

II-513 - APLICAÇÃO DE ARGILAS ORGANOFÍLICAS E ORGANO-ÁCIDAS NA SEPARAÇÃO DE EMULSÃO ÓLEO/ÁGUA

Gladson Euler Lima Júnior⁽¹⁾

Graduando em Engenharia Química pela Universidade Federal de Campina Grande.

Elaine Lopes da Silva⁽²⁾

Química licenciada pela Universidade Estadual da Paraíba (UEPB). Mestre em Ciência e Tecnologia Ambiental pela UEPB. Doutoranda em Engenharia Química pela Universidade Federal de Campina Grande.

Meiry Gláucia Freire Rodrigues⁽³⁾

Engenheira Química pela Universidade Federal da Paraíba (UFPB). Mestre em Engenharia Química pela Universidade Federal de São Carlos (UFSCar). Doutora pela Universidade de Poitiers, França. Professora da Universidade Federal de Campina Grande (UAEQ/CCT/UFCEG).

Endereço⁽²⁾: Av. Aprígio Veloso, 882 – Bairro Universitário – Campina Grande - PB - CEP: 58429-140 - Brasil - Tel: (83) 2101-1488 - e-mail: ellay_lop@hotmail.com

RESUMO

Em virtude do alto custo do tratamento de efluentes contendo óleos e graxas oriundos principalmente das indústrias e pela crescente preocupação com o meio ambiente, pesquisas são realizadas buscando fontes alternativas para o tratamento destes resíduos, principalmente no que se refere à remoção óleo/água. Atualmente, o estudo de argilas, ganha cada vez mais espaço nas pesquisas acadêmicas e industriais por se tratar de material com baixo custo e abundante no país. Neste trabalho utilizou-se, dentre os processos de modificação a organofilização e organoativação ácida, realizando-se experimentos de capacidade de adsorção e banho finito de forma a detectar qual tipo de modificação melhor se adequa a remoção óleo/água. O objetivo deste trabalho visa produzir argilas do tipo organo-ácida ativada e organofílica, a partir da argila bentonítica policatiônica (CHOCOBOFE) do grupo das esmectitas e posteriormente efetuar a caracterização para determinar qual das mesmas apresentou maior eficácia na remoção óleo/água. Os resultados do DRX comprovaram através do aumento do espaçamento basal, a efetiva intercalação do sal quaternário à estrutura do argilomineral. Os valores encontrados de percentual de remoção(%) e capacidade de remoção(mg/g) a partir do banho finito bem como os resultados de capacidade de adsorção indicam que ambas as argilas apresentam resultados satisfatórios, sendo a argila organo-ácida a mais efetiva.

PALAVRAS-CHAVE: Argila Chocobofe, Organofilização, Ativação Ácida, Capacidade de adsorção, Banho Finito.

INTRODUÇÃO

A poluição de óleos e graxas em corpos receptores de água, juntamente com outras substâncias orgânicas, é um problema que ocorre com efluentes lançados por várias indústrias tais como: refinarias de petróleo, alimentícias, etc. Remover o óleo da água apresenta um aspecto importante no controle da poluição em diversos campos da indústria.

Em virtude do alto custo de tratamento destes efluentes e pela crescente preocupação com o meio ambiente, pesquisas são realizadas buscando fontes alternativas para o tratamento destes resíduos visando minimizar o impacto ambiental. Atualmente, o estudo de argilas, por sua vez ganha cada vez mais espaço nas pesquisas acadêmicas por se tratar de material com baixo custo, abundante no país e com inúmeras utilidades industriais.

Usualmente as argilas naturais sofrem processos de modificação visando principalmente seu uso nos processos de remoção óleo/água. Neste trabalho utilizou-se a argila CHOCOBOFE classificada como Bentonita policatiônica, dentre os processos de modificação utilizou-se a organofilização, realizada através de processos simples a partir do material em sua forma natural e um composto orgânico, geralmente sais quaternários de amônio, através de processos de troca iônica; ativação ácida em que é realizado um tratamento químico utilizando ácidos em altas concentrações aplicado em certos tipos de argilas para desenvolver a capacidade de

adsorver impurezas em óleos e gorduras vegetais, animais e minerais, e a organo Ativação Ácida onde a argila em sua forma natural é submetida ao tratamento ácido e posteriormente à uma organofilização.

Neste sentido, experimentos foram realizados de forma a detectar qual argila melhor se adéqua à remoção de óleo num sistema de emulsão óleo/água, utilizando-se sistema de banho finito partindo-se de um planejamento fatorial, onde foram avaliados os fatores concentração inicial de óleo e agitação, tendo como respostas a percentual total de óleo removido e a capacidade de remoção de óleo no equilíbrio.

MATERIAIS E MÉTODOS

Este trabalho foi desenvolvido utilizando a argila Chocobofe, fornecida pela Bentonisa, o sal quaternário de amônio cloreto de cetil trimetil amônio-CTAC (Genamin - Clariant) e ácido clorídrico-HCl (6M).

O presente trabalho foi dividido em duas etapas: a primeira referente a preparação e caracterização das argilas, a segunda referente a preparação dos ensaios de banho finito e avaliação do percentual de remoção e capacidade de remoção.

As duas etapas de trabalho serão descritas a seguir:

PRIMEIRA ETAPA: PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DAS ARGILAS

Ativação Ácida

Foi preparada a solução aquosa 6M (100 mL) com o ácido clorídrico, no qual foi adicionada a argila chocobofe (10 g). A mistura foi agitada por 30 minutos, a dispersão ocorreu com uma temperatura de 25 °C. A mistura obtida foi filtrada e lavada com água destilada até que o pH do filtrado ficasse em torno de 7. O material obtido (argila chocobofe ácida) foi seco em estufa a 60 °C por 24 horas, posteriormente efetuou-se a desagregação e o peneiramento do mesmo.

Organofilização da Argila

Tanto a argila chocobofe natural, quanto a ativada com ácido (HCl-6M) foram submetidas ao processo de organofilização, realizando-se as trocas catiônicas com sal cloreto de cetil trimetil amônio, método direto de organofilização. Preparou-se uma dispersão aquosa à concentração de 4% em peso de argila (32 g). Sabe-se que a argila chocobofe é policatiônica, sendo necessário a adição do carbonato de sódio para transformá-la em monocatiônica. Adicionou-se, portanto, solução concentrada de carbonato de sódio, sob aquecimento e agitação até uma temperatura aproximada de 95°C. Após resfriamento da dispersão, foi realizado o tratamento com o sal quaternário de amônio que foi acrescentado na proporção de 80 meq/100g de argila. Após 30 minutos a solução foi filtrada com o auxílio de uma bomba à vácuo. O filtrado obtido foi seco em estufa a 60°C por 24h, em seguida caracterizado. Obteve-se, então as argilas denominadas chocobofe organofílica e organo-ácida ativada.

Caracterização da Argila

A Caracterização das argilas Chocobofe natural, organofílica e organo-ácida ativada foram realizadas através das técnicas de Difração de Raios-X (DRX) e Capacidade de Adsorção.

RESULTADOS DA PRIMEIRA ETAPA

Difração de Raios-X

Na Figura 1 são apresentados os difratogramas de raios X das amostras da argila chocobofe natural, organofílica e organo-ativada ácida.

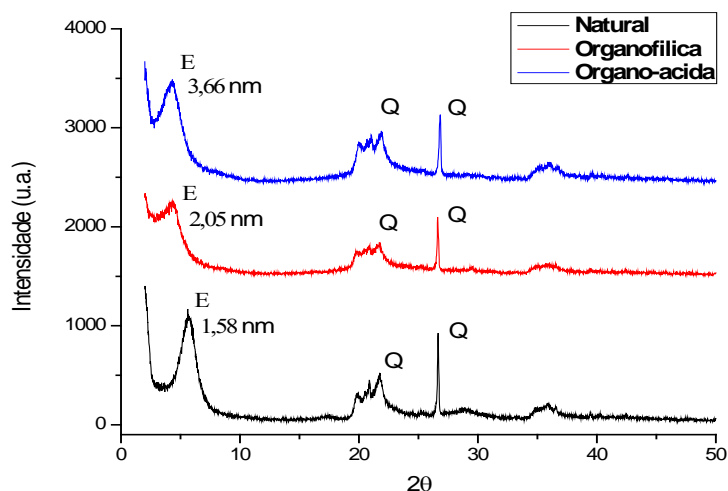


Figura 1-Difratogramas das amostras da argila chocobofe

O Difratograma obtido para a argila Chocobofe natural apresenta um espaçamento basal (d001) de 1,58 nm referente à esmectita. Para a argila organofílica, observa-se um aumento do espaçamento basal de 1,53 nm para 2,05 nm, evidenciando a efetiva intercalação dos cátions quaternários de amônio nas camadas interlamelares da argila.

Para a argila organo-ácida verificou-se um aumento no espaçamento basal de 1,58 nm a 3,66 nm, exibindo uma diferença de 2,08 nm. Constata-se que o aumento do espaçamento basal é superior para a argila organo-ácida.

Comprova-se assim que o tratamento ácido anterior ao processo de organofilização, para obtenção da argila organo-ácida, proporciona uma maior abertura da camada estrutural da argila, contribuindo positivamente para o aumento da capacidade de adsorção do material.

Capacidade de Adsorção

Na Tabela 1 estão apresentados os valores da Capacidade de Adsorção para a argila Chocobofe natural, organofílica e organo-ácida e seus respectivos desvios padrões.

Tabela 1. Capacidade de adsorção das amostras natural, organofílica e organo-ácida.

Argila	Natural	Organofílica	Organo-ácida
gasolina (g/g)	0,92	3,61	4,95
querosene (g/g)	0,94	3,45	4,31

De acordo com a Tabela 1, observa-se que a argila chocobofe natural apresentou baixos valores de capacidade de adsorção nos solventes orgânicos utilizados (gasolina e querosene). As argilas chocobofe tratadas (organofílica e organo-ativada ácida) exibem valores de capacidade de adsorção superiores em relação a amostra natural e ativada.

Comparativamente, a argila organo-ativada ácida apresentou melhores resultados para os solventes gasolina e querosene, indicando que o tratamento ácido melhorou as propriedades de adsorção da argila.

SEGUNDA ETAPA: REALIZAÇÃO DO BANHO FINITO E AVALIAÇÃO DO PERCENTUAL DE REMOÇÃO E CAPACIDADE DE REMOÇÃO

Preparação das Emulsões óleo/água

Um planejamento fatorial experimental 2^2 , foi adotado, com triplicata no ponto central, para analisar os efeitos de dois tipos de fatores no experimento, concentração inicial (100 mg/L, 300 mg/L e 500 mg/L) e agitação mecânica (100 rpm, 200 rpm e 300 rpm), sobre as respostas: porcentagem de remoção (% Rem) e capacidade de remoção total (q_{eq}).

Planejamento Experimental

O planejamento fatorial foi adotado neste trabalho, na qual são levadas em consideração 2 variáveis quantitativas (concentração e agitação) e como a influência de cada variável é estudada entre dois limites, a matriz corresponde a um planejamento fatorial 2^2 , no qual apenas 4 ensaios são necessários para avaliar todas as combinações possíveis, porém, um ponto central ensaiado em triplicata foi incluído neste estudo para verificar a tendência de linearidade e cálculo do erro experimental, de forma; à avaliar a influência de dois fatores sobre as respostas: porcentagem de remoção (% Rem) e capacidade de remoção total (q_{eq}).

Preparação e Realização de Ensaios de Banho Finito (Teste de Adsorção)

A preparação dos ensaios de banho finito foi feita de acordo com a matriz de planejamento. Primeiramente adicionou-se 0,5 g de argila organofílica a 50 ml das emulsões com concentrações de 100, 300 e 500 ppm. Posteriormente à adição, levou-se o conjunto (emulsão óleo/água + argila organofílica) para a agitação mecânica, variando entre 100 e 200 rpm durante 6 horas, de forma a garantir o equilíbrio do sistema. O mesmo procedimento foi realizado para argila organo-ácida.

Determinação da Concentração de Óleo (Método do Clorofórmio)

Através de análises de absorvância utilizando o Espectrofotômetro de UV – Visível foi determinada a concentração de óleo presente na fase aquosa do conjunto (emulsões óleo/água + água) após o tempo determinado (6 horas) para ambas as argilas. Para isto, inicialmente preparou-se uma curva de calibração. A curva foi feita variando as concentrações de 0 a 100 ppm, utilizado-se o clorofórmio como solvente, este que possui um pico significativo no comprimento de onda de 262 nm nas amostras avaliadas.

A quantidade de óleo presente na água foi determinada coletando-se 5 ml da amostra a ser analisada e adicionando-se 5 ml de clorofórmio. Foi realizada uma agitação de 5 minutos e após a separação da fase coletou-se a fase solvente (clorofórmio + óleo). A leitura da absorvância foi realizada em 262 nm no espectrofotômetro, e através da curva de calibração foi possível determinar a concentração de óleo na amostra.

RESULTADOS DA SEGUNDA ETAPA

Nas Tabela 2 e 3 estão apresentados os resultados referentes à porcentagem de remoção de óleo (% Rem) e a capacidade de remoção no equilíbrio (q_{eq}), de acordo com o planejamento fatorial 2^2 com triplicata no ponto central, para as amostras da argila organofílica e organo-ácida, respectivamente.

Tabela 2. Resultados obtidos a partir do Planejamento Fatorial 2^2 com triplicata no ponto central para a argila chocobofo organofílica.

Ensaios	Co (mg/L) Teórica	Agitação (rpm)	C (mg/L)	% Rem	q_{eq} (mg/g)
1	100	100	11.73	88.27	8.83
2	500	100	24.09	95.18	47.59
3	100	300	19.87	80.13	8.01
4	500	300	12.53	97.49	48.75
5	300	200	21.80	92.73	27.82
6	300	200	21.80	92.73	27.82
7	300	200	21.80	92.73	27.82

Tabela 3. Resultados obtidos a partir do Planejamento Fatorial 2² com triplicata no ponto central para a argila chocobofe organo-ácida.

Ensaio	Co (mg/L) Teórica	Agitação (rpm)	C (mg/L)	% Rem	q _{eq} (mg/g)
1	100	100	5.97	94.03	9.40
2	500	100	6.39	98.72	49.36
3	100	300	4.90	95.10	9.51
4	500	300	27.83	94.43	47.22
5	300	200	20.46	93.18	27.95
6	300	200	20.82	93.06	27.92
7	300	200	23.85	92.05	27.62

Os dados apresentados na Tabela 2, indicam que a maior percentagem de remoção total de óleo (%Rem) para a argila Chocobofe organofílica, foi encontrada no ensaio 4, nas seguintes condições: fator de agitação de 300 rpm (rotação por minuto) e concentração inicial de óleo 500 mg/L (miligramas por litro), onde removeu-se 97.49% do óleo emulsionado.

A maior capacidade de remoção de óleo no equilíbrio (q_{eq}), obteve-se também no ensaio 4, nas mesmas condições, apresentando valor de 48.75 mg de óleo/g de argila. Observa-se na Tabela 3 que a maior percentagem de remoção total de óleo (%Rem) para a argila Chocobofe organo-ácida, foi de 98.72%, com fator de agitação de 100 rpm e concentração inicial de óleo 500 mg/L, apresentando-se nas mesmas condições 49.36 mg/g de capacidade de remoção de óleo.

Diante do exposto pode-se concluir que a argila organo-ácida, apresentou maior eficiência de adsorção nos solventes testados, comprovando-se que o tratamento ácido anterior ao processo de organofilização melhora as propriedades de capacidade de adsorção.

CONCLUSÕES

Com base no trabalho realizado, concluiu-se que:

Através da técnica de difração de raios X foi possível verificar um aumento no espaçamento basal na argila natural de 1,58 nm para 3,66 na organo ativada ácida, além da diminuição dos picos de quartzo, em decorrência da ativação ácida.

Analisando os resultados referente à capacidade de adsorção fica evidente que a argila organo-ativada ácida, apresentou maior eficiência de adsorção nos solventes testados, comprovando-se que o tratamento ácido anterior ao processo de organofilização melhora as propriedades de capacidade de adsorção.

Os resultados obtidos a partir dos testes em banho finito determinaram percentuais de remoção de óleo (%Rem) em torno de 98,72% e capacidade de remoção de óleo no equilíbrio (q_{eq}) de até 49,36 mg/g, para a argila organo-ácida obtendo resultados similares no entanto superiores à argila chocobofe organifílica, indicando que o tratamento ácido anterior ao processo de organofilização, melhora o processo de remoção de óleo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. BARAÚNA, O. S. Argilas esmectíticas do nordeste brasileiro. Anais do II Congresso Brasileiro de Engenharia de Minas, 2, 667-698, 1993.
2. CUI, Y.; THRELFALL, M.; DUIJNEVELDT, J. S. V.; Optimizing organoclay stabilized Pickering emulsions. Journal of Colloid and Interface Science, v. 356, p. 665-671, 2011.

3. GONZAGA, A. C.; SOUSA, B. V. de; PEREIRA, K. R. O.; VENEZUELA DÍAZ, F. R.; NEVES, G. A.; SANTANA, L. N. L.; RODRIGUES, M. G.; Preparação de argila organofílica a partir de betoníticas do Estado da Paraíba. Mens Agitat; v. 2; n. 2; p. 37-42, 2007.
4. 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, p. 097-107, 2011.
5. RODRIGUES, Efeitos de óleos e graxas para tratabilidade de esgotos e poluição difusa. SABESP.; 2007.
6. SOUZA SANTOS, P. Ciência e Tecnologia de Argilas. Ed. Edgard Blücher Ltda., São Paulo-SP, v. 1, 2^a ed.; 1992.
7. UTRACKI, L. A., Clay-containing Polymeric Nanocomposites, Ed. Rapra Technology, v.1 and 2, 2004.
8. VIANNA, M. M. G. R.; FRANCO, J. H. R.; PINTO, C. A.; VALENZUELA-DÍAZ F. R.; BÜCHLER, P. M.; Sorption of oil pollution by organoclays and a coal/mineral complex. Brazilian Journal of Chemical Engineering, v. 21, p. 239-245, 2004.