



## X Congresso Brasileiro de Engenharia Química Iniciação Científica

*“Influência da pesquisa em Engenharia Química no desenvolvimento tecnológico e industrial brasileiro”*

Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro  
Universidade Severino Sombra  
Vassouras – RJ – Brasil

### SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ARGILA ORGANOFÍLICA UTILIZADA NA REMOÇÃO DE ÓLEOS COMBUSTÍVEIS<sup>(\*)</sup>

NASCIMENTO<sup>1</sup>, E.S.; DE ALMEIDA NETO<sup>2</sup>, A.F.; DA SILVA<sup>3</sup>, M.G.C. E ANDREO DOS SANTOS<sup>4</sup>, O.A.

<sup>1</sup>Bolsista de Iniciação Científica – CNPq <sup>2</sup>Pós-doutorando – LEA/DDPP/FEQ/UNICAMP  
<sup>3</sup>Docente – DDPP/FEQ/UNICAMP <sup>4</sup>Docente - DEQ/UEM

Departamento de Desenvolvimento de Processos e Produtos – Faculdade de Engenharia Química – UNICAMP

*Endereço: Av. Albert Einstein, 500 - Campinas, SP – CEP 13083-852*  
e-mail: onelia@deq.uem.br

**RESUMO** - Neste trabalho avaliou-se a capacidade de adsorção da argila organofílica, sintetizada a partir da argila bentonítica sódica, comercializada como Fluidgel, quando em contato com derivados de petróleo. No processo de organofilização utilizou-se o sal brometo de HDTMA. As argilas, comercial e organofílica, foram caracterizadas por medidas de adsorção-dessorção de N<sub>2</sub>, difração de raios X e por meio de ensaios de hidratação e expansão em meio orgânico. Os ensaios de adsorção dos derivados de petróleo foram realizados em sistema de banho finito, à temperatura 25°C e agitação de 250 rpm, utilizando 60 mL de água desionizada, 9 mL do contaminante e 3g de argila organofílica. A mistura resultante foi mantida sob agitação mecânica e em tempos pré-determinados foram medidos os volumes finais das emulsões (água desionizada + contaminante) para verificar a capacidade de adsorção da argila. Os resultados obtidos mostraram maior capacidade de sorção da argila organofílica para a gasolina e óleo diesel. A quantidade adsorvida de gasolina e óleo diesel por grama de adsorvente, no tempo de equilíbrio, foi respectivamente de 1,32 g e 1,48 g. Assim, o material estudado mostrou-se promissor no tratamento de águas contaminadas por óleos combustíveis, especialmente por gasolina e óleo diesel.

**Palavras chave:** adsorção, contaminante, bentonítica.

## INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, vêm se estudando métodos que auxiliem no tratamento de águas residuais contendo óleos combustíveis. Dentre os vários processos existentes, o da adsorção apresenta-se como uma alternativa viável na remoção de óleos combustíveis contidos em

águas residuais. No entanto, diversos estudos têm mostrado que a seletividade e a eficiência de remoção de poluentes como metais pesados, corantes e óleos de efluentes por processo de adsorção são fortemente dependentes das propriedades físicas e composição química dos adsorventes (Almeida

Neto, 2011; Bertagnolli, 2010, Fiorentin *et al.*, 2010; Gañan-Gómez, 2006).

Bentonitas ou argilas esmectíticas caracterizam-se por possuírem uma alta capacidade de troca catiônica e também por apresentarem uma intensa expansão quando estão em suspensão. São materiais importantes para as indústrias, porque são encontrados em abundância na natureza e, portanto, tem um baixo custo (Bertagnolli, 2010). Na sua forma estrutural, as argilas são hidrofílicas, sendo ineficientes para adsorção de compostos orgânicos. Quando submetidas a tratamentos químicos, como por exemplo, com sais quaternários de amônio sua superfície pode ser alterada apresentando um caráter hidrofóbico e organofílico, as quais apresentam uma grande afinidade por compostos orgânicos (Bertagnolli, 2010). Devido ao caráter organofílico, as argilas modificadas, estão sendo estudadas visando seu uso na adsorção e retenção de resíduos industriais perigosos, de contaminantes orgânicos, de resíduos derivados de petróleo e no revestimento de tanques de óleo ou gasolina e de aterros (Koch, 2002; Gitipour *et al.*, 1997; Bertagnolli, 2010; Almeida Neto, 2011).

## MATERIAIS E MÉTODOS

### Preparo da Argila Organofílica

Neste trabalho foi utilizado um tipo de argila bentonítica sódica, proveniente da cidade de Boa Vista – PB, comercializada como Fluidgel, processada, pela Dolomil Ltda.

Na realização do tratamento químico 100 gramas da argila foram dispersos em 1000 mL de água desionizada, sob agitação magnética, por 30 minutos, formando assim, uma suspensão (10%). Na suspensão foram adicionadas 62,5907g do sal quaternário de amônio (brometo de hexadeciltrimetilamônio - HDTMA). A massa de HDTMA foi calculada a partir da capacidade de troca catiônica da argila comercial, 171,74 meq/100g de argila. A mistura resultante foi mantida em agitação magnética constante por um período de duas horas. Em seguida, foi filtrada a vácuo e lavada com água desionizada em abundância usando uma bomba de vácuo do tipo Edwards até a completa remoção do sal eventualmente não reagido. Ocorreu grande formação de

espuma durante a lavagem. A secagem do material modificado foi feita em estufa a 60 °C por 24 horas e após, triturado em almofariz e peneirado para obtenção de diâmetros médios de partículas adequados, neste caso 0,855 mm, e enviados para os ensaios de caracterização.

### Caracterização das Argilas

As argilas, comercial e organofílica, foram caracterizadas pelos métodos de difração de raios X (DRX), medidas de adsorção-dessorção de N<sub>2</sub> e capacidade de hidratação e expansão em meio orgânico, descritos a seguir.

Difração de raios X: Na obtenção do DRX das argilas, comercial e organofílica, foi utilizado o método de varredura, que consiste na incidência dos raios X sobre uma amostra em forma de pó (diâmetro de partícula < 200 # ou 0,074 mm), compactado sobre um suporte.

Medidas de adsorção-dessorção de N<sub>2</sub>: A área superficial específica (Sg) de cada tipo de argila (comercial e tratada) foi determinada usando o método BET (Brunauer, Emmett e Teller) e os parâmetros de poros foram determinados com base nos cálculos BJH (Barrett-Joyner-Halenda). Antes das análises, as amostras foram submetidas a um tratamento térmico a 60°C, sob vácuo, por 48 horas para eliminar a água adsorvida durante a sua manipulação e possíveis condensados existentes nos poros dos sólidos.

Capacidade de hidratação e expansão em meio orgânico: Para determinar a capacidade de hidratação, amostras de 0,5g de argilas, natural e modificada, foram colocadas em provetas de 10 mL e completadas com água desionizada. As amostras foram agitadas e deixadas em repouso por alguns minutos visando verificar seu comportamento na presença de água. Por outro lado, o procedimento para determinação da expansão das argilas organofílicas na presença de moléculas orgânicas provenientes dos derivados de petróleo consistiu na adição de 1 g de argila em 50 mL do derivado de petróleo em uma proveta graduada, deixada em repouso por 24 h e em seguida foi medido o volume expandido. Posteriormente, o conteúdo da

proveta foi agitado por cinco minutos, mantida em repouso por mais 24 h, sendo novamente determinado o volume. Este teste foi realizado segundo Foster (1953), com adaptações propostas por Diaz (1994), para gasolina e óleo diesel.

### Estudos de Adsorção em Banho Finito

Os ensaios de adsorção dos derivados de petróleo foram realizados em sistema de banho finito, à temperatura ambiente ( $\approx 23^\circ\text{C}$ ) e agitação de 250 rpm, utilizando 60 mL de água desionizada e 15 mL de contaminante na presença de 3g de argila organofílica, de diâmetro médio de partícula de 0,855 mm. A mistura resultante foi mantida sob agitação mecânica e em tempos pré-determinados foram medidos os volumes finais das soluções contendo as espécies contaminantes, visando determinar a capacidade de adsorção da argila. O cálculo efetuado para medir o volume real de orgânico remanescente está representado pela Equação 1.

$$V_{org,real} = V_{org,r} + (V_{emulsão} - (V_{ag,i} - V_{ag,r})) \quad (1)$$

Nos casos em que o volume de água na emulsão formada, era maior que o volume de orgânico na mesma, o termo entre parênteses do lado direito da equação foi desconsiderado.

Os modelos cinéticos empregados permitiram calcular as constantes das taxas de remoção  $k_1$  e  $k_2$  por meio de ajustes dos modelos pseudoprimeira ordem e pseudossegunda ordem. Apresentam também, os valores de concentração do contaminante no sólido no tempo de equilíbrio,  $q_e$ , e os coeficientes de regressão,  $R^2$ , obtidos pelo método dos mínimos quadrados.

### Modelos Cinéticos

Os modelos empregados no tratamento das curvas cinéticas deste trabalho são classificados de acordo com os mecanismos de transferência de massa. Nos casos em que a resistência à transferência de massa no sólido é dominante, tem-se que a taxa de remoção é representada pela Equação 2.

$$\frac{\partial q}{\partial t} = k_1(q_e - q) \quad (2)$$

Sendo,  $q_e$  a concentração do combustível, em g/g, no tempo de equilíbrio e  $k_1$  é a constante cinética de remoção, em  $\text{min}^{-1}$ .

Resolvendo a Equação 2 pelo método de separação de variáveis e sabendo que a concentração de óleo no sólido em  $t = 0$  é dada por  $q = 0$ , tem-se a cinética de *pseudoprimeira ordem* dada pela Equação 3.

$$\ln(q_e - q) = \ln(q_e) - k_1 t \quad (3)$$

ou ainda,

$$q = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (4)$$

Nos casos em que o sistema cinético segue um comportamento de forças impulsoras não lineares tem-se o modelo de *pseudossegunda ordem* dado pela Equação 5:

$$\frac{dq}{dt} = k_2(q_e - q)^2 \quad (5)$$

sendo,  $k_2$  descrito como a constante cinética de segunda ordem, em g/g.min. Por integração, tem-se:

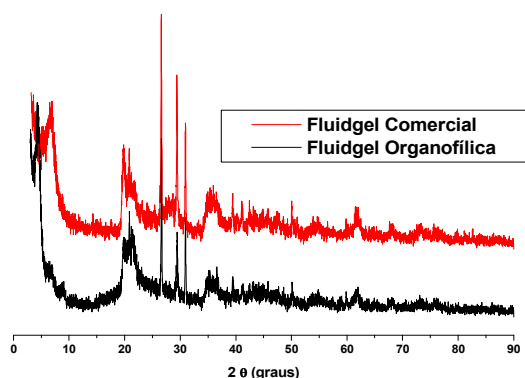
$$\frac{q}{q_e} = \frac{k_2 \cdot q_e \cdot t}{(1 + k_2 \cdot t)} \quad (6)$$

## RESULTADOS

### Difração de Raios X

Os resultados obtidos por difração de raios X para a argila bentonítica sódica comercial (Fluidgel comercial) e para a argila modificada quimicamente com o HDTMA (Fluidgel organofílica) estão apresentados na Figura 1 e na Tabela 1. As argilas analisadas não se caracterizam por uma estrutura altamente cristalina, uma vez que os picos detectados pela difração não estão bem definidos e o pico referente ao plano (001) tem formato alargado, típico dos argilominerais. A ocorrência de um pico antes de  $2\theta = 10^\circ$  é representativa da distância basal d001 nas argilas esmectitas (Figura 1) e, este pico tende a ser intenso, o que permite sua detecção mesmo em pequenas quantidades (Bertagnolli, 2010). Observa-se pela Tabela 1 que o HDTMA promove a modificação na estrutura da argila com a antecipação do ângulo  $2\theta$ , de

6,9° (Fluidgel comercial) para 4,3° (Fluidgel organofílica) e, conseqüentemente, um aumento na distância basal, de 13 Å para 21 Å, após o processo de organofilização.



**Figura 1 - Difratomogramas das argilas comercial e organofílica**

**Tabela 1 - Distancia interplanar basal das argilas calculadas pela Lei de Bragg**

Argila	Ângulo correspondente (2θ graus)	Distancia interplanar basal (Å)
comercial	6,9	13
organofílica	4,3	21

O aumento expressivo na d001 das argilas obtidas após tratamento evidencia a intercalação efetiva dos cátions quaternários de amônio nas camadas interlamelares, ou seja, a troca ocorrida entre os íons sódio e o cátion proveniente do sal aumenta o espaçamento entre as camadas da argila. Estes resultados estão de acordo com os obtidos por Bertagnolli (2010) ao estudar argilas naturais Verde-Lodo e Bofe.

#### Medidas de adsorção-dessorção N<sub>2</sub>

Verificou-se uma redução significativa do volume total e do diâmetro médio de poros da argila Fluidgel após o tratamento químico, comprovado pela redução brusca da área superficial, conforme apresentado na Tabela 2. Esta diminuição pode ser atribuída à microestrutura da argila organofílica, pois a intercalação do sal quaternário provoca uma expansão interlamelar, conforme visto nas análises de difração de raios X, de forma que os cátions do sal podem bloquear este espaço inibindo a passagem das moléculas de N<sub>2</sub> (Bertagnolli, 2010).

**Tabela 2 - Área superficial específica e parâmetros de poros das argilas**

Argila	Sg (m <sup>2</sup> /g)	Vp (cm <sup>3</sup> /g)	Dp (Å)
Comercial	60	0,08630	40
Organofílica	6	0,01331	27

#### Ensaio Cinéticos de Adsorção

Na Tabela 3, estão representados os dados dos ajustes por meio dos modelos de pseudoprimeira e pseudossegunda ordem. Analisando os resultados obtidos, foi possível concluir que os modelos de pseudoprimeira ordem e pseudossegunda ordem ajustaram as curvas de maneira similar, entretanto, os parâmetros R<sup>2</sup> dos modelos de pseudo-segunda ordem, em geral, foram levemente superiores aos de pseudoprimeira ordem, evidenciando que no processo da adsorção há predomínio da ação de forças impulsoras de segunda ordem.

A capacidade máxima de adsorção ocorreu próximo de 150 minutos de ensaio. E dentre os contaminantes estudados, destacam-se o óleo diesel e a gasolina para os quais a quantidade removida, no tempo de equilíbrio, foi da ordem de 1,48 g/ g<sub>argila</sub> e de 1,32 g/ g<sub>argila</sub>, respectivamente.

**Tabela 3 - Parâmetros cinéticos da remoção dos óleos contaminantes e seus respectivos coeficientes de determinação R<sup>2</sup>**

Combustível	Ajuste Pseudoprimeira Ordem			Ajuste Pseudossegunda Ordem		
	q <sub>e</sub> (g/g)	k <sub>1</sub> (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	q <sub>e</sub> (g/g)	k <sub>2</sub> (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
Gasolina	1,3161	0,2746	0,9471	1,1701	0,5142	0,9566
Óleo Diesel	1,4807	0,2746	0,9471	1,2411	0,5142	0,9566
Isooctano	0,9792	0,1233	0,9726	1,0105	0,3029	0,9718
Querosene	1,1281	0,1769	0,9233	1,0774	0,5497	0,9264
Hexadecano	0,8160	0,5869	0,9123	0,9092	2,3578	0,9144

#### CONCLUSÕES

- O aumento expressivo na distância interplanar basal da argila evidencia a intercalação efetiva dos cátions quaternários de amônio nas camadas interlamelares da argila.

- Pelo estudo das cinéticas, constatou-se que a maior quantidade adsorvida no tempo de equilíbrio foi para a mistura com óleo diesel.

Conclui-se então, que a argila estudada se constitui de um potencial biomaterial para

utilização como adsorvente no tratamento de águas contaminadas por óleos combustíveis residuais, especialmente para óleo diesel e gasolina, que apresentaram melhor desempenho no processo de remoção.

## REFERÊNCIAS

- ALMEIDA NETO, A. F. de. Caracterização e avaliação de argilas como adsorventes na remoção e eluição de íons cobre e mercúrio em diferentes sistemas, PEQ/UNICAMP, Campinas-SP (tese de doutorado), 2011.
- BERTAGNOLLI, C. Preparo e caracterização de argilas organofílicas para a remoção de derivados do petróleo, PEQ/UNICAMP, Campinas-SP (dissertação de mestrado), 2010.
- DÍAZ, F. R. V. Preparação em nível de laboratório de algumas argilas esmectíticas organofílicas, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo-SP, (tese de doutorado), 1994.
- FIORENTIN, L. D.; TRIGUEROS, D. E. G.; MÓDENES, A. N.; ESPINOZA-QUIÑONES, F. R.; PEREIRA, N. C.; BARROS, S. T. D.; SANTOS, O. A. A. (2010), Biosorption of reactive blue 5G dye onto drying orange bagasse in batch system: kinetic and equilibrium modeling. *Chemical Engineering Journal*, 163, 68-77.
- FOSTER, M. D. (1953), Geochemical studies of clay minerals: II-relation between ionic substitution and swelling in montmorillonites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 3, 2-3, 143-154.
- GAÑAN-GÓMEZ, J.; MACÍAS-GARCÍA, A.; DÍAZ-DÍEZ, M. A.; GONZÁLES-GARCÍA, C.; SABIO-REY, E. (2006), Preparation and characterization of activated carbons from impregnation pitch by ZnCl<sub>2</sub>. *Applied Surface Science*, 252, 5976-5979.
- GITIPOUR, S.; BOWERS, M. T.; HUFFT, W.; BODOCSI, A. (1997), The efficiency of modified bentonite clays for removal of aromatic organics from oily liquid wastes. *Spill Science & Technology Bulletin*, 4, 3, 155-164.
- KOCH, D. (2002), Bentonites as a basic material for technical base liners and site encapsulation cut-off walls. *Applied Clay Science*, 21, 1-11.

## AGRADECIMENTOS

À CNPq e ao SAE/UNICAMP.