



AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DE DERIVADOS DE PETRÓLEO UTILIZANDO A ARGILA PALIGORSQUITA ORGANOFILIZADA

Thianne Silva Batista¹; Valdete Campos Silva¹; Ítalo Barros Meira Ramos¹; Thiago Rodrigo
Barbosa Barros¹; Bianca Viana de Sousa¹.

¹Universidade Federal de Campina Grande – Centro de Ciências e Tecnologia -Unidade Acadêmica de
Engenharia Química- Av. Aprígio Veloso, 882, CEP 58109-970, Campina Grande - PB
e-mail: thianne.siilva@gmail.com, valdetecampossilva@hotmail.com, italobmr@gmail.com

RESUMO

Águas contendo óleo são produzidas em grandes quantidades em processos industriais, principalmente na produção de petróleo e seu refino. Águas contaminadas por poluentes orgânicos necessitam de tratamentos adequados para que possam retornar aos ecossistemas aquáticos. A crescente necessidade do desenvolvimento de processos de separações mais eficazes tem-se voltado à atenção para o uso de argilas organofílicas no processo de tratamento de efluentes como uma nova tecnologia eficiente e economicamente viável. Dentre os tipos de argilas encontradas no Brasil, há a paligorsquita (atapulgita), a qual se apresenta como uma promissora alternativa devido a sua elevada área superficial disponível para adsorção de substâncias químicas. A síntese de argilas organofílicas é realizada com a técnica de troca de íons, por meio da modificação superficial da argila com a substituição dos cátions presentes, geralmente o sódio (Na^+), sendo os sais quaternários de amônio responsáveis por esse processo de organofilização. A argila organofílica é facilmente solvatada e expansível em diversos solventes orgânicos, o que faz desta argila um ótimo sorvente seletivo de: metanol, benzeno, tolueno, ortoxileno, ciclohexano e outros. Este trabalho tem como objetivo avaliar a capacidade da argila paligorsquita organofilizada em adsorver derivados do petróleo (gasolina, diesel e querosene). Para a realização do estudo, desenvolveu-se o teste do Inchamento de Foster e obteve-se como resultado o não inchamento da argila paligorsquita sem agitação e baixo inchamento com agitação para os solventes diesel e gasolina.

Palavras-chave: Paligorsquita, argila organofílica, Inchamento de Foster.

1. INTRODUÇÃO

Águas contaminadas por poluentes orgânicos, provenientes de rejeitos industriais, necessitam de tratamentos adequados para que possam retornar aos ecossistemas aquáticos. As legislações ambientais, cada vez mais rigorosas, vêm obrigando as indústrias a tratarem esta água. Por esta razão, há leis que regem a

preservação do meio ambiente, como a Resolução 430/11 do CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente), órgão ambiental o qual tem estabelecido rígidos critérios em relação ao teor de óleo, exigindo como nível máximo uma concentração de descarte de 20 mg/L de óleos minerais e 50 mg/L de óleos vegetais [CONAMA, 2011].



Geralmente são instalados equipamentos de separação como coalescedores, sedimentadores por gravidade, flotores com ar dissolvido, dentre outros, visando reduzir as concentrações dos derivados de petróleo. No entanto, os tratamentos com os processos convencionais quando não são viáveis economicamente nem sempre apresentam eficiência adequada de separação podendo haver a geração de resíduos [SILVA, 2003].

A crescente necessidade do desenvolvimento de processos de separações mais eficazes tem voltado à atenção para o uso de argilas organofílicas, no processo de tratamento de efluentes como uma nova tecnologia eficiente e economicamente viável. Uma das principais aplicações das argilas organofílicas é na adsorção e retenção de efluentes contendo moléculas orgânicas como os compostos da gasolina, óleo diesel e petróleo [OZACAR, 2006].

1.1 Argilas

As argilas vem há muito tempo sendo utilizadas no cotidiano da sociedade, aplicadas desde a fabricação de vasos cerâmicos até a construção civil. Seu uso é pertinente devido à busca por materiais que não agridem o meio ambiente quando descartados, além da abundância das reservas mundiais e ao seu baixo custo [NETO et al., 2009].

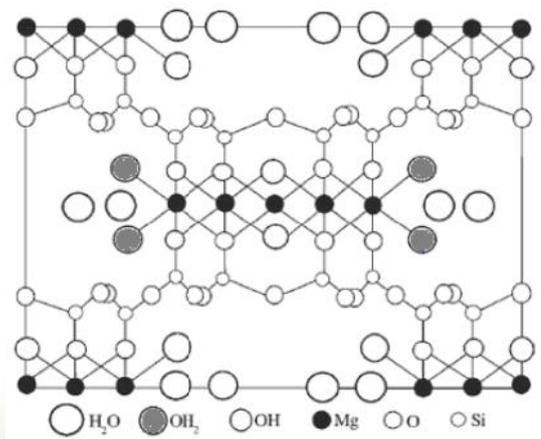
1.2 Argilominerais

Argilominerais são silicatos hidratados a base de Al, Fe, Mg, dentre outros, com estruturas cristalinas em camadas constituídas por folhas contínuas de tetraedros SiO_4 , ordenados de forma hexagonal, condensados com folhas octaédricas de hidróxidos de metais trivalentes e divalentes. A maioria dos argilominerais, naturalmente, é constituída essencialmente por partículas (cristais) com dimensões geralmente abaixo de 2 μm . Os diferentes argilominerais são classificados em

grupos com base nas semelhanças em sua composição química e na estrutura cristalina. Tal estrutura pode ser classificada em dois tipos: estruturas 1:1 e estruturas 2:1. Nas estruturas 1:1, estão os grupos: da caulinita; das serpentinas e dos argilominerais ferríferos. Nas estruturas 2:1 estão os grupos: do talco-pirofilita; das micas; das esmectitas; das vermiculitas; das cloritas e da paligorsquita (atapulgita) [COELHO et al., 2007].

1.3 Paligorsquita (atapulgita)

A Paligorsquita é classificada como um argilomineral pertencente ao grupo das hornitas. É constituída quimicamente de um silicato de magnésio hidratado que pode acomodar substituições isomórficas em seus sítios octaédricos. Sua estrutura é constituída por folhas de tetraedros de sílica que se desenvolvem paralelamente e cujos oxigênios apicais apontam de quatro em quatro tetraedros, como é possível perceber na seção transversal de uma fibra da Atapulgita, ilustrada na Figura 1. A estrutura cristalina peculiar gera uma morfologia fibrosa com espaços ociosos sob forma de canais, justificando assim a grande área superficial apresentada por esse tipo de argila. Como consequência disso e da presença de cátions trocáveis (cátions de compensação), as fibras apresentam muitos sítios para adsorção [MURRAY, 2000; LUZ e ALMEIDA, 2008].





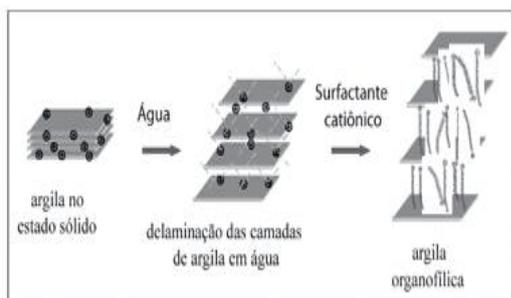
Fonte: CHEN et al., 2011.

Figura 1 - Seção transversal de uma fibra da Atapulgita.

1.4 Argilas organofílicas

A produção industrial atual de argilas organofílicas envolve várias etapas, incluindo a purificação de uma argila natural em uma suspensão diluída, através da troca iônica da argila (sódio) para incorporar um composto orgânico catiônico [BAUER; HANLON; MENKING, 1993]. A síntese de argilas organofílicas é geralmente realizada com a técnica de troca de íons. Essa técnica vem sendo utilizada há décadas e em várias literaturas. Por meio dela, é feita a modificação superficial da argila com a substituição dos cátions presentes na argila, geralmente o Na^+ . Estes cátions são mais facilmente trocáveis por serem monovalentes e facilitarem a troca por cátions orgânicos de sais quaternários de amônio (tensoativos catiônicos) ou mesmo outros tipos de sais, em solução aquosa [KAKEGAWA & OGAWA, 2002].

Os sais utilizados na modificação possuem um ou dois grupos de hidrocarbonetos de cadeia longa ligados diretamente a um átomo de nitrogênio onde se situa a parte catiônica da molécula [VALENZUELA DÍAZ, 1994]. A Figura 2 apresenta um esquema da síntese de argilas organofílicas pela técnica de troca de cátions.



Fonte: PAVLIDOU e PAPASPYRIDES, 2008.

Figura 2 - Troca de cátions em argilas.

A argila organofílica é facilmente solvatada e expansível em diversos solventes orgânicos, o que faz desta argila um ótimo sorvente seletivo em sistemas orgânicos como: metanol, benzeno, tolueno, ortoxileno, ciclohexano, fenol e outros. A capacidade das argilas organofílicas na adsorção e retenção de contaminantes orgânicos, sugere seu uso efetivo na retenção de poluentes químicos que estão presentes em resíduos perigosos, resíduos industriais e contaminantes sólidos [SILVA, et al. 2006]. A modificação da característica naturalmente hidrofílica das argilas para organofílica possibilita seu uso como adsorvente de compostos orgânicos como gasolina, óleo diesel, xileno e tolueno, destacando-se na separação de misturas óleo/água.

Este trabalho tem como objetivo realizar o teste de adsorção (Inchamento de Foster) utilizando a argila atapulgita organofílica, avaliando seu potencial organofílico.

2. METODOLOGIA

2.1 Caracterizações das amostras:

2.1.1 Difratometria de Raios X(DRX):

O material foi analisado em um aparelho da marca Shimadzu XRD-6000 com Cu K , um tamanho de passo de 0,020, 2 e tempo de contagem por passo de 1.000s ao longo de um intervalo de 5 a 45°. Os valores dos espaçamentos interplanares $d(hkl)$ puderam ser obtidos utilizando a lei de Bragg descrita de acordo com a Equação 1:

$$n\lambda = 2(d_{hkl})\sin\theta \quad [1]$$

Em que:

Comprimento de onda (λ) = 1,5418 Å;

d_{hkl} : Distância entre o índice de planos (hkl);



hkl: Índice de Miller.

2.1.2 Microscopia eletrônica de Varredura (MEV):

A argila foi analisada em um Microscópio Eletrônico de Varredura da PHILIPS XL30FEG (Field Emission Source) com um Espectrofotômetro de Energia Dissipativa acoplado. As análises foram realizadas no Laboratório de Caracterizações da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais (LCMa) da Universidade Federal de Campina Grande.

2.2 Tratamentos da argila Paligorsquita

2.2.1 Tratamento com Carbonato de Sódio:

A argila foi submetida a um tratamento com uma solução de carbonato de sódio para transformar a argila de policatiônica para monocatiônica.

Inicialmente, preparou-se uma mistura a 4% da argila *in natura* em água. Em seguida, adicionou-se a argila aos poucos e com agitação mecânica constante, em um recipiente de vidro. A agitação foi continuada por 20 minutos. Após a agitação, acrescentou-se à dispersão uma solução de carbonato de sódio a 20% sob agitação e aquecimento até a ebulição a 95-97°C.

2.2.2 Capacidade de Troca Catiônica (CTC):

A determinação de Capacidade de Troca de Cátions (CTC) da amostra da argila monocatiônica Atapulgita foi realizada utilizando-se o Método do Azul de Metileno. Inicialmente preparou-se uma solução de Azul de Metileno com concentração de 0,01 mol/L e em seguida 0,5 g de argila e 5,0 g de areia padrão foram introduzidos em um erlenmeyer, onde posteriormente foram adicionados 100 mL de água destilada. Agitou-se bem

e o sistema foi aquecido até entrar em ebulição. Colocou-se em uma bureta a solução de azul de metileno e foi adicionando-se a mesma e com o auxílio de um bastão de vidro pingou-se sobre um papel de filtro, a fim de observar o formato do pingo. Após a confirmação do ponto de viragem, por meio da persistência da formação do alo supersaturado, calcula-se a CTC da amostra de acordo com a Equação 2:

$$CTC = \frac{M \times f \times V \times 100}{m} [2]$$

Em que:

V= volume da solução de azul de metileno gasto para atingir o ponto de viragem (L);
M = Molaridade da solução de azul de metileno (0,01 M);
m = massa da amostra (g);
CTC = Capacidade de Troca de Cátions;
f = fator de correção da solução de azul de metileno.

2.2.3 Organofilização da argila Atapulgita:

A organofilização da argila foi realizada com intuito de aumentar a afinidade da argila com sistemas hidrofóbicos.

Foram utilizados 15g da argila monocatiônica e 600mL de água deionizada e foram misturados em um agitador mecânico por 25 minutos a 80°C. Em seguida, foi inserido o Brometo de Cetiltrimetilamônio na proporção de 130meq/100g de argila e a agitação continuou durante 30 minutos. A mistura foi deixada em repouso por 24 horas, e logo em seguida a amostra foi lavada para retirada do excesso do sal. Após a lavagem, a argila foi seca em estufa na temperatura de 80°C por 24 horas.

2.2.4 Inchamento de Foster:

O inchamento foi utilizado para verificar a afinidade do sal quaternário



com as moléculas orgânicas dos solventes.

O ensaio consistiu em adicionar, lentamente e sem agitar, 1,00g de argila a 50mL de solvente contido em proveta graduada. Após 24 horas de repouso mediu-se o volume ocupado pela argila (inchamento sem agitação) e agitou-se o conteúdo da proveta, com bastão de vidro, por 5 minutos. Após 24 horas de repouso, mediu-se novamente o volume ocupado pela argila (inchamento com agitação).

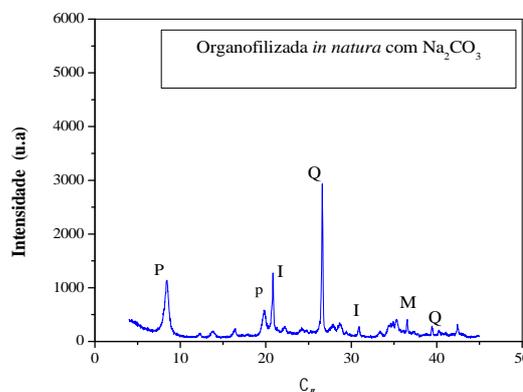
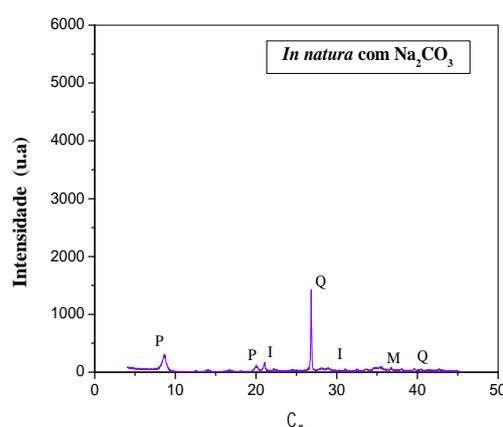
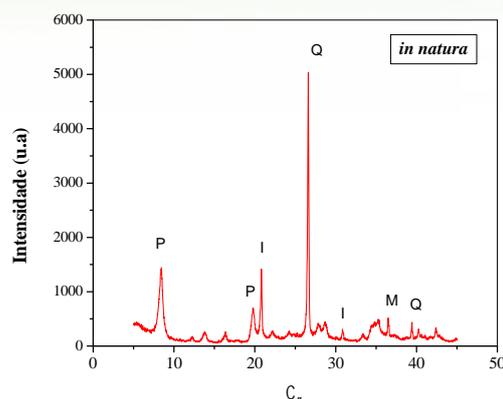
Os solventes utilizados pela argila foram: gasolina, diesel e querosene.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Caracterizações da argila:

3.1.1 Difração de Raios X (DRX):

Na Figura 3 estão apresentadas as curvas de difração de raios X para a argila paligorsquita *in natura*, com carbonato de sódio e organofilizada, respectivamente.



Legenda: P = Paligorsquita; I = Ilita; Q = Quartzo; M = Mascovita

Figura 3 – Difractogramas da argila atapulgitina *in natura* (a), com tratamento com Na_2CO_3 (b) e Organofilizada (c).

Na Figura 3 (a), observaram-se os dois primeiros picos característicos da argila paligorsquita com um espaçamento de 10,48 Å e 4,49 Å. E logo em seguida, os demais picos encontrados foram: a ilita (4,28 Å e 2,89 Å), o quartzo (3,34 Å) e a



mascovita (2,46 Å). Estes argilominerais modificam a morfologia e também os sítios ativos do material (regiões ativas para adsorção), diminuindo a capacidade adsorviva. Na Figura 3 (b), observou-se que o processo de troca iônica da Atapulgita não modificou a fase dos argilominerais. A Figura 3 (c), na intercalação do sal quaternário verifica-se que houve um leve espaçamento entre as camadas dos tetraedros, visto que apresentou-se um aumento de 10,32 para 10,57 Å.

Através da análise observou-se que não houve mudanças significativas na estrutura da argila com os tratamentos aplicados.

3.1.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV):

Na Figura 3 está apresentada a Micrografia Eletrônica de Varredura (MEV) da argila paligorsquita *in natura*.

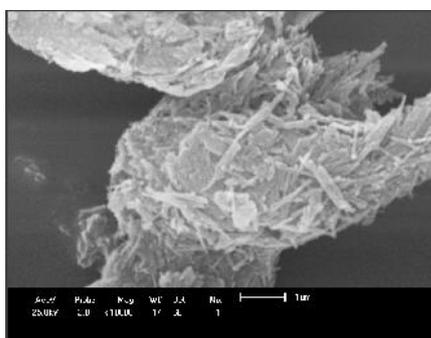


Figura 4 – Micrografias da atapulgita *in natura*.

Por meio de observações diretas das micrografias da atapulgita *in natura* na Figura 4 observou-se uma estrutura fibrosa e de canais alongados, formada por aglomerados e pequenos espaçamentos, típica da argila paligorsquita no estado natural.

3.2 Capacidade de Troca Catiônica:

A determinação de Capacidade de Troca de Cátions (CTC) da amostra de argila paligorsquita moncatiônica através do Método do Azul de Metileno

apresentou um resultado de 130meq/100g de argila, decorrente da Equação 2.

3.3 Inchamento de Foster:

De acordo com Valenzuela Díaz [1994] e devidos aos diversos trabalhos que vêm sendo efetuados no Laboratório de Matérias-Primas Particuladas e Sólidos Não Metálicos da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (LMPSol/EPUSP) foram adotadas as seguintes considerações apresentadas na Tabela 1, para o teste do Inchamento de Foster.

Tabela 1 - Considerações adotadas no LMPSol para teste do Inchamento de Foster.

Inchamento	Faixa
Não-Inchamento	2mL/g
Baixo	3 a 5mL/g
Médio	6 a 8mL/g
Alto	Acima de 8mL/g

Na Figura 5, estão apresentados os dados obtidos em relação ao teste do Inchamento de Foster, sem agitação e com agitação, respectivamente, utilizando a atapulgita organofilizada para os diferentes derivados de petróleo.

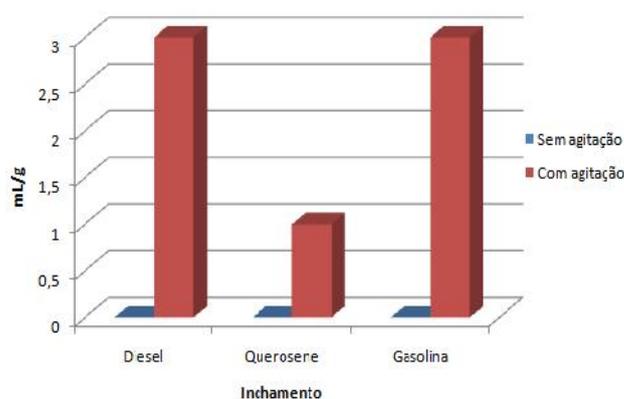


Figura 5 – Inchamento de Foster sem agitação e com agitação.

De acordo com os resultados obtidos, verificou-se que não houve inchamento da argila sem agitação para todos os solventes. No entanto, devido a



agitação proporcionar uma maior separação da argila em partículas individuais, o teste com agitação apresentou um aumento de volume da argila atapulgita organofilizada em meio aos solventes. No entanto, houve baixo inchamento para o diesel e gasolina. Este fato pode ser atribuído a estrutura fibrosa dos canais que impediram a intercalação de forma efetiva do sal entre as duplas camadas tetraédricas de Si – O – Si, o que ocasionou uma força de repulsão eletrostática do grupo hidrofílico em relação à fase orgânica do solvente.

4. CONCLUSÕES

Através do difratograma foi possível observar a presença dos picos característicos da paligorskita natural e de outros argilominerais que compõem a sua estrutura. Por meio das micrografias observou-se a estrutura fibrosa e de canais alongados desse tipo de material, o que dificultou a intercalação do sal quaternário na estrutura porosa dos canais impedindo a organofilização efetiva. Com isso, obteve-se um baixo inchamento do material organofilizado para o diesel e gasolina, após agitação, devido à força de repulsão do material orgânico dos solventes.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BAUER, P. M.; HANLON, D. J.; MENKING, W. R. **Process for producing bentonite clays exhibiting enhanced solution viscosity properties.** US Patent 5248641, 1993.

CHEN, H.; ZHAO, J.; ZHONG, A.; JING, Y. **Removal capacity and adsorption mechanism of heat-treated palygorskite clay for methylene blue.** Chemical Engineering Journal; vol. 22, nº 1, p. 143-150, 2011.

COELHO, A. C. V.; SANTOS, P. S.; SANTOS, H. S. **Argilas especiais: argilas quimicamente modificadas – uma revisão.** Química Nova; vol. 30, nº 5, p. 1282-1294, 2007.

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Padrões de Lançamento de Efluentes.** RESOLUÇÃO Nº 430 de maio de 2011.

JAYNES, W. F.; BOYD, S. A. **Trimethylphenylammonium-smectite as an effective adsorbent of water soluble aromatic hydrocarbons.** Journal of the Air Waste Management Association, 40: 1649-1653 (1990).

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

LUZ, A. B.; ALMEIDA, S. L. M. **Atapulgita e Sepiolita.** Em: LUZ, A. B. e LINS, F. A. Rochas e Minerais Industriais, cap. 9. Rio de Janeiro, Brasil, CETEM-MCT, 2008.

MURRAY, H. H. **Traditional and new applications for kaolin, smectite, and palygorskite: a general overview.** Applied Clay Science, vol. 17, p. 207-221, 2000.

NETO, E.; NETO, A. **Modificação química de argilas: desafios científicos e tecnológicos para obtenção de novos produtos com maior valor agregado.** Química Nova, v. 32, p. 809-817, 2009.

OZACAR, M. SENGIL, I.A.; J. Environ. Management, n. 80, p. 372-379, 2006.

PAVLIDOU, S.; PAPASPYRIDES, C. D. **A review on polymer-layered silicate nanocomposites.** Progress in Polymer Science, v. 33, p. 1119– 1198, 2008.



PEREIRA, K. R. O. **Ativação ácida e preparação de argilas organofílicas partindo-se de argila esmectítica proveniente do Estado da Paraíba.** São Paulo: Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2003. 108 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química).

SILVA, A. A.; LIRA, H. L. Monografia UFCG/ANP/PRH-25, Campina Grande-PB, 2003.

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.** 17º CBECIMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Foz do Iguaçu, PR, Brasil, 2006.

VALENZUELA DÍAZ, F. R. **Obtenção de argilas organofílicas partindo-se de argila esmectita e do sal quaternário de amônio.** "ARQUAD 2HT-75", Anais do 43º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Florianópolis, SC, 2 a 5 de julho de 1999.

VALENZUELA DIAZ, F. R., **Preparação, a nível de laboratório, de algumas argilas esmectíticas organofílicas** - 1994, 256p. Tese de Doutorado, Engenharia Química, Universidade de São Paulo, São Paulo - SP.