

ARGILAS ORGANOFÍLICAS NA SEPARAÇÃO ÓLEO/ÁGUA

**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 Sigma organofilizada com o sal HDTMA-Cl (cloreto de hexadeciltrimetilamônio – GENAMIN-CTAC50) em diferentes concentrações (0,8 e 1,0meq/g) e utilizada na separação óleo/água. Foram utilizadas várias técnicas de caracterização e para preparação das argilas organofílicas, foi necessário efetuar reação de troca catiônica por sódio. Os solventes em solução aquosa utilizados foram óleo diesel comercial e gasolina comercial. A presença do sal HDTMA-Cl nos espaços interlamelares da argila é verificada pelo espaçamento basal d_{001} obtido no DRX. O sal HDTMA-Cl 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 2,68 e 8,96 g/g de argila para os solventes óleo diesel e gasolina respectivamente. As amostras com concentração de sal 0,8meq/g de argila apresentaram capacidade de adsorção de 2,95 e 8,85 g/g de argila para os solventes óleo diesel e gasolina respectivamente.

Palavras-chave: Argila organofílica, separação óleo/água, caracterização, adsorção.

Área do Conhecimento: Engenharias

Introdução

Poluentes orgânicos, no meio ambiente, são adsorvidos pelos minerais argilosos de solos e sedimentos. As respectivas moléculas orgânicas são hidrofóbicas e, portanto, sem afinidade para as superfícies hidrofílicas dos minerais argilosos. Mas, o caráter hidrofílico dos minerais argilosos pode ser alterado para hidrofóbico e organofílico se os cátions inorgânicos trocáveis forem substituídos por cátions orgânicos. Tudo isto sugere que nos sistemas naturais, os compostos intercalados possam atuar como meios adsorventes para alguns compostos orgânicos poluentes (DNPM, 2001). Estudos mostraram que a eficiência na adsorção de moléculas orgânicas por argilas organofílicas pode ser aumentada pelo uso de radicais alquilamônios de cadeia longa. Conforme esses estudos, os radicais alquilamônios de partículas longas, funcionam como dispersante e estabilizador da suspensão das partículas de argila em solução, evitando que elas decantem, aumentando a área disponível para adsorção da molécula orgânica (SENG *et al.*, 1996, ZHU *et al.*, 1997).

As argilas esmectíticas formam diversos complexos com substâncias orgânicas. Desses complexos, os que tem encontrado maior uso são as argilas organofílicas. Elas 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. (LABA, 1993, VALENZUELA-DÍAZ, 1994, VIEIRA, 2001). 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.

As argilas organofílicas são obtidas a partir de argilas esmectíticas e sais quaternários de amônio, possuindo ao menos uma cadeia com doze ou mais carbonos. Ela é, naturalmente, balanceada pelos cátions inorgânicos trocáveis, tais como Na^+ e Ca^{2+} , que são geralmente hidratados na presença de água. A hidratação dos cátions trocáveis e a natureza polar dos grupos silanois (Si-O) conferem uma natureza hidrofílica a superfície da montmorilonita, o que torna essas argilas naturais solventes ineficazes para compostos orgânicos (LEE *et al.*, 1985, PERMIEN; LAGALY, 1990). Como os íons metais são substituídos por cátions surfactantes, tais como

ções alquilamônio, a natureza da superfície é drasticamente modificada. Enquanto as argilas naturais são geralmente hidrofílicas, as argilas modificadas com os surfactantes são hidrofóbicas ou organofílicas (BOYD *et al.*, 1988a,b, MOARTLAND *et al.*, 1990). As argilas organofílicas são facilmente solvatadas e expandidas por vários solventes orgânicos, o que torna as argilas organofílicas atrativas para adsorventes seletivos de sistemas orgânicos, etc.

No estudo das argilas organofílicas, já foram realizados recentemente, em nosso laboratório a preparação e caracterização da argila Chocolate nacional modificada com o sal cloreto hexadeciltrimetilamônio GENAMIN CTAC-50 visando sua utilização num sistema de separação óleo/água (SILVA, 2005). O presente trabalho apresenta um estudo cuidadoso e preciso, de preparação e caracterização da argila Sigma, organofílica pelo sal quaternário de amônio GENAMIN-CTAC50, bem como sua utilização no processo de separação óleo/água.

Materiais e Métodos

No processo de tratamento da argila Sigma, utilizou-se o sal quaternário de amônio comercial brasileiro GENAMIN-CTAC50 com duas relações argila/sal: 100meq/100g de argila (denominada 100G) e 80meq/100g de argila (denominada 80G), 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: óleo diesel comercial e gasolina comercial. Os resultados da capacidade de adsorção foram apresentados em gramas de solvente adsorvido por grama de argila.

Resultados

A caracterização das amostras por difração de raios-X, visa verificar a existência argilo minerais. Com a troca do cátion sódio pelo cátion do sal GENAMIN-CTAC50, ocorre uma expansão das lamelas da argila montmorilonita (XI *et al.*, 2004). Os difratogramas das argilas Sigma com e sem tratamento estão apresentados na Figura 1.

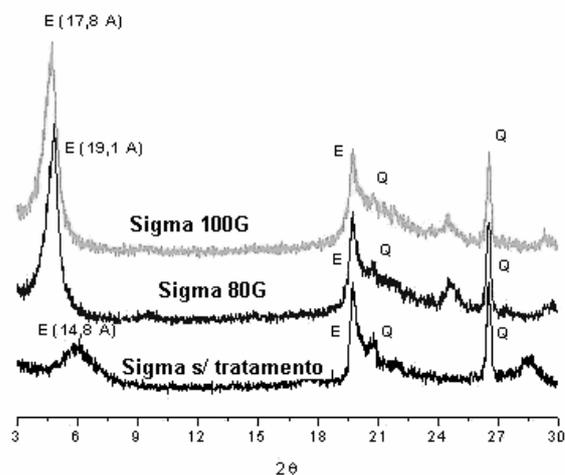


Figura 1 - Difratogramas da argila Sigma sem tratamento e Sigma organofílica.

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 para a argila Sigma com e sem tratamento encontram-se apresentadas na Figura 2.

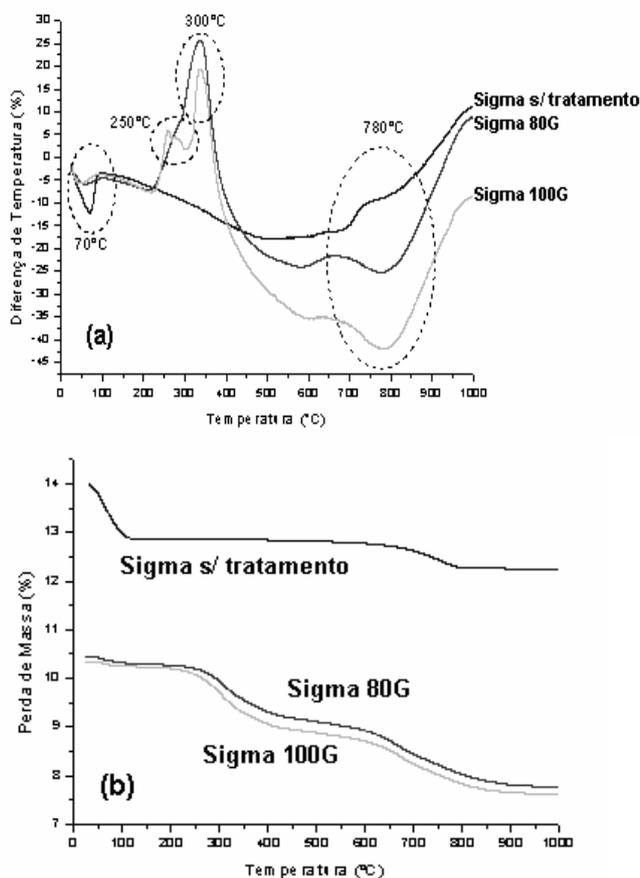


Figura 2 - Curvas de análises térmicas: (a) DTA e (b) TG, da argila Sigma sem tratamento e organofílica em diferentes concentrações.

Os resultados referentes à medida da capacidade de adsorção estão apresentados nas Figuras 3 e 4.

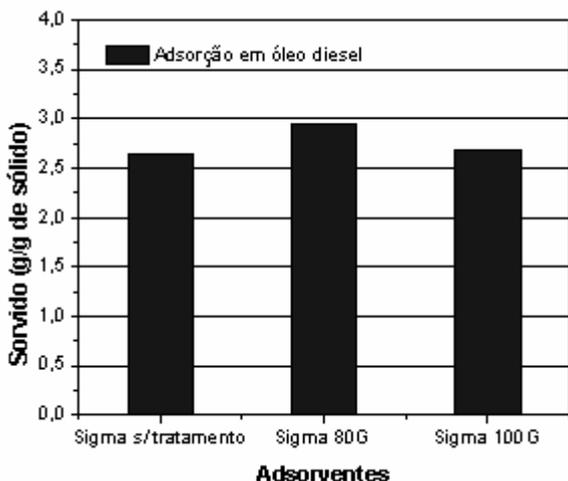


Figura 3 - Capacidade de adsorção em óleo diesel.

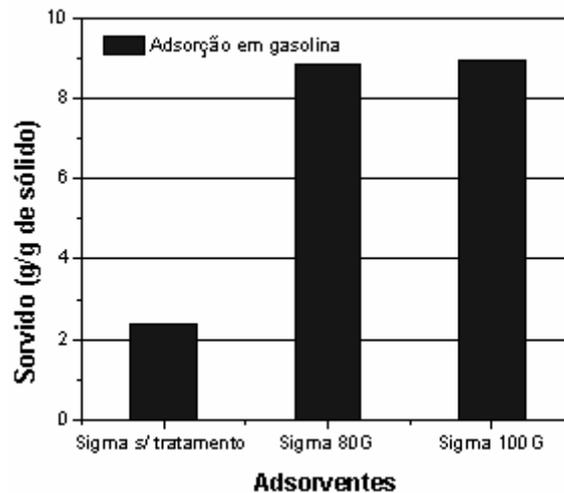


Figura 4 - Capacidade de adsorção em gasolina.

Discussão

A amostra sem tratamento apresenta reflexão do grupo esmectítico que corresponde a distância basal (d_{001}) de 14,8Å. Observa-se também na Figura 1, outro pico principal que corresponde ao mineral não esmectítico: quartzo (Q) (CHOY *et al.*, 1997, SHEM, 2001, WANG *et al.*, 2004). Na Figura 1, são apresentados os Difractogramas da argila esmectítica Sigma com o surfactante a diferentes concentrações. O valor da distância basal da argila Sigma modificada aumenta para 19,1Å, quando a proporção do GENAMIN-CTAC50 é de 0,8meq/g (80G) e 17,8Å quando a proporção do GENAMIN-CTAC50 é de 1,0meq/g (100G). Estes resultados confirmam nossa hipótese de que o GENAMIN-CTAC50 foi intercalado nos espaços lamelares da argila Sigma (TAHANI *et al.* 1999, BOREZEK *et al.* 2002, KOZAK: DOMDA, 2004).

A DTA para argila sem tratamento mostra claramente que há um pico endotérmico que ocorre entre 40°C e 150°C, acompanhado pela perda de água. As DTA's obtidas para as argilas Sigma 80G e 100G, revelam picos exotérmicos que ocorrem entre 230°C e 410°C, atribuído à decomposição do sal GENAMIN-CTAC50. Estas análises revelam ainda que para as argilas organofílicas ocorrem picos endotérmico entre 700°C e 900°C, acompanhado pela perda de água livre. De acordo com a análise Termogravimétrica que está apresentada na Figura 2b, o teor de água livre perdida é significativamente maior para a argila Sigma sem tratamento com perda de massa de aproximadamente 14%. Para as argilas Sigma 80G e 100G a perda de massa é de aproximadamente 10,5%. Podemos observar que com o tratamento das argilas com o sal, a perda de massa foi afetada no sentido de sua redução, já com o aumento da concentração do sal esta mesma tendência não foi verificada.

Analisando os gráficos da Figura 3, é possível verificar que amostras organofílicas apresentaram um melhor potencial de adsorção nos respectivos solventes. Observa-se também, que no caso da adsorção de óleo diesel a argila organofílica Sigma 80G apresenta maior capacidade de adsorção do que a argila Sigma 100G. Isto sugere que a adsorção de óleo diesel é menor, quando no tratamento da argila usa-se 1,0meq/g, porque o acesso dos hidrocarbonetos constituintes da óleo diesel aos espaços interlamelares diminui com o aumento da concentração do sal GENAMIN-CTAC50 na argila. A partir da Figura 4 verifica-se ainda que a gasolina não apresentou um comportamento similar ao óleo diesel. Os resultados de capacidade de adsorção mostraram que a adsorção de gasolina não é muito diferente entre as argilas 80G e 100G. Talvez isto ocorra porque a gasolina apresenta hidrocarbonetos de tamanho menor do que os hidrocarbonetos presentes no óleo diesel.

Conclusão

A argila Sigma sem tratamento apresenta uma distância basal de 14,8Å, e é modificada com a incorporação do GENAMIN-CTAC50, o valor da distância basal aumenta para 19,1Å, quando a concentração do GENAMIN-CTAC50 é de 0,8meq/g (80G) e 17,8Å quando a concentração do GENAMIN-CTAC50 é de 1,0meq/g (100G). A presença do sal quaternário de amônio (GENAMIN-CTAC50) nos espaços interlamelares da argila foi confirmada por DTA independente da concentração do sal.

As argilas organofílicas 100G apresentaram uma capacidade de adsorção de 2,68 e 8,96 g/g de argila para os solventes óleo diesel e gasolina respectivamente. As amostras 80G apresentaram capacidade de adsorção de 2,95 e 8,85 g/g de argila para os solventes óleo diesel e gasolina respectivamente.

Agradecimentos

À Capes pelo auxílio financeiro.

Referências

- BOREZEK, J. L.; HARRIS, W. G; KIZZA, P. N. **Clays and Clay Minerals** 50, 11, 2002.
- BOYD, S. A; MORTLAND, M. M; CHIOU, C. T. **Soil. Science Society American Journal** 52, 658, 1988a.
- BOYD, S. A; SUN, S; LEE, J. F; MORTLAND, M. M. **Clays and Clay Minerals** 36, 125, 1988b.

- CHOY, J. H; KWAK, S. Y; HAN, Y. S; KIM, B. W. **Materials Letters** 33, 143-147, 1997.

- DNPM (Departamento Nacional de Produção Mineral). Bentonita. **Sumário Mineral Brasileiro**, 2001.

- KOZAK, M; DOMDA, L. **Journal of Physics and Chemistry of Solids** 65, 441-445, 2004.

- LABA, D. Rheological properties of cosmetics and toiletries, Marcel Dekker, New York, 1993.

- LEE, J. F; MORTLAND, M. M; CHIOU, C. T; BOYD, S. A. **Chemical Society Faraday Trans. 1**, 2953, 1985.

- MORTLAND, M. M; SUN, S; BOYD, S. A. **Clays Clay Minerals** 38, 113, 1990.

- PEREIRA, K. R. O. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande-PB, 2003.

- PERMIEN, T; LAGALY, G. **Colloid Polym. Sci.** 272, 1306, 1990.

- SENG, G; XU, S; Boyd, S. **Wat. Res.** V.30, n.6, p.1483-1489, 1996.

- SHEM, Y. H. **Chemosphere** 44, 989-995, 2001.

- SILVA, A. A. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande-PB, 2005.

- Standard Methods of Testing Sorbent Performance of Adsorbents utilizando a norma ASTM F 726-99.

-TAHANI, A; KARROMA, M; DAMME, H. V; LEVITZ, P; BERGAYA, F. **Journal of Colloid and Interface Science** 216, 242-249, 1999.

- VALENZUELA-DÍAZ, F. R. Tese de Doutorado, Escola Politécnica da USP, São Paulo-SP, 1994.

- VIEIRA JOSÉ, C. L. International Latin-American Conference on Powder Technology, 3, 2001.

- 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.

- ZHU, L; LI, Y; ZHANG, H. **Environmental Science e Technology** 31, 5, 1997.