

6º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

SELEÇÃO, PREPARAÇÃO E USO DE UMA ARGILA ESMECTÍTICA ORGANOFÍLICA COMO ADSORVENTE DE TOLUENO

AUTORES:

J. G. A. CÂMARA¹, R. L. AMARAL¹, D. D. C. da SILVA¹, J.M. FERREIRA¹, J. V. F. L. CAVALCANTI², O.S. BARAÚNA³, C.A.M. ABREU¹, M. A. MOTTA SOBRINHO¹

INSTITUIÇÃO:

¹Universidade Federal de Pernambuco, Campus Recife, Departamento de Engenharia Química
e-mail: josemar_camara@yahoo.com.br, rodrigo.amaral01@hotmail.com, joelma@ufpe.br, cesar@ufpe.br, mottas@ufpe.br,

²Universidade Federal Rural de Pernambuco, Campus Serra Talhada, Departamento de Química
e-mail: jorge@uast.ufrpe.br

³Instituto Tecnológico de Pernambuco, Laboratório de Materiais
e-mail: osmar@itep.br

SELEÇÃO, PREPARAÇÃO E USO DE UMA ARGILA ESMECTÍCA ORGANOFÍLICA COMO ADSORVENTE DE TOLUENO

Abstract

The growing interest in using clay as adsorbent agents is associated with its potential for adsorption and the wide availability of this material in nature, which makes them promising adsorbents with technical and economic feasibility. On the other hand, the use of clays for adsorption of organic compounds is not feasible, because the adsorptive capacity of them is very low due to the hydrophilic nature of the mineral surfaces. An alternative to make possible the use of these clays on adsorption processes of organic substances is the transformation of them in an organophilic material able to adsorb these substances. In this study, we sought to develop a process for removing toluene, organic compounds present in wastewater generated in the oil industry, using clay from the cities of Campina Grande - PB and Araripina - PE. The adsorbent material was prepared by treating the fresh clays with sodium carbonate followed with a quaternary ammonium salt, seeking a cation exchange and thus changing the nature of these clays make them organophilic character. The modified clays were characterized by analysis of the cation exchange capacity, X-ray diffraction and swelling of Foster. During the study of the toluene adsorption was studied the effect of adsorbent mass, pH, contact time and initial concentration of toluene in the adsorption capacity of clay.

Keywords: organophilic clay, characterization, adsorption , toluene.

Introdução

Atualmente é impossível viver sem o petróleo e seus derivados. Para atender a grande demanda por estes produtos a indústria processa milhões de barris de petróleo por dia, para isso elas têm empregado um grande volume de água, gerando em contra partida enorme quantidade de efluente líquido. Dentre os constituintes do petróleo, os hidrocarbonetos aromáticos benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos (BTEX), tem merecido particular destaque devido ao seu baixo peso molecular e solubilidade em água, que resultam no aumento do potencial contaminante devido à facilidade com que se dispersam no meio ambiente, em especial em corpos aquáticos. Estes compostos atuam no sistema nervoso central e dependendo da concentração e tempo de exposição podem causar sonolência, tontura, fadiga, narcose e morte, além de apresentarem um potencial cancerígeno quando absorvidos em alta quantidade. Por outro lado as técnicas utilizadas para remoção destes contaminantes correspondem a processo complexo e com altos custos (TIBURTIUS et al, 2004). Ao se entender o desenvolvimento compatível com a preservação dos recursos naturais, novas técnicas de tratamento desses efluentes se fazem necessárias, a fim de que seja possível aliar baixos custos à eficiência da preservação ambiental e da saúde pública. A utilização de argilas para a adsorção de compostos orgânicos apresenta alta viabilidade técnico-econômica, decorrente do seu potencial de adsorção, e que, associado à sua disponibilidade abundante, as tornam adsorventes de baixo custo.

As argilas são minerais constituídas por argilominerais, sendo os mesmos silicatos hidratados que possuem estrutura em camadas constituídas por folhas contínuas formadas por tetraedros de silício ou alumínio e por oxigênio, e folhas formadas por octaedros de alumínio, magnésio ou ferro, oxigênio e hidroxilas (BARAÚNA,1991). Uma forma de classificar as argilas está relacionada ao tipo de cátion presente na folha octaédrica. Se esse cátion for bivalente (como por exemplo, Ca^{2+} ou Mg^{2+}) todos os sítios octaédricos estarão ocupados e a argila será classificada como do tipo trioctaédrico. Para íons

trivalentes (como o Al^{3+}), apenas $\frac{2}{3}$ dos sítios estarão ocupados, denominando-se assim argilas do tipo dioctaédrico. A nomenclatura para os tipos de camadas é uma simples expressão da razão entre as folhas tetraédricas e as folhas octaédricas. Assim sendo, um argilomineral com camada 1:1 tem uma folha tetraédrica e uma folha octaédrica, enquanto que um argilomineral do tipo 2:1 apresenta duas folhas tetraédricas e uma folha octaédrica interna. Os argilominerais do grupo da esmectita (montmorilonita, beidelita, nontronita, volconscoíta, saponita, sauconita, hectorita) são constituídos por duas folhas de silicatos tetraédricas, com uma folha central octaédrica, unidas entre si por oxigênios comuns às folhas.

As substituições de átomos de Si^{4+} das folhas tetraédricas por átomos de Al^{3+} , ou Mg^{2+} ou Ca^{2+} nas folhas octaédricas, são chamadas substituições isomórficas, e não causam distorção na estrutura das lamelas, por serem todos esses átomos de tamanhos similares. Em compensação, estas substituições geram um excesso de carga negativa nas camadas das argilas, que é responsável por algumas das propriedades das argilas. Mas as cargas negativas são compensadas por adsorção de cátions nas superfícies externas das camadas, onde a quantidade de cátions adsorvidos necessária para neutralizar essas cargas é medida pela capacidade de troca catiônica (CTC).

As argilas *in natura* são hidrofílicas, por isso possui uma capacidade de adsorção de compostos orgânicos baixa. O processo da adsorção é suprimido pela competição da água em relação aos compostos não polares à superfície do adsorvente. A adsorção dos compostos orgânicos na argila montmorilonita pode ser alcançada realizando um tratamento químico onde ocorrerá uma substituição dos cátions inorgânicos presentes em sua estrutura original por surfactantes catiônicos maiores tais como: hexadecil-trimetil-amônio, HDTMA; tetrametil-amônio (TMA); tetraetil-amônio (TEA); tetrabutil-amônio (TBA); e benzil-trimetil-amônio (BTMA). Adsorventes surfactantes retardam a migração de tais poluentes no ambiente sub-superficial tornando-se uma barreira eficaz do transporte dos mesmos nos solos (YASSER *et al.*, 2005).

Metodologia

Preparação da Argila

Para a produção do adsorvente foram usadas as argilas Verde Lodo, Chocolate e Bofe predominantemente sódica, extraídas da mina Bravo, município de Campina Grande-PB e as argilas Lagoa de Dentro e São Jorge predominantemente cálcicas, extraídas das minas de gipsita do Araripe-PE. Buscou-se a princípio o tratamento químico para os adsorventes, o qual foi compreendido por duas etapas consecutivas, onde a primeira etapa foi referente a produção da argila sódica, através da qual a argila *in natura* foi submetida, obedecendo a ordem, as seguintes operações: secagem ao sol; destorroamento e moagem, tamisação em peneira ABNT nº 200 (# 0,075 mm), secagem a 300 °C, num forno por 48 horas e pesagem de uma massa seca da argila peneirada correspondente a 50 g. Em seguida preparou-se uma solução aquosa de carbonato de sódio com 5000 meq de sódio e a acrescentou em um balão de três bocas com 50 g desta argila *in natura* seca e 500 mL de água deionizada possibilitando controle de temperatura e agitação. A mistura preparada permaneceu em agitação constante de 800 rpm, durante tempos pré-estabelecidos (1,5 e 3 hs) variando também a concentração de Na^+ (50 e 100 meq/100g de argila) a uma temperatura constante de 45°C. Ao término dos ensaios a mistura foi filtrada a vácuo (700 mmHg), em funil de Büchner e lavada com água deionizada, para remoção do excesso de sódio na argila tratada com referido cátion, numa filtração. Após a filtração a argila sódica foi levada a estufa de circulação forçada de ar para sua secagem durante 24 h a 100 °C. Por último a argila sódica seca passou por um processo de moagem e em seguida foi peneirada até a passagem total em peneira ABNT nº 200 (# 0,075 mm).

A segunda etapa constituiu-se da formulação da argila organofílica. A princípio pesou-se 32 g da argila sódica, depois de pesada a argila foi peneirada (ABNT nº 200 #0,075 mm) e em seguida adicionada a um volume de 768 mL de água deionizada, formando uma dispersão com 4 % em massa de argila. Durante essa fase experimental ocorreu a adição do sal *quaternário* de amônio (SQA) nas concentrações de 100% (ensaio I) e de 150% (ensaio II) da capacidade de troca catiônica (CTC). A mistura preparada permaneceu em agitação constante (800 rpm) à temperatura de 25°C, durante 2 horas, no mesmo reator e em seguida manteve-se em repouso por 24 h. Foi filtrada a vácuo (700 mmHg), utilizando 3 L de água deionizada, para eliminação do excesso de sal quaternário, seca por 48 horas em estufa de *circulação* forçada de ar, a 60 °C, e posterior passagem completa da mesma em peneira ABNT nº 200

Caracterização da Argila

O material adsorvente foi caracterizado através dos seguintes métodos de análises: capacidade de troca de cátions (CTC), realizado no Instituto de Pesquisas Agronômicas (IPA); difração de raios X e área superficial específica (BET), realizada no Laboratório de Materiais do Instituto Tecnológico de Pernambuco (ITEP).

Ensaio de Adsorção

Os ensaios de adsorção foram realizados em erlenmeyers de 125 mL contendo 50 mL da solução de tolueno com concentração especificada mais uma determinada massa da argila chocolate. O estudo da adsorção foi realizado em batelada a temperatura ambiente (27°C) e em uma mesa agitadora com rotação constante (350 rpm).

A determinação da concentração de tolueno foi realizada por cromatografia líquida (HPLC Shimadzu Prominence) utilizando uma coluna C-18 com vazão 1,0 mL.min⁻¹, temperatura da coluna de 40°C e detector UV- Visível com comprimentos de onda 210 e 254 nm. Cada injeção da amostra foi realizada em duplicata, foram injetados 20 µL.

Nos ensaios de adsorção utilizou-se a técnica de planejamento experimental do tipo fatorial cujo intuito foi de estudar e identificar alguns parâmetros importantes no processo de adsorção do tolueno pela argila, em um reduzido número de experimentos, assim como determinar melhores condições de operações refletida na qualidade dos resultados. Dentre as variáveis potencialmente relevantes no processo de adsorção, a concentração inicial do adsorbato (Co), tempo (T), pH e massa do adsorvente (M) foram as estudadas nesse trabalho, cujos níveis foram ajustados de acordo com algumas informações encontradas na literatura e para se cobrir determinada região experimental, a qual se procurou tornar a mais ampla possível, porém, em determinada situação, limitada às condições da própria realidade dos efluentes industriais, como foi o caso dos valores escolhidos para a concentração inicial do tolueno. A Tabela 1 ilustra os níveis das variáveis de entrada que foram utilizados para a realização dos experimentos.

Tabela 1 - Valores dos níveis dos fatores estudados para o planejamento fatorial

Variáveis	Níveis	
	+1	-1
Concentração Inicial do Tolueno (Co) (mg/L)	2	20
Massa da argila (m) (g)	0,2	4,0
Tempo (min)	20	120
pH	4	8

Ensaio de Foster

Foi realizado o ensaio de inchamento de Foster com a argila Chocolate *in natura* e sódica baseado no grau de hidratação da argila e realizado colocando-se 1g de argila em uma proveta de 100 mL contendo 50 mL de água deionizada. Após 24 h em repouso foi realizada a leitura do inchamento em mL.g⁻¹. Foi realizado também um inchamento de Foster nas argilas organofílicas, referentes aos ensaios I e I. Para a argila organofílica a água foi substituída pelo éster Ultralub 5391, mantendo-se os mesmos valores do inchamento anterior, ou seja, 1 g de argila organofílica para 50 mL de éster em provetas de 100 mL.

Resultados e Discussão

Os resultados referentes a Capacidade de Troca Catiônica (CTC) das argilas estão sumarizados na Tabela 2. Observou-se que a troca de cálcio e magnésio por sódio, na argila Chocolate, foi extremamente bem sucedida. Isto implica numa troca bem mais efetiva com o sal quaternário de amônio uma vez que a argila tratada com sódio é mais suscetível à hidratação. Isto implicou na escolha da argila chocolate como a mais adequada para o andamento do trabalho.

Tabela 2 - CTC das argilas *in natura* e Chocolate sódica (meq/100g).

Amostras	CT (meq/100g)						CTC (meq/100g)	pH
	Ca	Mg	Na	K	Al	H		
Lagoa de Dentro <i>In</i>	67,5	12,80	5,60	1,60	0,00	-	87,5	7,10
São Jorge <i>In natura</i>	21,7	13,65	1,40	0,64	0,00	-	37,44	7,60
Verde Lodo <i>In natura</i>	7,40	19,65	6,40	0,62	0,00	1,56	35,6	6,00
Bofe <i>In natura</i>	5,15	17,40	6,60	0,28	0,00	2,39	31,8	5,60
Chocolate <i>In natura</i>	17,5	36,20	13,1	0,55	0,10	3,78	71,31	5,90
Chocolate Sódica	1,60	2,35	74,7	0,55	0,00	0,00	79,34	10,1

Os espaçamentos basais (nm), para as argilas *in natura* seca a 300°C e hidratada, sódica seca a 100°C e hidratada e organofílica antes da adsorção estão mostrados na Tabela 3. O fato da difração de raios-X da argila sódica ter revelado um pico de 1,263 nm está relacionado a sua secagem realizada após tratamento por sódio.

Tabela 3 - Espaçamentos basais das formas *in natura* seca e hidratada, sódica seca e hidratada e organofílica antes e após adsorção do composto, da argila Chocolate (Mina Bravo - Boa Vista/PB)

Tipo de argilas	Espaçamento basal (nm)
<i>In natura</i>	1,549
<i>In natura</i> Hidratada	1,963
Sódica Seca	1,263
Sódica Hidratada	2,454
Organofílica	2,092
Organofílica após adsorção	2,102

Comparando os raios-X das amostras *in natura* e sódica, ambas sem tratamento com água, não é possível fazer-se uma análise muito precisa sobre o que aconteceu na região intercamadas da argila sódica nas condições em que elas foram analisadas por difração de raios-X. Isto acontece porque a amostra sódica foi submetida a uma secagem à temperatura de 100 °C por um tempo longo para permitir o peneiramento. Isto provoca uma desidratação da região intercamadas, que é tanto mais severa quanto maior for o tempo de secagem.

Planejamento Fatorial 2⁴

Com a utilização do planejamento experimental fatorial foi possível fazer um estudo abrangente das variáveis independentes (tempo, pH, concentração do contaminante e massa da argila), realizando de maneira mais organizada e uma quantidade mínima de experimentos. A Tabela 4 apresenta a matriz do planejamento com os resultados obtidos do planejamento fatorial para o composto tolueno obtendo com resposta a quantidade adsorvida por unidade de massa do adsorvente. A partir dos resultados obtidos nos planejamentos foi feito a estimativa dos efeitos e realizada uma regressão linear, dos dados experimentais, utilizando o programa “STATISTICA”.

Tabela 4 – Matriz do Planejamento Fatorial com os resultados da capacidade adsorvida obtidos para o composto tolueno.

m(g)	pH	t(min)	C ₀ (mg.L ⁻¹)	Qt (mg/g)
+	+	+	+	0,226
+	-	+	+	0,262
+	+	-	+	0,254
+	-	-	+	0,255
-	+	+	+	4,086
-	-	+	+	3,807
-	+	-	+	3,466
-	-	-	+	3,272
+	+	+	-	0,028
+	-	+	-	0,022
+	+	-	-	0,024
+	-	-	-	0,206
-	+	+	-	0,334
-	-	+	-	0,298
-	+	-	-	0,240
-	-	-	-	0,272
0	0	0	0	0,497
0	0	0	0	0,503

Com os resultados expressos na Tabela 4 e utilizando o programa Statistica, obteve-se os valores dos efeitos de cada parâmetro (Co, m, t e pH) sobre o processo de adsorção. Para tanto foi necessário determinar quais parâmetros realmente apresentaram influência estatística significativa ao nível de significância de 95 %, e isso pode ser observado por meio do Diagrama de Pareto (Figura 1).

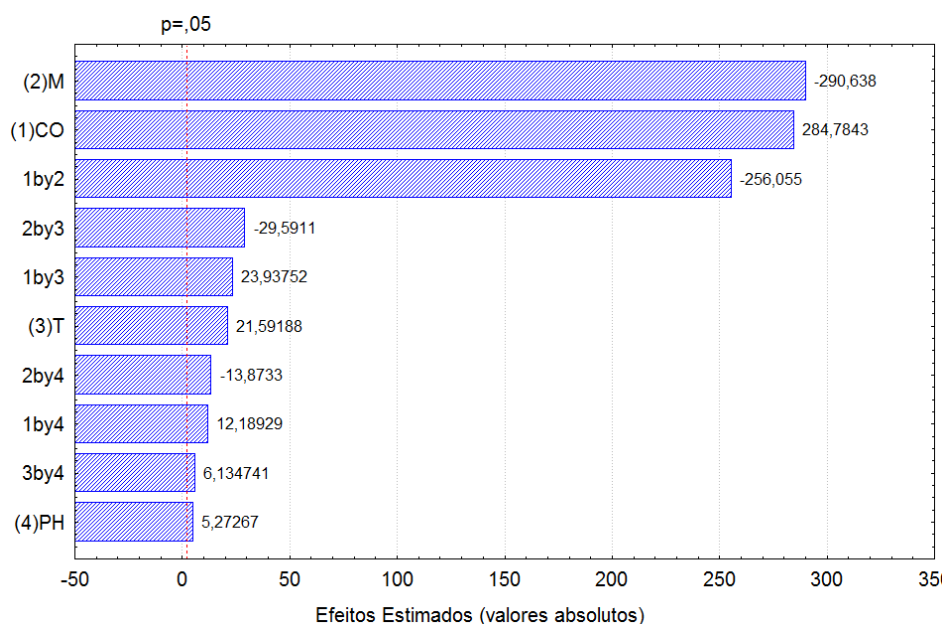


Figura 1 - Diagrama de Pareto para a adsorção do tolueno

De acordo com o Diagrama de Pareto, os efeitos cujos retângulos estiverem à direita da linha divisória ($p=0,05$) devem ser considerados significativos, portanto pela Figura 1 verifica-se que efeitos principais de todas variáveis independentes e as interações entre elas apresentaram efeitos estatisticamente significativos tendo como resposta a quantidade absorvida para o tolueno (Q_t), considerando o planejamento fatorial 2^4 . Os valores ao lado do retângulo representam os valores da estatística de teste t e cujo sinal indica um efeito favorável (sinal positivo), ou um efeito desfavorável, (sinal negativo), na variável de resposta.

Os dados do planejamento fatorial também foram submetidos a uma análise de variância (ANOVA), análise de regressão e teste F. Verificou-se, conforme os dados contidos na Tabela 5 (ANOVA), que o modelo para a adsorção do tolueno pela argila apresenta um coeficiente de determinação ($R^2 = 0,98$) satisfatório o qual quanto mais próximo da unidade, mais ajustados são os dados experimentais ao modelo, além das porcentagens de variâncias explicáveis simples e máximas que, quanto mais próximos de 100%, menos erros estarão sendo adicionados ao modelo devido à falta de ajuste, a erros experimentais e outros tipos de erro (Barros Neto et al., 1995). Pela Tabela 5 também é possível fazer a avaliação do modelo pela metodologia análise de variância (ANOVA), a qual indica que o modelo é estatisticamente significativo e preditivo, pois o valor da razão F_c/F_{tab} foi maior que 5.

Tabela 5 - Análise de variância para adsorção do tolueno usando argila

Fonte de Variação	Soma Quadrática	Nº de Graus de Liberdade	Média Quadrática
Regressão	72,60539	10	7,2605
Resíduos	1,26561	19	0,0666
Falta de Ajuste	1,25970	6	0,2100
Erro Puro	0,00591	19	0,0003
Total	73,87	35	
Ftabelado REG	2,37		
Fcalculado	109		
%Mx. Explicada	98,29	F_c/F_{tab}	233,55
%Mx. Explicável	99,99		
R^2	0,98		

Ensaio de Foster

A melhor forma de comparar a eficiência da troca iônica cálcio/sódio corresponde àquela em que se faz um tratamento com água. Neste caso, colocaram-se as duas argilas (*in natura* e sódica) em condições equivalentes de hidratação e a diferença de comportamento adsorptivo entre elas fica evidente. Para o inchamento de Foster, a argila Chocolate *in natura* mostrou inchamento de 4 mL.g^{-1} , enquanto que a sódica revelou inchamento de 15 mL.g^{-1} , como pode ser vistos na Figura 2a.

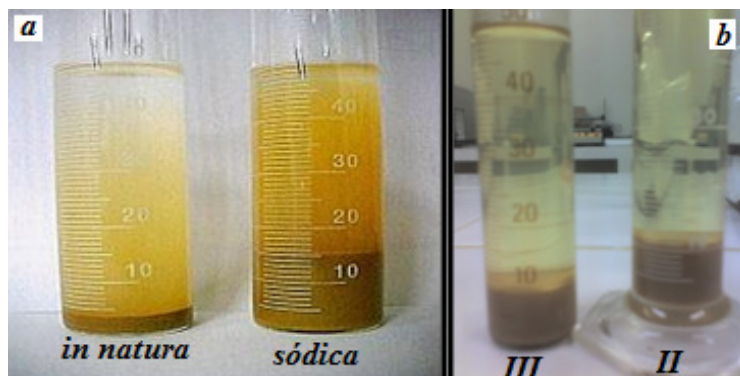


Figura 2 - Inchamento de Foster das argilas *in natura* e sódica (a), das argilas organofílicas III e II (b).

Valores iguais ou inferiores a 2 mL.g^{-1} são considerados como não inchamento, de 3 a 5 mL.g^{-1} como inchamento baixo, de 6 a 8 mL.g^{-1} como inchamento médio e acima de 8 mL.g^{-1} como inchamento alto. A argila referente ao experimento II (Figura 2b), proveniente da argila preparada com concentração de SQA igual a 100% da CTC da argila sódica, obteve um inchamento de 11 mL.g^{-1} , enquanto que a argila referente ao experimento III, preparada com concentração de SQA igual a 150% da CTC da sódica, obteve um inchamento de 9 mL.g^{-1} . Isto revelou que a argila tratada com concentração de 100% da CTC é mais susceptível à hidratação.

Conclusões

As características determinantes da argila selecionada evidenciaram as seguintes indicações:

As argilas da região do Araripe- PE apresentaram baixa capacidade de troca catiônica o que inviabilizou o tratamento posterior com o sal quaternário de amônia;

As argilas Chocolate apresentaram uma capacidade de troca catiônica alta e após o tratamento com sal quaternário de amônio, revelaram-se como bons materiais organofílicos.

O planejamento experimental permitiu, evidenciar que dentro dos níveis escolhidos todas as variáveis estudadas influenciaram no processo, assim como também a interação entre elas. Esta técnica de planejamento demonstrou ser ferramenta poderosa para utilização em ensaios experimentais, proporcionando a identificação dos fatores que contribuem ou influenciam no processo.

Se observou que capacidade de adsorção do tolueno foi de 4,00 mg por grama de adsorvente. Com estes resultados pode-se afirmar que as argilas são uma boa alternativa para produção de adsorventes para a separação de tolueno de efluentes gerados em indústrias de petróleo.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao PRH-28 ANP/MCT (FINEP-MCT), ao CNPq pelo apoio financeiro (processos 479286/2006-0 e 479680/2009-4) e (processo 503847/2007-0), a Empresa Clariant, a UFCG/Depto de Materiais, ao Laboratório de Materiais do ITEP e ao Laboratório de Processos Catalíticos da UFPE.

Referências Bibliográficas

1. BARAÚNA, O. S. Estudo das argilas que recobrem as camadas de gipsita da Bacia Sedimentar do Araripe. Dissertação, UFPE, Centro de Tecnologia, 1991.
2. Barros Neto, B.; Scarminio, I. S.; Bruns, R. E. Planejamento e otimização de experimentos. v.1, 1.ed., Série Manuais, Campinas: UNICAMP, 302p. 1995.
3. CARASTAN, D.J. Obtenção e caracterização reológica de nanocompósitos de polímeros estirênicos, 117 f. Tese de Doutorado, USP, Escola Politécnica, São Paulo, 2007.
4. YASSER EL NAHHAL ;JAMAL SAFI. Adsorption of benzene and naphthalene to modified montmorillonite. Journal of food agriculture & environment, v. 3, p. 295-298. 2005.
5. NEUMANN, MIGUEL G., GESSNER FERGUS, CIONE, ANA P.P., SARTORI, ROGÉRIO A., SCHMITT CAVALHEIRO, CARLA C. Interações entre corantes e argilas em suspensão aquosa. Quím. Nova. v.23, n.6, p.818-824. 2000.
6. TIBURTIUS, E. R. L; ZAMORA, P. P; LEAL, E. S. Contamination of waters by BTXs and processes used in the remediation of contaminated sites. Quím. Nova. v.27 n.3 p. 441-446. 2004.