

Preparo e avaliação de argilas Verde-Lodo organofílicas para uso na remoção de derivados de petróleo

C. Bertagnolli¹; S. J. Kleinübing¹; M. G. C. Silva²

¹Laboratório de Engenharia Ambiental, Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 13083-970, Campinas-SP, Brasil

²Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 13083-970, Campinas-SP, Brasil

meuris@feq.unicamp.br

(Recebido em 18 de maio de 2009, aceito em 14 de julho de 2009)

Argilas modificadas com sais quaternários de amônio, denominadas organofílicas, têm afinidade por compostos orgânicos sofrendo expansão, o que possibilita seu uso para remediação de áreas contaminadas. Neste trabalho foram preparadas argilas organofílicas a partir de esmectita natural da Paraíba e dos sais quaternários de amônio cloreto de benzalcônio e cloreto de cetil piridínio, caracterizadas por difração de raios-X, espectroscopia de infravermelho e microscopia eletrônica de varredura. A afinidade pelos derivados de petróleo: gasolina, querosene e óleo diesel, foram realizadas por ensaios de adsorção e expansão. Os resultados do processo de organofilização foram avaliados pelo aumento do espaçamento basal e o surgimento de bandas de absorção referentes aos grupos CH₂ e CH₃ nas argilas modificadas. O potencial para remoção de derivados de petróleo de águas residuais foi verificado pela adsorção destes compostos.

Palavras-chave: Adsorção, sal quaternário de amônio, caracterização de argila.

Clays organically modified with quaternary ammonium salt, whose features enable the interaction with organic compounds, have great potential use for environmental remediation. Organophilic clay 'Verde-Lodo' smectite from the State of Paraíba (Brazil) were organophilized by intercalation of two different quaternary ammonium salts. The surfactant used were cetyl-pyridinium chloride and benzalkonium chloride. The obtained material had been characterized by use of X-ray diffraction, infrared spectroscopy and scanning electron microscopy. The clay likeness for petroleum derived: gasoline, kerosene oil and diesel oil were defined by adsorption and swelling tests. The results confirm the effectiveness of the synthesis of organoclays through the increase of the basal spacing and the presence of absorption bands due to the groups CH₂ and CH₃ for modified clays. The potential for removal of petroleum derived of wastewaters was verified by adsorption of these compounds.

Keywords: Adsorption, quaternary ammonium salt, clay characterization.

1. INTRODUÇÃO

O grupo das argilas esmectitas possui alta capacidade de adsorção e alto teor de matéria coloidal ou, ainda, grande possibilidade de ativação, podendo ser modificadas ou submetidas a processos para melhoria de suas propriedades [1]. Em dispersões aquosas as lamelas da esmectita estão mais separadas umas das outras, o que facilita a adição de sais quaternários de amônio, possuindo pelo menos uma cadeia com doze ou mais átomos de carbono, produzindo argilas organofílicas devido à troca dos cátions inorgânicos presentes originalmente na argila natural pelos cátions alquilamônio do sal [2, 3]. Essas argilas vêm sendo utilizadas no controle da viscosidade de suspensões de produtos orgânicos e óleos em água; para controle de opacidade e viscosidade de tintas, como constituinte de sua formulação; no preparo de lacas termo-resistentes, adesivos, produtos farmacêuticos e cosméticos; e mais recentemente para produção de nanocompósitos poliméricos [4, 5].

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. Ramos Vianna et al. (2005) [6], Ferreira et al. (2008) [7] e López-Cortés et al. (2008) [8] estudaram as propriedades de expansão e adsorptivas de argilas organofílicas em diferentes líquidos orgânicos que podem ser encontrados contaminando solos e águas. Argilas organofílicas podem funcionar como uma

barreira para esses compostos orgânicos, impedindo a dispersão decorrente de tanques de armazenagem e tubulações corroídas. Vazamentos de compostos orgânicos em especial combustíveis provocam poluição ambiental, contaminação dos solos e podem causar doenças, principalmente quando ocorre contaminação dos recursos hídricos [9, 10].

Neste estudo, a argila esmectita da Paraíba do tipo Verde-Lodo foi submetida a diferentes processos de organofilização com dois sais quaternários de amônio para melhorar suas propriedades hidrofóbicas e consequentemente aumentar a afinidade por compostos orgânicos, visando assim seu uso na remoção de derivados de petróleo de águas residuais.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Argilas organofílicas foram produzidas com base na metodologia proposta por Pereira (2008) [11] com argila policatiônica natural do tipo Verde-Lodo da Paraíba e os sais quaternários de amônio cloreto de benzalcônio e cloreto de cetil piridínio. Inicialmente a argila natural teve sua capacidade de troca catiônica (CTC) estimada para definição das concentrações de sal quaternário que seriam utilizadas, o material foi saturado com cátions Na^+ de uma solução de carbonato de sódio e posteriormente estes íons foram trocados por NH_4^+ de uma solução de acetato de amônio 3M [12, 13], estimando-se a CTC a partir da concentração de sódio no sobrenadante.

As etapas de modificação da argila natural para organofílica estão apresentadas na figura 1. A argila policatiônica sofreu um tratamento sódico com 100 meq/100 g de argila seca de carbonato de sódio sob aquecimento com agitação até ebulição. Depois do aquecimento, a dispersão foi agitada por mais 20 minutos para resfriamento e posterior adição dos sais quaternários de amônio: cloreto de benzalcônio ou cloreto de cetil piridínio na proporção de 1:1 da CTC da argila.

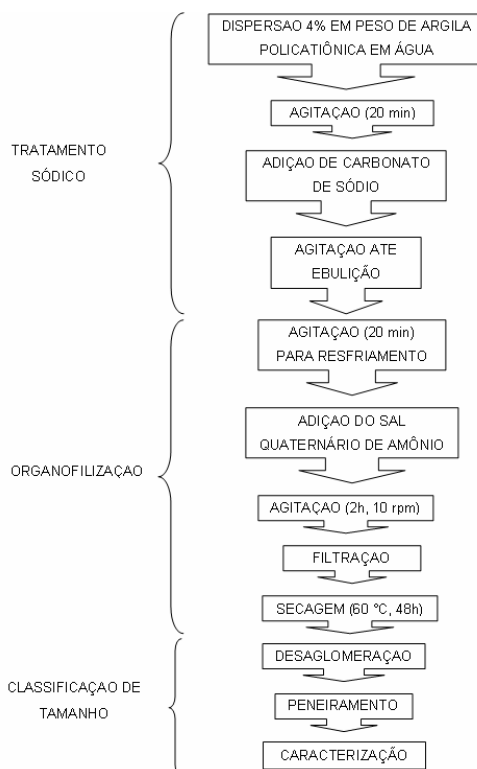


Figura 1: Etapas do preparo de argilas organofílicas.

As argilas obtidas foram denominadas VL-sem tratamento (argila Verde-Lodo *in natura*), VL-ABenzal (argila Verde-Lodo com uso do sal cloreto de benzalcônio) e VL-Piridínio (argila Verde-Lodo com sal cloreto de cetil piridínio).

A avaliação da efetividade do processo de organofilização da argila Verde-Lodo foi realizada por técnicas de difração de raios-X (DRX) para avaliação e medida do espaçamento basal da estrutura da argila, microscopia eletrônica de varredura (MEV) que permite a análise morfológica das amostras e a espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) a fim de fornecer informações sobre a estrutura interlamelar e dos cátions alquilamônio entre as camadas da argila.

O potencial dessas argilas para remoção de compostos orgânicos derivados do petróleo foi determinado por ensaios de adsorção, conforme as normas ASTM 716-82 [14] e ASTM F726-99 [15] e por ensaios de expansão que consistiram na adição de 1 g de argila a 50 mL do derivado de petróleo em uma proveta graduada, deixada em repouso por 24 h e medida do volume ocupado. Posteriormente, o conteúdo da proveta foi agitado por cinco minutos, mantido em repouso por mais 24 h e novamente medido o volume. Este teste foi realizado segundo Foster (1953) [16], com adaptações propostas por Diaz (1994) [2], para gasolina comercial não aditivada, óleo diesel comercial não aditivado e querosene, sendo feito, ainda, com a argila natural para fins de comparação.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A capacidade de troca catiônica da argila natural do tipo Verde-Lodo foi de 87,5 meq/100 g de argila, valor que está de acordo com a faixa esperada para argilas esmectíticas da Paraíba, conforme Grim (1968) [17], 50 a 90 meq/100 g de argila devido à grande presença de impurezas nesse grupo de argilas.

O espaçamento entre as camadas da argila é aumentado após o processo de organofilização devido à troca entre os íons sódio pelo cátion proveniente do sal quaternário de amônio, promovendo a antecipação do ângulo 2θ referente ao primeiro pico, o que concorda com o trabalho de Paiva et al. (2008) [18]. A figura 2 mostra os difratogramas das argilas sem tratamento e modificadas com os diferentes sais quaternários. O primeiro pico, antes de $2\theta = 10^\circ$, é representativo da distância basal d_{001} obtendo-se, através da lei de Bragg, o espaçamento de 15,5 Å para a argila natural, 27,6 Å após tratamento com cloreto de benzalcônio e 21,4 Å após tratamento com cloreto de cetil piridínio. Observam-se ainda, picos característicos deste tipo de argila, que tem esmectita como argilomineral predominante [19], os quais não sofreram influencia do tratamento realizado nas amostras de argila.

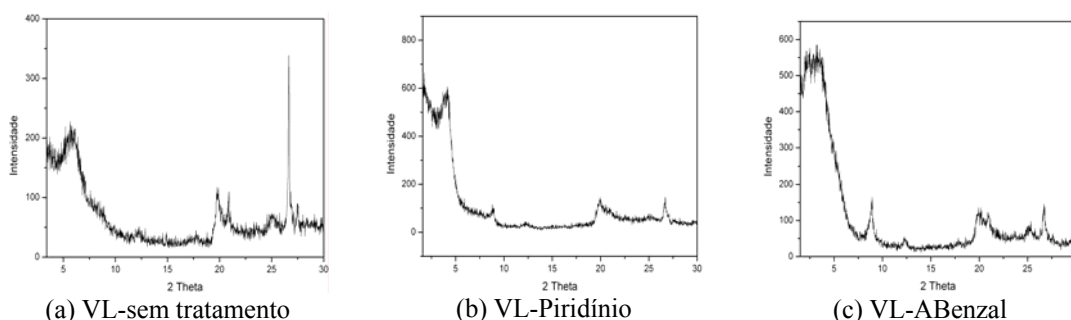


Figura 2: Difratogramas das argilas sem tratamento e modificadas com os diferentes sais quaternários.

As bandas de absorção dos espectros na região do infravermelho das argilas natural e modificadas estão apresentados na figura 3 e na tabela 1. A argila sem tratamento apresenta picos em comprimentos de onda característicos do grupo das esmectitas, que também estão presentes nas argilas modificadas, indicando a manutenção da estrutura após a organofilização. Bala et al. (2000) [20] definiram as bandas referentes a 3630 e 1630 cm^{-1} relativas ao grupo OH livre e/ou combinado. Essas bandas tiveram sua intensidade reduzida nas argilas modificadas, como visto na figura 3, devido ao caráter hidrofóbico após a intercalação do sal quaternário de amônio, com menor absorção de água na estrutura das argilas. A presença de H_2O é confirmada pela absorção em aproximadamente 1630 cm^{-1} correspondente à deformação HOH. Zhang et al. (2003) [21] indicam estiramentos característicos da ligação SiO na faixa de 1100 a 1040 e 523 a

525 cm^{-1} . As ligações AlO na banda de 630 cm^{-1} e as bandas de 920 e 800 cm^{-1} referem-se as camadas octaédricas. Para as argilas modificadas é possível avaliar as ligações e estiramentos em bandas de absorção características de grupos funcionais de compostos orgânicos, confirmando a presença do sal quaternário após o processo de organofilização. As faixas de absorção do comprimento de onda, independente do sal utilizado, são as mesmas, com o surgimento das faixas 2930 e 2850 cm^{-1} referentes a presença do grupo CH_2 e em 1480 cm^{-1} do grupo CH_3 , provenientes do sal quaternário intercalado [20].

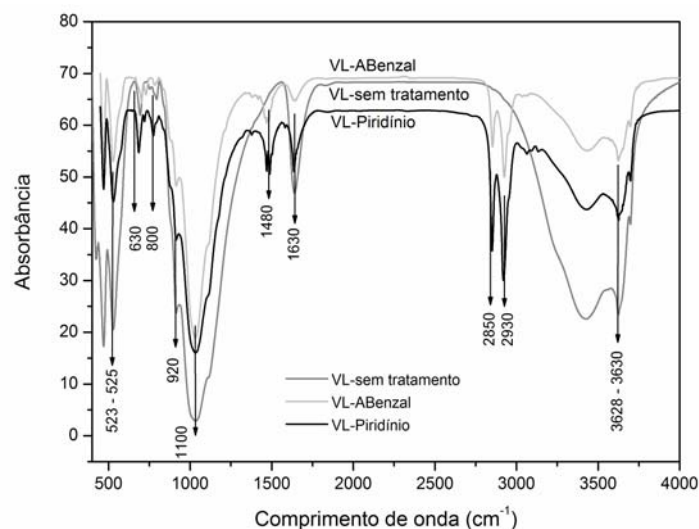


Figura 3: Espectros das argilas do tipo Verde-Lodo sem modificação e modificada com os sais quaternários de amônio.

Tabela 1: Bandas de absorção identificadas no espectro FTIR.

| Argila | Comprimento de onda (cm^{-1}) | Grupos (ligação) |
|---------------------------|--|---------------------------------------|
| VL-sem tratamento | 3630 e 1630 | OH e água |
| | 1630 | H_2O (deformação HOH) |
| | 1100-1040; 523-525 | SiO |
| | 920; 800 | camadas octaédricas |
| | 630 | AlO |
| VL-ABenzal e VL-Piridínio | 3630 e 1630 | OH e água |
| | 2930 e 2850 | CH_2 |
| | 1630 | H_2O (deformação HOH) |
| | 1480 | CH_3 |
| | 1100-1040; 523-525 | SiO |
| | 920; 800 | camadas octaédricas |
| | 630 | AlO |

Na figura 4 são mostrados as micrografias das argilas, para um aumento de 100X, onde se observam irregularidades com boa separação e sem formato definido, tendo apenas pequenas ondulações que indicam o empilhamento das camadas [22]. A morfologia do material aparentemente independente de sua modificação, pois não se verificam diferenças significativas após o tratamento com os sais quaternários de amônio [23].

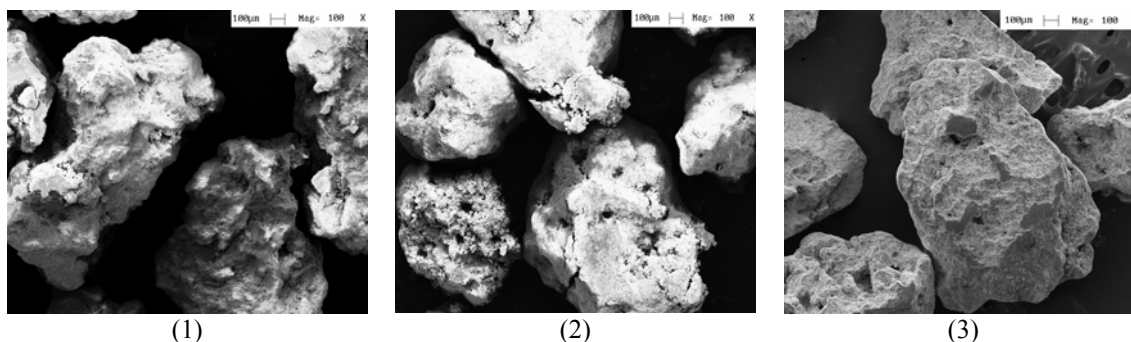


Figura 4: Micrografias eletrônicas de varredura das argilas na granulometria 0,855 mm, sem modificação (1), modificada com o sal cloreto de benzalcônio (2) e com cloreto de cetil piridínio (3).

Os resultados dos ensaios de adsorção encontram-se na figura 5, onde se verifica que os três derivados de petróleo apresentam diferentes capacidades de remoção. Para as amostras VL-sem tratamento e VL-Piridínio a ordem é gasolina > diesel > querosene; enquanto para amostra VL-ABenzal tem-se diesel > gasolina > querosene; essa diferença na ordem de adsorção dos compostos orgânicos entre as argilas modificadas com os diferentes sais pode estar relacionada ao íon alquilamônio de forma que este grupo tenha maior afinidade por um derivado em relação ao outro. A argila VL-Piridínio tem capacidade de adsorção 3,68 vezes maior que a da argila natural para a gasolina, derivado com maior afinidade, enquanto a VL-ABenzal tem capacidade 5,22 vezes maior que a argila natural para o óleo diesel.

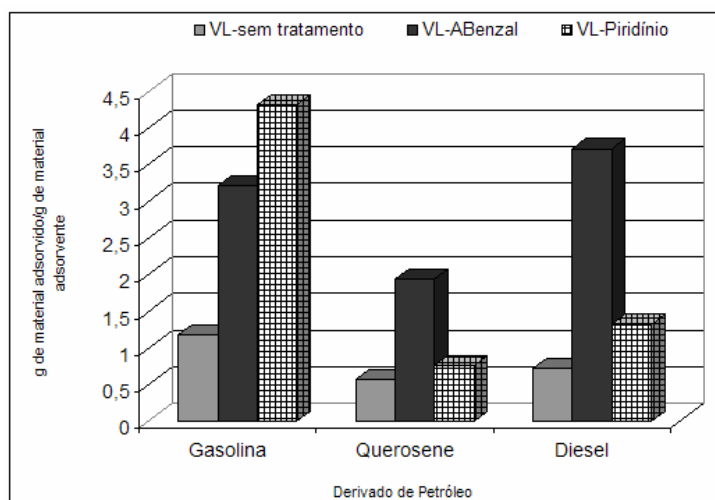


Figura 5: Teste de adsorção dos derivados de petróleo nas argilas sem modificação e modificadas com os sais quaternários.

Para avaliação da expansão foi considerado o trabalho de Diaz (1994) [2] no qual valores iguais ou inferiores a 4 mL/g correspondem a não expansão do material e de 5 a 8 mL/g indicam uma expansão moderada. Durante os experimentos foi observado que antes da agitação não ocorreu expansão dos adsorventes e que após 24h da agitação, no caso 48h de processo, conforme figura 6, a VL-Piridínio apresentou baixa expansão quando em contato com gasolina enquanto a VL-ABenzal apresentou baixo grau de expansão quando em contato com querosene e diesel. A argila VL-sem tratamento, conforme esperado, visto que não tem afinidade por compostos orgânicos, não apresentou expansão para nenhum dos derivados.

Isso mostra que a capacidade de remoção não está diretamente relacionada ao grau de expansão do adsorvente, porém a expansão pode melhorar a remoção de dado composto, como o querosene na VL-ABenzal e gasolina na VL-Piridínio.

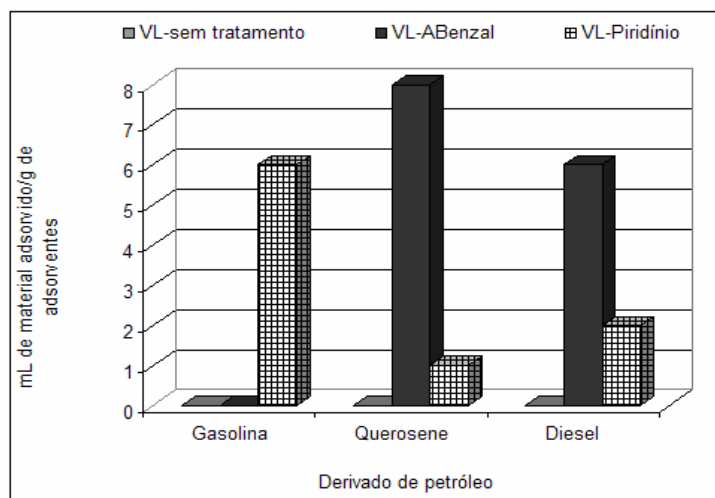


Figura 6: Teste de expansão dos derivados de petróleo em contato com as argilas sem modificação e modificadas com os sais quaternários após agitação (48h).

4. CONCLUSÃO

O aumento do espaçamento basal e o surgimento de bandas de absorção referentes aos grupos CH_2 e CH_3 confirmam a intercalação das cadeias orgânicas provenientes do sal quaternário de amônio pelas argilas, sem diferenças estruturais significativas entre as amostras tratadas com os diferentes sais. As argilas modificadas podem ser usadas para adsorção de derivados de petróleo, no caso deste estudo gasolina, querosene e óleo diesel de residuais, visto que adquiriram propriedades organofílicas. A expansão dos adsorventes não está diretamente relacionada à sua capacidade de remoção, mas pode auxiliar na remoção específica de um dado composto como querosene na argila VL-ABenzal e gasolina na VL-Piridínio.

1. ABREU, S. F. *Recursos minerais do Brasil*. 2. ed., São Paulo: Ed. Edgard Blücher, 1973. 324 p., v. 1.
2. DIAZ, F. R. V. *Preparação em nível de laboratório de algumas argilas esmectíticas organofílicas*. São Paulo: Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 1994. 256 p. Tese (Doutorado em Engenharia Química).
3. BARBOSA, R. et al. Efeito de sais quaternários de amônio na organofilização de uma argila bentonita nacional. *Cerâmica*, 52: 264-268 (2006).
4. YARIV, S.; CROSS, H. *Organo-clay complexes and interactions*. New York: Marcel Dekker, 2002. 688 p.
5. PATEL, H. A. et al. Nanoclays for polymer nanocomposites, paints, inks, greases and cosmetics formulations, drug delivery vehicle and waste water treatment. *Bulletin of Materials Science*, 29: 133-145 (2006).
6. RAMOS VIANNA, M. M. G. et al. Characterization and study of sorptive properties of differently prepared organoclays from a brazilian natural bentonite. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 82: 595-602 (2005).
7. FERREIRA, H. S. et al. Análise da influência do tratamento de purificação no comportamento de inchamento de argilas organofílicas em meios não aquosos. *Cerâmica*, 54: 77-85 (2008).
8. LÓPEZ-CORTÉS, C. et al. Adsorption of vapor-phase VOCs (benzene and toluene) on modified clays and its relation with surface properties. *Canadian Journal of Chemistry*, 86: 305-311 (2008).

9. 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).
10. 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).
11. PEREIRA, K. R. *Estudo, em escala de laboratório, do uso de argilas do tipo bofe na obtenção de argilas organofílicas e ativadas*. São Paulo: Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2008. 139 p. Tese (Doutorado em Engenharia Química).
12. GUARINO, A. W. S.; SAN GIL, R. A. S.; POLIVANOV, S. M. C. Characterization of a Brazilian Smectite by Solid State NMR and X-Ray Diffraction Techniques. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 8: 581-586 (1997).
13. AGUIAR, M. R. M. P.; NOVAES, A. C. Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos. *Química Nova*, 25: 1145-1154 (2002).
14. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM F716-82: Standard methods of testing sorbent performance of absorbents. West Conshohocken, 1993. 5 p.
15. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM F726-99: Standard test method for sorbent performance of adsorbents. West Conshohocken, 1999. 6 p.
16. FOSTER, M. D. Geochemical studies of clay minerals: II-relation between ionic substitution and swelling in montmorillonites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 3:143-154 (1953).
17. GRIM, R. E. *Clay mineralogy*. 2. ed. New York: McGraw-Hill Book Co., 1968. 565 p.
18. PAIVA, L. B.; MORALES, A. R.; DIAZ, F. R. V. Argilas organofílicas: características, metodologias de preparação, compostos de intercalação e técnicas de caracterização. *Cerâmica*, 54: 213-226 (2008).
19. SANTOS, P. S. *Ciência e tecnologia de argilas*. 2. ed. São Paulo: Edgard Blucher Ltda., 1992. 408 p., v. 2.
20. BALA, P.; SAMANTARAY, B. K.; SRIVASTAVA, S. K. Synthesis and characterization of Na-montmorillonitealkylammonium intercalation compounds. *Materials Research Bulletin*, 35: 1717-1724 (2000).
21. ZHANG, W. A.; CHEN, D. Z.; XU, H. Y.; SHEN, X. F.; FANG, Y. E. Influence of four different types of organophilic clay on the morphology and thermal properties of polystyrene/clay nanocomposites prepared by using the γ -ray irradiation technique. *European Polymer Journal*, 39: 2323-2328 (2003).
22. SANTOS, P. de S. *Tecnologia de Argilas - fundamentos*. São Paulo: Ed. Edgard Blücher Ltda, 1975. 340 p., v. 1.
23. SILVA, A. A. et al. Preparação de argilas organofílicas usando diferentes concentrações de sal quaternário de amônio. *Cerâmica*, 53: 417-422 (2007).