

ESTUDO DE REMOÇÃO DE ÓLEO UTILIZANDO AS ARGILAS VERMICULITA E ATAPULGITA ORGANOFILIZADA

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

A minimização dos impactos ambientais causados pelos diversos processos industriais vem se tornando uma preocupação constante na atualidade. A busca por materiais de baixos custos, alta capacidade de remoção de óleo e fácil disponibilidade são fatores importantes para a sua escolha. As argilas se destacam, pois possuem uma maior capacidade de adsorção de compostos apolares principalmente depois de submetidas ao processo de organofilização. Com isso, o objetivo desse trabalho foi aumentar a afinidade das argilas vermiculita e atapulgita, com compostos orgânicos realizando o processo de organofilização e assim avaliar o desempenho das mesmas como adsorventes para a remoção de óleo em efluentes sintéticos. Para avaliar as mudanças ocorridas nas argilas in natura após os processos de organofilização, as mesmas foram caracterizadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Difractometria de Raios X (DRX) e Espectrofotometria na Região do infravermelho (FTIR). No desenvolvimento dos ensaios de remoção foram realizados planejamentos fatoriais 2^2 , analisando a influência de fatores como a concentração inicial de óleo e o tempo de agitação, e tendo com variável resposta o percentual de remoção. Diante os resultados foram observados os percentuais de 90,80 e 67,57% de remoção de óleo para as argilas vermiculitas e atapulgita, respectivamente.

PALAVRAS-CHAVE: remoção de óleo; vermiculita; atapulgita; organofilização.

INTRODUÇÃO

As atividades indústrias são as principais responsáveis pelo constante lançamento de efluentes contaminados em corpos aquáticos, acarretando sérios riscos ao meio ambiente. Os contaminantes variam entre metais pesados, derivados do petróleo, graxas, óleos etc. Diversas fontes poluem a água com óleo, principalmente, os vazamentos de navios petroleiros causadores de grandes catástrofes ecológicas.

O lançamento de óleos diretamente no ambiente sem devido controle provocam graves problemas de poluição do solo, das águas e do ar. É neste contexto que as legislações ambientais, cada vez mais rigorosas, vêm obrigando as indústrias a realizarem um tratamento de seus resíduos líquidos, para reutilização no processo ou descarte no meio ambiente. A Resolução 430/11 do CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente) tem estabelecido 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].

Portanto, diferentes métodos foram desenvolvidos com a finalidade de remover óleo e outros poluentes orgânicos de resíduos industriais. Além das tecnologias de tratamento de efluentes já consagradas, como precipitação físico-química, filtração em meios porosos, tais como areia, carvão ativado e tratamentos biológicos surgiram nos últimos anos novas tecnologias como micro, nano e ultra-filtração por membranas, osmose reversa, adsorção, ozonização e muitas outras que gradativamente buscam o seu lugar no mercado. O processo de adsorção, como alternativa para esses tratamentos, apresenta características vantajosas em relação a outros métodos, dentre elas, o baixo custo, a alta eficiência, além de simplicidade e facilidade de execução [2].

Assim, com o intuito de minimizar os custos do processo, pesquisas focaram no uso de materiais adsorventes, podem-se destacar os minerais argilosos, por serem alternativas rentáveis em relação ao tratamento convencional de efluentes.

Argilominerais são silicatos hidratados formados por Al, Fe, Mg, dentre outros, com estruturas cristalinas em camadas constituídas por folhas contínuas de tetraedros SiO₄, ordenados de forma hexagonal, condensados com folhas octaédricas de hidróxidos de metais trivalentes e divalentes. A maioria dos argilominerais, naturalmente, é constituída essencialmente por partículas (cristais) com dimensões geralmente abaixo de 2 µm. Os diferentes argilominerais são classificados em grupos com base nas semelhanças em sua composição química e na estrutura cristalina [3].

Os minerais argilosos, em dispersões aquosas, podem ser modificados pela adição de sais quaternários de amônio, com isso, ocorrerá uma substituição dos cátions inorgânicos trocáveis por cátions orgânicos, e assim, o potencial de adsorver água pode ser alterado para uma capacidade de atrair compostos orgânicos. Devido a esta afinidade as argilas são

denominadas de organofílicas. As modificações dadas por surfactantes provocam a diminuição da tensão superficial dos argilominerais, possibilitando assim, maior interação entre as substâncias [4].

As argilas organofílicas são hidrofóbicas, diferentemente das sódicas que são hidrofílicas. Esta característica de serem hidrofóbicas confere a elas a dispersão ou inchamento em compostos orgânicos.

O aquecimento da vermiculita entre as faixas de 800-1000 °C provoca o afastamento das lamelas na direção axial, fenômeno denominado esfoliação ou expansão, fato ligado a vaporização das moléculas de água contidas entre as camadas [5]. O processo de expansão confere a vermiculita propriedades tais como: aumento do volume (em até 20 vezes), diminuição da densidade, área superficial específica elevada e maior capacidade de troca catiônica [6]. Tentativas de se utilizar a vermiculita, puramente expandida, no tratamento de águas contaminadas com óleos ou no combate a vazamentos de petróleo e seus derivados demonstraram que, apesar das suas altas porosidade e superfície específica, a vermiculita expandida possui baixa capacidade de adsorção de compostos orgânicos, havendo a necessidade da sua organofilização [7].

As principais propriedades da atapulgita é a área superficial, justificada pelos espaços ociosos sob formas de canais; alta capacidade de adsorção; inércia química; propriedades tixotrópicas em presença de eletrólitos; baixa carga superficial, decorrente de pequena substituição isomórfica; capacidade de troca catiônica: 20-40 meq/100g [8; 9]. A atapulgita apresenta propriedades físico-químicas que lhe confere aplicações em diversos usos, tais como: fluido de perfuração, descolorante de óleos, absorção de óleos e graxas, absorventes de dejetos de animais domésticos, purificação de águas domésticas e industriais, carreador de fertilizantes, carreador de pesticidas, aplicações têxteis, revestimentos de piso cerâmico, indústria farmacêutica, aditivo de alimentação animal, indústria de cimento, revestimento asfáltico, refino e processamento químico de derivados de petróleo e carga em polímeros [10].

Diante o exposto, este trabalho teve como objetivo avaliar a capacidade de adsorção das argilas vermiculita e atapulgita organofilizadas na remoção de óleo presentes em emulsões sintéticas óleo/água seguindo um planejamento fatorial 2² em que a variável resposta determinada foi o percentual de remoção.

METODOLOGIA

• PROCESSO DE EXPANSÃO DA ARGILA VERMICULITA

Para realização do processo de expansão da vermiculita *in natura*, inicialmente, mediu-se o peso e o volume de certa quantidade de vermiculita de tamanho uniforme (peneira Tyler de 200 mesh). Em seguida, colocou-se o material em cadinhos, levando-os ao forno mufla durante 15 minutos na temperatura de 800 °C, com o objetivo de eliminar a água adsorvida na vermiculita nas condições ambientais. Utilizando uma proveta graduada mediu-se o grau de expansão (GE), através da razão entre o volume da vermiculita expandida e *in natura*. De acordo com a Equação 1, foi calculado o GE:

$$GE = \frac{V_{exp}}{V_{in}} \quad \text{equação (1)}$$

• ORGANOFILIZAÇÃO DAS ARGILAS VERMICULITA E ATAPULGITA

Para organofilização das argilas, inicialmente prepararam-se dispersões contendo 800 mL de água destilada e 20 g de cada argila. A argila foi adicionada aos poucos, sob agitação mecânica e aquecimento a 80 °C por 25 minutos. Em seguida foi preparada uma solução aquosa do sal quaternário de amônio (Brometo de Cetiltrimetilamônio) na proporção de 100% da capacidade de troca catiônica (CTC), adicionando à mistura e mantendo sob agitação por 30 minutos. Após esse período os recipientes foram fechados e mantidos a temperatura ambiente por 24 horas. Os materiais foram lavados, filtrados com água destilada e, secos em estufa a 80 °C por 24 horas. O material seco foi desagregado e peneirado em peneira Tyler de 200 mesh.

• PREPARAÇÃO DAS EMULSÕES

Para a obtenção das emulsões utilizou-se o óleo lubrificante mineral da PETROBRAS. Foram preparadas amostras de 250 mL de água e sob agitação foi adicionado o cloreto de sódio (NaCl) na concentração de 5000 ppm para simular a salinidade da água do mar. As amostras foram agitadas à 17000 rpm por 20 minutos para garantir a completa formação da emulsão água e óleo. As amostras foram acidificadas até um pH de aproximadamente 2 para evitar a aderência de gotículas de óleo na parede do recipiente e coagulação da mesma.

• REALIZAÇÃO DOS ENSAIOS DE REMOÇÃO

Os ensaios foram realizados seguindo um planejamento experimental fatorial 2^2 com adição de 3 repetições no ponto central. A Tabela 1 apresenta a matriz e os níveis reais e codificados das variáveis utilizadas em cada planejamento fatorial 2^2 .

Tabela 1. Matriz de ensaios do planejamento incluindo os níveis reais e codificados das variáveis - Fonte: Dados da pesquisa.

ENSAIOS	FATORES	
	CONCENTRAÇÃO	TEMPO DE AGITAÇÃO
1	(-1) = 50	(-1) = 1
2	(+1) = 100	(-1) = 1
3	(-1) = 50	(+1) = 3
4	(+1) = 100	(+1) = 3
5	(0) = 75	(0) = 2
6	(0) = 75	(0) = 2
7	(0) = 75	(0) = 2

Percentual de remoção (%Rem) e capacidade de remoção (q_{eq}): A Espectrofotometria de infravermelho-IV foi utilizada para a determinação do teor de óleo presente na fase líquida das soluções preparadas e submetidas aos respectivos experimentos. A porcentagem de remoção (%Rem) e a capacidade de remoção (q_{eq}) foram obtidas através das Equações 2 e 3, respectivamente.

$$\% Rem = \left(\frac{C_0 - C}{C_0} \right) \cdot 100 \quad \text{equação (2)}$$

$$q_{eq} = \frac{V}{m} (C_0 - C_{eq}) \quad \text{equação (3)}$$

RESULTADOS E DISCUSSÃO

• CARACTERIZAÇÃO DA ARGILA VERMICULITA

O resultado do grau de expansão da vermiculita *in natura* encontra-se na Tabela 2.

Tabela 2. Resultados do grau de expansão - Fonte: Dados da pesquisa.

Temperatura (°C)	M_{in} (g)	M_{exp} (g)	V_{in} (mL)	V_{exp} (mL)	GE
800	25,6760	23,3632	37,0	42,0	1,1351

De acordo com a Tabela 2, observou-se o aumento do volume da vermiculita com a diminuição da massa devido à evaporação de água. Valores de GE acima de 1,0 são considerados bons resultados de expansão. A expansão é uma técnica simples e bastante viável, pois o argilomineral adquire maiores capacidades para agregar na sua estrutura moléculas volumosas.

Na Figura 1, estão apresentadas as Micrografias Eletrônicas de Varredura (MEV) da vermiculita *in natura*, expandida e organofílica, respectivamente.

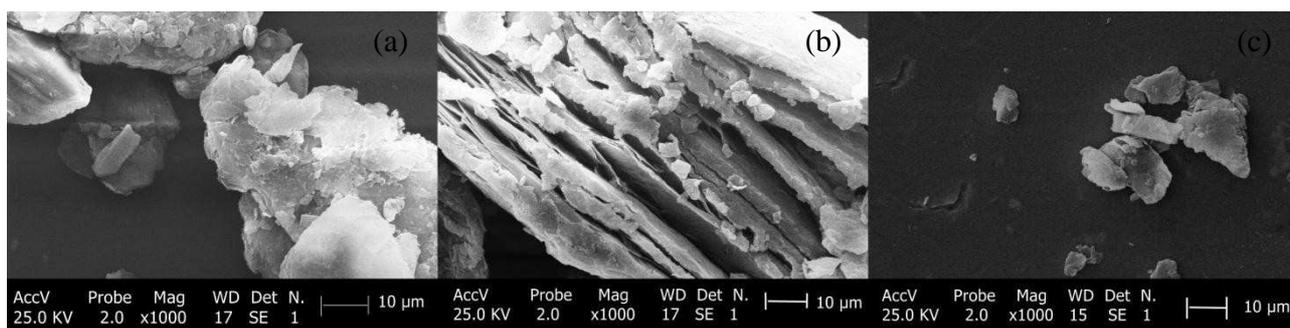


Figura 1. (a) vermiculita *in natura*, (b) vermiculita expandida e (c) vermiculita organofílica. Fonte: Dados da pesquisa.

Por meio de observações da micrografia da Figura 1a, observou-se uma estrutura compactada e escamosa, formada por aglomerados e pequenos espaçamentos, característica da argila vermiculita no estado natural. Na Figura 1b observou-se uma estrutura escamosa e menos compactada, com folhas bem delaminadas e aumento dos espaçamentos interlamelares do material, característica da argila expandida. Nas Figuras 1c, verificaram-se aglomerados mais consistentes e escamosos, que pode ser atribuído ao efeito do sal orgânico, promovendo a aglomeração das partículas e preenchimento dos espaços vazios.

Nas Figuras 2 e 3 estão apresentadas as curvas de Difração de Raios X para a vermiculita *in natura*, expandida, organofílica e hidrofobizada.

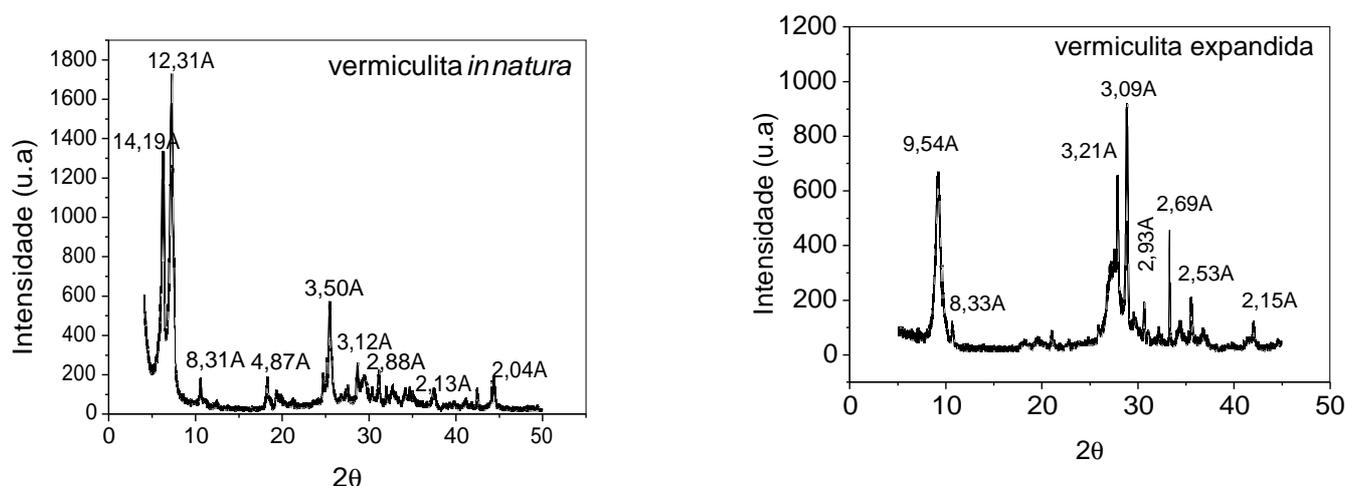


Figura 2. Curvas de Difração de Raios X para as vermiculitas *in natura* e expandida. Fonte: Dados da pesquisa.

Observou-se o pico característico da vermiculita com um espaçamento de 14,19 e 9,54 Å. Quando aquecida a uma temperatura maior que 800 °C, o pico característico da vermiculita apresenta uma redução na distância interplanar, sendo comprovada na Figura 2.

• CARACTERIZAÇÃO DA ARGILA ATAPULGITA

Na Figura 3, estão apresentados os resultados de espectrofotometria na região do infravermelho da ATPG *in natura* e ATPG Organofílica, respectivamente.

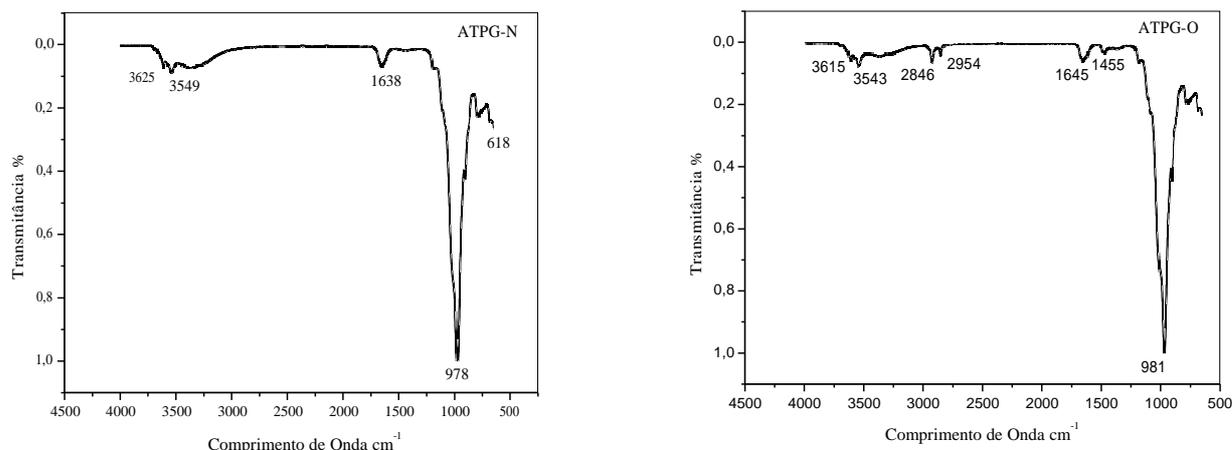


Figura 3. Espectrofotometrias na região do infravermelho da ATPG-N (atapulgota *in natura*) e ATPG-O (atapulgota organofílica). Fonte: Dados da pesquisa.

Observou-se na atapulgota *in natura* a presença de bandas em 3625 cm^{-1} e 3549 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 [11].

Na atapulgota organofilizada alguns espectros são semelhantes em valores das bandas de absorção da argila *in natura*, exceto as bandas que aparecem entre 2954 e 2846 cm^{-1} que são correspondentes aos modos de vibrações assimétricos e simétricos do grupo CH_2 . Em 1455 cm^{-1} são características dos grupos CH_3 e CH_2 indicando a presença do sal quaternário [12].

Na Figura 4, estão apresentados às micrografias da argila atapulgota *in natura* e organofílica, respectivamente.

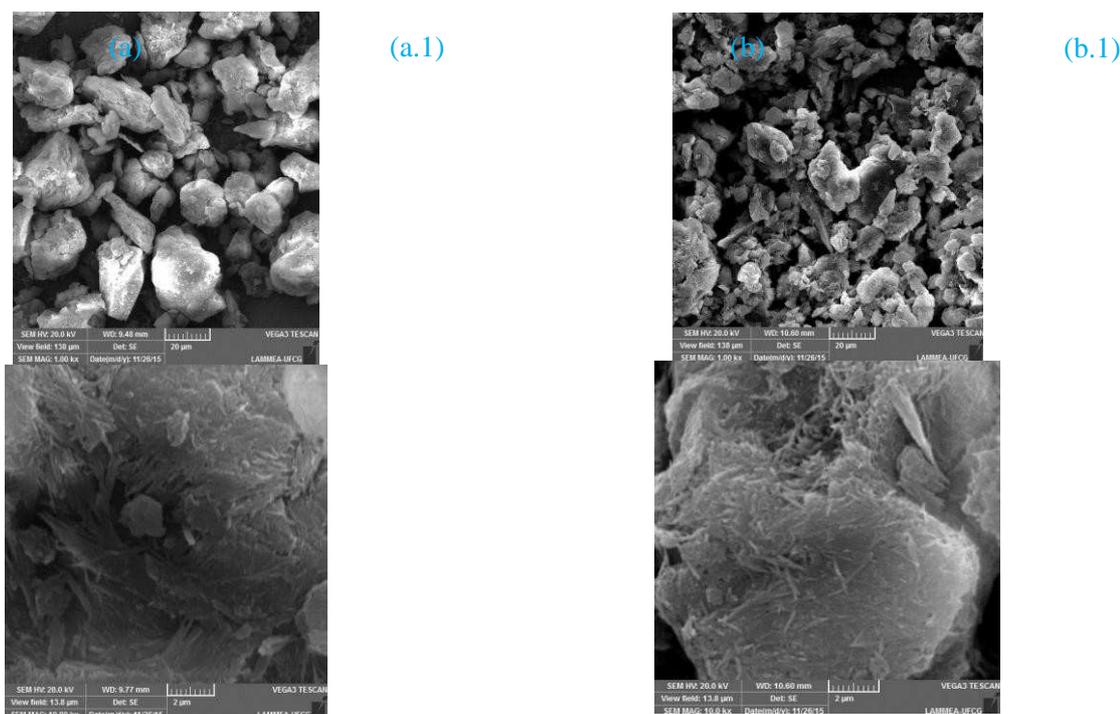


Figura 4. Micrografias da atapulgita *in natura* (a) e (a.1); organofílica (b) e (b.1). Fonte: Dados da pesquisa.

As micrografias mostram que são formados aglomerados de fitas e agulhas por toda morfologia da argila. Fica evidente também a natureza fibrosa da amostra da atapulgita em concordância com a literatura [13; 14].

A existência desses aglomerados reduz a capacidade adsorptiva da atapulgita por diminuir a exposição dos seus sítios ativos [15]. Após o processo de organofilização observou-se uma leve dissociação dos agregados e, conseqüentemente, uma maior dispersão das fibras, que se apresentaram em predominância com comprimentos médios de aproximadamente 1,17 μm .

• ENSAIOS DE REMOÇÃO DA ARGILA VERMICULITA E ATAPULGITA

Os resultados obtidos para a porcentagem e a capacidade de remoção da vermiculita e atapulgita estão apresentados nas Tabelas 3 e 4, respectivamente.

Tabela 3. Porcentagem e a capacidade de remoção da vermiculita organofílica – Fonte: Dados da pesquisa.

Ensaio	Tempo (h)	C_t (mg.L^{-1})	C_r (mg.L^{-1})	C_{eq} (mg.L^{-1})	% Remoção	q_{eq} (mg.g^{-1})
1	50	1	108,67	11,17	89,54	4,88
2	100	1	187,00	17,20	90,80	16,98
3	50	3	108,67	13,07	87,98	4,78
4	100	3	187,00	19,57	89,72	16,74
5	75	2	117,67	13,20	88,78	7,84
6	75	2	117,67	8,20	93,03	8,21
7	75	2	117,67	7,43	93,68	8,27

Através da Tabela 3, observou-se que os melhores resultados de percentual de remoção (%Rem) da vermiculita organofílica na emulsão foram os ensaios 2 e 4 com 90,80% e 89,72%, respectivamente. Em que, demonstraram uma capacidade de remoção no adsorvente de 16,98 e 16,74 mg.g^{-1} . É observada uma coerência dos dados nas repetições nos ensaios 5, 6 e 7 evidenciando uma capacidade média de 8,10 mg.g^{-1} .

Tabela 4 - Porcentagem e capacidade de remoção de óleo da atapulgita organofílica – Fonte: Dados da pesquisa.

Ensaio	tempo (h)	C_t (mg.L^{-1})	C_r (mg.L^{-1})	C_{eq} (mg.L^{-1})	% Remoção	q_e (mg.g^{-1})
1	1	50	56,8	38,2	32,75	1,86
2	1	100	107	34,7	67,57	7,23
3	3	50	56,8	29,6	47,89	2,72
4	3	100	107	49,3	53,93	5,77
5	2	75	75,4	45,00	40,32	3,04
6	2	75	75,4	46,5	38,33	2,89
7	2	75	75,4	43,5	42,31	3,19

Os resultados da Tabela 4, podem ser analisados de acordo com o tempo de agitação e a concentração inicial do óleo para os ensaios de remoção. No tempo de 1 hora, analisando a variação da concentração inicial para os ensaios observa-se que o aumento de 56,8 para 107 mg.L^{-1} de óleo, proporciona uma diferença significativa no percentual da remoção da atapulgita organofílica, onde é encontrado o maior valor do percentual do ensaio 2, esses resultados também podem ser expressos por 7,23 mg.g^{-1} em que demonstra a maior adsorção do óleo por grama do adsorvente. É observada, também, a coerência dos dados quando submetidos a repetições destacando-se uma capacidade média de 3,04 mg.g^{-1} .

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Diante as caracterizações realizadas podem-se observar as modificações ocorridas nas argilas promovidas pelo processo de organofilização. De acordo com os ensaios realizados, verificou-se que as argilas apresentaram altos percentuais de remoção, evidenciando assim o potencial de utilização como adsorventes de óleo em efluentes contaminados. Com este estudo, também foi possível observar que a argila vermiculita organofilizada apresentou maior capacidade adsorção de óleo quando comparada à argila atapulgita organofílica, ambas, aplicadas sob as mesmas condições de remoção, vistas no ensaio 2 do planejamento fatorial.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Padrões de lançamento de efluentes**. RESOLUÇÃO Nº 430, 2011.
2. KAROGLU, M. H.; DOGAN, M.; ALKAN, M. **Kinetic analysis of reactive blue 221 adsorption on kaolinite**. Desalination, Amsterdam, v. 256, n. 3, p. 154-156, 2010.
3. SANTOS, S. P. **Ciência e Tecnologia de Argilas**, v. 1, 2ª ed., São Paulo: Edgard Blücher, 1989.
4. FATHIMA, N. N.; DHATHATHREYAN, A. **Effect of surfactants on the thermal, conformational and rheological properties of collagen**. International Journal of Biological Macromolecules, v. 45, p. 274–278, 2009.
5. UGARTE, J.F.O.; SAMPAIO, J.A.; FRANÇA, S.C.A. **Rochas e Minerais Industriais**. Ouro Preto: CETEM, 2005.
6. HORA P. H. A.; TAVARES, M. R. S.; JÚNIOR, U. G. S. **Tratamento de águas residuárias através de argila modificada**. Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia da Paraíba – IFPB, 2009.
7. MARTINS, J.M., **Processo Aperfeiçoado de Hidrofobização de Vermiculita Expandida**. Instituto Nacional da Propriedade Industrial, PI 9004025-A, 25/02/92, 1992.
8. 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**. Applied Clay Science, v. 42, n. 3–4, p. 597-600, 2009.
9. MURRAY, H. H. **Traditional and new applications for kaolin, esmectite and palygorskite: a general overview**. Applied Clay Science, v. 17, p. 207-221, 2000.
10. LUZ, A.; ALMEIDA, S. **Atapulgita e sepiolita**. CETEM, p. 201-215, 2005.
11. FROST, R.; MENDELOVICI, E. **Modification of fibrous silicates surfaces with organic derivatives: An infrared spectroscopic study**. Journal of Colloid and Interface Science, v. 294, p. 47–52, 2006.
12. LEITE, F. I.; RAPOSO, C. M. O.; SILVA, S. M. L. **Caracterização estrutural de argilas bentoníticas nacional e importada: antes e após o processo de organofilização para utilização como nanocargas**. Cerâmica, v. 54, p. 303-308, 2008.
13. FERREIRA, U. V. S. **Palygorskitas pura e modificadas com amino silanos como sorventes para cátions metálicos e corantes aniônicos**. 2013, 133p. Tese (Doutorado) – Química. Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa.
14. XAVIER, K. C. M.; SILVA FILHO, E. C.; SANTOS, M. S. F.; SANTOS, M. R. M. C.; LUZ, A. B. **Caracterização mineralógica, morfológica e de superfície da atapulgita de Guadalupe-PI**. Holos, v. 5, p. 60 – 70, 2012.
15. LIU, Y.; WANG, W.; WANG, A. **Effect of dry grinding on the microstructure of palygorskite and adsorption efficiency for methylene blue**. Powder Technology, v. 225, p. 124, 2012.