



OBTENÇÃO DE ARGILA ORGANOFÍLICA E ESTUDO DA SUA APLICAÇÃO NA ADSORÇÃO DE HIDROCARBONETOS EMULSIFICADOS EM ÁGUA

ALEXANDRE, M.H.M.¹, FERREIRA, A.M.¹, NEUMANN, J.²,
SPELTER, L.²

¹Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais (CEFET-MG), Departamento de Engenharia de Materiais

²Mann+Hummel GmbH (Ludwigsburg, Baden Württemberg - Alemanha), Filtermedien Laboratório de Pesquisa e Desenvolvimento

RESUMO

A preocupação mundial em relação a contaminação da água por compostos derivados do petróleo tem crescido nos últimos anos devido ao aumento nos casos de derramamento de óleo e acidentes que impactam na qualidade da água. Dentre os métodos de descontaminação usuais para remoção de hidrocarbonetos em água, a adsorção se destaca pelo emprego relativamente simples e de baixo custo associado a elevados índices de remoção. Neste estudo foi avaliado o potencial das argilas bentoníticas organofuncionalizadas como adsorvente para hidrocarbonetos emulsificados em água. A organofuncionalização da argila foi feita utilizando como agente modificador o cloreto de dimetildioctadecil amônio. A caracterização da argila organofílica por DRX e FTIR demonstrou a eficiência no processo de organofuncionalização da argila bentonita natural. Na sequência, foram realizados testes de adsorção com as argilas natural e organofuncionalizada. O teste de adsorção realizado com a argila organofílica demonstrou um elevado índice de remoção de hidrocarbonetos, cerca de 99%, indicando o grande potencial deste material para a descontaminação de água por hidrocarbonetos.

PALAVRAS-CHAVE: descontaminação de água; adsorventes; argilas organofílicas;

ABSTRACT

Global concern over the water contamination by oil products has grown in recent years due to the increase in oil spills and accidents that impact on water quality. Among the usual decontamination methods, for the water hydrocarbons removal, adsorption process shows it's as an relatively simple and inexpensive use, associated to high removal rates. In this study the potential of organofunctionalized bentonite clays as adsorbent for hydrocarbons emulsified in water was studied. The clay organofunctionalization was done using dimethyloctadecyl ammonium chloride as the modifying agent. The characterization of organophilic clay by XRD and FTIR demonstrated the efficiency on the organofunctionalization process of the natural bentonite clay. Adsorption tests were performed with natural and organofunctionalized clays. The adsorption test performed with organophilic clay showed a high hydrocarbons removal rate, about 99%, indicating the great potential of this material for hydrocarbon water decontamination.

KEYWORDS: water decontamination; adsorbents; organophilic clays;

1. INTRODUÇÃO

A crise de fornecimento de água se tornou uma realidade em diversas partes do mundo. Segundo relatório de uma conferência da água realizada em 2018 com a participação de 11 chefes de estado, do Banco Mundial e da Organização das Nações Unidas, 40% das pessoas em todo o mundo já sofrem com a escassez de água. Ainda de acordo com o relatório, cerca de 80% das águas residuais são descartadas no meio ambiente sem nenhum tratamento prévio e 90% das 1000 catástrofes naturais ocorridas desde a década de 90 tiveram impacto direto sobre a qualidade da água (THE WORLD BANK GROUP, 2018).

A contaminação de água com derivados de petróleo é um tema muito atual, seja pelo aumento de casos de derramamento de óleo por empresas petrolíferas ou refinarias, ou pelo crescimento da população e aumento no número de vendas de automóveis aumentando a demanda de produção e consumo de combustíveis fósseis. Países em desenvolvimento, como o Brasil, onde carros movidos a derivados do petróleo ainda são a maioria, demandam a extração e produção cada vez maior destes tipos de combustíveis. Dados da Associação Nacional dos Fabricantes de Veículos Automotores (ANFAVEA) indicam que no último bimestre deste ano, houve aumento de 3,1% no número de produção de autoveículos e cerca de 5,8% no número de licenciamentos (ANFAVEA, 2019).

A poluição dos cursos de água por derivados do petróleo, como o diesel e a gasolina, pode ocorrer devido a acidentes, derramamentos e escoamento superficial em áreas urbanas. O diesel, por exemplo, é utilizado como combustível em navios petroleiros, barcos pesqueiros e de passageiros. Vazamentos nos tanques dessas embarcações ou até mesmo acidentes podem lançar nos corpos d'água uma grande quantidade de hidrocarbonetos que trazem danos severos ao meio ambiente. Estima-se que por ano sejam despejados no ambiente marinho cerca de um milhão de litros de petróleo e seus derivados (BARRIENTOS-PARRA, 2017; PEREIRA et al., 2018).

Os métodos de remoção de contaminantes orgânicos em água mais usuais incluem processos por oxidação catalítica, processos de oxidação avançada, processos biológicos, ou o uso de materiais adsorventes. Os adsorventes têm a atenção da comunidade científica devido aos menores custos aliados à alta eficiência em relação aos demais métodos citados (JEONG et al., 2016).

As bentonitas, minerais argilosos do grupo esmectita, são amplamente utilizadas para a adsorção de compostos orgânicos. As argilas bentoníticas possuem uma estrutura cristalina composta por camadas tetraédricas e octaédricas com possibilidade de inserção de compostos orgânicos no espaço interlamelar. Este processo é chamado de organofuncionalização e pode ser feito com diversos tipos de agentes modificadores. O caráter altamente hidrofílico destes argilominerais é alterado para hidrofóbico, possibilitando elevada capacidade de remoção de compostos orgânicos (MOTA; RODRIGUES; MACHADO, 2014; XI, 2006).

Diversas pesquisas têm sido realizadas com estes argilominerais devido a versatilidade de aplicação, alta capacidade de adsorção e área superficial, baixo custo relativo e ampla gama de processos de funcionalização disponíveis (SILVA; FERREIRA, 2008). Zawrah et al., (2018) demonstraram a eficiência na adsorção de hidrocarbonetos utilizando montmorilonita funcionalizada com brometo de cetiltrimetilamônio. Foram estudados

diferentes níveis de concentração do agente modificador e sua dependência com a capacidade adsorptiva de diesel, gasolina e óleo lubrificante em água, atingindo níveis de remoção de até cinco vezes com o uso das argilas organofílicas. Du et al., (2017) estudaram a aplicação de bentonita modificada com octadecilamina na remoção de contaminantes emergentes, alcançando níveis de remoção de 20%. Mihoc et al., (2014) pesquisaram a adsorção de fenol em água a partir de argila organofílica atingindo cerca de 99,9% de remoção.

Neste estudo foi desenvolvida argila organofílica a partir de argila bentonita comercial e avaliado seu potencial na adsorção de hidrocarbonetos emulsificados em água.

2. MATERIAL E MÉTODOS

Os experimentos relatados neste estudo foram realizados utilizando estrutura física do centro de tecnologia da Mann+Hummel GmbH localizado na cidade de Ludwigsburg no estado de Baden Württemberg na Alemanha.

Foi utilizada neste estudo argila bentonita policatiônica natural da Sigma Aldrich, 145 CEC (meq / 100 g) e tamanho de partícula <25 μm . Inicialmente, realizou-se a homogeneização catiônica da argila com cátions Na^+ , processo conhecido e descrito por Delbem et al., (2010) como sodificação. Para tanto, a argila bentonita natural foi dispersa em água deionizada a uma concentração de 4% em massa de argila, por 10h sob agitação constante e temperatura ambiente. Na sequência, foi adicionado carbonato de sódio (Na_2CO_3) a uma concentração de 100meq/100g de argila natural e agitou-se vigorosamente por mais 10h. Obteve-se ao final deste processo argila bentonita sódica dispersa em água.

A organofuncionalização da argila bentonita sódica foi realizada com a adição do surfactante utilizado neste estudo, cloreto de dimetildiocadecil amônio obtido pela Sigma Aldrich, a uma razão de 0,2 g de tensoativo/1 grama de argila sob agitação por 10 horas e a temperatura ambiente. A suspensão foi então filtrada e lavada com água deionizada para eliminar o excesso de cátions Na^+ e depois seca em estufa à vácuo a 60°C durante 24 horas (DELBEM et al., 2010).

O meio de teste, emulsão de diesel em água deionizada, foi preparado utilizando-se emulsificante ultrassônico modelo Bandelin Sonopuls HD 2070. Emulsões estáveis de diesel (Shell DIN EN 590) em água deionizada em uma concentração de 500ppm em massa de diesel foram utilizadas nos ensaios de adsorção.

As argilas natural e organofuncionalizada foram caracterizadas por espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (Thermofischer Nicolet, IN10) no intervalo de 1000 a 4000 cm^{-1} com utilização da técnica de Reflexão Total Atenuada (ATR), análise termogravimétrica (TG 209 F3, Tarsus) com programação de rampa de aquecimento partindo da temperatura ambiente até 1000°C, taxa de aquecimento de 10°C/min e atmosfera de gás nitrogênio e difração de raios X (Shimadzu, modelo 7000) nas seguintes condições de operação: Cu Ka (35kV/40mA), velocidade do goniômetro 0,02o a 2 θ passo a passo com 3,0 segundos de contagem por etapa e coletados de 2 a 80 2 θ .

O teste de adsorção foi realizado em batelada utilizando-se becker sob agitação constante, 250mL de emulsão diesel em água deionizada com concentração de hidrocarbonetos de 500ppm e 5,0g de argila natural ou organofílica. Os parâmetros

adotados foram, tempo de contato de 10min, rotação de 600rpm e temperatura ambiente. Após o processo de adsorção foi realizada a separação sólido-líquido por filtração à pressão reduzida com membrana hidrofílicas Millex 0,4 μ m. O filtrado obtido na adsorção com argila organofílica foi enviado para análise externa da quantidade residual de hidrocarbonetos por cromatografia gasosa.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 corresponde aos espectros de infravermelho da bentonita natural e organofuncionalizada. Picos de absorção entre 3620 cm^{-1} e 3400 cm^{-1} foram observados em ambas argilas, natural e funcionalizada. Esta região é característica de vibrações de alongamento das ligações -OH da água presente em ambas amostras de bentonita analisadas. A banda em 3.400 cm^{-1} teve uma diminuição significativa no espectro de argila orgânica. Isto significa que o processo de modificação foi eficiente uma vez que a argila natural, inicialmente hidrofílica, se torna hidrofóbica e a sua absorção de água diminui consideravelmente. Apesar dessa diminuição ainda é possível observar o pico característico dos grupos -OH em 3620 cm^{-1} e 3400 cm^{-1} relativos a estrutura da argila. Em ambos os padrões, é possível detectar bandas em 1022 cm^{-1} e 513 cm^{-1} . Estas bandas correspondem a vibrações dos grupos -Si-O. Três picos foram observados apenas na argila organofílica em 2920 cm^{-1} , 2850 cm^{-1} e 1467 cm^{-1} . Estes picos correspondem à estiramentos assimétricos e simétricos dos grupos -CH₂ e -CH₃. A presença desses grupos indica que o processo de pilarização foi eficiente, pois há na estrutura do argilomineral a presença de hidrocarbonetos (MOTA et al., 2011).

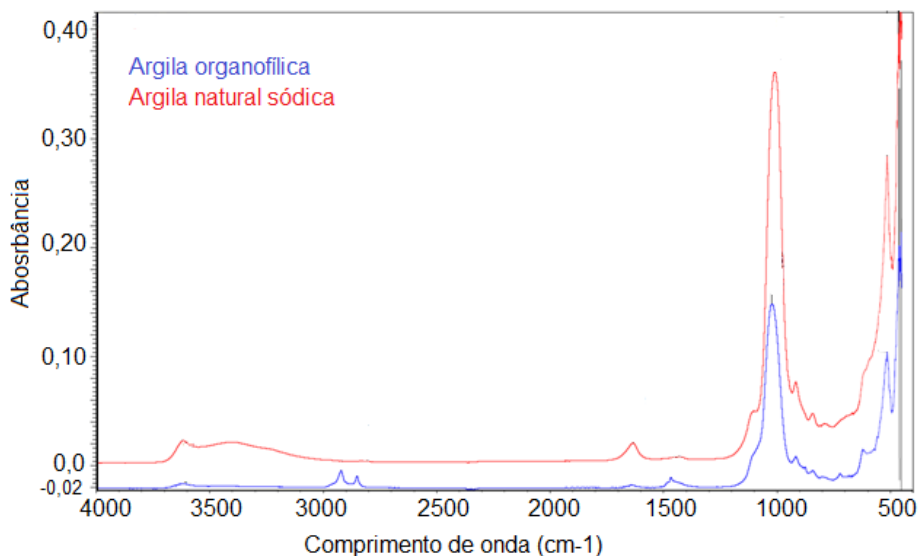


Figura 1: Análise de espectroscopia na região do infravermelho das argilas natural e organofuncionalizada

Na Figura 2 são apresentadas as curvas de análise termogravimétrica para as argilas natural e organofílica. A curva de (TG) para a argila natural apresentou uma perda de massa

a 100°C devido a liberação de água adsorvida e uma segunda perda de massa na faixa de 600°C com a decomposição do material e liberação de grupos -OH estruturais. No caso da argila organofílica, esta apresenta a primeira perda de massa também a 100°C devido à dessorção de água e, além disso, duas perdas de massa em torno de 250°C e 550°C devido a degradação do surfactante e destruição do grupo hidroxila estrutural, respectivamente (PRADO e BARTOLI, 2018).

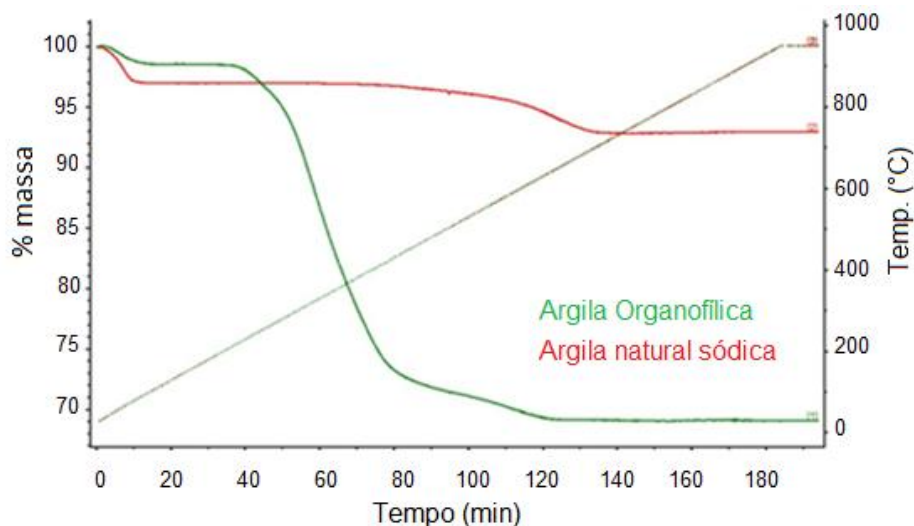


Figura 2: análise termogravimétrica argilas natural e organofílica

Alterações nos valores do espaçamento basal (d_{001}) entre a argila organofílica e natural na análise de DRX, Figura 3, mostraram a ocorrência do processo de organofuncionalização. É possível observar todas as reflexões características da montmorilonita, que é o argilomineral majoritário neste tipo de argila. A argila natural apresentou um valor de d_{001} de 11,94Å enquanto a argila modificada foi de 13,04Å para o primeiro pico, em $2\theta=7$, e 18Å para o segundo pico, em $2\theta=3$. Esse aumento no espaçamento basal ocorre após a inserção da fase orgânica nas camadas, causando o distanciamento do espaço interlamelar. Como a argila modificada mostrou dois picos referentes ao espaçamento basal de d_{001} , conclui-se que nem todos os cristais de montmorilonita foram modificados. Apesar disso, verifica-se que a intercalação e modificação ocorreu em boa parte dos cristais como foi demonstrado nos resultados da análise termogravimétrica e de FTIR (GUIMARÃES, 2007).

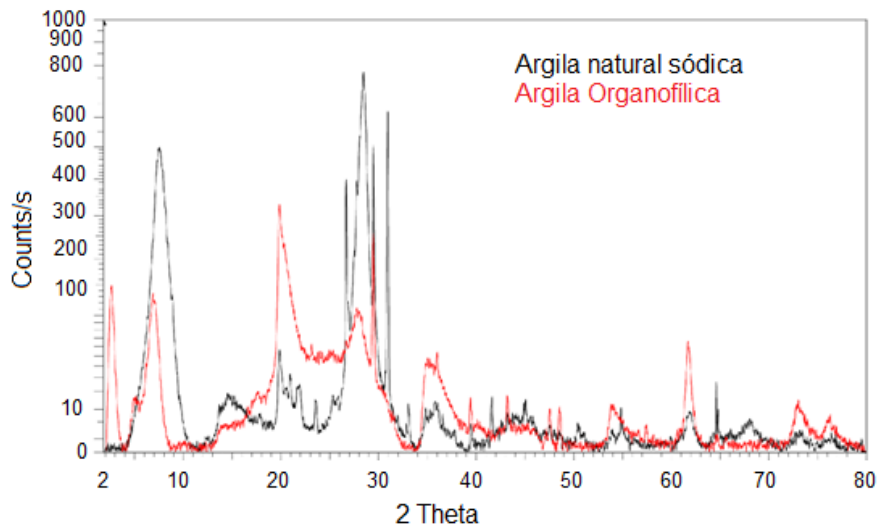


Figura 3: difratogramas argilas natural e organofílica

A Figura 4 demonstra o resultado do teste de adsorção efetuado com as argilas organofílica e natural. Na Figura 4 A é demonstrado o aspecto leitoso da emulsão diesel-água com concentração em hidrocarbonetos em torno de 500ppm. Na Figura 4 B é apresentado o filtrado após contato com argila bentonita natural sob agitação por 10min. Observa-se uma grande diminuição na intensidade da coloração branca, indicando um elevado índice de remoção de hidrocarbonetos, que conferem a coloração branca à emulsão. Por fim, é apresentada a Figura 4 C onde foi utilizada no processo de adsorção a argila organofílica obtida neste estudo. Verifica-se o completo desaparecimento da coloração branca, indicando uma maior remoção dos hidrocarbonetos em comparação à argila natural. A análise por cromatografia gasosa, efetuada apenas para o filtrado oriundo do processo de adsorção da argila organofílica, indicou uma concentração residual de 1,5ppm, ou seja, uma remoção de aproximadamente 99%.

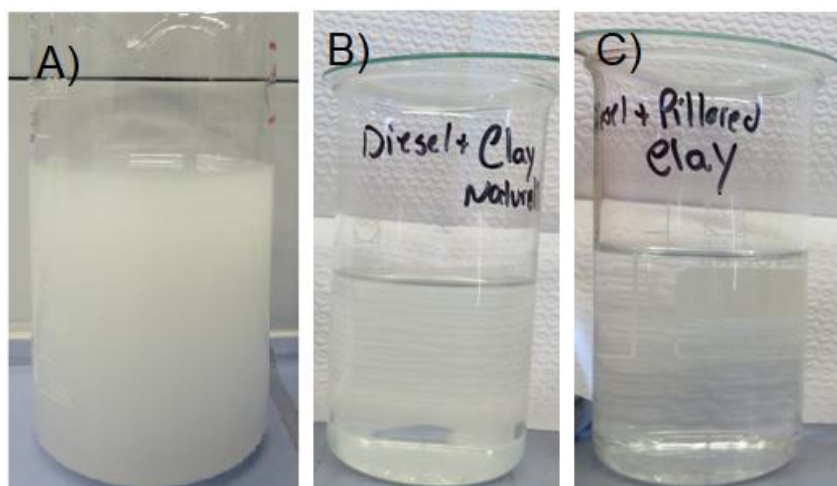


Figura 4: A. emulsão diesel-água 500ppm; B. filtrado obtido processo de adsorção com argila natural; C. filtrado obtido processo de adsorção com argila organofílica

A Figura 5 demonstra mais claramente a diferença de turbidez entre a emulsão diesel-água e o filtrado obtido a partir do processo de adsorção com argila organofílica, indicando a eficiência na remoção dos hidrocarbonetos.



Figura 5: A. filtrado obtido processo de adsorção com argila organofílica; B. emulsão diesel-água 500ppm

4. CONCLUSÕES

Os resultados de espectroscopia na região do infravermelho indicaram, a partir dos estiramentos dos grupos -CH₂ e -CH₃ presentes apenas na amostra de argila organofílica, a presença do agente modificador na argila organofílica obtida. Os difratogramas de DRX obtidos foram capazes de mostrar o deslocamento do pico referente ao espaçamento basal d₀₀₁ do argilomineral montmorilonita após organofuncionalização confirmando a eficiência do processo de modificação.

A análise termogravimétrica da argila organofílica demonstrou que a degradação da fase orgânica contida nestes materiais ocorre a 250°C e a desidroxilação estrutural a temperaturas superiores a 600°C. Estes resultados indicam uma elevada estabilidade térmica das argilas organofílicas propiciando aplicações em processos de adsorção, sem degradação do agente modificador em faixas de temperaturas de 100°C até 200°C.

O teste de adsorção em batelada realizado com as argilas natural e organofílica foi capaz de demonstrar o grande potencial destes materiais para a remoção de hidrocarbonetos emulsificados em água. No teste realizado com a argila organofílica foi possível obter filtrado de sem turbidez e com concentração final de hidrocarbonetos de 1,5ppm, correspondente a 99% de remoção do óleo .

A argila organofílica obtida neste estudo apresentou elevado potencial na aplicação como material adsorvente, de baixo custo e fácil aplicação para a remoção de hidrocarbonetos em água.

5. REFERÊNCIAS

- ANFAVEA – Associação Nacional dos Fabricantes de Veículos Automotores [homepage on the internet]: São Paulo, 2019 [cited 2019 Jun 9]. Available from: <http://www.anfavea.com.br/cartas/carta397.pdf>
- BARRIENTOS-PARRA, J. – Os impactos dos avanços tecnológicos, a poluição marinha por petróleo e as repercussões no Direito do Mar, [homepage on the internet]: 2017 [cited 2019 Jun 9]. Available from: https://www12.senado.leg.br/ril/edicoes/54/213/ril_v54_n213_p135.pdf
- DELBEM, M. F. et al. Modification of a Brazilian smectite clay with different quaternary ammonium salts. *Química Nova*, 2010; 33 (2); 309–315.
- DU, J.; CHADALAVADA, S.; NAIDU, R. Synthesis of porous bentonite organoclay granule and its adsorption of tributyltin. *Applied Clay Science*, 2017; 148 (July); 131–137.
- GUIMARÃES, A. DE M. F. Materiais Híbridos Nanoestruturados Sintetizados a Partir Da Funcionalização De Esmeclitas Para Imobilização De Espécies Inorgânicas E Orgânicas [Tese de Doutorado]. Universidade Federal de Minas Gerais, UFMG; 2007.
- JEONG, S. K. et al. Role of nanomaterials in water treatment applications: A review. *Chemical Engineering Journal*, 2016; 306; 1116–1137.
- MIHOC, G.; IANOȘ, R.; PĂCURARIU, C. Adsorption of phenol and p-chlorophenol from aqueous solutions by magnetic nanopowder. *Water Science and Technology*, 2014; 69 (2); 385–391.
- MOTA, M. F. et al. Organophilic Clay for Oil/Water Separation Process By Finite Bath Tests. *Brazilian Journal of Petroleum and Gas*, 2011; 5 (2); 97–107.
- MOTA, M. F.; RODRIGUES, M. G. F.; MACHADO, F. Oil-water separation process with organoclays: A comparative analysis. *Applied Clay Science*, 2014; 99; 237–245.
- PEREIRA, T. M. et al. Effects of the water-soluble fraction of diesel oil (WSD) on the fertilization and development of a sea urchin (*Echinometra lucunter*). *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2018; 162 (December); 59–62.
- PRADO, B. R.; BARTOLI, J. R. Synthesis and characterization of PMMA and organic modified montmorillonites nanocomposites via in situ polymerization assisted by sonication. *Applied Clay Science*, 2018; 160 (February); 132–143.
- SILVA, A. R. V.; FERREIRA, H. C. Argilas bentônicas: conceitos, estruturas, propriedades, usos industriais, reservas, produção e produtores/fornecedores nacionais e internacionais. *Revista eletrônica de Materiais e Processos*, 2008; 3 (1809–8797); 26–35.
- THE WORLD BANK GROUP – Making every drop count: An agenda for Water Action. [homepage on the internet]: 2018 [cited 2019 Jun 9]. Available from: https://sustainabledevelopment.un.org/content/documents/17825HLPW_Outcome.pdf.
- XI, Y. Synthesis, characterization and application of organoclays. [Tese de doutorado] Queensland University of Technology, 2006.