



MODIFICAÇÃO DA ARGILA VERMICULITA COM SURFACTANTE PARA SER UTILIZADA COMO ADSORVENTE EM SOLVENTES ORGÂNICOS

F. M. N. Silva^{1*}; J. R. Scheibler¹; E. L. da Silva²; M. A. da Silva³; M. G. F. Rodrigues¹.

1 - Departamento de Engenharia Química – Universidade Federal de Campina Grande, Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais, Rua Aprígio Veloso, 882 – CEP: 58429-970 - Bodocongó – Campina Grande – PB - Brasil, Fone: (83) 2101 - 1488 – * e-mail: fabymedeirosquimica@hotmail.com

2 - Universidade Estadual da Paraíba, Programa de Pós Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental, Rua Baraúnas 351, Bairro Universitário, Campina Grande-PB, CEP: 58429-500, Fone: 83 3315-3311, Brasil.

3- Universidade Estadual da Paraíba, Departamento de Química, Rua Baraúnas 351, Bairro Universitário, Campina Grande-PB, CEP: 58429-500, Fone: 83 3341-1947, Brasil.

RESUMO: Neste trabalho foi avaliada a síntese de argila organofílica com o surfactante cloreto de cetil trimetil amônio (Genamin) visando seu uso como adsorvente em solventes orgânicos, tais como gasolina, diesel e querosene. A argila Vermiculita natural e organofílica foram caracterizadas por Difração de raios X (DRX) e Capacidade de adsorção em solventes orgânicos: gasolina, diesel e querosene e testes de Inchamento de Foster. Foi evidenciada a intercalação do sal Genamin, a partir dos resultados da análise por Difração de raios X (DRX), evidenciando a efetiva intercalação dos cátions quaternários de amônio nas camadas interlamelares da argila, confirmando que o processo de organofilização foi concretizado. A argila Vermiculita organofílica avaliada, no teste de Inchamento de Foster e de Capacidade de adsorção, apresentou um maior potencial adsorptivo quando comparado aos resultados da argila Vermiculita natural.

PALAVRAS-CHAVE: Argila Vermiculita, organofilização, gasolina, querosene, diesel.

ABSTRACT: In this paper the synthesis of organoclay with surfactant cetyl trimethyl ammonium chloride (Genamin) aimed at its use as an adsorbent in organic solvents such as gasoline, diesel and kerosene was evaluated. The natural clay and organophilic Vermiculite were characterized by diffraction (XRD) and adsorption capacity rays in organic solvents: gasoline, diesel and kerosene and Foster Swell tests. Intrusion of salt Genamin, from the results of analysis by X-ray diffraction (XRD) was observed, demonstrating the effective intercalation of quaternary ammonium cations in the interlayer of the clay layers, confirming that the process organophilization was achieved. The organic Vermiculite clay assessed at Swelling test Foster and adsorption capacity, showed a higher adsorptive potential compared to the results of natural Vermiculite clay.

KEYWORDS: Vermiculite clay, organophilization, gasoline, kerosene, diesel.

1. INTRODUÇÃO

A produtividade da indústria do petróleo envolve atividades intensivas desde a sua exploração, transporte, refino e distribuição de seus derivados, envolvendo riscos de acidentes, vazamentos e contaminações. Óleos, quando em

contato com recursos hídricos apresentam compostos que formam um filme insolúvel na superfície, prejudicando a aeração e iluminação dos cursos d'água, além de serem de difícil biodegradação, estáveis à luz e ao calor, ainda com o agravante que uma pequena quantidade de óleo gera a inutilização de grandes volumes de água.



Sua elevada toxicidade é prejudicial tanto ao ecossistema quanto ao ser humano, Moriwaki et al., (2009).

Atualmente tem sido crescente a busca por alternativas que contribuam no tratamento correto desses rejeitos de maneira econômica e que atendam à legislação, reduzindo ou até eliminando toda a contaminação de hidrocarbonetos para um possível reuso da água.

Segundo estabelece a resolução do CONAMA 357/2005, para o descarte em corpos receptores, o limite de óleos e graxas na água produzida é de até 20 mgL^{-1} , enquanto a resolução CONAMA 393/2007 que dispõe sobre o descarte contínuo de água de processo ou de produção em plataformas marítimas de petróleo e gás natural dá outras providências específicas sobre a média aritmética simples de 29 mgL^{-1} , por mês, com um valor máximo diário de 42 mgL^{-1} .

A presença de óleo em água pode ser classificada sob quatro formas distintas: livre, disperso, emulsionado e solubilizado, Schons, (2008).

Entre as técnicas mais utilizadas no tratamento de águas contaminadas com óleos e graxas a adsorção ocupa um lugar de destaque na redução dos contaminantes oleosos visando a redução das concentrações de óleo ou efluentes orgânicos, Zhou et al., (2011). Segundo Gregg e Sing, (1982), o fenômeno de adsorção é definido como o enriquecimento de um ou mais componentes em uma região interfacial devido a um não balanceamento de forças.

A alta capacidade de troca iônica e alta área superficial das argilas permitem a esses materiais a alta capacidade de adsorção, Wu et al., (2007). Além disso, as argilas são adsorventes de baixo custo e de fácil obtenção. A vermiculita é um filossilicato que pode resultar da alteração de uma mica pela troca iônica nas esmectitas trioctaédricas com estruturas semelhantes. A sua fórmula estrutural pode ser aproximadamente $\text{Mg,Ca}_{0.7}\text{Mg,Fe,A}_{16}\text{O}[\text{Al,Si}_8\text{O}_{20}]\text{OH}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, sendo o Mg^{2+} ou Ca^{2+} os cátions interlamelares trocáveis, Meunier, (2005).

No entanto a argila natural é altamente hidrofílica e para que a mesma adquira afinidade com materiais orgânicos é necessária uma transformação química onde sólidos organofílicos são sintetizados a partir da vermiculita sódica altamente hidrofílica, com a adição de sais, contendo ao menos uma cadeia com 12 ou mais átomos de carbono, em uma dispersão aquosa.

Nestas dispersões aquosas as partículas elementares da argila, que são lamelas, devem encontrar-se, no maior grau possível, separadas umas das outras, facilitando a introdução dos compostos orgânicos, que irão torná-las organofílicas, Myers, (2006).

Este trabalho teve como objetivo modificar a argila Vermiculita com o surfactante (Genamin) e avaliar sua capacidade de adsorção em diversos solventes orgânicos, tais como: gasolina diesel e querosene.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

A argila denominada Vermiculita foi recolhida na região de Santa Luzia na Paraíba. O surfactante Cloreto de cetil trimetil amônio (Genamin), foi fornecido pela empresa Clariant.

2.1 Preparação da argila organofílica

Inicialmente a argila Vermiculita natural foi desagregada, moída e passada em peneira malha 200 *mesh* (abertura 0,005 mm), em seguida preparou-se uma dispersão aquosa à concentração de 4% em peso de argila (32g). Para transformar a argila policatiônica na forma mais sódica possível, foi necessário um tratamento com carbonato de sódio (Na_2CO_3), sob agitação mecânica constante e aquecimento até $95 \text{ }^\circ\text{C}$. Após resfriamento da dispersão, foi adicionado o surfactante, agitando-se durante 30 minutos. Depois da agitação a dispersão foi filtrada. O material foi lavado sucessivamente com 4 L de água destilada. Ao término da filtração, o material obtido foi seco em estufa a $60 \text{ }^\circ\text{C}$ por 24 horas e posteriormente levado para caracterização. Na Figura 1, está ilustrado as etapas do procedimento de organofilização.

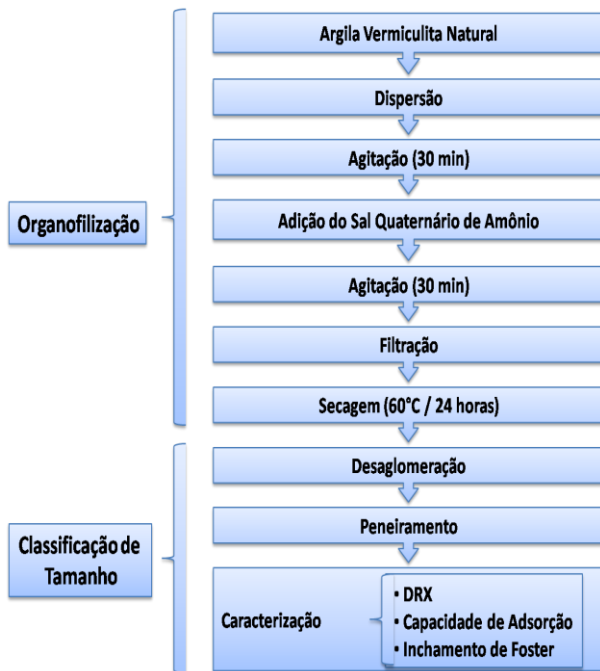


Figura 1. Esquema das etapas de preparação da Argila Vermiculita organofílica.

2.2 Difração de Raios X (DRX)

Foi utilizado o método de varredura que consiste na incidência dos raios X sobre a amostra em forma de pó, compactada sobre um suporte, empregando-se um difratômetro da marca Shimadzu XRD-6000. Este método permite registrar a intensidade de raios difratados versus o dobro do ângulo de difração (2θ), para a identificação de compostos cristalinos inorgânicos ou orgânicos. O aparelho possui radiação $\text{CuK}\alpha$, tensão de 40 KV, corrente de 30 mA, tamanho do passo de 0,020 2θ e tempo por passo de 1,000 s, com velocidade de $2^\circ (2\theta)/\text{min}$, com ângulo 2θ percorrido de 2 a 50° .

2.3 Inchamento de Foster

Este teste 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, óleo diesel e querosene,). Teste baseado no Standard Test Method for Swell Index of Clay Mineral Component of Geosynthetic Clay Liners (ASTM D 5890-95).

Este teste foi realizado, segundo Foster (1953), com adaptações propostas por Valenzuela-Díaz (1994). Em uma proveta de 100 mL de capacidade, foi adicionado lentamente 1g da argila Vermiculita organofílica a 50 mL do óleo a ser estudado. Essa adição foi realizada lentamente, aguardando até que a argila Vermiculita organofílica umedecesse e sedimentasse. O sistema foi deixado em repouso por 24h e, então, foi efetuada a leitura do inchamento sem agitação. Depois foi manualmente agitada, com bastão de vidro, durante 5 minutos, em seguida o sistema foi novamente deixado em repouso por mais 24 horas e, então, efetuada a leitura do inchamento com agitação. Os líquidos testados foram: Gasolina, Óleo Diesel, e Querosene. O mesmo procedimento foi efetuado para a argila vermiculita natural.

2.4 Avaliação da Capacidade de Adsorção

A avaliação da capacidade de adsorção nos solventes orgânicos Gasolina, Querosene e Diesel foi baseada no “Standard Methods of Testing Sorbent Performance of Adsorbents” através das normas ASTM F716–82 e ASTM F726–99.

Em um béquer, colocou-se o solvente a ser testado até uma altura de 2 cm. Em uma cesta (fabricada de tela de Aço Inoxidável com malha ABNT 200, abertura de 0,075 mm) colocou-se 1 g do material adsorvente (argila natural ou argila organofílica) a ser testado. Esse conjunto foi pesado e colocado em um recipiente 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 equação 1.

$$Ad = (P1 - P2) \quad (1)$$

Em que:

P_1 : peso do material após adsorção

P_2 : peso do material adsorvente seco

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



3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Difração de raios-X

De acordo com os valores obtidos dos espaçamentos basais é possível verificar e comparar a variação do pico característico de uma argila natural e de uma argila organofílica. O valor do espaçamento basal adquirido varia de acordo com o tipo, concentração e orientação do sal quaternário de amônio empregado na metodologia de preparação, Paiva et al., 2008.

Os difratogramas das argilas Vermiculita natural e organofílica com o surfactante Cloreto de cetil trimetil amônio (Genamin), está apresentado na Figura 2.

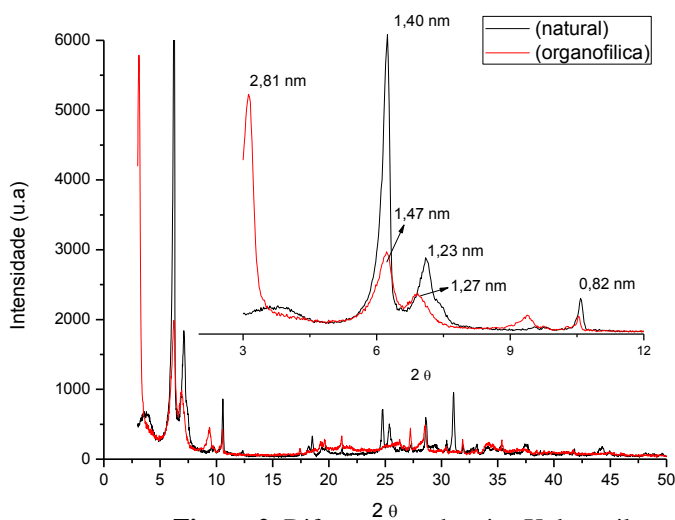


Figura 2. Difratograma de raios X da argila Vermiculita natural e organofílica com o sal Quaternário de Amônio Genamin.

A fim de verificar a possível intercalação do surfactante, foi realizada a análise por Difração de raios X (DRX). Destaca-se para a argila vermiculita natural três picos característicos em 2θ $6,31^\circ$, $7,17^\circ$ e $10,68^\circ$, correspondendo aos valores de distância basal (d_{001}) de 1,40 nm, 1,23 nm e 0,82 nm, respectivamente. Após a modificação química da argila vermiculita natural, foi observado um aumento no espaçamento basal, confirmando a partir do difratograma apresentado na Figura 1, a efetiva intercalação do cátion quaternário. Constatou-se o deslocamento dos três principais picos característicos da argila em 2θ para $3,15^\circ$, $6,19^\circ$ e $6,93^\circ$, correspondendo as respectivas distâncias basais 2,81 nm, 1,42 nm e 1,27 nm,

caracterizando a efetiva organofilização pelo expressivo aumento na distância interplanar da argila Vermiculita organofílica. Este mesmo comportamento foi verificado por Bertagnolli et al.,(2009), Xi et al.,(2010), Gomes et al., (2010) e Silva et al., (2011).

3.2. Inchamento de Foster

A modificação da superfície da argila vermiculita foi avaliada pelo grau de expansão em solventes (expansão das galerias da argila para acomodar o solvente intercalado). Com base nos resultados das Figuras 3 e 4 e Tabela 1 e de acordo com as classificações estabelecidas pelo LMPSol conforme mostra a literatura Gonzaga et al., (2007), Rodrigues et al., (2010), Mota et al., (2011), Oliveira et al., (2012), tem-se as seguintes considerações dos adsorventes quando em contato com os solventes Gasolina, Diesel e Querosene:

- Não – inchamento para a vermiculita natural sem e com agitação;
- A argila Vermiculita organofílica apresentou um médio inchamento para os solventes diesel e querosene, sem agitação e um baixo inchamento para o querosene sem agitação;
- Para o sistema com agitação, a argila Vermiculita organofílica apresentou um médio inchamento para os três solventes analisados: gasolina, diesel e querosene.

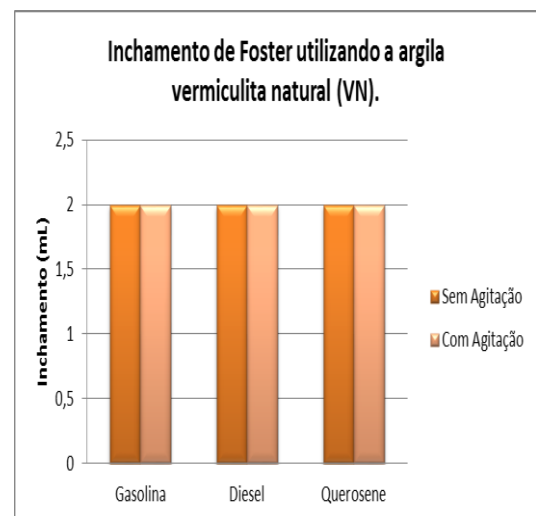


Figura 3. Inchamento de Foster utilizando argila Vermiculita natural.

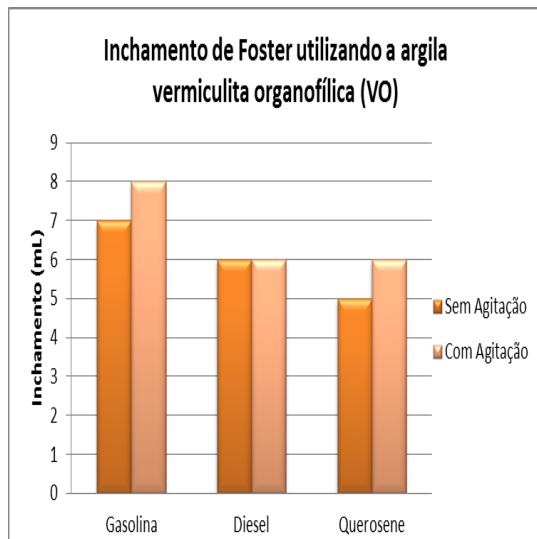


Figura 4. Inchamento de Foster utilizando argila Vermiculita organofílica.

Tabela 1. Inchamento de Foster da argila Vermiculita natural e organofílica.

Solventes	Argila vermiculita natural (VN)		Argila vermiculita organofílica (VO)	
	S. A (24h)		C. A (48h)	
Gasolina	2	2	7	8
Diesel	2	2	6	6
Querosene	2	2	5	6

S. A – Sem agitação;
C.A – Com agitação.

Os resultados foram melhores para a argila organofílica com agitação, como já foi observado por Rodrigues et al., (2010) e Silva et al., (2011), que o processo realizado com agitação é mais eficiente no inchamento da amostra organofílica, pois com a agitação existe um maior contato da amostra com o solvente.

3.3. Capacidade de Adsorção

Na Tabela 2 e Figura 5, estão apresentados os resultados referentes a capacidade de adsorção da argila Vermiculita natural e organofílica.

O teste de capacidade de adsorção foi realizado para avaliação da afinidade dos

adsorventes com os solventes orgânicos: gasolina, diesel e querosene.

Foi possível observar um baixo potencial de adsorção para a argila Vermiculita natural nos solventes: gasolina, diesel e querosene. A argila Vermiculita organofílica apresentou um maior poder de adsorção para os solventes: querosene e diesel.

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 2, a argila Vermiculita natural apresentou uma maior capacidade de adsorção na gasolina e a argila Vermiculita organofílica em querosene.

Tabela 2. Resultados da capacidade de adsorção da argila Vermiculita natural (VN) e organofílica (VO).

Solventes	VN	VO
Gasolina	1,34	1,35
Diesel	1,31	2,43
Querosene	1,17	2,48

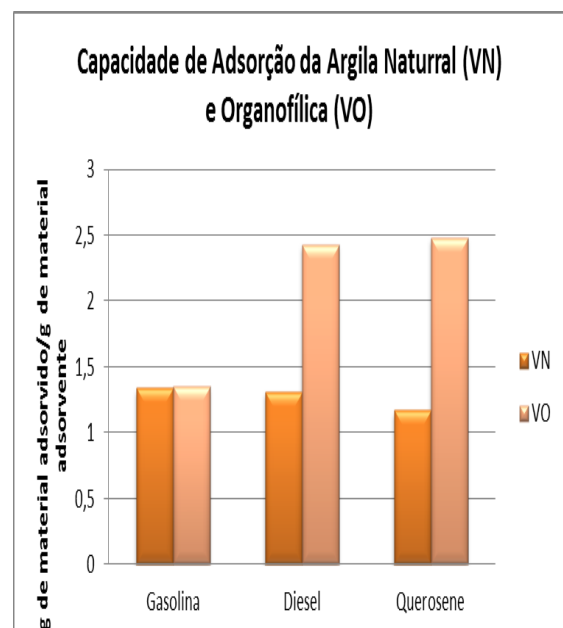
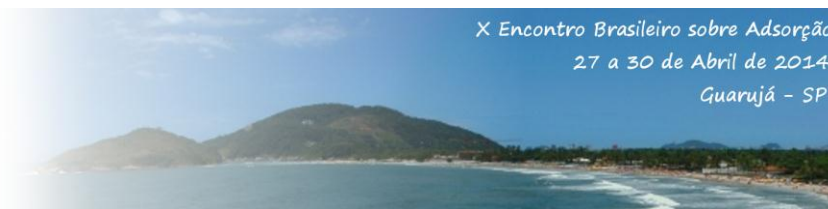


Figura 5. Capacidade de Adsorção da argila Vermiculita natural (VN) e organofílica (VO).



4. CONCLUSÕES

Através dos resultados obtidos pode-se concluir que: foi constatada a obtenção das argilas Vermiculita natural (VN) e organofílica (VO) pela técnica de Difração de raios X (DRX). A partir do teste de Inchamento de Foster verificou-se um baixo inchamento para a argila Vermiculita natural antes e após agitação, entretanto para a argila Vermiculita organofílica observou-se um médio inchamento para o processo com agitação em gasolina. A argila Vermiculita organofílica apresentou maior capacidade de adsorção para os solventes: diesel e querosene, quando comparados com os resultados da argila Vermiculita natural.

5. REFERÊNCIAS

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).

BOTELHO, K. T.; Síntese de argila organofílica e sua incorporação em polimerização in situ para a obtenção de nanocompósitos antichamas de poliestireno. Dissertação de Mestrado. Universidade federal de Santa Catarina, Florianópolis – SC, 81 p., 2006.

CONAMA, Resolução 357/2005.

CONAMA, Resolução 393, 2007.

FOSTER, M. D. Geochemical studies of clay minerals: II-relation between ionic substitution and swelling in montmorillonites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 3, p. 2-3, 143-154, 1953.

GOMES, E. V. D.; VISCONTE, L. L. Y.; PACHECO, E. B. A.; Processo de organofiliação de vermiculita brasileira com cloreto de cetiltrimetilamônio. *Cerâmica*, v. 56, p. 44 - 48, 2010.

GONZAGA, A. C.; SOUSA, B. V.; SANTANA, L. N. L.; NEVES, G. A.; RODRIGUES, M. G. F. Study of different methods in the preparation of organoclays from the bentonite with application in

the petroleum industry. *Brazilian Journal of Petroleum and Gas*. v. 1, n. 1, p. 16-25, 2007.

GREGG and SING. "Adsorption, Surface Area and Porosity". New York: Academic Press, 1982.

MEUNIER, A.; Clays. Berlin : Spinger, 2005.

MORIWAKI, H. et al. Utilization of Silkworm Cocoon Waste as a Sorbent for the Removal of Oil from Water. *Journal of Hazardous Materials*, n. 165, p. 266–270, 2009.

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.

MYERS, D.; Surfactant science and technology. Hoboken : John Wiley & Sons, 2006.

OLIVEIRA, G. C.; MOTA, M. F.; SILVA, M. M. ; RODRIGUES, M. G. F.; LABORDE, H. M.; Performance of natural sodium clay treated with ammonium salt in the separation of emulsified oil in water. *Brazilian Journal Of Petroleum and Gas*, v. 6, n. 4, p. 171-183, 2012.

PAIVA, L. B. de; 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).

RODRIGUES, S. C. G.; RODRIGUES, M. G. F.; PEREIRA, K. R. O.; VALENZUELA-DÍAZ, F. R. Performance or organophilic Clay as adsorbent in the oil/water separation process. *Brazilian Journal of Petroleum and Gas* 4:49-58 (2010).

SCHONS, M.; Dissertação de Mestrado: Desestabilização de emulsões visando a redução do teor de óleo em água, UFOP, Ouro Preto, 2008, 168p.

SILVA, M. M. da.; 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.



Standard Methods of Testing Sorbent Performance of Adsorbents”- Designation ASTM F716–82 e ASTM F726–99.

Standard Test Method for Swell Index of Clay Mineral Component of Geosynthetic Clay Liners (ASTM D 5890-95).

VALENZUELA-DIAS, F. R. Preparação, a nível de laboratório, de algumas esmcectitas organofílicas. Tese de Doutorado. Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 1994.

WU, L., et al; Efficient photodegradation of 2,4-dichlorophenol in aqueous solution catalyzed by polydivinylbenzene-supported zinc phthalocyanine. *J. Mol. Catal. A.* 2007, Vol. 269, p. 183.

XI, Y.; MALLAVARAPU, M.; NAIDU, R. Preparation, characterization of surfactants modified Clay minerals and nitrate adsorption. *Applied Clay Science* 48:92-96 (2010).

ZHOU, Y.; JIN, X.-Y.; LIN, H.; CHEN, Z.-L.; Synthesis, characterization and potential application of organobentonite in removing 2,4-DCP from industrial wastewater. *Journal Chemical Engineering*, v.166, p.176-183, 2011.