficiente de determinação R², gerado pelo Minitab Statistical para os dois processos, apresentou valores bem próximos

de 1 e isso representa uma correlação muito forte entre as variáveis.

Nas Figuras 5 e 6 são apresentadas as representações gráficas, para a análise dos dados do processo de adsorção utilizando a atapulgita *in natura* e organofílica, respectivamente, os quais serviram para demonstrar a significância dos fatores.

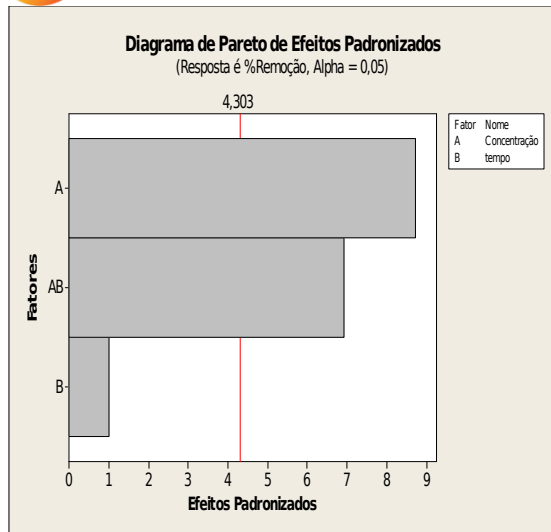


Figura 5: Gráfico de Pareto para os ensaios de remoção utilizando a ATPG-N

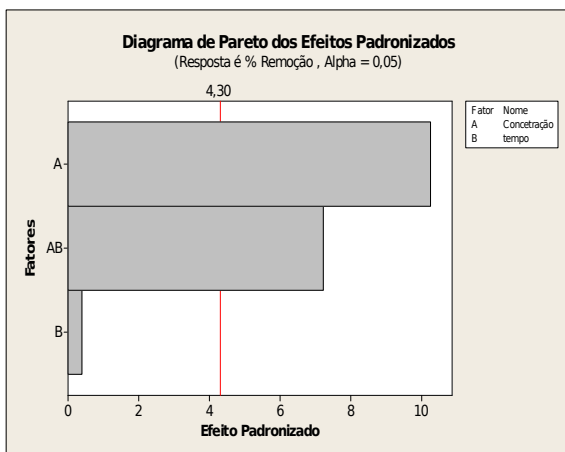


Figura 6: Gráfico de Pareto para ensaios de remoção utilizando a ATPG-O

O gráfico de Pareto indica por meio de barras a ordem na qual os fatores são representados sobre o processo de adsorção. Analisando os gráficos de Pareto, Figuras 5 e 6, observa-se a influência da variação da concentração inicial e da interação dos fatores para os dois processos, principalmente para os ensaios de remoção com a atapulgita organofílica, no qual, o fator concentração e a

interação apresentaram maior influência sobre o processo.

4. CONCLUSÃO

Por meio da espectroscopia, percebeu-se a presença de bandas características do estiramento vibracional de grupos OH referentes às hidroxilas da água, bem como as correspondentes aos grupos CH₃ e CH₂, indicando a presença do sal quaternário. Com a adsorção de nitrogênio verificou-se que a adição do sal quaternário favoreceu o diâmetro médio de poro das fibras da argila, que passou de mesoporos para macroporos, ocasionando assim, uma diminuição na área superficial da argila.

Os ensaios de remoção mostraram que no tempo de 1 hora, nota-se um aumento significativo no percentual da remoção, obtendo o maior valor percentual. Para o tempo de agitação de 3 horas, verifica-se comportamento similar. A argila modificada com o sal quaternário apresentou o melhor percentual de remoção, em virtude da afinidade da estrutura de carbono presente na molécula do sal com o óleo presente na emulsão. Ao considerar os dados da ANOVA, verificou-se a influência da concentração e da interação entre a concentração e o tempo, não sendo assim possível descrever o processo por um modelo teórico.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores deste trabalho agradecem ao CAPES/DEQ/UFCG/UAQ.

5. REFERÊNCIAS

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente. *Padrões de lançamento de efluentes*. RESOLUÇÃO Nº 430, 2011.

FERREIRA, U. V. S. *Paligorsquitas pura e modificadas com amino silanos como sorventes para cátions metálicos e corantes aniônicos*. 2013, 133p. Tese de Doutorado, Universidade Federal da Paraíba, Programa de pós graduação em química, João Pessoa - PB.

FRINI-SRASRA, N.; SRASRA, E. *Acid treatment of south Tunisian palygorskite: Removal of Cd (II) from aqueous and phosphoric acid solutions*. *Desalination*, v. 250, p. 26-34, 2010.

FROST, R.; MENDELOVICI, E. *Modification of fibrous silicates surfaces with organic derivatives: An infrared spectroscopic study*. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 294, p. 47–52, 2006.

GOMES, C. F. *Argilas: o que são e para que servem*. Lisboa, Fundação Calouste Gulbenkian, 457p. 1988.

KAKEGAWA, N.; OGAWA, M. *The intercalation of h-carotene into the organophilic interlayer space of alkyltrimethylammonium montmorillonites*. *Applied Clay Science*, v. 22, p. 137-144, 2002.

LEITE, F. I.; RAPOSO, C. M. O.; SILVA, S. M. L. *Caracterização estrutural de argilas bentoníticas nacional e importada: antes e após o processo de organofilização para utilização como nanocargas*. *Cerâmica*, v. 54, p.303-308, 2008.

LIU, Y.; WANG, W.; WANG, A. *Effect of dry grinding on the microstructure of palygorskite and adsorption efficiency for methylene blue*. *Powder Technology*. v. 225, p. 124, 2012.

PEREIRA, K. R. de O. *Estudo, em escala de laboratório, do uso de argilas do tipo Bofe na obtenção de argilas organofílicas e ativadas*. 2008, 139p. Tese de Doutorado, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo – EPUSP, São Paulo - SP.



II CONEPETRO

II CONGRESSO NACIONAL DE ENGENHARIA DE
PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCMBUSTÍVEIS
IV WORKSHOP DE ENGENHARIA DE PETRÓLEO

SÁNCHEZ, A.; ECHEVERRÍA, Y.;
SOTOMAYOR TORRES, CM.;
GONZÁLEZ, G.; BENAVENTE, E.
***Intercalation of Europium (III) species into
bentonite.*** Materials Research Bulletin, v. 41.
p. 1185-1191, 2006.

SING, K. S.; EVERETT, D. H.; HAUL, R. A.
W.; MOSCOU, L.; PIEROTTI, R. A.;
ROUQUEIROL, J.; SIEMIENIEWSKA, T.
***Reporting physisorption data for gas/solid
systems: with specil reference to the
determination of surface area and porosity.***
Pure and Applied Chemistry. v. 57, n.4, p.603-
619, 1985.

SILVA, A. A.; PEREIRA, K. R. DE O.;
RODRIGUES, M. G. F.; WIEBECK, H.;
VALENZUELA-DIAZ, F. R. ***Uso de Argilas
Organofílicas na Purificação de Efluentes
Oleosos.*** In: 17º CBECIMat - Congresso
Brasileiro de Engenharia e Ciência dos
Materiais, Foz do Iguaçu, PR, Brasil, 2006.

SHEN, L.; LIN, Y.; DU, Q.; ZHONG, W.;
YANG, Y. ***Preparation and rheology of
polyamide-6/attapulgit nanocomposites
and studies on their percolated structure.***
Polymer, v. 46, p. 5758-5766, 2005.

VALENZUELA, D. F. R. ***Preparação a nível
de laboratório de algumas argilas***

esmectíticas organofílicas. 1994, 256p. Tese
de Doutorado, Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo – EPUSP, São
Paulo - SP.

WAEKENS, B. E. ***Tratamento de efluentes
industriais mediante a aplicação de argila
organofílica e carvão ativado granular.***
2010, 116p. Dissertação de Mestrado, Escola
Politécnica da Universidade de São Paulo –
EPUSP, São Paulo - SP.

ZHANG, L.; JIN, Q.; SHAN, L.; LIU, Y.;
WANG, X.; HUANG, J. ***Immobilized on
silylated palygorskite and catalytic activity in
esterification reactions.*** Applied Clay
Science. v. 47, p. 229, 2010.

**www.conepetro.com
.br**

(83) 3322.3222

contato@conepetro.com.br