

Estudo, caracterização e aplicação de argilas esmectíticas para utilização em processos de remoção óleo/água**Study, characterization and application of clays for use in oil / water removal processes**

DOI:10.34117/bjdv6n8-708

Recebimento dos originais:08/07/2020

Aceitação para publicação:31/08/2020

Wesley Maycon Araújo Ribeiro

Aluno do curso de Engenharia Ambiental, Unidade Acadêmica de Ciências e Tecnologia Ambiental, UFCG, Campina Grande, PB
E-mail: wesleymaycon22@hotmail.com

Jocielys Jovelino Rodrigues

Doutor em Engenharia Química
Professor do Magistério Superior, Unidade Acadêmica de Ciências e Tecnologia Agroalimentar, UFCG, Campina Grande, PB
E-mail: jocielys@yahoo.com.br

Josevânia Rodrigues Jovelino

Aluna doutoranda do Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, Unidade Acadêmica de Engenharia Química, UFCG, Campina Grande, PB
E-mail: vannya.req@gmail.com

Weverton Pereira de Medeiros

Mestre em Sistemas Agroindustriais do Programa de Pós Graduação em Sistemas Agroindustriais, Unidade, UFCG, Campina Grande, PB
E-mail: weverton_cafu@hotmail.com.br

Plúvia Oliveira Galdino

Doutora em Engenharia Agrícola
Professora do Magistério Superior, Unidade Acadêmica de Ciências e Tecnologia Agroalimentar, UFCG, Campina Grande, PB
E-mail: pluviagaldino@hotmail.com

Alfredina dos Santos Araújo

Doutora em Engenharia de Processos
Professora do Magistério Superior, Unidade Acadêmica de Ciências e Tecnologia Agroalimentar, UFCG, Campina Grande, PB
E-mail: alfredina@ccta.ufcg.edu.br

RESUMO

É grande a preocupação com o lançamento de resíduos oleosos, no meio ambiente principalmente por seus efeitos nocivos à saúde humana. Emulsões óleo/água são os principais poluentes emitidos pelos efluentes industriais e domésticos. As águas oleosas em canais subterrâneos e em zonas costeiras apresentam sérios problemas de poluição da água e necessitam urgentemente de soluções. Dentre as diversas formas de tratamento de efluentes poluídos por óleo destaca-se a adsorção, reconhecida como um método eficaz e econômico para o tratamento de águas oleosas. 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. Neste sentido, a utilização de argilominerais como adsorvente tem-se mostrado interessante devido às propriedades destes materiais, apresentando assim grande relevância para a área ambiental. Neste trabalho, a argila bentonita denominada Brasgel foi caracterizada, e estudada como adsorvente no processo de remoção de óleo. A argila 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 tem como adsorvente.

Palavras-chave: Meio ambiente, Argila, Adsorção.

ABSTRACT

There is great concern about the release of oily waste into the environment mainly for its harmful effects on human health. Oil / water emulsions are the main pollutants emitted by industrial and domestic effluents. Oily waters in underground canals and coastal areas present serious water pollution problems and urgently need solutions. Among the various ways of treating oil polluted effluents, adsorption stands out, recognized as an effective and economical method for the treatment of oily waters. Adsorption is a surface physicochemical phenomenon in which a liquid or gaseous phase substance is transferred to a solid phase substance, remaining bound by physical or chemical interactions. In this sense, the use of clay minerals as adsorbent has shown to be interesting due to the properties of these materials, thus presenting great relevance to the environmental area. In this work, the bentonite clay called Brasgel was characterized and studied as adsorbent in the oil removal process. Clay was characterized by X-ray Diffraction (XRD) techniques to identify material structure and Dispersive Energy X-Ray Fluorescence Spectroscopy (EDX) to determine the chemical composition of the material in qualitative and semi-quantitative terms. Foster swelling and adsorption capacity test indicated the high potential that bentonite clay has as adsorbent.

Keywords: Environment, Clay, Adsorption.

1 INTRODUÇÃO

O uso da água é essencial para atender as necessidades da população, porém quando utilizada de forma inadequada provoca alterações na qualidade da mesma, comprometendo os recursos hídricos e sua utilização para as diversas finalidades (DE SOUSA, 2014).

Diariamente uma série de produtos orgânicos é descartada, provenientes de diversas fontes antrópicas como esgotos domésticos, efluentes industriais, atividades agropecuárias, produtos farmacêuticos, descartes de laboratórios, curtumes, refinarias de petróleo, entre outros. Neste

sentido, as pesquisas têm se intensificado com o intuito de 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.

A busca por novos métodos de tratamento com a finalidade de remover óleo e outros poluentes orgânicos de resíduos industriais de águas contaminados é alvo de pesquisas. (GOLUB, A.; PIEKUTIN, J, 2018).

Sendo assim, o presente trabalho teve como objetivo estudar a eficiência de argilas Organofílicas na remoção de óleo em emulsões óleo/água, buscando reduzir os efeitos prejudiciais de efluentes oleosos ao meio ambiente.

2 METODOLOGIA

2.1 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

2.2 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).

2.3 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. O teste foi realizado em triplicata visando obter resultados precisos, conforme apresentado na Figura 1.

Figura 1. Teste de capacidade de adsorção.



Fonte: Autoria própria.

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; A_d é a capacidade de adsorção em gramas de solvente por gramas de argilas.

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

2.4 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. O teste foi realizado em triplicata visando obter resultados precisos, conforme apresentado na Figura 2.

Figura 2. Testes de Inchamento de Foster realizado com a argila.



Fonte: Autoria própria.

3 DESENVOLVIMENTO

A busca por novos métodos de tratamento com a finalidade de remover óleo e outros poluentes orgânicos de resíduos industriais de águas contaminados é alvo de pesquisas. (GOLUB, A.; PIEKUTIN, J, 2018).

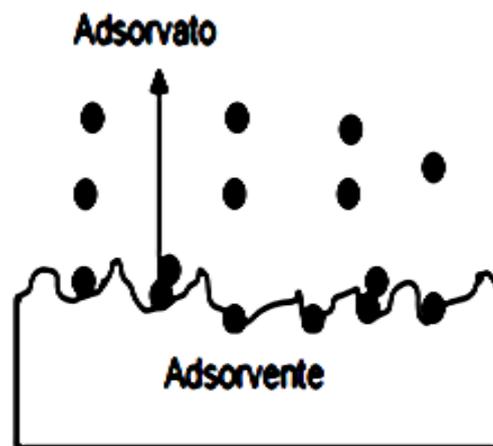
Várias tecnologias são desenvolvidas ao longo dos anos, dentre essas podemos citar a adsorção. O conhecimento dos princípios físicos e químicos nos quais os processos adsorptivos estão inseridos é fundamental para a interpretação dos fenômenos de adsorção. Os aspectos cinéticos e de

equilíbrio de adsorção constituem a base teórica para o entendimento entre os princípios fundamentais e as práticas industriais. Estes parâmetros são, portanto, essenciais à análise e interpretação dos dados experimentais servindo de sustentação para o estudo dinâmico em colunas de adsorção. (CHEG et al., 2018).

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 (BARAKAT, 2011).

O esquema representativo do processo de adsorção, é apresentado na Figura 3, 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 3. Esquema representativo da adsorção.

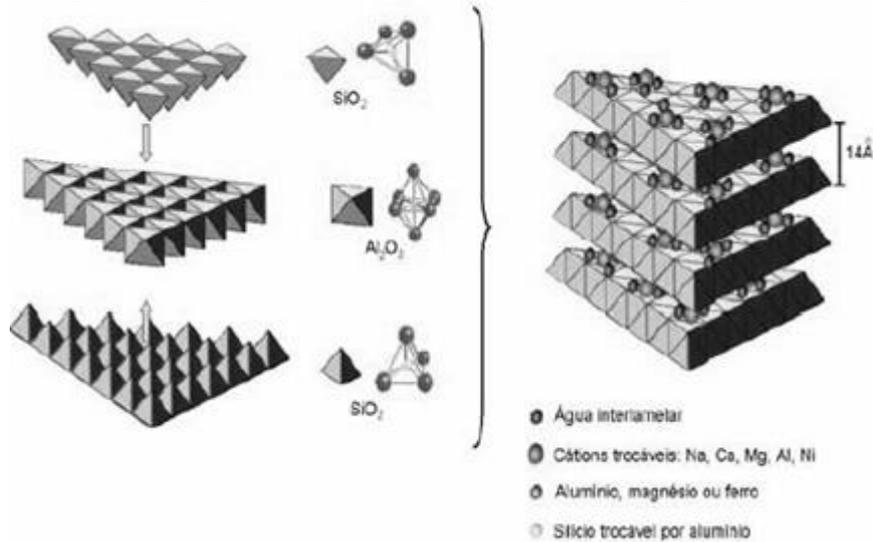


Fonte: BUTT; GRAF; KAPPL (2006).

As argilas são materiais grandemente usados e que apresentam inúmeras aplicações devido as interessantes propriedades que as mesmas possam apresentar. A alteração superficial de argilas é uma área que tem recebido bastante aplicação 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 4, está representada a estrutura cristalina da argila esmectítica. As partículas de argilas sob a forma 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 4. Diagrama ilustrativo da estrutura cristalina de argila esmectítica.



Fonte: ALSHAMERI et al., 2018.

Segundo Silva (2008), os argilominerais esmectíticos possuem propriedades tais como, elevada capacidade de troca de cátions resultantes de alterações isomórficas, juntamente as suas características estruturais de facilidade de intercalação de um sem número de compostos orgânicos e inorgânicos o que pode proporcionar o alcance de produtos sob medida (taylor made) para um grande número de finalidades industriais, desta maneira as argilas esmectíticas, bentoníticas ou montmoriloníticas possuem mais usos industriais quando comparados aos outros tipos de argilas industriais reunidas, sendo um material bastante versátil e de perfil apropriado para obter-se produtos ou insumos de elevado valor agregado.

4 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	65.1 %
Al ₂ O ₃	21.4 %
Fe ₂ O ₃	6.1 %
MgO	5.1 %
CaO	1.1 %
Outros	1,2%

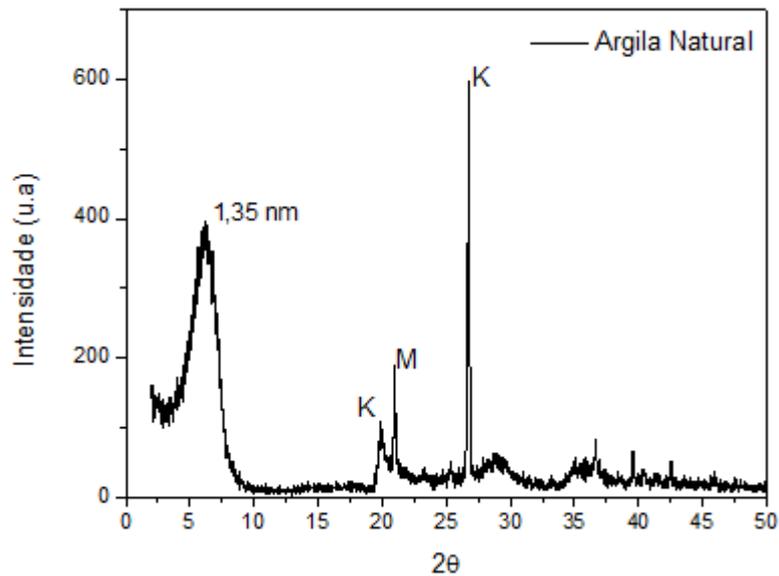
Dentre as diversas técnicas de caracterização de materiais, a Difração de Raios X (DRX) é a mais indicada para extrair dados de materiais cristalinos, sendo muito utilizado na determinação das fases mineralógicas presente em argilas. Isto ocorre, pois a estrutura dos argilominerais é ordenada na forma 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 5. 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 5. 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 resultados referentes às análises de capacidade de adsorção para argila são apresentados na Tabela 4. É possível verificar a seguinte relação de afinidade: diesel > querosene > gasolina. Os melhores resultados na adsorção com argila 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).

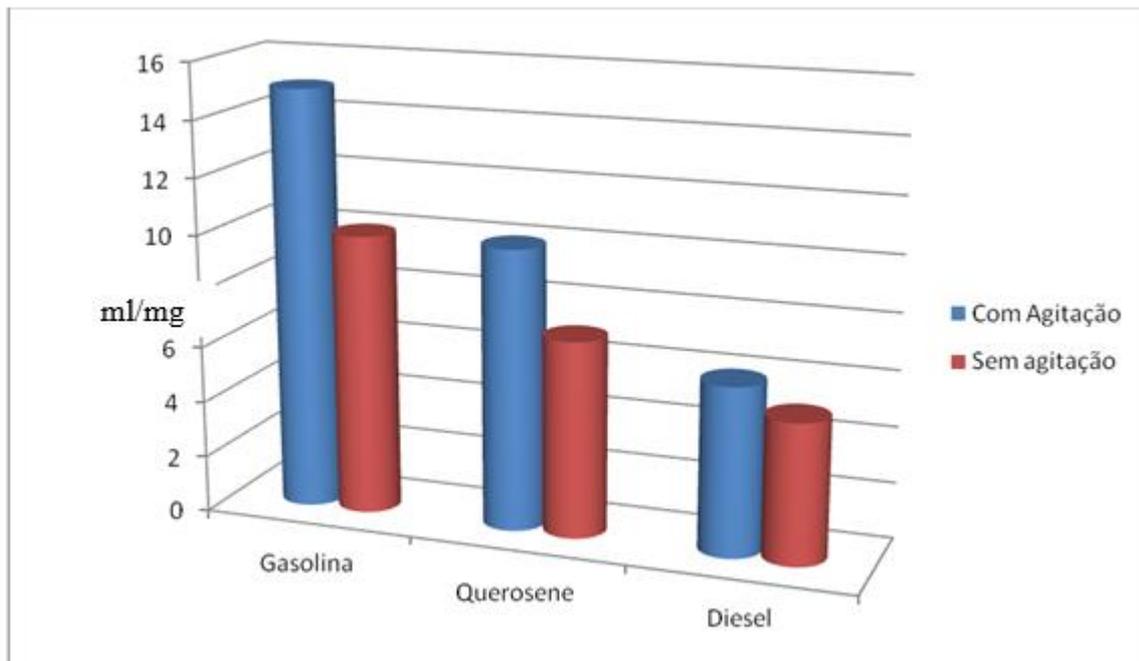
Tabela 4. Capacidade de adsorção em gramas de material adsorvido por grama da argila.

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

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). Assim, com o teste de capacidade de adsorção foi comprovada a afinidade da argila em estudo com as moléculas orgânicas do solvente. Isso mostra o potencial de aplicação da argila como adsorvente.

Na Figura 6 estão apresentados os resultados obtidos para o Inchamento de Foster da argila para os solventes: diesel, gasolina e querosene comerciais, antes e após agitação.

Figura 6. Resultados dos testes de Inchamento de Foster da argila



Pode ser observado na Figura 6, que a argila apresentou no processo sem agitação: baixo inchamento para a gasolina, médio inchamento para diesel e alto inchamento 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.

A fração BTEX presente na gasolina (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos) recebe maior atenção na área ambiental devido esses compostos terem solubilidade elevada em água, são tóxicos e legislados. O composto benzeno é classificado como carcinogênico, já tolueno e xileno são considerados tóxicos sistêmicos. Dessa maneira, esses compostos apontam diretamente contaminação por gasolina em ambientes aquáticos.

5 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 com os solventes orgânicos analisados: gasolina, querosene e óleo diesel.

Assim a argila em estudo apresenta um elevado 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 dedicação integral ao programa de graduação PIBIC/CNPq-UFCG e 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.; Montmorillonite 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, 2^a 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 gasoline. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*. v.45, p. 147-155, 1999.