

MODIFICAÇÃO QUÍMICA DE BENTONITA PARA USO EM EFLUENTES INDUSTRIAIS

E. Laranjeira(1); Pinto, M. R.; O.(1); Rodrigues, D. P. (1); Costa, B. P.(1);Guimarães, P. L. F.(1);

¹DQ/CCT/UEPB, Rua Juvêncio Arruda, s/n, Campina Grande-PB CEP: 58.109-790;
edilane.uepb@gmail.com

¹DQ/CCT/UUEPB

RESUMO

O presente trabalho objetiva a sintetização de argilas organofílicas empregando um silicato em camadas de importância regional, a bentonita, para o tratamento de efluentes industriais. A escolha da argila a ser organofilizada foi feita com base na capacidade de troca de cátions (CTC). A bentonita que apresentou maior CTC foi a denominada AN 35 (92 meq/100g), e conseqüentemente, foi a que sofreu a modificação química com o sal brometo de cetil trimetil amônio, Cetremide, fornecido pela Vetec. As argilas modificadas e não modificadas foram caracterizadas através de FTIR e DRX. Os dados obtidos através das caracterizações confirmaram a obtenção da bentonita organofílica sugerindo, assim, sua posterior aplicação no tratamento dos efluentes industriais.

Palavras-Chave: Bentonita, organofilização, efluentes industriais.

INTRODUÇÃO

Bentonita é qualquer argila composta predominantemente pelo argilomineral montmorilonita, do grupo da esmectita, e cujas propriedades são estabelecidas por este argilomineral ⁽¹⁾.

A montmorilonita é constituída por camadas compostas de duas folhas de silicato tetraédricas, com uma folha central octaédrica de alumina. No espaço entre as camadas encontram-se moléculas de água adsorvidas e os cátions trocáveis, que podem ser Ca^{2+} , Mg^{2+} e/ou Na^+ . Se o cátion predominante é o Ca^{2+} , a argila é denominada de bentonita cálcica e se o cátion é o Na^+ , recebe a denominação de bentonita sódica ⁽²⁾.

As folhas das montmorilonitas podem ser separadas por penetração de moléculas de água entre elas, levando as bentonitas a incharem em água. Por causa das folhas serem separadas no interior da argila, não só área externa, como áreas superficiais internas ficam disponíveis para adsorção, sendo mais expressivo nas bentonitas sódicas ⁽³⁾.

Bentonitas organofílicas são argilas que podem ser sintetizadas a partir de bentonita sódica, que é altamente hidrofílica, pela adição de sais quaternários de amônio (com ao menos uma cadeia contendo 12 ou mais átomos de carbono) em dispersões aquosas de argilas esmectíticas sódicas. Nestas dispersões, as partículas da argila encontram-se em elevado grau de delaminação, isto é, as partículas elementares, que são lamelas, devem estar totalmente separadas umas das outras, facilitando a introdução dos compostos orgânicos que irão torná-las organofílicas. Por essa razão, a argila deve possuir uma elevada capacidade de expandir em presença de solventes e facilidade de troca de cátions, sendo as sódicas as bentonitas mais indicadas para as reações de troca com os sais de amônio ^(4,5). Nestas dispersões aquosas de bentonitas sódicas, a parte catiônica das moléculas do sal quaternário de amônio ocupa os sítios onde anteriormente estavam os cátions de sódio e as longas cadeias orgânicas situam-se entre as camadas do argilominerais, passando de hidrofílica para hidrofóbica ^(6,7).

Após a troca catiônica, as argilas apresentam a propriedade de inchar em solventes orgânicos e um caráter organofílico bastante elevado. O tipo de bentonita sódica, o tipo de sal quaternário de amônio e o processo de obtenção da argila organofílica irão definir os solventes orgânicos nos quais as argilas irão inchar.

A preferência quanto ao uso de esmectitas nessas sínteses deve-se às pequenas dimensões dos cristais e à elevada capacidade de troca de cátions (CTC) desses argilominerais. Isso faz com que as reações de intercalação sejam muito rápidas e eficientes. A expansão que ocorre na distância basal entre planos é facilmente verificada por difração de raios X ⁽⁸⁾.

A remoção de poluentes orgânicos e inorgânicos por argilas organofílicas vem despertando enorme interesse na área ambiental ⁽⁹⁾. Estudos mostraram que a eficiência na adsorção de moléculas orgânicas por argilas organofílicas pode ser aumentada pelo uso de radicais alquilamônios de cadeia longa. Conforme esses estudos, os radicais alquilamônios de partículas longas, funcionam como dispersante e estabilizador da suspensão das partículas de argila em solução, evitando que elas decantem, aumentando a área disponível para adsorção da molécula orgânica ⁽¹⁰⁾. Devido às argilas organofílicas possuírem uma grande afinidade por compostos orgânicos elas estão sendo largamente estudadas na adsorção e retenção de resíduos industriais perigosos e poluentes orgânicos ^(11,12).

Elas são utilizadas no tratamento de águas contaminadas, tratamento de efluentes industriais, no revestimento de tanques de óleo ou gasolina e em revestimentos de aterros ⁽¹³⁾. Em sistemas comerciais de remoção de óleo o uso de argilas organofílicas pode levar à reduções de 50% nos custos ⁽¹⁴⁾.

A crescente necessidade do desenvolvimento de processos de separações mais eficazes, gerada principalmente pelas legislações ambientais cada vez mais rígidas, tem voltado à atenção para o uso de argilas organofílicas no processo de tratamento de efluentes como uma nova tecnologia eficiente e economicamente viável.

A utilização das bentonitas justifica-se pela abundância no Estado da Paraíba e o baixo custo, agregados ao potencial que elas representam como propriedades adsorventes, principalmente quando modificadas, resultando em grande atrativo científico e industrial. É neste sentido que objetivamos a sintetização de argilas organofílicas para a purificação de efluentes industriais.

MATERIAIS E MÉTODOS

Materiais

Foram utilizadas amostras de argila esmectítica (Bentonita) fornecidas pela Bentonita União Nordeste (BUN) - Campina Grande/PB. A escolha da bentonita a ser organofilizada foi feita com base na capacidade de troca de cátions (CTC) das mesmas.

O sal quaternário de amônio utilizado na obtenção das argilas organofílicas foi o Cetremide (brometo de cetil trimetil amônio).

Métodos

Capacidade de Troca de Cátions (CTC)

A determinação da capacidade de troca catiônica, CTC, da bentonita será realizada pelo método de adsorção de azul de metileno empregando uma suspensão aquosa com 5 g de bentonita e 300 mL de água destilada. Em seguida, serão adicionados gota a gota de soluções de NaOH e/ou HCl até atingir valor de pH neutro. A suspensão será titulada com uma solução padrão de 37 g/L de azul de metileno contido numa bureta que será adicionada inicialmente de 2,0 em 2,0 mL,

sendo que após cada adição de azul de metileno, a suspensão de argila será mantida sob agitação contínua durante 5 minutos e, por meio de um bastão de vidro esta suspensão será gotejada em um papel de filtro. Este procedimento será realizado até o surgimento de uma leve coloração ao redor do círculo formado pelas partículas de argila ⁽¹⁵⁾.

Tratamentos Para Obtenção de Bentonitas Organofílicas

A modificação da bentonita com o sal quaternário de amônio Cetremide foi realizada em um Becker de 2000 mL, onde foram preparadas dispersões contendo 32 g de argila em 1600 mL de água destilada aquecida a $80\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$. A argila foi adicionada a água, aos poucos e com agitação mecânica, simultânea. A seguir, foi adicionado 98 g do sal brometo, sob agitação constante de 3000 rpm por 30 minutos. Após agitação, o aquecedor e o misturador foram desligados e a mistura foi mantida em repouso por 24 horas na temperatura ambiente ($25\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$). Posteriormente, a mesma foi filtrada em funil de buchner acoplado a um kitassato, utilizando-se papel de filtro comum e vácuo com 635 mmHg e, em seguida, lavada com água destilada (2000 mL) para retirar o excesso de sal. Os aglomerados obtidos foram secos em estufa a $60\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 48 horas. A desagregação dos aglomerados secos foi realizada com auxílio de um almofariz manual até obter-se materiais pulverulentos, os quais foram passados em peneira ABNT n° 200 (D = 0,074 mm),

Caracterização das Argilas: Natural e Organofílicas

As bentonitas não tratadas (natural) denominadas AN e tratadas (ANOC) foram caracterizadas por espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) e difração de raios X (DRX).

Espectroscopia na Região do Infravermelho

As análises de espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) das bentonitas serão realizadas em um espectrômetro marca AVATAR TM 360 ESP Nicolet e com varredura de 4000 a 400 cm^{-1} . As amostras de

bentonita serão caracterizadas na forma de pastilhas feitas a partir de 0,007g de argila e 0,1g de KBr prensadas a 5 toneladas durante 30 segundos. Pelo menos duas determinações serão feitas para cada composição.

Difração de Raios X

As análises de difração de raios X serão conduzidas em aparelho XRD-6000 Shimadzu com radiação K_{α} do cobre, tensão 40 kV, corrente 30 mA, varredura 2θ de 2 a 30° e velocidade de varredura $2^{\circ}/\text{min}$.

As caracterizações feitas por Espectroscopia na Região do Infravermelho e Difração de Raios X foram realizadas no Laboratório de Materiais da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais/UFCG.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Espectroscopia no Infravermelho

Os espectros de FTIR do sal orgânico, das bentonitas AN e ANOC estão mostrados na Figura 1a e 1b, respectivamente. Observa-se o surgimento de duas bandas na faixa de $3033 - 2834 \text{ cm}^{-1}$ correspondentes aos modos de deformação assimétrica e simétrica do grupo CH_2 e a presença de uma banda na região de $1559 - 1401 \text{ cm}^{-1}$ correspondente à deformação assimétrica dos grupos CH_3 e CH_2 . Isto indica a presença do surfactante nas argilas devido ao surgimento de bandas de estiramento na mesma faixa das apresentadas pelo sal orgânico Cetremide®. Sugerindo, portanto, a obtenção de argilas organofílicas ^(16, 17,18).

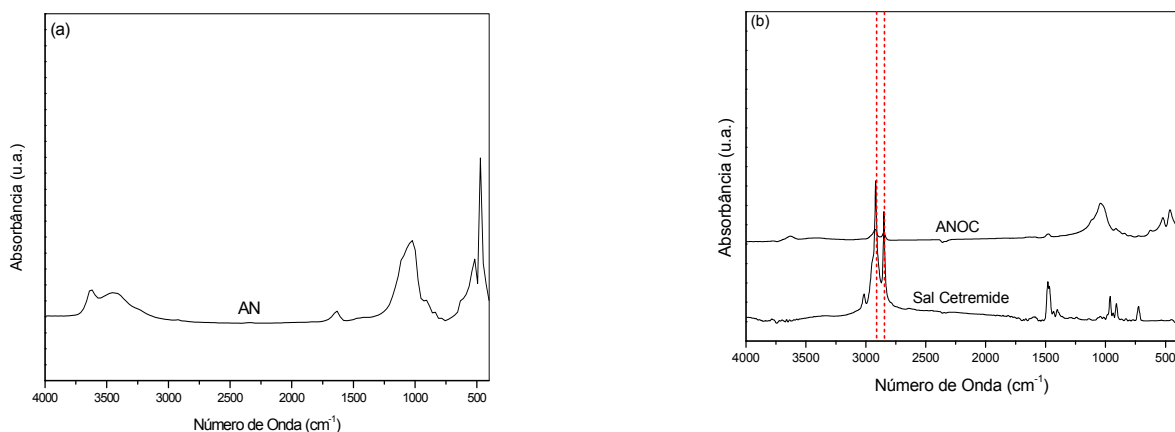


Figura 1. Espectros de FTIR: (a) argila natural e (b) argila modificada organicamente e do sal Cetremide.

Fonte: Própria.

Difração de Raios X

A Figura 2 apresenta as curvas de difração de raios X das bentonitas natural (AN) e tratada com o sal quaternário de amônio. As distâncias basais das bentonitas natural e tratadas com Cetremide foram calculadas a partir dos valores do ângulo 2θ de acordo com.

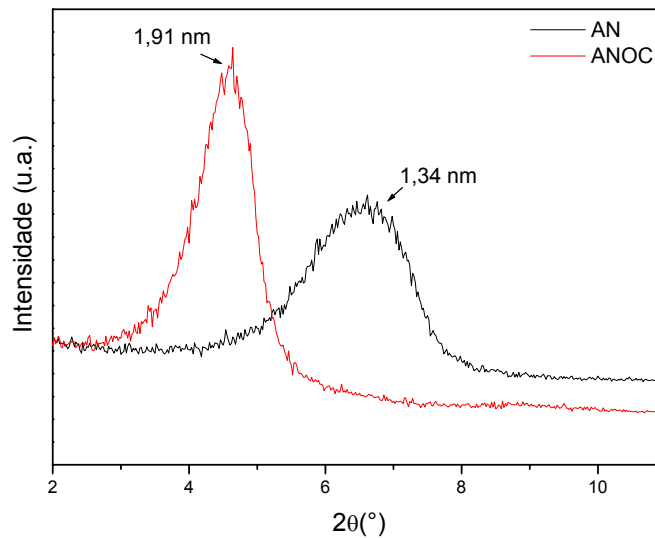


Figura 2. Difratogramas das bentonitas natural (AN) e tratada com cetremide (ANOC).

Fonte: Própria.

Através dos difratogramas observa-se que, a bentonita tratada com o sal Cetremide apresenta deslocamento dos picos para ângulo 2θ mais baixos, resultando em distâncias interlamelares d_{001} superiores às da bentonita natural. Os valores calculados para as distâncias interplanares foram de 1,34 nm para a argila natural e 1,91 nm para a bentonita tratada, confirmando efetiva intercalação dos cátions quaternários de amônio dentro das camadas dos silicatos. Obtiveram-se, portanto, argilas organofílicas, o que corrobora os resultados de FTIR.

CONCLUSÕES

A bentonita AN 35, por ter apresentado a maior CTC, foi a mais indicada para a modificação com o sal orgânico, brometo de cetil trimetil amônio (Cetremide). Os dados de DRX e FTIR confirmaram a obtenção da bentonita organofílica.

AGRADECIMENTOS

A Bentonit União Nordeste S.A., pela doação dos insumos. A UEPB pelo apoio financeiro e a Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais/UFPG, pela cooperação na realização das caracterizações.

REFERÊNCIAS

1. GRIN, R. E.; NUVEN, N. **Bentonites Geology, Mineralogy, Properties and Uses**, Elsevier Scientific Publishing Company Ámsterdam, 1978.
2. AMORIM, L. V.; VIANA, J. D.; FARIAS, K. V. BARBOSA, M. I. R.; FERREIRA, H. C., Estudo Comparativo entre Variedades de Argilas Bentoníticas de Boa Vista, Paraíba. **Revista Matéria**, v. 11, n. 1, pp. 30 – 40, 2006
3. BILGIÇ, C. (2005), "Investigation of the factors affecting organic cation adsorption on some silicate minerals". **J. Colloid Interface Sci.**v. 281, p. 33-38.
4. LARANJEIRA, E., **Propriedades de compósitos poliéster/juta. Influência da adição de carga mineral nanoparticulada e sistema antichama**. 2004. 180p. Tese (Doutorado em Engenharia de Processos) - Universidade Federal de Campina Grande. Orientadora: Profª Drª Laura Hecker de Carvalho, Campina Grande.
5. VALENZUELA DÍAZ, F. R. **Obtenção De Argilas Organofílicas Partindo-se de Argila Esmectítica e do Sal Quaternário De Amônio ARQUAD 2HT-75, Anais do 43º Congresso Brasileiro de Cerâmica (CD-Rom)**, Florianópolis-SC, p. 43201-43213, 1999.
6. LABA, D. **Rheological Properties of Cosmetics and Toiletries**. New York:: Editora Marcel Dekker, 1993.
7. JORDAN, J. W. **Organophilic Bentonites: I. Swelling in Organic Liquids**. **J. Phys. Coll Chem.** v. 53(2), p. 294-306, 1949.
8. SOUZA SANTOS, P. **Ciência e Tecnologia de Argilas**. São Paulo: Editora Edgard Blucher Ltda, São Paulo, 1992. 2v.
9. JOSÉ, C. V., **Obtenção e Caracterização de Argilas Organofílicas Preparadas em Laboratório para Adsorção de Compostos Fenólicos Visando seu Uso no Controle Ambiental de Poluentes Industriais**, Tese de Doutorado apresentada ao Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Orientador Prof. Dr. Pedro M. Buchler. São Paulo, 2003.
10. SENG, G.; XU, S. BOYD, S. **Cosorption Of Organic Contaminants From Water By Hexadecyltrimethylammonium-Exchanged Clays**. *Wat. Res.* Vol.30, n.6, p. 1483-489, 1996.
11. KOH, S-M, DIXON, J. B. **Preparation and application of organo-minerals as sorbents of phenol, benzene and toluene**, **Applied Clay Science**, 18, 111-122, 2001.
12. SILVA, A. A.; PEREIRA, K.R DE O.; RODRIGUES, M. G.F; Wiebeck, H Valenzuela-Diaz ,F. R. **Argilas Organofílicas na Purificação de Efluentes Oleosos**. In: 17º CBECiMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 15 a 19 de Novembro de 2006, Foz do Iguaçu, PR, Brasil
13. KOCH, D. **Bentonites as a basic material for technical base liners and site encapsulation cut-off walls**, **Applied Clay Science**, 21, 1-11, 2002.
14. ALTHER, G. R. **Organically modified clay removes oil from water**, *Waste Management*, 15(8), 623-628, 1995.

15. CHEN, T. J.; SANTOS, P. S.; FERREIRA, H. C.; ZANDONADI, A. R.; CALIL, S. F.; CAMPOS, L. V. Determinação da Capacidade de Troca de Cátions e da Área Específica de Algumas Argilas e Caulins Cerâmicos Brasileiros Pelo Azul de Metileno e Sua Correlação com Algumas Propriedades Tecnológicas, **Cerâmica**, v. 20, n. 79, 305-327, 1974.
16. RODRÍGUEZ-SARMIENTO; D. C.; PINZÓN-BELLO; J. A. Adsorption of sodium dodecylbenzene sulfonate on organophilic bentonites, **Applied Clay Science**, v. 18, p. 173-181, 2001.
17. KOZAK, L.; DOMKA, L. *Adsorption of the Quaternary Ammonium Salts on Montmorillonite*. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 65, p.441-445, 2003
18. MADJAN, M.; MARYUK, O.; PLASKA, A.; PIKUS, S.; KWIATKOWSKI, R. Spectral characteristics of the bentonite loaded with benzyldimethyloctadecylammonium chloride, hexadecyltrimethylammonium bromide and dimethyldioctadecylammonium bromide, **Journal of Molecular Structure**, 2007. In Press.

BENTONITE CHEMICAL MODIFICATION FOR USE IN INDUSTRIAL EFFLUENTS

ABSTRACT

The present work aims at synthesizing organoclays using a layered silicate of regional importance, bentonite clay, for the treatment of industrial effluents. The choice of clay to be organophilized was based on cation exchange capacity (CEC). Bentonite with higher CTC was called AN 35 (92 meq/100 g), and therefore was the one that suffered the chemical modification with salt cetyl trimethyl ammonium Cetremide, provided by Vetec. The unmodified and modified clays were characterized by FTIR and XDR. The data obtained through the characterizations confirmed the acquisition of bentonite organoclay thus suggesting its subsequent application in the treatment of industrial effluents.

Key-words: Bentonite, organophilization, industrial effluents.