

ESTUDO ISOTÉRMICO DA ADSORÇÃO DE ÓLEO SOBRE A ARGILA ATAPULGITA ORGANOFÍLICA

Ítalo Barros Meira Ramos^(*), Thianne Silva Batista, Valdete Campos Silva, Bianca Viana de Sousa

* Unidade Acadêmica de Engenharia Química – Universidade Federal de Campina Grande (UFCG). Rua Aprígio Veloso, 882 – CEP: 58429-900 – Campina Grande - Paraíba – Brasil. E-mail: italobmr@gmail.com.

RESUMO

Para a análise minuciosa de um processo de adsorção, experimentos isotérmicos são de crucial relevância, uma vez que fornecem preciosas informações acerca do comportamento de um escolhido adsorvente, tais como a sua máxima capacidade de adsorção para um determinado adsorbato, bem como a estimativa da dosagem mínima necessária para alcançar o objetivo de tratamento. A argila atapulgita organofílica foi utilizada como adsorvente para a remoção de óleo a partir de efluentes sintéticos óleo/água. Para comprovar a organofilização, a espectroscopia na região do infravermelho foi desempenhada. E ensaios adsorptivos foram realizados por agitação de uma quantidade fixa de argila modificada com uma quantidade também fixa de efluente sintético em uma mesa agitadora, mantendo, da mesma forma, fixos pH, tempo e temperatura, variando somente a concentração de óleo. Dessa forma, isotermas de adsorção foram determinadas, a fim de investigar não só a aplicabilidade das equações de Freundlich, Langmuir e Sigmoidal Biphasic Dose Response (BiDR), como também elucidar as características de adsorção de óleo sobre a atapulgita organofílica. Na espectroscopia, foi possível visualizar as bandas características das vibrações C-H correspondente ao sal quaternário de amônio resultante do processo de organofilização. O modelo de BiDR foi o que forneceu o melhor ajuste dos dados experimentais, em relação aos modelos de Freundlich e Langmuir, contudo, os dois últimos apresentaram um comportamento linear, e portanto, todos podem ser considerados para serem aplicados aos dados práticos de equilíbrio obtidos.

PALAVRAS-CHAVE: atapulgita organofílica; tratamento de efluentes; remoção de óleo; isotermas de adsorção.

INTRODUÇÃO

A água é um recurso natural essencial para a sobrevivência de todas as espécies que habitam a Terra, porém, o seu uso demasiado pode ser observado em todos os setores (urbano, agrícola e industrial). Deste modo, cada vez mais a disponibilidade deste recurso nos ecossistemas hídricos, em condições favoráveis para o consumo humano, é afetada pelo aumento gradativo das atividades destas diversas áreas, e principalmente, pelo retorno inadequado ao meio em que esta se encontra. As atividades industriais são as principais responsáveis pelo constante lançamento de efluentes contaminados em corpos aquáticos, acarretando sérios riscos ao meio ambiente. Os contaminantes variam desde metais pesados até derivados do petróleo, como graxas e óleos. É neste contexto que as legislações ambientais vêm compelindo as indústrias a realizarem um tratamento de seus resíduos líquidos, para reutilização no processo ou descarte no meio ambiente, como a Resolução 430/11 do CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente), órgão ambiental o qual tem estabelecido rígidos critérios em relação ao teor de óleo, exigindo como nível máximo uma concentração de descarte de 20 mg.L⁻¹ para óleos minerais e 50 mg.L⁻¹ para óleos vegetais [1].

E em detrimento disso, várias tecnologias de tratamento de efluentes foram desenvolvidas, como a precipitação físico-química, a filtração em meios porosos, a adsorção, ozonização e muitas outras que gradativamente buscam o seu lugar no mercado. O processo de adsorção, como alternativa para esse tratamento, apresenta características vantajosas em relação a outros métodos, dentre elas, o baixo custo, a alta eficiência, além de simplicidade e facilidade de execução [2].

O fenômeno da adsorção foi descoberto por volta do século XVIII. As primeiras observações foram feitas por Scheele, em 1773, ao idealizar experimentos com carvão ativado e argilas, e descobrir que esses materiais poderiam reter certos gases. Mais tarde, no ano de 1973, Lowitz observou o mesmo fenômeno, realizando experimentos com soluções [3]. No processo de adsorção, o componente de uma fase líquida ou gasosa (o adsorvido) é transferido para a superfície de um sólido (o adsorvente), normalmente poroso, no qual, permite que haja uma separação dos demais componentes da fase inicial. O fenômeno de adsorção é definido como o enriquecimento de um ou mais componentes em uma região interfacial devido a um não balanceamento de forças [4].

Na busca de um processo de adsorção economicamente viável e eficiente no tratamento de efluentes, várias pesquisas industriais e institucionais têm avaliado diferentes materiais que possam ser utilizados como adsorventes. Dentre esses, os argilominerais apresentam-se como promissores, uma vez que possuem alta disponibilidade, custo significativamente baixo, propriedades de adsorção elevada, não toxicidade e grande potencial de troca iônica [2].

Quimicamente, as argilas são formadas por silicatos hidratados de alumínio, ferro e magnésio e são constituídas essencialmente por partículas cristalinas extremamente pequenas de um número restrito de minerais conhecidos como “argilominerais”. Além destes, geralmente contém nas argilas, matéria orgânica, sais solúveis, partículas de quartzo, pirita, mica, calcita, dolomita e outros minerais residuais e não-cristalinos ou amorfo. Esses materiais, em dispersões aquosas, podem ser modificados pela adição de sais quaternários de amônio ocorrendo, com isso, uma substituição dos cátions inorgânicos trocáveis por cátions orgânicos, e, portanto, o potencial de adsorver água dos minerais argilosos pode ser alterado para uma capacidade de atrair compostos orgânicos. Devido a esta afinidade, as argilas são denominadas de organofílicas.

A argila atapulgita apresenta propriedades físico-químicas que lhe conferem diversas aplicações, tais como: fluido de perfuração, descorante de óleos, absorção de óleos e graxas e indústria farmacêutica [5]. Dentre as principais propriedades, encontram-se: área superficial, justificada pelos espaços ociosos em forma de canais; alta capacidade de adsorção; inércia química e capacidade de troca catiônica [6, 7]. Muitos autores citam o uso da argila atapulgita, no seu estado natural e/ou modificada, como adsorvente de diferentes contaminantes e como um eficiente material no meio tecnológico, porém, sua aplicação na remoção de óleo e derivados de petróleo, é pouco encontrada: [8] investigaram a eficiência da atapulgita, na sua forma natural, para o tratamento de água contaminada utilizando a adsorção como tecnologia.

As isotermas de adsorção fornecem informações importantes sobre o comportamento de um determinado adsorvente, tais como a sua máxima capacidade de adsorção para um determinado adsorbato, bem como estimar a dosagem mínima necessária para alcançar o objetivo de tratamento. Além de possibilitar a comparação entre diferentes adsorventes, avaliar a influência de variáveis, como pH, temperatura e tempo de contato [9]. Portanto, o desenvolvimento e a avaliação de modelos matemáticos para a correlação e predição de dados de adsorção é de fundamental importância para a otimização do processo adsorptivo.

Com a finalidade de estimar na prática a capacidade de adsorção dinâmica, é necessário ter a informação sobre o equilíbrio de adsorção. Equilíbrio de adsorção é obtido quando o número de moléculas que chegam à superfície é igual ao número de moléculas que deixam a superfície do adsorvente em um fluido. Dados de equilíbrio são geralmente reportados na forma de isotermas, que são diagramas mostrando a relação de equilíbrio entre a concentração na fase fluida e a concentração nas partículas adsorventes a uma dada temperatura. A concentração do adsorvido no sólido é dada como massa adsorvida por unidade de massa do adsorvente [10]. Modelos de isotermas de equilíbrio foram desenvolvidos para descrever os dados experimentais de sorção, permitindo a melhor compreensão a respeito do mecanismo de adsorção sobre as propriedades de superfície e afinidade do adsorvente, dentre eles podemos destacar os modelos de Langmuir, Freundlich e o Sigmoidal Biphasic Dose Response (BiDR) [11]. Com esse propósito, testes de adsorção de óleo a partir de emulsões sintéticas óleo/água utilizando a argila atapulgita organofílica foram conduzidos para definir o(s) modelo(s) que melhor descreve(m) o comportamento do processo de adsorção de óleo utilizando a argila atapulgita organofílica.

METODOLOGIA

As atividades foram desenvolvidas no Laboratório de Caracterização, Catálise e Biocombustíveis (LACCBIO), da Unidade Acadêmica de Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande. Para a preparação das emulsões óleo/água foi utilizado óleo comercial da PETROBRAS, cloreto de sódio (NaCl) PA e água deionizada. Quanto ao tratamento destas, o adsorvente utilizado foi a argila atapulgita (fornecida pela União Brasileira de Mineração - UBM, localizada em João Pessoa – PB), que por sua vez foi tratada com carbonato de sódio (Na_2CO_3) para se tornar moncatiônica e em seguida organofilizada com o sal quaternário de amônio bromocetiltrimetilamônio ($\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{BrN}$), a partir de 100% de sua capacidade de troca catiônica (definida através do método do azul de metileno). As amostras de argila natural e organofílica foram caracterizadas através da técnica de Espectroscopia na região do infravermelho (método do pó, equipamento AVATAR TM 360 ESP FT-IR), para verificar os estiracionamentos vibracionais produzidos. A análise da concentração de óleo foi realizada por Espectrofotometria de Infravermelho com o auxílio do equipamento HORIBA OCMA-350. O equilíbrio de adsorção foi determinado variando a concentração inicial de óleo de 40 a 120 mg.L^{-1} com intervalo de 10 mg.L^{-1} , no tempo fixo de 60 minutos para cada amostra. Os ensaios foram realizados utilizando 25 mL da emulsão e 0,25 g da argila atapulgita organofílica. As soluções foram mantidas a 100 rpm sob agitação em mesa agitadora MA 570 MARCONI, a aproximadamente 25 °C (temperatura ambiente) e pH 6,5. Após o fim da agitação, o adsorvente foi separado por centrifugação e a concentração do óleo remanescente foi determinada.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nas Figuras 1 e 2 estão apresentados os resultados de espectrofotometria na região do infravermelho para a atapulgita *in natura* e organofílica, respectivamente.

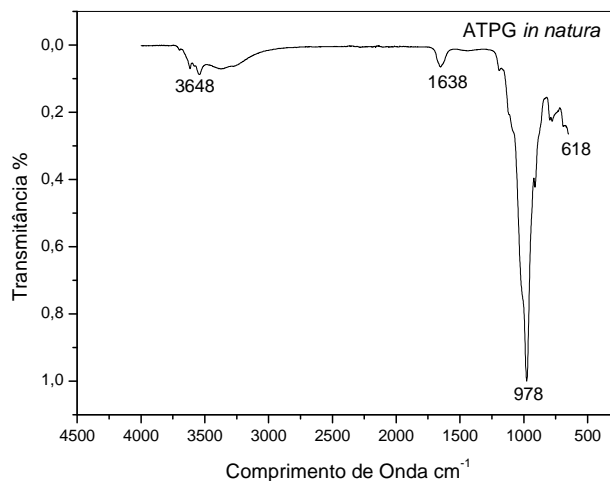


Figura 1: Espectrofotometria na região do infravermelho para a atapulgita *in natura*. Fonte: Dados da Pesquisa.

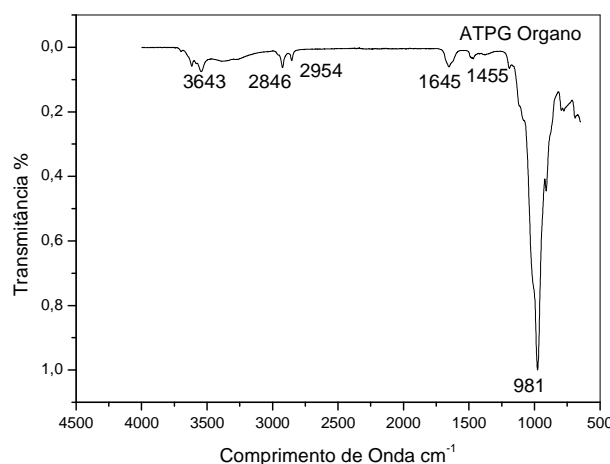


Figura 2: Isoterma Espectrofotometria na região do infravermelho para a atapulgita organofílica. Fonte: Dados da Pesquisa.

Observou-se na atapulgita natural a presença das bandas em 3648 cm⁻¹ e 3643 cm⁻¹, que são características do estiramento vibracional de grupos OH, referentes às hidroxilas da água presente na estrutura da argila. A água coordenada ao Mg é confirmada pela banda em 1638 cm⁻¹, e a banda 978 cm⁻¹ é característica de estiramento vibracional Si-O.

Observou-se também que, na argila organofílica alguns espectros são semelhantes em valores das bandas de absorção da argila natural, exceto aquelas que aparecem entre 2954 e 2846 cm⁻¹, as quais são correspondentes aos modos de vibrações assimétricos e simétricos do grupo CH₂. Já as bandas presentes em 1455 cm⁻¹ são características dos grupos CH₃ e CH₂, indicando a presença do sal quaternário e comprovando, portanto, a efetividade do processo de organofiliação.

A isoterma de adsorção obtida com o tempo de equilíbrio definido para os ensaios de remoção de óleo, utilizando a argila organofílica está presente na Figura 3. As equações de Freundlich, Langmuir e modelo Sigmoidal Biphasic Dose

Response (BiDR) foram empregadas e comparadas com os dados experimentais, sendo utilizado o método não linear do OriginPro 8.0® Software e os parâmetros obtidos estão presentes na Tabela 1.

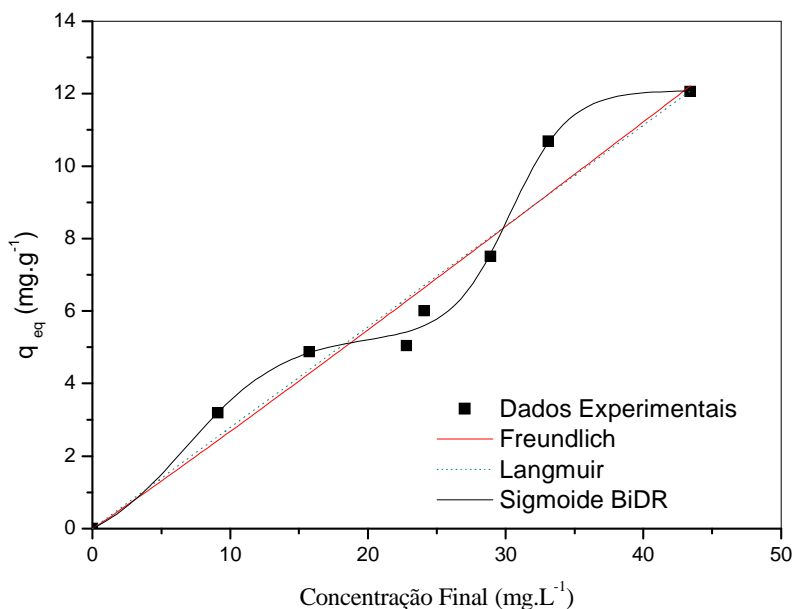


Figura 3: Isoterma de adsorção de óleo sobre a argila atapulgita organofílica ajustada aos modelos de Freundlich, Langmuir e Sigmoide BiDR. Fonte: Dados da Pesquisa.

Tabela 1. Parâmetros da isoterma de adsorção para os modelos de Freundlich, Langmuir e a Sigmoide BiDR - Fonte: Dados da Pesquisa.

Modelo	Equação	Parâmetros		R ²
Freundlich	$q = K_f \cdot C_e^{1/n}$	K_f (mg.g ⁻¹)(L.mg ⁻¹) ^{1/n}	0,2477	0,9422
		n	0,96739	
Langmuir	$q = \frac{q_{máx} \cdot b \cdot C_e}{(1 + b \cdot C_e)}$	$q_{máx}$ (mg.g ⁻¹)	6,902x10 ³	0,9416
		b	4,037x10 ⁻⁵	
Sigmoide BiDR	$q = A_1 + (A_2 - A_1) \left[\frac{p}{1 + 10^{(\text{LOG}C_e01 - C_e)h_1}} + \frac{1-p}{1 + 10^{(\text{LOG}C_e02 - C_e)h_2}} \right]$	A ₁	-0,78367	0,9785
		A ₂	12,094	
		p	0,4731	
		h ₁	0,12147	
		h ₂	0,20519	

Segundo a classificação sugerida por [12], para tipos de isotermas de adsorção, verifica-se que o modelo que predominantemente melhor se adequa aos dados experimentais é a do tipo "S". É possível observar um ponto de inflexão presente na curva na concentração final de 20 a 25 mg.L⁻¹, que reflete a saturação da monocamada e, conseqüentemente, com o aumento da concentração do adsorbato, esta monocamada começa a cooperar com as camadas subsequentes, as multicamadas, de modo a tornar a adsorção mais fácil. Este fenômeno é chamado de "adsorção cooperativa". De acordo com [13], este tipo de isoterma é sempre o resultado de pelo menos dois mecanismos opostos. Compostos orgânicos não-polares são um caso típico: eles têm uma afinidade baixa com argilas. Mas, logo que uma superfície da argila é coberta por estes compostos, outras moléculas orgânicas são adsorvidas mais facilmente. Também foi considerado um comportamento linear da isoterma de acordo com os modelos descritos por Langmuir e Freundlich, uma vez que a saturação da argila organofílica ocorreu progressivamente, pois a mesma não demonstrou uma capacidade de adsorção limitada, implicando em uma curva que não atingiu um patamar [13].

Outras pesquisas que utilizaram a atapulgita obtiveram isotermas de adsorção aplicadas aos modelos de Langmuir e Freundlich: [14] realizou a adsorção de íons metálicos e obteve uma isoterma de adsorção para íons de Co⁺² em amostra

de paligorsquita natural a 298 K, com coeficiente de determinação de 0,99 para Langmuir e 0,95 para Freundlich, e assim, concluiu que processo aconteceu em sítios de mesma energia definidos na interface, em monocamada e em superfície homogênea. [15] utilizaram a atapulgita organofilizada com o sal cloreto de octadeciltrimetilamônio e obtiveram as isotermas de adsorção de tanino, aplicadas aos modelos de Langmuir e Freundlich com coeficientes de determinação de 0,89 e 0,98, respectivamente. Logo, afirmaram que o modelo de Freundlich descreveu satisfatoriamente o processo de adsorção que ocorreu em superfície heterogênea e favorável por apresentar valores do expoente $1/n$ maiores que 0,1 e menores que 1.

CONCLUSÃO

Neste estudo, a argila atapulgita foi modificada através do processo de organofilização, e foi então empregada na adsorção de óleo a partir de emulsões óleo/água. Na espectroscopia, foi possível visualizar as bandas características das vibrações C-H correspondente ao sal quaternário de amônio resultante do processo de organofilização. Para a isoterma de adsorção, foi visto com os modelos adotados que o processo de adsorção aconteceu inicialmente na superfície homogênea da monocamada do material e com o aumento da concentração do adsorbato a adsorção passou a ocorrer nas multicamadas da argila, implicando, assim, em uma adsorção progressiva da argila organofílica. O modelo de BiDR foi o que forneceu o melhor ajuste dos dados experimentais, em relação aos modelos de Freundlich e Langmuir, contudo, os dois últimos apresentaram um comportamento linear, e portanto, todos podem ser considerados para serem aplicados aos dados práticos de equilíbrio obtidos.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao suporte de: Universidade Federal de Campina Grande (UFCG), Departamento de Engenharia Química (DEQ), Laboratório de Caracterização Catalise e Biocombustível (LACCBIO), Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), Programa de Educação Tutorial (PET) e Fundo Nacional de Desenvolvimento da Educação (FNDE).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA). **Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011**. Dispõe sobre condições e padrões de lançamento de efluentes. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>>. Acesso: 04 de Agosto de 2016.
2. Karoglu, M. H., Dogan, M., Alkan, M. **Kinetic analysis of reactive blue 221 adsorption on kaolinite**. Desalination, Amsterdã, v. 256, n. 3, p. 154-156, 2010.
3. Mckay, G. **Use of adsorbents for the removal of pollutants from wastewaters**. Nova Iorque: CRC, p. 208, 1995.
4. Gregg, S. J., Sing, K. S. W. **Adsorption, Surface Area and Porosity**. Londres: Academic Press, p. 303, 1982.
5. Luz, A., Almeida, S. **Atapulgitas e sepiolitas**. Centro de Tecnologia Mineral (CETEM), p. 201-215, 2005.
6. Baltar, C. A. M., Da Luz, A. B., Baltar, L. M., De Oliveira, C. H., Bezerra, F. J. **Influence of morphology and surface charge on the suitability of palygorskite as drilling fluid**. Appl. Clay Sci., v. 42, n. 3-4, p. 597-600, 2009.
7. Murray, H. H. **Traditional and new applications for kaolin, esmectite and palygorskite: a general overview**. Appl Clay Sci, v. 17, p. 207-221, 2000.
8. Al-Gutaisi, A., Al-Jamrah, A., Al-Rawas, A. **Evolution of the potential of using an Omani Atapulgitas as a sorbent in treatment of contaminated water**. 9^o International Water Technology Conference, Sharm El-Sheikh, Egypt, 2005.
9. Golin, D. M. **Remoção de chumbo de meios líquidos através de adsorção utilizando carvão ativado de origem vegetal e resíduos vegetais**. 2007, 124p. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal do Paraná, Curitiba.
10. Brandão, P. C. **Avaliação do uso do bagaço de cana como adsorbente para a remoção de contaminantes, derivados do petróleo, de efluentes**. 2006, 147p. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia.
11. Ho, Y. S., Mckay, G. **Pseudo-second order model for sorption processes**. Process Biochem., v. 34, n. 5, p. 451-465, 1999.
12. Giles, C. H., Smith, D., Huitson, A. **A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm**. J. Colloid Interface Sci., v. 47, p. 755-765, 1974.
13. Limousin, G., Gaudet, J. P., Charlet, L., Szenknect, S., Barthès, V., Krimissa, M. **Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement**. Appl. Geochem., v. 22, p. 249-275, 2007.
14. Ferreira, U. V. S. **Paligorsquitas pura e modificadas com amino silanos como sorventes para cátions metálicos e corantes aniônicos**. 2013, 133p. Tese (Doutorado). Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa.

15. Huang, J., Liu, Y., Wang, X. **Selective adsorption of tannin from flavonoids by organically modified attapulgite clay.** *J. Hazard. Mater.*, v. 160, p. 382–387, 2008.