

DESENVOLVIMENTO DE ARGILA VERDE ORGANOFÍLICA APLICADA AO PROCESSO DE REMOÇÃO ÓLEO/ÁGUA

Luana Araújo de Oliveira^{1*} e Meiry Glaucia Freire Rodrigues¹

¹Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais, Universidade Federal de Campina Grande, Av. Aprígio Veloso, 58109-970 Campina Grande, Brasil.

email: *luanaoliveiraeq@gmail.com

RESUMO – Com a grande preocupação com o meio ambiente, as indústrias de refinamento de petróleo têm procurado tecnologias alternativas para o processo de separação óleo/água. As argilas vêm sendo consideradas alternativas econômicas nos tratamentos de efluentes. O objetivo do trabalho é avaliar o potencial da argila verde esmectita organofílica como adsorvente na remoção do óleo presente na água produzida. Foi realizada uma modificação química na argila com o sal quaternário de amônio cloreto de cetil trimetil amônio (Genamin), para obter a organofilização da argila e assim avaliar seu potencial adsorvente. Um planejamento experimental foi realizado analisando as variáveis de tempo (1h, 3h e 5h) e concentração de óleo (100 ppm, 300 ppm e 500 ppm) e suas respostas foram a porcentagem de remoção e capacidade de remoção. A argila foi caracterizada por difração de Raios X, capacidade de adsorção em solventes orgânicos e teste de Inchamento de Foster. Os resultados indicaram que houve a modificação química e que a argila apresenta capacidade de adsorção óleo/água, com quase 80% de remoção sem precisar do gasto energético da agitação.

Palavras-chave: adsorção, argila organofílica, remoção óleo/água.

INTRODUÇÃO

O termo argila apresenta diversos significados, essa terminologia sofre variação nos setores científicos e tecnológicos que se utilizam desse tipo de material (DUARTE NETO *et al.*, 2014). A argila é considerada como um dos adsorventes de uso industrial, e em particular, a argila bentonita é bastante utilizada para esse fim por possuir boa capacidade em termos de área superficial e de sítios ativos, apresenta cristais elementares com uma folha de octaedros, com alumínio no centro e oxigênios ou hidroxilas nos vértices, entre duas folhas de tetraedros, com silício no centro e oxigênios nos vértices, formando camadas denominadas de 2:1 (trifórmicas) (SANTOS, 1989 e NOBREGA *et al.*, 2011).

Embora as argilas tenham muitas aplicações, como por exemplo, na agricultura (AGHA *et al.*, 2015), indústrias de cerâmica (BENNOUR *et al.*, 2015), cosméticos (MATTIOLI *et al.*, 2016), farmacêutica (SÁNCHEZ-ESPEJO *et al.*, 2014), entre outras, muitas delas só são

possíveis após a modificação superficial das argilas, gerando novos materiais e novas aplicações. Com base nisso, a modificação da argila possibilita seu uso como adsorvente de compostos orgânicos como gasolina, óleo diesel, xileno, tolueno, destacando-se na separação de misturas óleo/água (BERTAGNOLLI *et al.*, 2009).

Um dos processos de modificação de argilas é a organofilização. Bentonitas organofílicas são argilas que podem ser sintetizadas a partir de bentonita sódica, que é altamente hidrofílica, pela adição de sais quaternários de amônio dentro das lamelas da argila (COSTA *et al.*, 2012). Como resultado da adição do sal, a argila torna-se hidrofóbica, aumentando a sua capacidade de adsorção para os poluentes orgânicos caracterizados por uma baixa solubilidade em água ou polaridade. Nos últimos anos, organofílicas têm atraído grande interesse devido à sua importância acadêmica e industrial (MOTA *et al.*, 2011).

Caso a bentonita não seja sódica, seja catiônica, é necessária a substituição dos cátions trocáveis, como Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , localizados nas camadas interlamelares do mineral, pelo íon Na^+ para facilitar a troca de cátions, uma vez que o íon monovalente proporciona interações mais fracas em relação à argila na sua forma natural, essa etapa é chamada de sodificação da argila (LARANJEIRA *et al.*, 2010). A inserção de moléculas orgânicas faz com que ocorra expansão entre os planos d(001) da argila onde é facilmente verificada por difração de raios X (PAIVA *et al.*, 2008).

Um dos problemas que afetam o meio ambiente é a poluição de natureza química, nos quais possuem compostos orgânicos ou inorgânicos, provenientes das diversas atividades industriais, que são considerados nocivos e prejudiciais para organismos vivos, mesmo em baixas concentrações (CUNHA *et al.*, 2014). Com base nisso, objetiva nesse trabalho avaliar a utilização da argila verde organofílica como adsorvente no tratamento de remoção óleo/água.

MATERIAIS E MÉTODOS

MATERIAIS

Foi utilizada uma amostra da argila policatiônica bentonita esmectítica denominada de argila verde, fornecida pela Bentonisa do Nordeste S.A.. Como a amostra foi fornecida na forma de aglomerados, ela foi desagregada, moída e passada em peneira ABNT N° 200 (abertura de 0,074mm). O sal quaternário utilizado foi

o cloreto de cetil trimetil amônio (Genamin[®]) adquirido através da empresa Clariant.

Preparação da argila organofílica

O método de preparação de argilas organofílicas foi baseado em Pereira *et al.* (2007), onde inicialmente adicionou-se 32g da argila verde natural peneirada para preparar uma dispersão aquosa à concentração de 4% em peso de argila, mantendo sob agitação por 30 minutos. Para transformar a argila policatiônica na forma mais sódica possível foi necessário um tratamento com solução de carbonato de sódio (Na₂CO₃), sob agitação constante e aquecimento até 95 °C. Após resfriamento da dispersão, foi adicionado o sal quaternário de amônio (Genamin[®]), na proporção de 100 meq/100 g argila, agitando-se durante 30 minutos. Em seguida a dispersão foi filtrada, lavada e seca em estufa a 60 ± 5°C por 24 horas e posteriormente foi desagregada e passada na peneira malha 200 mesh e foi submetida à caracterização.

Caracterização da argila

Difração de raios X (DRX)

As amostras foram analisadas utilizando o método do pó empregando-se um difratômetro Shimadzu XRD-6000 com radiação CuK α , tensão de 40 KV, corrente de 30 mA, tamanho do passo de 0,020 2 θ e tempo por passo de 1,000s, com velocidade de varredura de 2°(2 θ)/min, com ângulo 2 θ percorrido de 0° a 50°.

Teste de Capacidade de Adsorção

A avaliação da capacidade de adsorção nos solventes orgânicos gasolina, óleo diesel e querosene, foi baseada no “*Standard Methods of Testing Sorbent Performance of Adsorbents*” através das normas ASTM F716–82 e ASTM F726–99. O resultado é dado a partir da Equação 1:

$$Ad = \left(\frac{P_1 - P_2}{P_2} \right) * 100 \quad (1)$$

Em que: P₁: peso do material após adsorção; P₂: peso do material adsorvente seco; Ad: eficiência da adsorção para o fluido e o adsorvente testado, em porcentagem.

Teste de Inchamento de Foster

Permite avaliar o quanto a argila se dispersa e

incha em compostos orgânicos, ou seja, avalia a afinidade do sal quaternário de amônio com as moléculas orgânicas dos solventes (gasolina, querosene, óleo diesel). O teste é baseado no *Standard Test Method for Swell Index of Clay Mineral Component of Geosynthetic Clay Liners* (ASTM D 5890-95). Foram adotados alguns parâmetros de avaliação baseados em Vianna *et al*, 2002, apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Considerações adotadas para o teste de Inchamento de Foster (Vianna *et al*, 2002).

INCHAMENTO	FAIXA
Não - Inchamento	Igual ou inferior a 2 mL/g
Baixo	3 a 5 mL/g
Médio	6 a 8 mL/g
Alto	Acima de 8 mL/g

Preparação das emulsões óleo/água

Para a realização dos ensaios de remoção óleo/água, foram produzidos efluentes sintéticos de óleo lubrificante (marca Lubrax) em água, com concentrações de 100 ppm, 300 ppm e 500 ppm. As emulsões foram preparadas sob agitação intensa, durante 20 minutos, com rotação de 17000 rpm, em agitador mecânico, rotação esta suficiente para a formação das emulsões estáveis.

Planejamento experimental

O planejamento experimental foi realizado com o objetivo de avaliar os fatores: concentração do óleo (100 ppm, 300 ppm e 500 ppm) e tempo de contato entre a argila organofílica e a emulsão (1h, 3h e 5h). Os resultados foram analisados no programa *Statistica 7*. O planejamento foi $2^2 + 3$ pontos centrais, tendo como respostas a porcentagem de remoção (%Rem) e a capacidade de remoção (qeq) que foram obtidas através das Equações (2) e (3) respectivamente:

$$\% \text{ Rem} = \left(\frac{C_0 - C}{C_0} \right) * 100$$

(2)

Em que: % Rem é a porcentagem de remoção, C_0 é a concentração inicial (mg/L), C é a concentração final (mg/L).

$$q_{eq} = \frac{V}{m} (C_0 - C_{eq}) \quad (3)$$

Em que: q_{eq} é a capacidade de remoção (mg de óleo/g do adsorvente), V é o volume da solução (mL), m é a massa de adsorvente (g), C_0 é a concentração inicial (mg/L) e C é a concentração no equilíbrio (mg/L).

Após a mistura da emulsão do óleo e da argila organofílica, todos os experimentos foram deixados em repouso (sem agitação), com o intuito de verificar a remoção óleo/água sem ocorrer o gasto energético, visando aumentar ainda mais o custo benefício do processo.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Difração de raios X (DRX)

Na Figura 1 são apresentados os difratogramas de raios X das amostras da argila verde natural e verde organofílica. Por meio destes difratogramas é possível verificar que a argila verde natural apresenta reflexão do grupo da esmectita que aparece em aproximadamente $5,63^\circ$ e corresponde ao espaçamento basal (d_{001}) de $15,71 \text{ \AA}$ (1,571 nm).

Outros picos também são observados e são referentes a minerais não esmectíticos como o quartzo que se apresenta como impureza. Já no difratograma da argila verde organofílica observa-se que houve o deslocamento do pico característico e um aumento do espaçamento basal de $15,71 \text{ \AA}$ para $21,67 \text{ \AA}$ (1,571 nm para 2,167 nm) confirmando a efetiva intercalação do cátion quaternário de amônio (Genamin[®]) nas camadas interlamelares da argila.

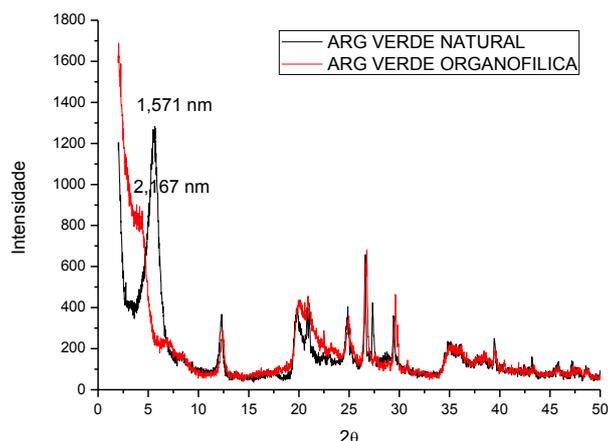


Figura 1. Difratogramas da argila verde natural e organofílica.

Teste de Capacidade de Adsorção

Na Figura 2 são apresentados os resultados referentes aos testes de capacidade de adsorção onde os resultados são calculados em porcentagem como mostrado pela Equação 1.

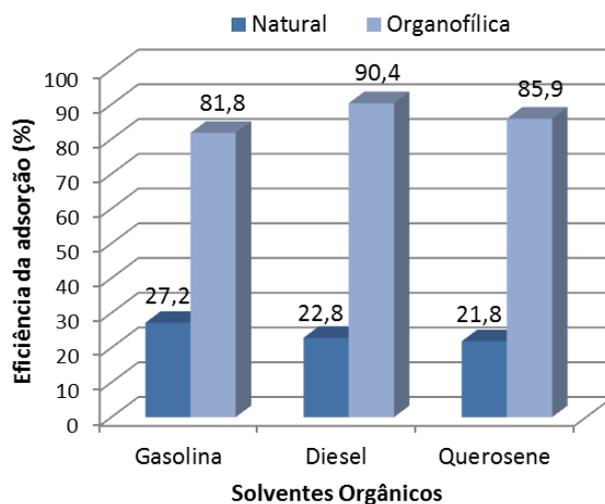


Figura 2. Capacidade de adsorção da argila verde natural e da argila verde organofílica.

Analisando a Figura 2, a argila natural apresentou baixos valores de capacidade de adsorção, sendo de 27,2% de adsorção para a gasolina e 22,8% para o óleo diesel e 21,8% para o querosene. Com a organofilização, a adsorção aumentou para 81,8% na gasolina, 90,4% para o óleo diesel e 85,9% para o querosene. Este fato comprova que o processo de organofilização provocou mudanças nas propriedades

químicas da argila, a deixando mais adsorvente em solventes orgânicos e tornando-a eficiente na remoção de derivados de petróleo, característica desejada para usos ambientais.

A amostra de argila verde organofílica apresentou melhor interação com o solvente óleo diesel, onde esta interação pode estar relacionada diretamente à composição e estrutura química dos compostos orgânicos e também relacionada com a forma que o sal tenha maior afinidade por um derivado em relação ao outro (SILVA *et al.*, 2011).

Teste de Inchamento de Foster

Na Figura 3 apresentam-se os resultados obtidos para o Inchamento de Foster da argila verde organofílica, antes e após agitação.

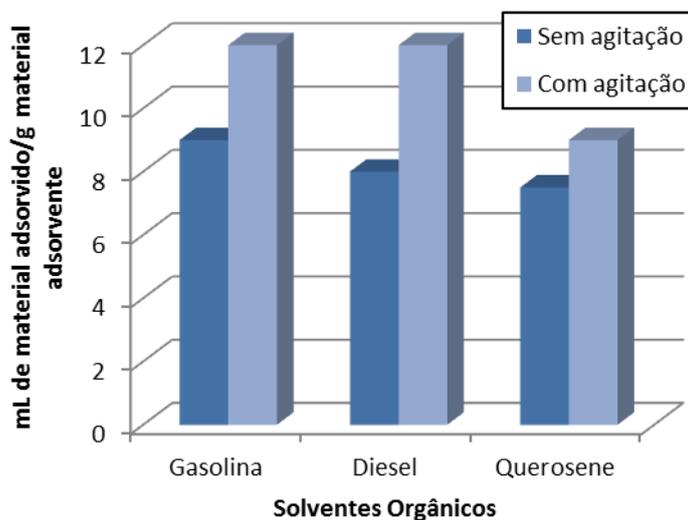


Figura 3. Inchamento de Foster da argila verde organofílica.

Os resultados do teste de Inchamento de Foster visam mostrar a modificação química na qual ocorreu a argila avaliada, através do seu grau de expansão das galerias da argila para acomodar o solvente intercalado. Analisando a Figura 3 e as classificações estabelecidas na Tabela 1, pode-se observar que a argila verde organofílica demonstrou um alto grau de inchamento para todos os solventes quando houve agitação.

Para os casos sem agitação, houve um alto inchamento para a gasolina e médio inchamento tanto para o diesel quanto querosene. Pode-se observar ainda que todos os testes se mostraram melhor com agitação do que sem

agitação, mostrando a influência da agitação no experimento. Com os resultados, pode-se dizer que a argila organofílica tem um grande potencial no processo de separação óleo/água.

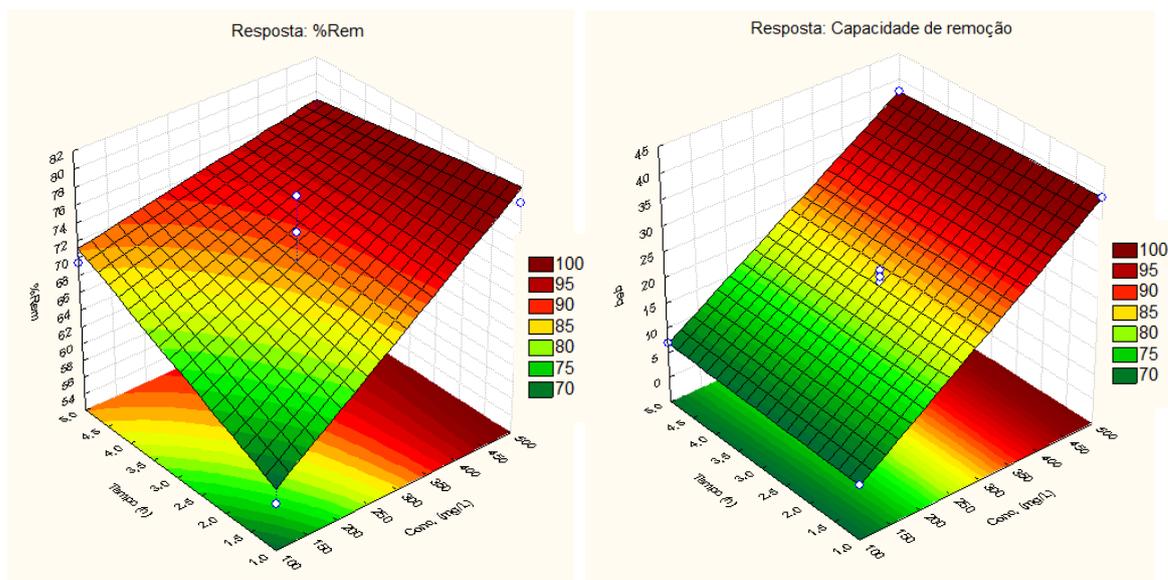
Planejamento Experimental

Na Tabela 2 é mostrada a matriz de planejamento com os fatores e as respostas do experimento.

Tabela 2. Matriz de planejamento para remoção óleo/água da argila verde organofílica.

Ensaio	Co (mg/L)	tempo (h)	% Rem	q _{eq} (mg/g)
1	100	1	57,45	5,74
2	100	5	69,37	6,94
3	500	1	78,54	39,27
4	500	5	75,34	37,67
5	300	3	78,14	23,44
6	300	3	70,46	21,14
7	300	3	74,07	22,22

Através do *software Statistica 7* foram obtidas as superfícies de resposta que são mostradas na Figura 4 para a porcentagem de remoção e para a capacidade de remoção.



(a)

(b)

Figura 4. (a) Superfície de resposta para o percentual de remoção; (b) Superfície de resposta para a capacidade de remoção.

Pela análise da Tabela 2 e da Figura 4, pode ser observado que o melhor experimento foi com a concentração de 500 mg/L e com uma hora de contato entre a argila e a emulsão, obtendo uma remoção de 78,54% e uma capacidade de remoção de 39,27 mg de óleo/g do adsorvente. Embora a remoção não tenha obtido valores mais altos, ainda sim a argila organofílica conseguiu remover quase 80% do óleo na água onde foi realizado um procedimento sem gasto energético algum (não teve agitação) que gera uma economia em um processo de tratamento de efluentes de uma indústria.

CONCLUSÃO

O aumento do espaçamento basal confirma a intercalação das cadeias orgânicas provenientes do sal quaternário de amônio nas argilas, resultando no aumento da adsorção em solventes orgânicos. A remoção óleo/água teve um máximo 78% comprovando que a argila tem potencial de aplicação em remoção óleo/água, uma vez que não houve gasto energético para fazer a remoção.

REFERÊNCIAS

- AGHA, M. A.; FERRELL, R. E.; HART, G. F.; GHAR, M. S. A. E.; ABDEL-MOTELIB, A. Physical properties and Na-activation of Egyptian bentonitic clays for appraisal of industrial applications. *Applied Clay Science*, 2015.
- BENNOUR, A.; MAHMOUDI, S.; SRASRA, E.; HATIRA, N.; BOUSSEN, S.; OUAJA, M.; ZARGOUNI, F. Identification and traditional ceramic application of clays from the Chouamekh region in south-eastern Tunisia. *Applied Clay Science*, v. 118, p. 212–220, 2015.
- BERTAGNOLLI, C.; KLEINÜBING, S. J.; SILVA, M. G. C. Preparo e avaliação de argilas Verde-Lodo organofílicas para uso na remoção de derivados de petróleo. *Scientia Plena*, v. 5, n. 7, 2009.
- COSTA, W. B.; MOURA, C. C. D.; LARANJEIRA, E.; BRITO, R. L. de, COSTA, B. P. da, NÓBREGA, D. M. da. Sintetização de bentonitas organofílicas para tratamento de efluentes. *Anais do Encontro Nacional de Educação, Ciência e Tecnologia UEPB*, v.1, ISSN 2317-0050, 2012.
- CUNHA, R. S. S.; MOTA, J. D.; RODRIGUES, M. G. F. Síntese, caracterização estrutural e aplicação de argila organofílica na remoção de óleo lubrificante e óleo diesel no processo de adsorção em sistema de banho finito. *X Encontro Brasileiro sobre Adsorção*, São Paulo, 2014.
- DUARTE-NETO, J. F.; CARTAXO, J. M.; NEVES, G. A.; MENEZES, R. R. Processos de adsorção de corantes em argilas esmectíticas: uma revisão. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v. 9, n. 1, p. 51–59, 2014.
- LARANJEIRA, E.; PINTO, M. R. O.; RODRIGUES, D. P.; COSTA, B. P.; GUIMARÃES, P. L. F. Modificação química de bentonita para uso em efluentes industriais. *19º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais – CBECiMat*, 2010.
- MOTA, M. F.; SILVA, J. A.; QUEIROZ, M. B.; LABORDE, H. M.; RODRIGUES, M. G. F. Organophilic clay for oil/water separation process by finite bath tests. *Brazilian Journal of Petroleum and Gas*, v. 5, n. 2, p. 097-107, 2011.
- NÓBREGA, K. C.; WANDERLEY, A. S. D.; LEITE, A. M. D.; ARAÚJO, E. M.; MELO, T. J. A. de. Obtenção e caracterização de argilas organofílicas visando à aplicação em

nanocompósitos poliméricos. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v.6.2, p. 84-90, 2011.

PAIVA, L. B. DE; MORALES, A. R.; DÍAZ, F. R. V. Argilas organofílicas: características, metodologias de preparação, compostos de intercalação e técnicas de caracterização. *Cerâmica*, v. 54, 2008.

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.

SÁNCHEZ-ESPEJO, R.; AGUZZI, C.; CERESO, P.; SALCEDO, I.; LÓPEZ-GALINDO, A.; VISERAS, C. Folk pharmaceutical formulations in western Mediterranean: Identification and safety of clays used in pelotherapy. *Journal of Ethnopharmacology*, v. 155, p. 810–814, 2014.

SANTOS, P. S. *Ciência e Tecnologia de Argilas*. V. 1, 2ª Edição, Ed. Edgard Blücher, 1989.

SILVA, M. M.; PATRÍCIO, A. C. L.; LIMA, W. S.; LABORDE, H. M.; RODRIGUES, M. G. F. Preparação e avaliação da argila verde organofílica usando diferentes concentrações de surfactante catiônico visando seu uso na separação óleo/água. *Scientia Plena*, v. 7, n. 9. p.171-180, 2011.

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 (CD-Rom)*, p. 1860 – 1871, São Paulo-SP, 2002.