

ESTUDO DE ARGILAS ORGANOFÍLICAS USADAS NA ADSORÇÃO DE XILENO E TOLUENO

**Ambrósio F. de Almeida Neto¹, Adriana A. Silva², Francisco R. Valenzuela-Díaz³,
Meiry G. F. Rodrigues⁴**

¹Universidade Federal de Campina Grande-UFCG/Unidade Acadêmica de Eng. Química-UAEQ, Av. Aprígio Veloso, 882, Bodocongó, 58109-970, Campina Grande-PB, e-mail: amba79@hotmail.com

²UFCG/UAEQ. Av. Aprígio Veloso, 882, Bodocongó, Campina Grande-PB

³Escola Politécnica da USP, Departamento de Engenharia de Metalúrgica e de Materiais.

⁴UFCG/UAEQ, Av. Aprígio Veloso, 882, Bodocongó, 58109-970 - Campina Grande-PB

Resumo - Neste trabalho foi desenvolvido um estudo sobre a caracterização da argila Fluidgel organofilizada com o sal Cloreto de Alquil Dimetil Benzil Amônio (DODIGEN-2808) em diferentes concentrações (0,8 e 1,0meq/g) e visando seu uso na adsorção de xileno e tolueno. Para preparação das argilas organofílicas, foi necessário efetuar reação de troca catiônica por sódio. Os solventes em solução aquosa utilizados foram xileno e tolueno. A presença do sal DODIGEN-2808 nos espaços interlamelares da argila é verificada pelo espaçamento basal d001 obtido no DRX. O sal DODIGEN-2808 nos espaços interlamelares da argila, foi confirmado por Análise Térmica Diferencial independente da concentração do sal. As argilas organofílicas com concentração de sal 1,0meq/g de argila apresentaram uma capacidade de adsorção de 5,64 e 6,12 g/g de argila para os solventes xileno e tolueno respectivamente. As amostras com concentração de sal 0,8meq/g de argila apresentaram capacidade de adsorção de 4,89 e 5,2 g/g de argila para os solventes xileno e tolueno respectivamente.

Palavras-chave: Argila organofílica, adsorção, xileno, tolueno.

Área do Conhecimento: Engenharias

Introdução

Água misturada com derivados de petróleo é produzida em grandes volumes em muitos processos industriais da produção de petróleo e refino de óleo. Esta mistura deve ser tratada para separar os derivados de petróleo da água antes que possa retornar ao meio ambiente ou mesmo ser reutilizada no processo. Geralmente são instalados equipamentos de separação como coalescedores, sedimentadores por gravidade, flutuadores com ar dissolvido dentre outros, visando reduzir as concentrações dos derivados de petróleo como xileno e tolueno. Os tratamentos com os processos convencionais quando não são viáveis economicamente, não apresentam eficiência adequada de separação, além de produzir grandes quantidades de lama que necessitam também de tratamento (SILVA; LIRA, 2003). Dentre os vários processos existentes, o da adsorção apresenta grande eficiência na separação da mistura hidrocarbonetos/água.

Bilhões de metros cúbicos de água de descarte são gerados diariamente no mundo. As legislações ambientais cada vez mais rigorosas vêm obrigando as indústrias a tratarem esta água. De acordo com o CONAMA 20/86 (Conselho Nacional do Meio Ambiente) (PINTO, 2000), o teor de hidrocarbonetos em efluentes não deve exceder 20mg/L. Em consequência disso, os

diversos tipos de indústrias devem implantar sistemas de tratamento para permitir a disposição dos seus efluentes no meio ambiente. Os processos comuns para separação destas emulsões incluem métodos químicos, centrifugação, ultracentrifugação, tratamentos térmicos dentre outros. Cada um destes processos tem sérias limitações, seja de ordem energética, como no caso de tratamentos térmicos e mecânicos ou de ordem química. A crescente necessidade do desenvolvimento de processos de separações mais eficazes, gerada principalmente pelas legislações ambientais cada vez mais rígidas, tem voltado à atenção para o uso de argilas organofílicas, geralmente usadas em conjunto com carvões ativados, no processo de tratamento de efluentes como uma nova tecnologia eficiente e economicamente viável.

As argilas organofílicas desfrutam de um grande número de aplicações nas diversas áreas tecnológicas, sendo amplamente utilizadas como componentes tixotrópicos em fluidos de perfuração de poços de petróleo à base de óleo, no refino de petróleo, na adsorção e retenção de resíduos industriais perigosos e contaminantes sólidos, na remoção de vários contaminantes orgânicos no tratamento de águas contaminadas, tratamento de efluentes industriais, em tanques de óleo ou gasolina e em revestimentos de aterros, etc. Assim, considerando-se que áreas contaminadas

por hidrocarbonetos do petróleo resultam em problemas ambientais sérios e muito comuns e visando a remediação desse problema, tem-se dado bastante destaque ao estudo de argilas organofílicas utilizadas como adsorventes.

Nosso grupo de pesquisa dedica-se à obtenção de argilas organofílicas desde 2003. Podem ser citados como exemplos Pereira, 2003 e Silva 2005. O presente trabalho apresenta um estudo cuidadoso e preciso, de preparação e caracterização da argila Fluidgel, organofilizada pelo sal quaternário de amônio Cloreto de Alquil Dimetil Benzil Amônio (DODIGEN-2808), bem como sua utilização no processo de adsorção de xileno e tolueno.

Materiais e Métodos

No processo de tratamento da argila Fluidgel, utilizou-se o sal quaternário de amônio comercial brasileiro DODIGEN-2808 com duas relações argila/sal: 100meq/100g de argila (denominada 100D) e 80meq/100g de argila (denominada 80D), respectivamente (PEREIRA, 2003).

Preparação da Argila Organofílica: Inicialmente preparou-se uma dispersão aquosa à concentração de 4% em peso de argila desagregada e moída (#200). A dispersão foi preparada adicionando-se a argila, aos poucos e com agitação mecânica constante, em recipiente de vidro contendo água destilada e após adição da amostra a agitação foi permanecida por 30 minutos. Adicionou-se, então, a solução de sal quaternário de amônio a 25% e após adição completa do sal continuou-se a agitação por 30 minutos. Em seguida, a dispersão foi filtrada em funil de Büchner acoplado em bomba à vácuo, utilizando-se um papel de filtro comum. O material foi lavado com 4L de água destilada. Ao término da filtração, o material obtido foi seco em estufa à 60°C ± 5°C por 24 horas.

Caracterização das Argilas: Para técnica de difração de raios-X das amostras, foi utilizado o método de varredura, que consiste na incidência dos raios-X sobre uma amostra em forma de pó, compactado sobre um suporte. O aparelho utilizado foi da marca Shimadzu, modelo XDR 6000 com radiação Ka do cobre, tensão de 40KV, corrente de 40mA, tamanho do passo de 0,020 2θ e tempo por passo de 1,0s. As análises térmicas foram realizadas em um equipamento simultâneo de termogravimetria (TG) e de análise térmica diferencial (DTA) da Shimadzu, com uso de vazão de 100mL/min. de ar, desde temperatura ambiente até 1000°C, utilizando razão de aquecimento de 10°C/min. Alfa alumina foi utilizada como material de referência para as análises de DTA.

Capacidade de Adsorção: O teste de avaliação da capacidade de adsorção em solventes orgânicos foi baseado no método "Standard

Methods of Testing Sorbent Performance of Adsorbents" utilizando a norma ASTM F 726-99. Este teste constou do seguinte procedimento: em um recipiente Pyrex colocou-se o solvente a ser testado até uma altura de 2cm. Em uma cesta (obtida de tela de Aço Inoxidável com abertura de 0,044mm) colocou-se 1,00g do material adsorvente (argila ou argila organofílica) a ser testado. Esse conjunto é pesado e colocado na vasilha com o solvente, onde permanece por 15 minutos. Após esse tempo, deixou-se escorrer o excesso por 15 segundos e realizou-se uma nova pesagem. A quantidade de solvente adsorvida foi calculada a partir da seguinte equação:

$$Ad = [(P1 - P2)/P1]*100$$

Sendo:

P1 = peso do material adsorvido;

P2 = peso do material adsorvente seco;

Ad = eficiência da adsorção para o fluido e o adsorvente testado.

Os solventes em solução aquosa, utilizados nesse trabalho foram: xileno padrão e tolueno padrão. Os resultados da capacidade de adsorção foram apresentados em gramas de solvente adsorvido por grama de argila.

Resultados

Os difratogramas das argilas Fluidgel com e sem tratamento estão apresentados na Figura 1.

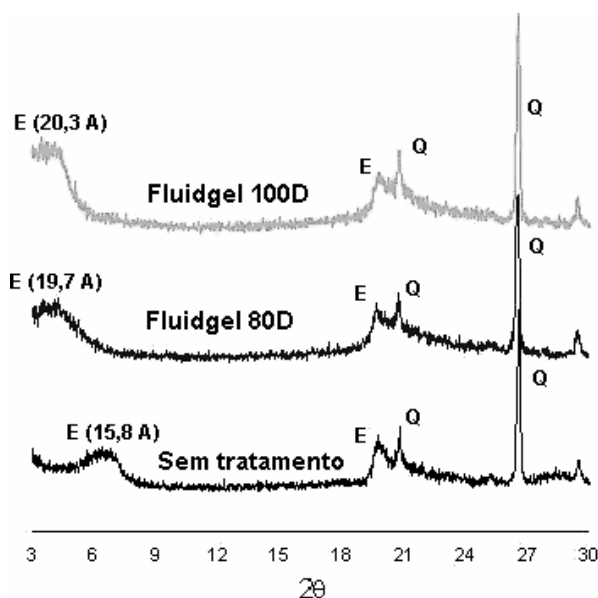


Figura 1 - Difratogramas da argila Fluidgel sem tratamento e Fluidgel organofílica.

As análises térmicas permitem avaliar a temperatura de decomposição dos constituintes da argila, bem como do sal organoclorado integrante da argila organofílica. As análises térmicas (DTA e TG) para a argila Fluidgel com e sem tratamento encontram-se apresentadas nas Figuras 2 e 3.

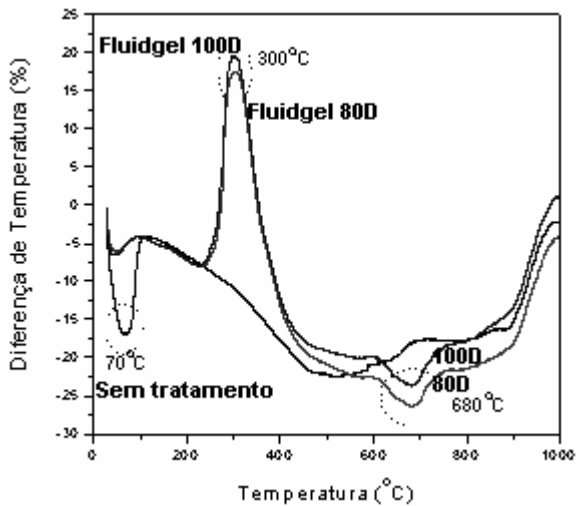


Figura 2 - Curvas de DTA da argila Fluidgel.

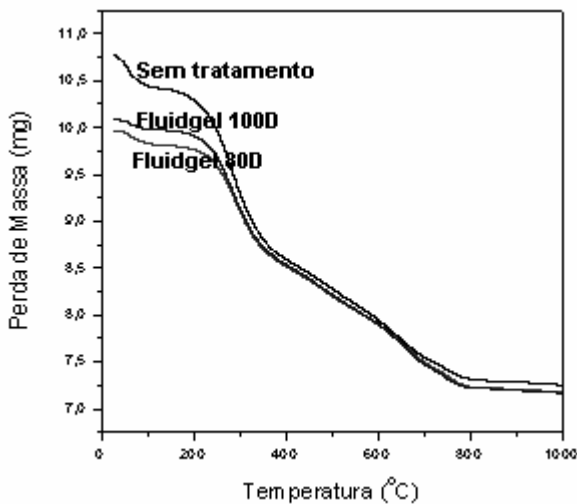


Figura 3 - Curvas de TG da argila Fluidgel.

Os resultados referentes à medida da capacidade de adsorção estão apresentados nas Figuras 4 e 5.

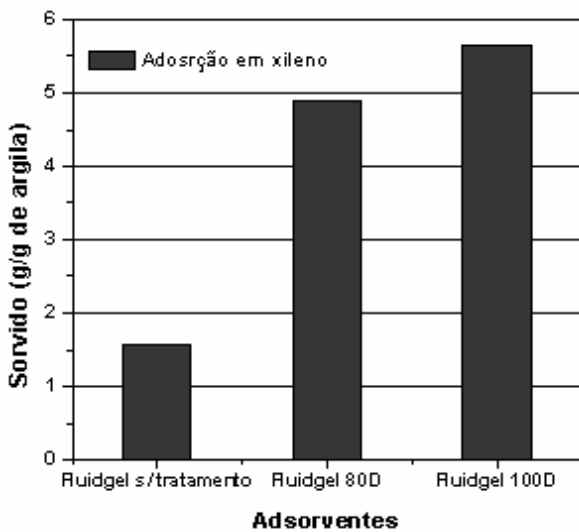


Figura 4 - Capacidade de adsorção em xileno.

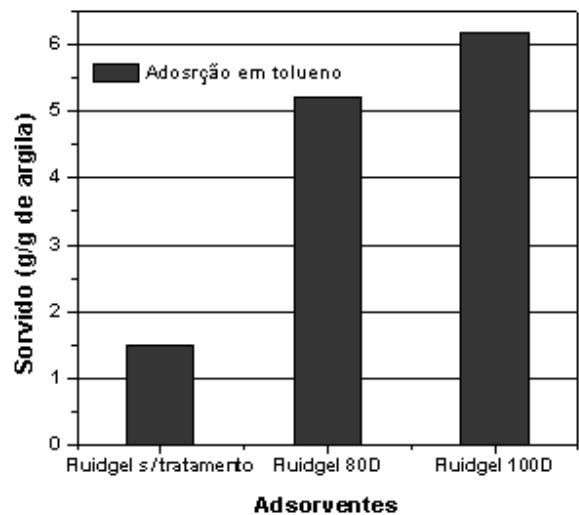


Figura 5 - Capacidade de adsorção em tolueno.

Visando realizar uma análise do teor de xileno e tolueno em água foram realizadas testes, através de um sistema de separação de hidrocarbonetos em escala de laboratório, com as amostras, Fluidgel 80D e 100D. Preparou-se emulsões com concentrações de 50 ppm, 100ppm, 500ppm e 1000ppm, de xileno e tolueno em água. Para avaliação da eficiência de separação foram coletadas em frascos Pirex, 200mL do permeado e levados para análise. Os resultados referentes a separação do tolueno encontram-se descritos através da Tabela 1.

Tabela 1 - Resultados da separação de tolueno.

Amostras	Concentração (ppm)	Concentração no permeado (ppm)
FLUIDGEL 80D	50	Inferior a 0,01
	100	Inferior a 0,01
	500	Inferior a 0,01
	1000	Inferior a 0,01
FLUIDGEL 100D	50	Inferior a 0,01
	100	Inferior a 0,01
	1000	Inferior a 0,01

Discussão

Com a troca do cátion sódio pelo cátion do sal DODIGEN-2808, ocorre uma expansão das lamelas da argila montmorilonita (XI *et al.*, 2004). A partir da Figura 1 a amostra sem tratamento apresenta reflexão do grupo esmectítica que corresponde a distância basal (d001) de 15,8Å. Observa-se, também na Figura 1, um outro pico principal que corresponde ao mineral não

esmectítico: quartzo (Q) (CHOY *et al.*, 1997, SHEM, 2001, WANG *et al.*, 2004). Quando a argila Fluidgel é tratada com o sal DODIGEN-2808, ocorrem modificações nos espaçamentos basais da argila. Na Figura 1, são apresentados os Difractogramas da argila esmectítica Fluidgel com o surfactante a diferentes concentrações. O valor da distância basal da argila Fluidgel modificada aumenta para 19,7Å, quando a proporção do DODIGEN-2808 é de 0,8meq/g (80D) e 20,3Å quando a proporção do DODIGEN-2808 é de 1,0meq/g (100D).

A DTA (análise térmica diferencial) para a argila Fluidgel sem tratamento encontra-se apresentada na Figura 2 e mostra claramente que para a argila sem tratamento há um pico endotérmico que ocorre entre 40°C e 150°C, acompanhado pela perda de água. As DTA's obtidas para as argilas Fluidgel 80D e 100D revelam um pico exotérmico que ocorre entre 175°C e 375°C, atribuído à decomposição do sal DODIGEN-2808. Estas análises revelam ainda que para as argilas organofílicas há um pico endotérmico que ocorre entre 600°C e 750°C, acompanhado pela perda de água. A análise Termogravimétrica para a argila Fluidgel sem tratamento e modificada com o sal DODIGEN-2808 está apresentada na Figura 3. O teor de água livre perdida é ligeiramente maior para a argila Fluidgel 80D com perda de massa de aproximadamente 10,1%. Para a argila Fluidgel 100D a perda de massa é de aproximadamente 10,0% e para a argila Fluidgel sem tratamento a perda de massa é de aproximadamente 10,7%.

Analisando os gráficos das Figuras 4 e 5 é possível verificar que amostras organofílicas apresentaram um melhor potencial de adsorção nos respectivos solventes. Os resultados para a capacidade adsorção de xileno e tolueno mostraram que quanto maior a concentração do sal presente na argila, maior o poder de adsorção da mesma, sendo esta tendência quase igual para ambos os solventes. Provavelmente isto ocorra porque xileno e tolueno são moléculas de tamanhos similares.

Através da análise da Tabela 1 é possível verificar que as amostras Fluidgel 80D e 100D, apresentaram um comportamento similar para todas as concentrações de tolueno, pois as mesmas evidenciaram uma concentração do hidrocarboneto no permeado inferior a 0,01 ppm ± 1%. Esses resultados também foram obtidos na separação do xileno. Portanto o desempenho das argilas modificadas é satisfatório para adsorção de xileno e tolueno e sugere que o processo é eficiente para separação desses compostos dentro das condições utilizadas. Esses valores de concentração de xileno e tolueno no permeado encontram-se de acordo com o exigido pelo CONAMA (PINTO, 2000).

Conclusão

A argila Fluidgel sem tratamento apresenta uma distância basal de 15,8Å, e é modificada com a incorporação do DODIGEN-2808, o valor da distância basal aumenta para 19,7Å, quando a concentração do DODIGEN-2808 é de 0,8meq/g (80D) e muda para 20,3Å quando a concentração do DODIGEN-2808 é de 1,0meq/g (100D). A presença do DODIGEN-2808 nos espaços interlamelares foi confirmada por Análise Térmica Diferencial independente da concentração do sal.

Através da análise da capacidade de adsorção, verificou-se que as amostras organofílicas apresentaram uma maior capacidade de adsorção quando comparadas a amostra sem tratamento. As argilas organofílicas 100D apresentaram uma capacidade de adsorção de 5,64 e 6,12 g/g de argila para os solventes xileno e tolueno respectivamente. As amostras 80D apresentaram capacidade de adsorção de 4,89 e 5,2 g/g de argila para os solventes xileno e tolueno respectivamente.

Agradecimentos

À Capes pelo auxílio financeiro.

Referências

- CHOY, J. H; KWAK, S. Y; HAN, Y. S; KIM, B. W. **Materials Letters** 33, 143-147, 1997.
- PEREIRA, K. R. O. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande-PB, 2003.
- PINTO, W. D. Resoluções do CONAMA, 2000.
- SHEM, Y. H. **Chemosphere** 44, 989-995, 2001.
- SILVA, A. A. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande-PB, 2005.
- SILVA, A. A; LIRA, H. L. Monografia UFCG/ANP/PRH-25, Campina Grande- PB, 2003.
- Standard Methods of Testing Sorbent Performance of Adsorbents utilizando a norma ASTM F 726-99.
- WANG, C. C; JUANG, L. C; LEE, C. K; HSU, T. C; LEE, J. F; CHAO, H. P. **Journal of Colloid and Science** 280, 27-35, 2004.
- XI, Y; DING, Z; HE, H; FROST, R. L. **Journal of Colloid and Interface Science** 277, 116-120, 2004.