

5º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

Efeito do tempo de reação na produção de argilas organofílicas a partir de bentonita sódica e hexadecil trimetil amônio.

AUTORES:

Maryelzy Felipe David de Oliveira*; Dulce Maria de Araujo Melo; Loiva Liana Santos Borba; José Antônio Barros Leal Reis Alves.

INSTITUIÇÃO:

Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN

Este Trabalho foi preparado para apresentação no 5º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás- 5º PDPETRO, realizado pela Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás-ABPG, no período de 15 a 22 de outubro de 2009, em Fortaleza-CE. Esse Trabalho foi selecionado pelo Comitê Científico do evento para apresentação, seguindo as informações contidas no documento submetido pelo(s) autor(es). O conteúdo do Trabalho, como apresentado, não foi revisado pela ABPG. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme, apresentado, não necessariamente reflete as opiniões da Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás. O(s) autor(es) tem conhecimento e aprovação de que este Trabalho seja publicado nos Anais do 5ºPDPETRO.

EFEITO DO TEMPO DE REAÇÃO NA PRODUÇÃO DE ARGILAS ORGANOFÍLICAS A PARTIR DE BENTONITA SÓDICA E HEXADECIL TRIMETIL AMÔNIO.

Abstract

The montmorillonite was modified with hexadecyltrimethylammonium bromide, by reaction times ranging from 60 to 120 minutes, promoted an increase in basal spacing. The highest value occurred in times of 120 and 90 minutes (15,51 Å). The concentration of salt used was 0,5 the ability to cation-exchange capacity of clay at 85° C.

Keywords: bentonite, HDTMA-Br, organo-clay.

Introdução

O aumento da contaminação das águas propiciou inúmeros estudos relacionados no tratamento de efluentes na fase aquosa. Ao longo das últimas décadas foram desenvolvidos muitos trabalhos relacionados ao tratamento de poluentes.

O termo água de produção é usada a toda água produzida (carreada) junto com óleo, seja ela proveniente da formação geológica (água de formação) ou água de injeção. A água produzida é salina (salmoura) e contém sólidos dispersos, por exemplo, areia, argila, lodo, gipsita, com teores de sais variando de 15.000 a 300.000 mg.L⁻¹. Águas residuárias petrolíferas contêm diversos contaminantes como hidrocarbonetos, compostos nitrogenados e sulfurados, fenóis e metais pesados (FALCON, 1993).

O uso de adsorventes de baixo custo e que apresentem eficiência na remoção de contaminantes orgânicos, metais e na remediação no derramamento de óleo tem crescido consideravelmente. No nordeste do Brasil há uma aplicação em maior número devido à abundância e baixo custo de argilominerais.

A produção de argilas organofílicas utiliza os cátions trocáveis presente dentro dos espaços interlamelares e na superfície da argila, e os mesmos não por fazerem parte da estrutura interna, podem ser substituídos por cátions orgânicos, chamados surfactantes orgânicos, mais comuns são os sais quaternários de amônio. A interseção dessas moléculas promove a expansão entre os planos d(001) da argila, e muda sua natureza hidrofílica para hidrofóbica ou organofílica.

Vários estudos têm demonstrado que o espaçamento-d das argilas organofílicas dependem do tamanho da cadeia alquil dos surfactantes com as galerias da argila. Os íons orgânicos podem se acomodar na superfície do silicato como uma monocamada ou bicamada, ou dependendo da densidade de empacotamento e do tamanho da cadeia pode formar uma estrutura inclinada tipo parafina.

Este trabalho objetiva avaliar a inserção do sal de amônio quaternário, brometo de hexadecil trimetil amônio (HDTMA-Br) em bentonita-sódica. A concentração do sal usada foi de 0,5 da capacidade de troca de cátions (CTC) da argila bentonítica à 85 °C, variando o tempo de reação do processo.

Metodologia

Materiais

A bentonita sódica foi obtida da região da Paraíba. O surfactante usado para produzir a argila organofílica foi o brometo de hexadecil trimetil amônio (HDTMA-Br), fórmula química $C_{19}H_{42}N-Br$, adquirido da Sigma Aldrich com 99% de pureza.

Foram utilizados na determinação da CTC da argila os seguintes reagentes: acetato de sódio anidro, acetato de amônio, ambos da VETEC, e álcool isopropílico da QHEMIS. Todos os reagentes foram de grau P.A. com teores de 99, 98 e 99,5 % de pureza, respectivamente.

Métodos

- Capacidades de troca catiônica (CTC)

A capacidade de troca catiônica dos minerais de uma argila ocorre em consequência do desequilíbrio das cargas elétricas determinadas pela substituição isomórfica no próprio reticulado cristalino, por ligações químicas quebradas nas arestas das partículas e pela substituição de hidrogênio por hidroxilas (GRIM, 1968).

Um procedimento simples e rápido para determinação da CTC pode ser calculado usando o método da “Environmental Protection Agency” EPA 9081 usada para determinar em argilas bentonita sódica, bentonita cálcica, diatomita e vermiculita.

- Síntese das argilas organofílicas

As argilas organofílicas foram preparadas pela troca catiônica do Na^+ com o radical orgânico do sal quaternário de amônio, $HDTMA^+$, para observar o efeito do tempo de contato argila-surfactante, na produção de argilas organofílicas a 85 °C num período de 30, 60, 90 e 120 minutos. Essas modificações na argila utilizaram a metodologia descrita abaixo:

1. Preparação de dispersão aquosa da argila por 30 minutos, sob agitação mecânica, na temperatura de 85 °C.
2. Posteriormente foi adicionado o sal quaternário de amônio na proporção de 0,5 meq/ g argila, ou seja, 50 % da CTC da argila, sob agitação, para cada temperatura nos tempos de contato de 30, 60, 90 e 120 minutos.
3. Sendo filtrada e seca em estufa a aproximadamente 90 °C.

- Difração de Raios-X (DRX)

A técnica permite avaliar a obtenção de argila organofílica por meio da comparação do valor dos espaçamentos basais $d(001)$ da argila não modificada com a argila modificada quimicamente.

Esta técnica de difração de raios-X é a mais indicada na determinação das fases cristalinas, permite observar como os elementos químicos estão ligados. Isto é possível porque na maior parte dos cristais, os átomos se ordenam em planos cristalinos separados entre si por distâncias da mesma ordem de grandeza dos comprimentos de onda dos raios-X. Ao incidir um feixe de raios-X em um cristal, o mesmo interage com os átomos presentes, originando o fenômeno de difração (ALBERS et al., 2001).

Resultados e Discussão

O valor obtido da capacidade de troca de cátions para a bentonita sódica foi de 85 meq/100 g, este valor é característico de materiais esmectíticos que assumem valores entre 70 e 150 meq/100 g.

No difratograma de raios-X, a argila bentonítica sódica apresenta picos de esmectita e quartzo que são característicos desta argila, conforme a Figura 1. O valor do espaçamento basal é calculado utilizando a lei de Bragg que relaciona o comprimento de onda emitido (λ), o ângulo de difração (θ) e a distancia entre os planos (d).

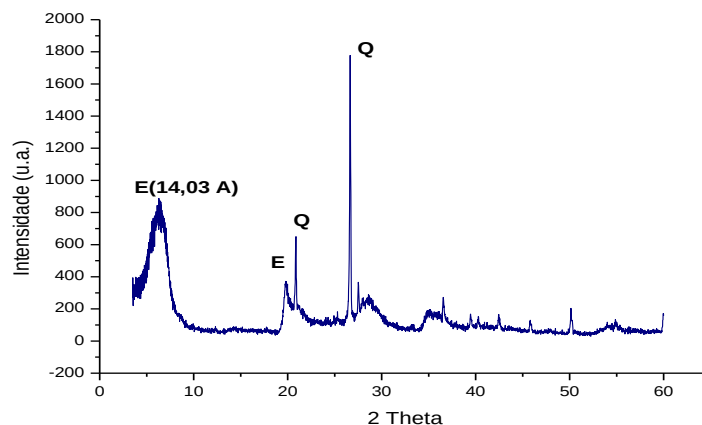


Figura 1 - Difração de Raios-X para a bentonita sódica.

O espaçamento basal para a argila sódica foi igual a 14,03 Å. Durante a intercalação do surfactante, HDTMA-Br, os espaçamento entre as lamelas são expandidos e foram visualizado por DRX.

As nomenclaturas adotadas neste experimento, com resultados ilustrados na Figura , que ocorreu a 85 °C foram BEN 85-2, BEN 85-3, BEN 85-4 e BEN 85-5, correspondendo a 120, 90, 60 e 30 minutos de contato, respectivamente.

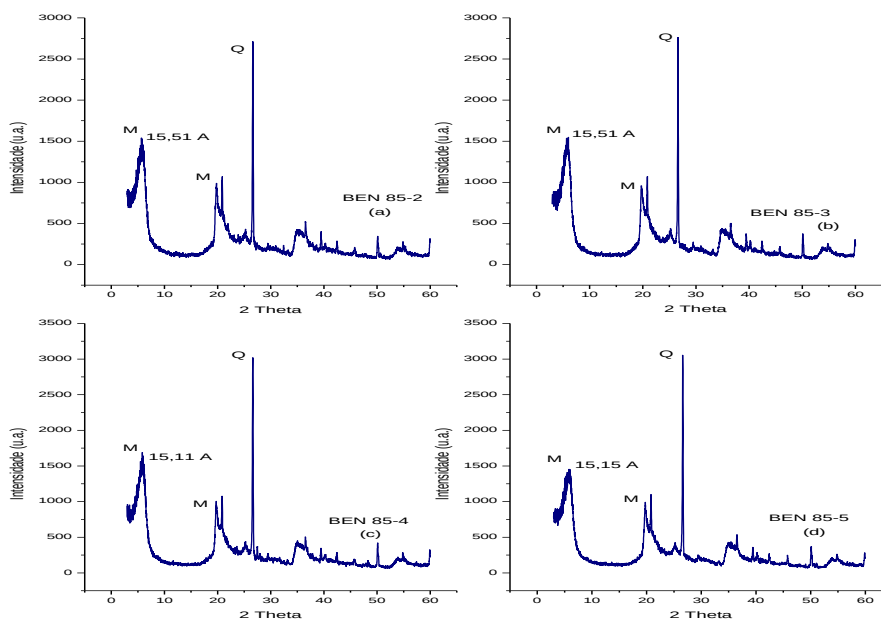


Figura 2 - Difração de Raios-X para a BEN-Na modificada com HDTMA-Br, a 85 °C, na concentração de 0,5 da CTC da argila com tempo de contato: (a) 120 min, (b) 90 min, (c) 60 min e (d) 30 min.

Segundo o DRX os espaçamentos basais de todas as amostras mostraram sua modificação na superfície por meio do aumento do espaçamento d001, os quais assumiram valores superiores a 15 Å. Sabendo que a estrutura de monocamadas é característico de espaçamentos de 13,5 a 17,5 Å (LEE e KIM, 2002), então as argilas organofílicas obtidas tem configuração de monocamada. Nas amostras BEN 85-2 e BEN 85-3 apresentaram o mesmo valor do espaçamento 15,51 Å, o qual também foi o maior nesta temperatura de reação. Nota-se que o aumento do tempo de residência não incrementou de forma gradual o espaçamento.

Esse aumento basal promovido pela modificação estrutural com HDTMA-Br possibilita a sua aplicação na adsorção de poluentes orgânicos e metais. Observando as necessidades industriais de reprodutividade, eficiência e economia a amostra BEN85-3 destaca-se entre as demais por apresentar o maior espaçamento num menor tempo de reação.

Conclusões

A bentonita sódica apresentou um espaçamento de 14,03 Å. Pôde-se observar o aumento na d001 das amostras modificadas com HDTMA-Br por meio de difração de raios-X, valores superiores a 15 Å, o que evidencia a intercalação dos cátions quaternários de amônio nas camadas interlamelares da argila e possibilita uma futura aplicação na adsorção contaminantes orgânicos e metais. O arranjo espacial dos surfactantes em todas as argilas modificadas é de monocamadas.

Agradecimentos

CNPq e UFRN

Referências Bibliográficas

1. GRIM, R. E. Clay mineralogy. New York: McGraw-Hill, **International Series in the Earth and Planetary Sciences**, 1968.
2. ALBERS, A. P. F.; MELCHIADES, F. G.; MACHADO, R.; BALDO, J. B.; BOSCHI, A. O., Um método simples de caracterização de argilominerais por difração de raios-x, **Anais do 45º Congresso Brasileiro de Cerâmica**, 20 de maio a 2 de junho de 2001 – Florianópolis – SC.
3. LEE, S. Y.; KIM, S. J. Expansion characteristics of organoclay as a precursor to Nanocomposites. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**, v. 211, p.19-26, 2002.
4. FALCON, M. F., Information processing to determine waste minimization/pollution prevention strategies in the petroleum industry. Venezuela: [s.n.], 1993.