

Análise de Argilas esmectíticas para utilização em processos de reçoção Óleo/água

Analysis of smectitic clays for use in oil/water removal processes

Jocielys Jovelino Rodrigues^{1*}, Luiz Gualberto de Andrade Sobrinho², Alfredina dos Santos Araújo², Plúvia Oliveira Galdino², Jeanne Freire de Medeiros²

RESUMO

Emulsões óleo/água estão entre os principais poluentes emitidos por fontes industriais e domésticas. Nesse estudo destacou-se o processo de adsorção, por ser um método eficaz e econômico. A adsorção é um fenômeno físico-químico de superfície no qual uma substância de fase líquida ou gasosa é transferida para uma de fase sólida, permanecendo ligada por interações físicas ou químicas. Dessa forma, o uso de argilas como adsorvente é interessante devido às suas propriedades, relevantes para a área ambiental. Neste trabalho, a argila bentonita denominada foi caracterizada a partir das técnicas Difração de raios X (DRX) para identificar a estrutura do material e Espectroscopia de Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (EDX) para determinação da composição química do material em termos qualitativo e semi-quantitativo. O teste de capacidade de adsorção e inchamento de Foster indicaram o elevado potencial que a argila bentonita apresenta como adsorvente.

Palavras-chave: Meio Ambiente; Emulsões, Adsorvente.

ABSTRACT

The release of oily waste into the environment is worrying. Oil/water emulsions are among the main pollutants emitted by industrial and domestic sources. In this study, the adsorption process was highlighted, as it is an effective and economical method. Adsorption is a physical-chemical surface phenomenon in which a liquid or gaseous substance is transferred to a solid phase, remaining bound by physical or chemical interactions. Thus, the use of clays as an adsorbent is interesting due to its properties, which are relevant to the environmental area. In this work, the named bentonite clay was characterized using X-ray Diffraction (XRD) techniques to identify the material's structure and Energy Dispersive X-ray Fluorescence Spectroscopy (EDX) to determine the material's chemical composition in qualitative and semi-quantitative. The Foster's adsorption capacity and swelling test indicated the high potential that the bentonite clay presents as an adsorbent.

Keywords: Adsorption, Clays, Adsorbent, adsorption capacity, Foster swelling

¹ Universidade Federal de Campina Grande

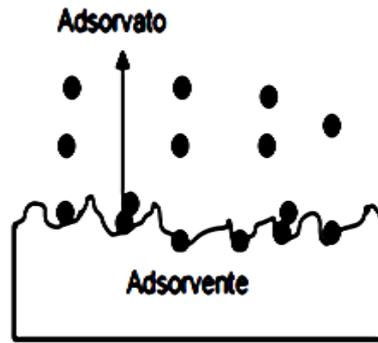
*E-mail: jocielysr@gmail.com

INTRODUÇÃO

Atualmente é descartada uma grande quantidade de produtos orgânicos, resultantes de diversas fontes antrópicas como esgotos domésticos, efluentes industriais, atividades agropecuárias, produtos farmacêuticos, descartes de laboratórios, curtumes, refinarias de petróleo, entre outros. Diante deste cenário, as pesquisas têm se intensificado melhorar o tratamento de efluentes industriais e assim, atenuar a poluição causada pelo lançamento de águas residuárias industriais em corpos d'água receptores (GOLUB, A.; PIEKUTIN, J, 2018; IJAGBEMI, C. O.; BAEK, M.; KIM, D.2009; VALENZUELA-DÍAZ, 2001).

Um grande enfoque tem sido dado à preservação do meio ambiente, principalmente quando se trata de recursos naturais não renováveis. A fiscalização através dos órgãos competentes, com relação aos impactos ambientais e a preservação do meio ambiente têm estimulado as indústrias a se preocuparem com o tratamento dos seus efluentes (SILVA, 2008). Estudos realizados por AHMADUN, et al (2009), apontam que, a água produzida corresponde a mais de 90% de todos os efluentes gerados na indústria do petróleo. Sendo que em média, para cada m³/dia de petróleo produzido são gerados de 3 a 4 m³/dia de água, este valor pode chegar a 7 ou mais, nas atividades de exploração, perfuração e produção. Dentre as tecnologias utilizadas nesse processo podemos citar a adsorção. O processo de adsorção é um fenômeno de superfície e constitui na transferência de massa de uma substância presente na fase fluida (adsorbato) para a superfície de um sólido (adsorvente), dependente da diferença de concentrações entre as duas fases (CHEG et al., 2018; BARAKAT, 2011). Na Figura 1 está representado o esquema do processo de adsorção, a adsorção, consiste no processo em que as moléculas de adsorbato (substância a ser adsorvida) são transferidas para a superfície do adsorvente (material onde ocorre a adsorção) (FENG et al., 2018).

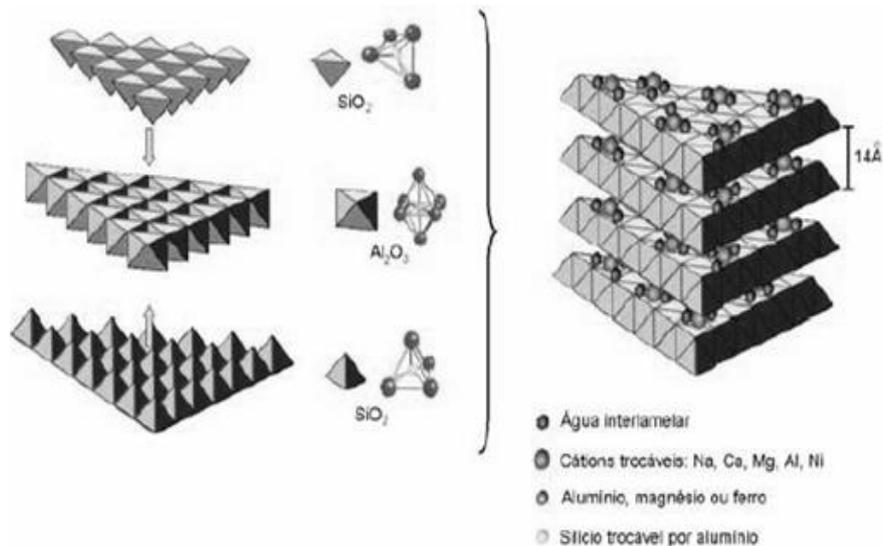
Figura 1 - Esquema representativo da adsorção.



Fonte: BUTT; GRAF; KAPPL (2006).

As argilas são materiais grandemente usados e que apresentam inúmeras aplicações devido as interessantes propriedades que as mesmas possam apresentar. A modificação superficial de argilas é uma área que tem atraído bastante atenção dos pesquisadores porque por meio de distintas formas de modificação torna-se possível a preparação de novos materiais e suas respectivas aplicações (DE PAIVA, 2008; CHEN et al., 2018). Na Figura 2, está representada a estrutura cristalina da argila esmectítica. Com configuração de placas hexagonais, tubo, lâminas ou fibras se encontram fracamente ligadas à superfície de grãos maiores de areia (arenito), que constitui o arcabouço da rocha-reservatório.

Figura 2. Diagrama ilustrativo da estrutura cristalina de argila esmectítica.



Fonte: ALSHAMERI et al., 2018.

MATERIAIS E MÉTODOS

Análise Química através do Espectrômetro de Raios X por Energia Dispersiva (EDX).

Esse ensaio consiste em determinar a composição química do material em termos qualitativo e semiquantitativo. O equipamento utilizado foi um Espectrômetro de Raios X por Energia Dispersiva - EDX-700 Shimadzu. Os elementos com número atômico abaixo de 11 (Na) não podem ser detectados por limitação do método. Os parâmetros de análise estão apresentados na Tabela 1. A análise foi realizada no Laboratório de Caracterização de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG).

Tabela 1 - Condições de análises pelo EDX.

Método	Qual-Semi Quant.
Atmosfera	He
Canais	Na-Sc, Ti-U
Amostra	Pó
Forma do Resultado	Elemento

Difração de Raios X

As análises de difração de raios X pelo método do pó das amostras não calcinadas foram realizadas em um equipamento da Shimadzu modelo XRD-6000. Os ensaios foram conduzidos utilizando radiações de $\text{CuK}\alpha$, com velocidade de varredura de $2^\circ(2\theta)/\text{min}$, com ângulo 2θ percorrido de 0 a 50° . A análise foi realizada no Laboratório de Caracterização de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG).

Testes de Capacidade de Adsorção

O teste de capacidade de adsorção mede a afinidade que a argila tem com compostos orgânicos. Este teste é baseado na norma “Standard Methods of testing sorbent Performance of Absorbents” (ASTM F716-82, 1993). A análise foi realizada no Laboratório de Química Geral do CCTA da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG).

Este teste constou do seguinte procedimento: em um béquer de 600 mL colocou-se o solvente a ser testado até uma altura de 2 cm. Em uma cesta (fabricada de tela de Aço

Inoxidável com malha ABNT 2150, abertura de 0,075 mm) colocou-se 1,00 g do material adsorvente (argila) a ser testado. Esse conjunto foi pesado e colocado no recipiente com o solvente, onde permaneceu por 15 minutos. Após esse tempo, deixou-se fluir o excesso por 15 segundos e realizou-se uma nova pesagem. A quantidade de solvente adsorvida foi calculada utilizando a equação (1), em que, P_1 é a massa do material após adsorção; P_2 é a massa do material adsorvente seco; Ad é a capacidade de adsorção em gramas de solvente por gramas de argilas.

$$Ad = \left(\frac{P_1 - P_2}{P_2} \right) * 100 \quad (1)$$

Testes de Inchamento de Foster

Em uma proveta de 100 mL de capacidade, foi adicionado lentamente 1g de argila a 50 mL do dispersante a ser estudado. Essa adição foi realizada lentamente, aguardando até a argila atingir umidade suficiente para a sedimentação. O sistema foi deixado em repouso por 24h e então foi efetuada a leitura do inchamento sem agitação. Depois foi manualmente agitada, com bastão de vidro, durante 5 minutos, em seguida o sistema foi novamente deixado em repouso por mais 24 horas e então efetuada a leitura do inchamento com agitação. Os solventes orgânicos testados foram: óleo diesel, gasolina e querosene. Dessa forma, neste trabalho estudou-se a eficiência de argilas no processo de remoção de óleo em emulsões óleo/água, com intuito de redução dos efeitos prejudiciais de efluentes oleosos ao meio ambiente.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Na Tabela 2 estão apresentados os valores da composição química (EDX) das amostras de argila natural estudadas, na forma de óxidos. Observa-se elevados teores de SiO_2 (>50%) e Al_2O_3 (>20%), que possivelmente estão associados ao comportamento tetraédrico e octaédrico dos argilominerais e acessórios. Verifica-se ainda a presença de óxido de Ferro de Ferro (Fe_2O_3) e CaO , típico do mineral acessório calcita.

Portanto, era esperado que a análise apresentasse como componentes principais SiO_2 e Al_2O_3 , em virtude das Bentonitas serem aluminossilicatos hidratados contendo predominantemente sódio como cátion trocável. Pode-se afirmar ainda que é comum a contaminação dessa argila por matéria orgânica e minerais acessórios como quartzo, caulinita, dentre outros.

Tabela 2. Composição química da argila.

Óxidos	(%)
SiO ₂	59,03
Al ₂ O ₃	28,41
Fe ₂ O ₃	6,59
MgO	3,17
CaO	1,16
Na ₂ O	1,64

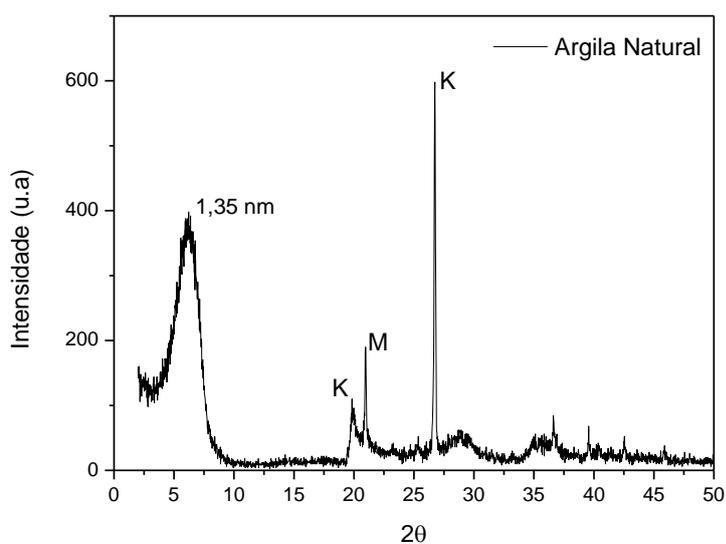
Dentre as diversas técnicas de caracterização de materiais, a Difração de Raios X (DRX) é a mais indicada para extrair dados de materiais cristalinos, sendo muito utilizado na determinação das fases mineralógicas presente em argilas. Isto ocorre, pois a estrutura dos argilominerais é ordenada na forma de planos cristalinos separados entre si por distâncias da mesma ordem de grandeza dos curtos comprimentos de onda dos raios X. Ao incidir um feixe de raios X em um cristal, tal feixe interage com os átomos presentes, dando origem ao fenômeno de difração. A difração de raios X ocorre segundo a Lei de Brag, apresentada na equação 2:

$$\lambda = 2 d(hkl) \text{ sen}\theta \quad (2)$$

A Lei de Brag estabelece a relação entre o ângulo de difração e a distância entre os planos que a originaram, característicos de cada fase cristalina. A técnica de difração de raios X para a caracterização de fases apresenta como vantagens à simplicidade e rapidez do método, a confiabilidade dos resultados obtidos, a possibilidade de análise de materiais constituídos por uma mistura de fases e uma análise quantitativa destas fases.

O perfil de difração de raios X para as argilas é bastante conhecido na literatura, a análise difratométrica exhibe fases diversas, como quartzo e cristobalita (mineral a base de silício), fases comuns em argilominerais naturais e que podem ser decorrentes do intemperismo. Outra característica importante em tais argilas é a localização do pico (001), uma vez que está relacionado com a distância basal das lamelas e é utilizado para identificar argilas esmectitas conforme apresentado na Figura 3. Geralmente esse pico sofre deslocamento de posição quando incorpora/intercala matéria orgânica, sais, entre outros, dessa forma, é um parâmetro importante na química de intercalação.

Figura 3- Difratoograma de Raios X da amostra de argila.



Através desta análise verificou-se a presença de minerais acessórios além de confirmar que a argila utilizada realmente é uma bentonita. O difratograma de raios-X confirma a presença predominantemente da montmorilonita (M) e a presença de quartzo (K) como impureza. Os principais picos detectados nos difratogramas e suas respectivas designações (Santos, 1989) estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3. Designação dos picos de DRX obtidos para a argila.

2θ	d(001) Å°	Mineral
6,5	13,5	M
20,9	4,30	K
26,1	3,5	K
28	3,1	M
37	2,6	M
39	2,3	K
47	2,1	K

Os melhores resultados na adsorção com argila apresentados na Tabela 4, foram obtidos utilizando o solvente orgânico diesel. Este fato indica provavelmente que existe uma melhor interação da argila com o solvente diesel. Essa interação está relacionada diretamente à composição química dos compostos (gasolina: C5-C10; querosene: C11-C12; diesel: C13-C17). Os resultados nos testes de adsorção podem também estar relacionados com a viscosidade dos solventes, tendo em vista que o óleo diesel é mais viscoso, uma vez que os resultados de viscosidade são: diesel - 8 mPa.s (600rpm) e 3,5 mPa.s (300rpm); querosene - 2 mPa.s (600rpm) e 1 mPa.s (300rpm); gasolina - 2 mPa.s (600rpm) e 1 mPa.s (300rpm) (SILVA; RODRIGUES, 2012). Os testes de Capacidade de Adsorção comprovaram as melhores eficiências das argilas organofílicas em relação às argilas na sua forma natural e ao carvão ativado, independentemente do solvente utilizado.

Tabela 4- Capacidade de adsorção em gramas de material adsorvido por grama da argila.

Solvente	Argila
Gasolina	1,288 (g/g)
Querosene	1,501 (g/g)
Diesel	2,145 (g/g)

O teste de Inchamento de Foster tem como finalidade avaliar o quanto a argila se dispersa e incha em compostos orgânicos. Este teste é baseado no *Standard Test Method for Swell Index of Clay Mineral Component of Geosynthetic Clay Liners* (ASTM D 5890-95). Na Tabela 5 são apresentadas as avaliações para o teste de Inchamento de Foster, adotadas pelo Laboratório de Matérias-Primas Particuladas e Sólidos Não Metálicos (LMPSol) da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (EPUSP).

Tabela 5 – Considerações adotadas pelo LMPSol para o teste de Inchamento de Foster

Solvente	Argila sem agitação	Argila com agitação
Gasolina	1 mL/g	1 mL/g
Querosene	3 mL/g	5 mL/g
Diesel	4 mL/g	5 mL/g

Pode ser observado, que a argila apresentou no processo sem agitação: baixo inchamento para a gasolina, médio inchamento para diesel e para o querosene. Para o processo com agitação, é possível destacar: baixo inchamento para o solvente gasolina e alto inchamento para os solventes diesel e querosene. Isso pode ser explicado devido a composição química da gasolina, tal solvente é um produto derivado do processo de refino do petróleo, sendo composta por uma grande mistura de hidrocarbonetos com número de carbonos variando de 4 a 12, sendo constituída por: alcanos, ciclanos, aromáticos, sulfurados e oxigenados (ZHU et al., 1999).

A gasolina está enquadrada na classe de compostos orgânicos que possuem unicamente hidrogênio e carbono em sua estrutura molecular, conhecidos como os hidrocarbonetos. Sua composição pode ser alterada a depender da sua fonte geradora, operações que influenciam podem ser o grau de refino de processamento do petróleo bruto, bem como o acréscimo de aditivos ao produto final. Dessa forma, o produto final possui mais de 200 compostos em uma complexa interação de ligações químicas. De acordo com IJAGBEMI et al., (2019), a gasolina é composta pela mistura de hidrocarbonetos em fase líquida, voláteis e inflamáveis, compreendendo hidrocarbonetos constituídos de 5 até 12 átomos de carbono, com ebulição variando entre 30°C e 225°C. Além disso, composição da gasolina automotora afeta no consumo e na eficiência do motor dos veículos.

CONCLUSÃO

A caracterização estrutural de argilas ou sólidos precursores de novos materiais é interessante para prever o comportamento mono, bi ou tridimensional. O perfil de difração de raios X é a etapa fundamental para descrever esse comportamento, permitindo a indexação de todas as fases presentes. A caracterização estrutural acompanhada de análise química possibilitou diferenciar a argila quanto a sua composição e presença de cristalitos em sua superfície.

Os resultados das análises química e mineralógica da argila apontam a presença predominante do argilomineral esmectítico, seu caráter policatiônico e a necessidade de uma etapa de purificação para separação do quartzo e demais minerais acessórios. Os ensaios de realizados com a argila natural permitiram concluir que esta argila apresenta médias capacidades de adsorção, porém que podem ser aprimoradas com uma etapa de ativação com íons de Na⁺ anterior à etapa de organofilização.

Os testes de Inchamento de Foster e Capacidade de Adsorção confirmaram a afinidade da argila principalmente com os solventes querosene e óleo diesel.

Assim a argila em estudo apresenta considerável potencial de aplicação no processo de separação óleo/água.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq, Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – Brasil”, pela bolsa concedida que possibilitou a execução do estudo durante o período de tempo pré-estabelecido.

REFERÊNCIAS

- ALSHAMERI, A.; HE, H.; ZHU, J.; XI, Y.; ZHU, R.; MA, L.; TAO, Q. Adsorption of ammonium by different natural clay minerals: Characterization, kinetics and adsorption isotherms. **Applied Clay Science**, v. 159, p.83-93, 2018.
- AHMADUN, F.R.; PENDASHTEH, A.; ABDULLAH, L.C.; BIAK, D.R.A.; MADAENI, S. S.; ABIDIN, Z. Z. **Review of technologies for oil and gas produced water treatment**. J. Haz. Mat, v.170, p. 530–551, 2009.
- BARAKAT, M. A. New trends in removing heavy metals from industrial wastewater. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 4, p. 361- 377, 2011.
- BUTT, H.J.; GRAF, K.; KAPPL, M. **Physics and chemistry of interfaces**. 2nd ed. Weinheim: Wiley-VCH, p.355, 2006.
- CHEN, G.; LEI, J.; DU, Y.; DU, X.; CHEN X. A polycarboxylate as a superplasticizer for montmorillonite clay in cement: Adsorption and tolerance studies. **Arabian Journal of Chemistry**. v. 11, p.747-755, 2018.
- DE PAIVA, L. B. Argilas organofílicas: características, metodologias de preparação, compostos de intercalação e técnicas de caracterização. **Cerâmica**, v. 54, p. 213-226, 2008.

- FENG, D.; LI, X.; WANG X.; LI, J.; SUN, F.; SUN, Z.; ZHANG, T.; LI, P.; CHEN, U.; ZHANG, X. Water adsorption and its impact on the pore structure characteristics of shale clay. **Applied Clay Science**, v. 155, p.126-138, 2018.
- GOLUB, A.; PIEKUTIN, J. Use of porous materials to remove oil contaminants from water. **Science of The Total Environment**. v. 627, p. 723, 2018.
- IJAGBEMI, C. O.; BAEK, M.; KIM, D.; Montmorillinite surface properties and sorption characteristics for heavy metal removal from aqueous solutions. **Journal of Hazardous Materials**, v. 166, p. 538-546, 2009.
- LAMBERT, J.F. Organic pollutant adsorption on clay minerals. **Developments in Clay Science**, v. 9, p.195-253, 2018.
- SANTOS, P. S. **Ciência e Tecnologia de Argilas**. Ed. Edgard Blücher Ltda., São Paulo-SP, v.2, 2ª ed., 408p., 1989.
- SILVA, A., FERREIRA, H. 2008 Argilas bentoníticas: conceitos, estruturas, propriedades, usos industriais, reservas, produção e produtores/fornecedores nacionais e internacionais. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v.3, p. 28, 2008.
- VALENZUELA-DÍAZ, F. R.; SANTOS, P.S. Studies on the acid activation of brazilian smectitic clays. **Química Nova**. N° 03, v 24, p. 2001.
- ZHU, X. et al. The classification of hydrocarbons with factor analysis and the PONA analysis of

Recebido em: 03/07/2022

Aprovado em: 10/08/2022

Publicado em: 15/08/2022