

ARGILA BSN 02 MODIFICADA ORGANICAMENTE UTILIZADA NA SEPARAÇÃO EMULSÃO ÓLEO/ÁGUA EM SISTEMA DE BANHO FINITO

I. N. Araújo^{1*}; E. L. Silva²; M. G. F. Rodrigues¹

1- Unidade Acadêmica de Engenharia Química – Universidade Federal de Campina Grande - Rua Aprígio Veloso, 882, Bodocongó – CEP: 58429-970 – Campina Grande - PB – Brasil - Telefone: (83) 2101-1488 – Email: iwalisson@hotmail.com

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

RESUMO: Este estudo se propõe caracterizar e avaliar o uso do adsorvente (argila organofílica) no processo de separação de óleo emulsionado em água. A argila organofílica foi preparada a partir da inclusão do sal quaternário de amônio (Cloreto de cetil trimetil amônio) na sua estrutura. As técnicas usadas na caracterização da argila com a Difração de Raio X e Espectroscopia na Região do Infravermelho (FTIR) revelaram que o sal quaternário de amônio foi intercalado na estrutura, confirmando o sucesso da organofilização. Um planejamento fatorial 2^2 com 3 experimentos no ponto central em testes de banho finito foi realizado afim de avaliar quanto a sua capacidade de remoção (q_{eq}) e seu percentual de remoção total do óleo (%Rem). Até $45,92 \text{ mg.g}^{-1}$ de capacidade de remoção de óleo e 91,85% de eficiência de remoção foi atingido, o que indica que a argila organofílica tem grande potencial no processo de remoção de óleo.

PALAVRAS-CHAVE: argila organofílica, adsorção, remoção de óleo.

ABSTRACT: This study aims to characterize and evaluate the use of adsorbent (organoclay) in the separation of emulsified oil in water process. The organoclay was prepared from the inclusion of the quaternary ammonium salt (cetyl trimethyl ammonium chloride) in its structure. The techniques used in the characterization of clay with X-Ray Diffraction and Spectroscopy in the Region of the Infrared (FTIR) revealed that the quaternary ammonium salt was merged into the structure, confirming the success of organophilization. A 2^2 factorial design with 3 experiments at the central point in a finite bath tests was conducted in order to assess how their removal capacity (q_{eq}) and its percentage of the total oil removal (% Rem). Up to 45.92 mg.g^{-1} oil removal capacity and 91.85% removal efficiency was achieved, indicating that the organoclay has great potential in the oil removal process.

KEYWORDS: organoclays, adsorption, removal of oil.

1. INTRODUÇÃO

Com o aumento significativo nos mais variados segmentos industriais nesses últimos anos, aumentou-se também a quantidade de resíduos gerados pelas mesmas onde muitas das vezes são dispostos ao meio ambiente de forma inadequada (Araújo, *et al.* 2013).

Essa poluição agrava-se quando são lançados em corpos receptores de água contaminantes orgânicos e inorgânicos, o que prejudica a vida aquática e conseqüentemente, acaba com um dos recursos naturais mais preciosos que nós temos: a água (Yuri, *et al.*, 2010).



Pesquisas voltadas para o desenvolvimento de adsorventes alternativos e de baixo custo têm se intensificado ao longo dos anos e pesquisas e aplicações das argilas para esse fim tem aumentado nos últimos anos devido a algumas características como alto poder de adsorção, elevada disponibilidade na natureza, capacidade de troca catiônica e modificação química tem consolidado as argilas como uma tecnologia bastante promissora no tratamento de efluentes oleosos (Bertagnolli, *et al.*, 2009; Oliveira, 2012; Cunha e Rodrigues, 2013).

Souza Santos (1992) define argilas como materiais resultantes da decomposição de rochas feldspáticas, em um processo de milhões de anos e são abundantes na superfície da terra. É um material natural, terroso, de granulação fina, que geralmente adquire, quando umedecido com água, certa plasticidade; quimicamente as argilas são formadas essencialmente por silicatos hidratados de alumínio, ferro e magnésio.

Contudo, as propriedades de superfícies podem ser alteradas, através de tratamento químico, tornando-a organofílica, cuja finalidade consiste em promover o aumento do espaçamento basal na estrutura da argila o melhorando a afinidade por compostos orgânicos, possibilitando assim seu uso para a separação de mistura de óleo/água, dentre outras aplicações na indústria (König *et al.*, 2012; Park *et al.*, 2013).

Este trabalho teve como objetivo a preparação e caracterização da argila organofílica, a partir da argila BSN 02, bem como avaliar suas potencialidades na descontaminação de efluentes oleosos, através da técnica de banho finito.

2. EXPERIMENTAL

2.1. Síntese da Argila Organofílica

Inicialmente, preparou-se uma dispersão aquosa à concentração de 4 % em peso da argila BSN 02 (32 g). Essa dispersão foi submetida à agitação mecânica constante,

adicionando-se aos poucos a argila em um becker contendo 768 mL de água destilada, após a adição total, a agitação permaneceu por 30 minutos. Após a agitação, o sal quaternário de amônio (cloreto de cetil trimetil amônio – Genamin) foi acrescentado na proporção de 100 meq/100g de argila com agitação durante 30 minutos. Depois da agitação, a dispersão foi filtrada. O material foi lavado sucessivamente com 4L de água destilada. Ao termino da filtração, o material obtido foi seco em estufa a 60°C por 24 horas e em seguida foi caracterizado (Pereira *et. al.*, 2007).

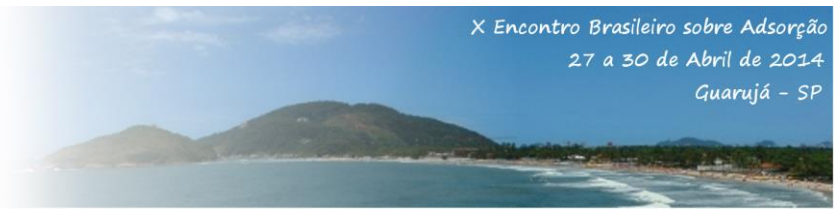
2.2. Caracterização das Amostras

2.2.1. Difração de raios x (DRX): As amostras foram analisadas utilizando o método do pó empregando-se um difratômetro Shimadzu XRD-6000 com radiação $\text{CuK}\alpha$, tensão de 40 KV, corrente de 30 mA, tamanho do passo de 0,020 2θ e tempo por passo de 1,000s, com velocidade de varredura de 2°(2 θ)/min, com ângulo 2θ percorrido de 0° a 50°.

2.2.2. Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR): As amostras foram submetidas a um tratamento físico, que consiste na mistura de 0,007g de argila e 0,1g de KBr, trituração e prensagem da mistura sólida a 5 toneladas durante 30 s, de modo a formar uma pastilha que permite a passagem da luz. A caracterização foi realizada utilizando-se um espectrofotômetro de infravermelho AVATAR TM 360 ESP FT-IR, na região compreendida de 4000-400 cm^{-1} .

2.3. Preparação das Emulsões óleo/água

Para a realização dos ensaios de banho finito, foram produzidas emulsões óleo/água com concentrações de 100 ppm, 300 ppm e 500 ppm. O óleo utilizado foi o óleo lubrificante, da marca Lubrax. Foi adicionado às emulsões cloreto de sódio na concentração de 5000 ppm para simular a salinidade da água



do mar. As emulsões são preparadas sob agitação intensa (17000 rpm), rotação suficiente para a formação das emulsões, durante 20 minutos.

2.3.1. Planejamento experimental: Para avaliar o potencial da argila na remoção de óleo, ensaios de banho finitos foram realizados seguindo um planejamento fatorial 2^2 com três pontos centrais como exibido na Tabela 1, onde o efeito dos fatores: agitação do sistema (A) e concentração inicial de óleo (C_0) foram avaliados. A agitação do sistema foi realizada em 100 rpm (-), 300 rpm (+) e 200 rpm (0); e as concentrações iniciais de óleo foram de 100 mg/L (-), 500 mg/L (+) e 300 mg/L (0).

Tabela 1. Matriz de ensaios do planejamento fatorial $2^2 + 3$ pontos centrais.

Ensaio	C_0 (ppm)	Agitação (rpm)	Fator (ppm)	Fator (rpm)
1	100	100	-	-
2	500	100	+	-
3	100	300	-	+
4	500	300	+	+
5	300	200	0	0
6	300	200	0	0
7	300	200	0	0

2.3.2. Preparação e realização de ensaios de banho finito: Os ensaios de banho finito foram preparados de acordo com a matriz de planejamento. Adicionou-se 0,5 g de argila organofílica a 50 mL de emulsão, e levou-se o conjunto (emulsão óleo/água + argila organofílica) para a agitação mecânica em *shaker* orbital durante 6 horas, de forma a garantir o equilíbrio do sistema. O mesmo procedimento foi realizado para as amostras sem agitação.

2.3.3. Determinação da concentração de óleo (método do clorofórmio): A concentração de óleo presente na fase aquosa do conjunto (emulsões óleo/água + água) após 6 horas foi determinada através de análises de absorvância utilizando o Espectrofotômetro de UV – Visível. Inicialmente foi preparada uma curva de calibração. A curva foi feita variando as concentrações de 0 a 100 mg.L⁻¹ e o solvente utilizado para a extração do óleo foi o clorofórmio. Para determinar a quantidade de óleo presente na água a técnica consistiu em coletar 5 ml da amostra a ser analisada e adicionou-se 5 ml de clorofórmio. Agitou-se por 5 minutos e após a separação da fase, foi feita a coleta da fase solvente (clorofórmio + óleo). Foi realizada a leitura da absorvância, em 262 nm no espectrofotômetro. E através da curva de calibração foi possível determinar a concentração de óleo na amostra. A porcentagem de remoção (%Rem), bem como a capacidade de remoção (q_{eq}) são obtidas através das equações (01) e (02), respectivamente:

$$\% \text{ Rem} = \left(\frac{C_0 - C}{C_0} \right) * 100 \quad (01)$$

Em que:

%Rem – Porcentagem total de remoção de óleo;

C_0 – Concentração da solução inicial (emulsão óleo/água) concentração, em ppm;

C – Concentração da solução final (emulsão óleo/água), em ppm.

$$q_{eq} = \frac{V}{m} (C_0 - C_{eq}) \quad (02)$$

Em que:

q_{eq} – capacidade de remoção de óleo no equilíbrio, em mg de óleo/g de adsorbente;

C_0 – Concentração da solução inicial (emulsão óleo/água) concentração, em ppm;

C_{eq} – Concentração da solução final (emulsão óleo/água), em ppm.

V – volume do adsorbato, em mL;

m – massa do adsorbente, em g.



3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Figura 1, estão apresentados os difratogramas da argila BSN 02: natural e modificada quimicamente (organofílica).

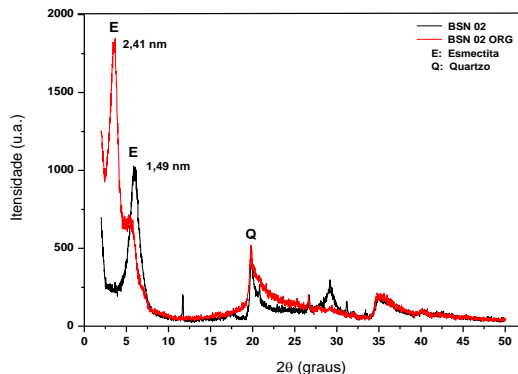


Figura 1. Difratogramas da argila BSN 02 natural e modificada quimicamente (organofílica).

Na representação gráfica para a argila modificada quimicamente (organofílica), os padrões de DRX mostram que após a organofilização da argila BSN 02 natural com o sal quaternário de amônio (Genamin), devido o deslocamento dos picos de difração, ocorreu um aumento do espaçamento basal para 2,41 nm, como pode ser visto em 3,62°. Verifica-se então um aumento de 0,92 nm, na abertura da camada.

É possível verificar que a argila BSN 02 natural apresenta reflexão do grupo da esmectita (E) que aparece próximo a 5,92° e corresponde ao espaçamento basal (d_{001}) de 1,49 nm, que é característico de uma montmorilonita hidratada (Bergaya, *et al.*, 2006). Observam-se também outros picos que são referentes ao mineral não esmectítico como o quartzo (Q) que se apresenta como impurezas conforme descrito na literatura (Shem, 2001; Wang *et al.*, 2004; Xi *et al.*, 2004).

Na literatura, essa expansão da camada da argila também é verificada (Oliveira *et al.*, 2012; Mota, *et al.*, 2013; Silva *et al.*, 2013), mesmo com tipos de argilas diferentes.

Na Figura 2, está apresentado o resultado obtido na espectroscopia na região do infravermelho para a argila BSN 02 natural e modificada quimicamente (organofílica).

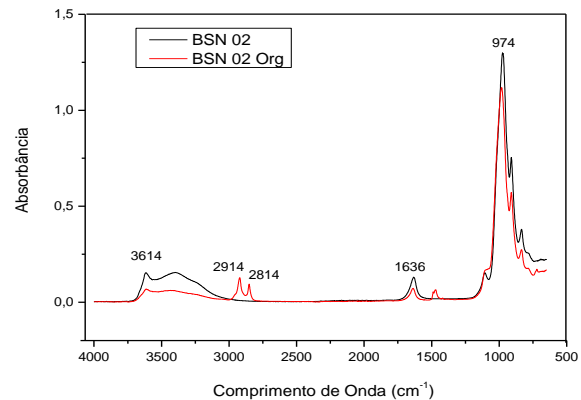


Figura 2. Espectro na região do infravermelho da argila BSN 02 natural e modificada quimicamente (organofílica).

Analisando as bandas apresentadas na região do infravermelho das amostras BSN 02 natural e modificada quimicamente (organofílica), que estão representadas na Figura 11, verificamos que existem bandas na região compreendida entre 3640 - 3400 cm^{-1} , que são relativas ao grupo OH livre ou combinado, que são referentes às vibrações de estiramento do grupo funcional OH da água no interior das esmectitas. A diminuição na intensidade das bandas referentes a esta mesma região para as argilas organofílicas, reflete apenas mudanças nas características da superfície das mesmas, de hidrofílica para organofílica (Bertagnolli, *et al.*, 2009). As bandas que surgem após o processo de organofilização próximas a região de 2950 - 2800 cm^{-1} são características dos estiramentos das ligações CH_2 ao estiramento assimétrico, e as bandas próximas a 2800 cm^{-1} ao simétrico (Leite, *et al.*, 2008). Já as bandas próximas a 1480 cm^{-1} estão atribuídas ao grupo CH_3 , indicando a presença do sal quaternário de amônio (surfactante Genamin) na argila BSN 02 (Zhou *et al.*, 2008).

As bandas presentes na região 1045 cm^{-1} são características das ligações Si-O-Si (Cunha, 2013).

Na tabela 2, encontram-se os resultados referentes à percentagem de remoção de óleo e a capacidade de remoção no equilíbrio, de

acordo com o planejamento fatorial 2^2 com 3 experimentos no ponto central, totalizando 7 experimentos no sistema de remoção de óleo em emulsão, por meio adsorvente argila BSN 02.

Tabela 2. Resultados obtidos a partir do Planejamento Fatorial 2^2 com três experimentos no ponto central para a argila organofílica BSN 02.

Ensaio	C_o (ppm) Teórica	C_o (ppm) Real	A (rpm)	C (ppm)	%Rem	Q_{eq} ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)
1	100	108	100	10,52	89,48	8,95
2	100	108	300	19,60	80,40	8,04
3	300	108	200	28,87	90,38	27,11
4	300	316	200	25,58	91,47	27,44
5	300	316	200	29,30	90,23	27,07
6	500	502	100	40,76	91,85	45,92
7	500	502	300	40,93	91,81	45,91

Os dados apresentados indicam que a maior percentagem de remoção foi encontrada no ensaio 6 (500 ppm e 100 rpm), com remoção de 91,85% do óleo emulsionado, com capacidade de remoção de 45,92 mg de óleo emulsionado por grama de argila BSN 02 organofílica.

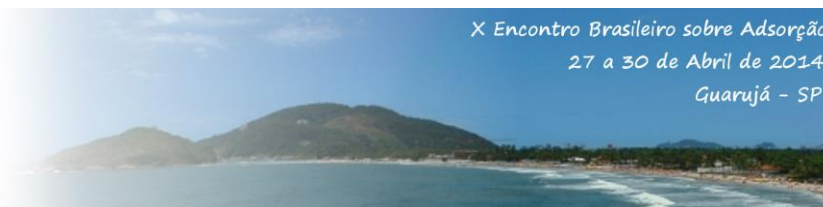
No ensaio 7 (500 ppm e 300 rpm), é possível observar um percentual de remoção de 0,04% menor em relação ao apresentado no ensaio 6, que foi de 91,81%, podendo assim ser considerado tão eficiente quanto o ensaio 6.

Os resultados obtidos estão coerentes com a literatura (Rodrigues, *et al.*, 2010; Mota, *et al.*, 2011; Oliveira *et al.*, 2012).

4. CONCLUSÃO

Com base nos resultados obtidos na caracterização da argila, foi possível concluir que houve aumento significativo na distância interlamelar da argila natural BSN 02 após o processo de organofilização (Difração de raio X) e a mudança do caráter hidrofílico para hidrofóbico (Espectroscopia na Região do Infravermelho).

Nos ensaios de remoção de óleo em um sistema de banho finito, pode-se concluir que a argila BSN 02 removeu até 91,85% de óleo e capacidade de remoção nesse mesmo ensaio foi de 45,92 miligramas de óleo por grama de argila, sendo então uma excelente alternativa para aplicação como adsorventes no processo de remoção óleo/água.



5. REFERÊNCIAS

ARAÚJO, I. N.; SILVA, E. L.; SILVA, M. M.; RODRIGUES, M. G. F. Estudo comparativo de argilas organofílicas preparadas em laboratório e comercial. *57º Congresso Brasileiro de Cerâmica & 5º Congresso Ibero-Americano de Cerâmica*, 2013.

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, p.1-7, 2009.

BERGAYA, F.; THENG, B. K. G.; LAGALY, G. *Handbook of Clay Science: Developments in Clay Science*. Elsevier Ed.; 2006.

CUNHA, R. S. S. *Obtenção de argila organofílica visando o processo de descontaminação de águas oleosas*. 2013, 102p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Federal de Campina Grande, UFCG/PB, Paraíba.

CUNHA, R. S. S.; RODRIGUES, M. G. F. . Tratamento de efluentes oleosos utilizando o processo de adsorção. *17º Congresso Brasileiro de Catálise e VII Congresso de Catálise do Mercosul*, 2013.

KÖNIG, T. N.; SHULAMI, S.; RYTWO, G. Brine wastewater pretreatment using clay minerals and organoclays as flocculants. *Applied Clay Sci.*, v. 67-68, p. 119-124, 2012.

LEITE, I. F.; RAPOSO, C. M. O.; SILVA S. M. L. Caracterização estrutural de argilas bentoníticas nacional e importada: antes e após o processo de organofilização para utilização como nanocargas. *Cerâmica*, v. 54, p. 303-308, 2008.

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 J. Petroleum and Gas*. v. 5, p. 097-107, 2011.

MOTA, M. F.; OLIVEIRA, G. C.; LIMA, W. S.; SILVA, M. M.; RODRIGUES, M. G. F. Utilização das Argilas Organofílicas Cloisite e Bentonita Sódica na Remoção de Óleo por Sistema de Banho Finito. *9º Encontro Brasileiro sobre Adsorção e 1º Simpósio Ibero-Americano sobre Adsorção*, 2013.

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 J. Petroleum and Gas*. v. 6, n. 4, p. 171-183, 2012.

OLIVEIRA, G.C. *Utilização de Adsorventes (Carvão Ativado e Argilas Organofílicas) no Processo de Separação de Emulsões Óleo/Água*. 2012, 83p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal de Campina Grande, UFCG/PB, Paraíba.

PARK, Y.; AYOKO, G.; ERZSÉBET, H.; KURDI, R. KRISTOF, J.; FROST, R.L. Structural characterisation and environmental application of organoclays for the removal of phenolic compounds. *J. Colloid and Interface Sci.*, v. 393, p. 319-334, 2013.

PEREIRA, K. R. O. ; RODRIGUES, M.G. F.; DIAZ, F. R. V. Síntese e caracterização de argilas organofílicas: comparação no uso de dois métodos. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v.2, p. 1-8, 2007.

RODRIGUES, S. C. G.; RODRIGUES, M. G. F.; PEREIRA, K. R. O.; VALENZUELA-DIAZ, F. R. Performance of organophilic clay as adsorbent in the Oil/water separation process. *Brazilian J. Petroleum and Gas*. v. 4, n. 2, p. 049-058, 2010.

SHEM, Y. H. Preparations of organobentonite using nonionic surfactants. *Chemosphere*, v. 44, p. 989-995, 2001.

SILVA, E. L., OLIVEIRA, G. C., CUNHA, R.S.S., ARAÚJO, I.N., RODRIGUES, M. G. F. Utilização da argila sódica (BSN 01) organofílica na remoção óleo/água em sistema de banho finito. *57º Congresso Brasileiro de Cerâmica & 5º Congresso Ibero-Americano de Cerâmica*, 2013.

WANG, C. C.; JUANG, L. C.; LEE, C. K.; HSU, T. C.; LEE, J. F.; CHAO, H. P. Effects of Exchanged Surfactant Cations on the Pore Structure and Adsorption Characteristics of Montmorillonite. *J. Colloid Interface Sci.*, v. 280, p. 27-35, 2004.

XI, Y.; DING, Z.; HE, H.; FROST, R. L. Structure of organoclays – an x-ray diffraction and thermogravimetric analysis study. *J. Colloid and Interface Sci.*, v. 277, p. 116-120, 2004.

YURI, P.; AYOKO, G. A.; FROST, R. L. Application of organoclays for the adsorption of recalcitrant organic molecules from aqueous media. *J. Colloid and Interface Sci.*, v.354, p.292–305, 2011.

ZHOU, Q.; XI, Y.; HE, H.; FROST, R. Application of near infrared spectroscopy for the determination of adsorbed p-nitrophenol on HDTMA organoclays-implications for the removal of organic pollutants from water. *Spectrochimica Acta Part. v. 69*, p. 835–841, 2008.