

PREPARAÇÃO DE ADSORVENTES À BASE DE MATERIAIS NATURAIS HIDROFOBIZADOS COM CERA DE CARNAÚBA

Preparation of adsorbents from natural materials hydrophobized with Carnauba wax

BORBA, L. L. S.
OLIVEIRA, M. F. D.
MELO, M. A. F.
MELO, D. M. A.
PERGHER, S. B. C.

Recebimento: 18/05/2013 - Aceite: 06/09/2013

RESUMO: Três materiais naturais: bentonita, vermiculita e diatomita foram hidrofobizados com cera de carnaúba com o objetivo de incrementar a capacidade adsorptiva destes materiais para compostos orgânicos. Os materiais naturais e hidrofobizados foram caracterizados por diferentes técnicas complementares, tais como: difratometria de raio-X, espectroscopia de infravermelho, microscopia eletrônica de varredura, análise termogravimétrica e testados na adsorção empregando o inchamento Foster para Gasolina, Diesel, Etanol e Acetona. Os resultados demonstraram que a hidrofobização com a cera de carnaúba foi efetiva e que a capacidade de adsorção foi incrementada principalmente para a vermiculita, seguindo a diatomita e por último a bentonita. Indicando que a estrutura dos materiais influi no processo adsorptivo.

Palavras-chave: Diatomita. Vermiculita. Bentonita. Adsorção. Cera de carnaúba

ABSTRACT: Three natural materials: bentonite, vermiculite and diatomite were hydrophobized with carnauba wax with the purpose to increase the adsorption capacity of these materials for organic compounds. The natural and hydrophobized materials were characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscopy, infrared spectroscopy and thermogravimetric analysis. The adsorbents were left over at Foster swelling for Gasoline, Diesel, Ethanol and Acetone. The results showed that the hydrophobization with carnauba wax

was effective and its adsorption capacity was increased mainly for vermiculite, followed by diatomite and at the last bentonite. It is an indicative that the material structure influences on adsorptive process.

Keywords: Diatomite. Vermiculite. Bentonite. Adsorption. Carnaúba wax

Introdução

O desenvolvimento industrial e o aumento populacional vêm gerando um aumento significativo na quantidade de resíduos despejados ao meio ambiente com diversas toxidades (REBELO, 2012; SALVADOR, 2012). Vários métodos de tratamento vem sendo empregados dependendo do meio a tratar e do poluente a ser removido, entretanto estudos focando novos materiais que removam os poluentes de forma viável do ponto de vista operacional e econômico necessitam serem estudados (ADDY et al., 2012; LIN; HSIAO; JUANG, 2006). Dentre estes materiais os argilominerais se destacam devido as propriedades como: plasticidade, capacidade de expansão, alta área específica, propriedades químicas superficiais e alta capacidade troca catiônica (argilominerais da família 2:1), tornando-os excelentes materiais para o processo de adsorção (IKHTIYAROVA et al., 2012). Os argilominerais estudados possuem estruturas lamelares, formados por camadas compostas de duas folhas formadas por tetraedros de Si e uma folha central octaédrica de Al com cátions trocáveis na região interlamelar (LI et al., 2011). Em geral, a capacidade de troca catiônica é alta e quando estes materiais são submetidos a tratamento específicos como a organofuncionalização e ativação química, a capacidade adsorptiva aumenta significativamente (NETO et al., 2012).

Em seu estado natural, estes argilominerais (família 2:1) apresentam boa eficiência na adsorção de cátions (RAUF et al., 2012)

entretanto, a adsorção de compostos orgânicos é geralmente limitada (GAMIZ et al., 2012). Contudo, o poder adsorptivo pode ser incrementado para esses materiais através de processos de organofuncionalização e/ou hidrofobização (MELO; MELO; PINTO, 1998). A hidrofobização é realizada facilmente por troca de cátions inorgânicos presentes na estrutura original do argilomineral pelos surfactantes catiônicos maiores como por exemplo, o brometo de tetrametilamônio (TMA) e brometo de octadeciltrimetilamônio (ODTMA) (BOUMBIMBA et al., 2012). A substituição dos cátions cálcio e sódio interlamelares por vários outros cátions alquilamônio também pode ser realizada e a facilidade desta substituição está linearmente relacionada ao peso molecular do composto orgânico. O surfactante utilizado pode ser natural (BORBA, 2011; MELO; MELO; PINTO, 1998; SILVA Jr., et al., 2003) ou sintético (SIEBDRATH; ZISKIWD; GITIS, 2011). Os materiais estudados, além de adsorverem compostos orgânicos, também apresentam alta taxa de adsorção para metais pesados (SANCHEZ; AYUSO; BLAS, 1999), uma vez que sua capacidade de troca catiônica (CTC) não é alterada e alguns agentes hidrofobizantes também são agentes complexantes, como por exemplo a quitosana.

Devido ao baixo custo e eficiência na adsorção, podemos empregar, além dos materiais naturais como adsorventes, também agentes hidrofobizantes e organofuncionalizantes naturais. Podemos obter bons resultados de adsorção de contaminantes orgânicos hidrofobizando materiais naturais, como, por exemplo, a vermiculita hidrofobizada com

cera de carnaúba (MELO; MELO; PINTO, 1998; SILVA Jr., et al., 2003).

A cera de carnaúba possui uma larga cadeia de hidrocarbonetos e ésteres, ácidos e hidroxiácidos (BORBA et al., 2011). Essas características conferem a cera de carnaúba propriedades de alto poder de hidrofobização em materiais adsorventes como as argilas (MELO; MELO; PINTO, 1998; SILVA Jr., et al., 2003), tornando os materiais com afinidade a compostos orgânicos (BORBA et al., 2011).

Este trabalho teve como objetivo estudar a preparação e caracterização de materiais naturais (bentonita, vermiculita e diatomita) hidrofobizadas com cera de carnaúba para aplicação como adsorventes.

Experimental

Materiais:

Os materiais naturais empregados foram: bentonita, vermiculita e a diatomita, todas obtidas na região nordeste do Brasil (Santa Luzia - PB). A cera de carnaúba utilizada foi do tipo negra de produção regional do estado do Rio Grande do Norte.

Procedimento de hidrofobização:

A cera de carnaúba, sem tratamento, foi aquecida à 100°C, e sob agitação adicionado os adsorventes, na razão em massa de 1:10 (1g de cera para 10g de material) posteriormente seca em estufa a 70°C por 6 horas (BORBA et al., 2011).

Caracterização dos materiais:

Os materiais de partida e os hidrofobizados com cera de carnaúba foram caracterizados por diversas técnicas complementares:

Microscopia eletrônica de varredura Philips modelo XL30 ESEM. O procedimento

de preparação dos materiais para a análise consistiu na deposição de uma porção do sólido sobre uma fita adesiva de carbono fixada no porta-amostra. Em seguida, foi depositada uma fina camada de ouro para a condutividade da amostra.

Difração de Raios X Shimadzu, modelo XRD-7000 utilizando filtro de Ni, corrente de 30mA e radiação Cu- α ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$).

Espectroscopia na região do Infravermelho com transformada de Fourier da Bomem modelo MB 102, usando brometo de potássio (KBr) como agente dispersante.

Análise termogravimétrica Shimadzu-modelo TG/DTA 60H, a uma vazão de aquecimento de 10°C min⁻¹, na faixa de temperatura ambiente até 900°C, utilizando-se atmosfera dinâmica de nitrogênio na vazão de 50 mL min⁻¹ e cadinhos de alumina.

O Inchamento Foster foi realizado em duplicata para avaliar a capacidade de adsorção dos materiais, utilizando alguns dispersantes (compostos orgânicos e mistura de compostos orgânicos), tais como: acetona, etanol, diesel e gasolina. O procedimento consistiu em adição de 1 grama de argila lentamente em proveta de 100 mL, com 50 mL do dispersante. Após 24 horas mediu-se o volume ocupado (sem agitação), e agitou-se por 5 minutos e afere-se novamente após 24 horas (com agitação). Observa-se o resultado do inchamento em mL/L.

Resultados e Discussão

A seguir se apresenta os resultados de caracterização dos materiais hidrofobizados e posteriormente o comportamentos deles frente ao inchamento Foster.

Bentonita:

A argila bentonita é uma argila natural rica no argilomineral montmorillonita (família

2:1 do grupo da esmectita) como pode-se comprovar pelo difratograma de raios X (Figura 1) onde se observam a reflexão em $2\theta = 7,2^\circ$ referente a um espaçamento basal (d001) de $12,2 \text{ \AA}$ típico de montmorillonitas na forma sódica. Observa-se também que a bentonita possui quartzo como impureza ($2\theta = 26,5^\circ$).

Após o tratamento com a cera de carnaúba (1:10 equivalente a 9% de cera em peso), observa-se um deslocamento da reflexão 001 de $2\theta = 7,2$ para $5,76^\circ$, que corresponde a um aumento do espaçamento basal de $12,2 \text{ \AA}$ a $15,3 \text{ \AA}$. Esse aumento do espaçamento basal pode ser atribuído a diferentes graus de hidratação dos cátions interlamelares ou da própria inserção da cera de carnaúba na região interlamelar da argila bentonita. Observa-se que as outras reflexões da argila são mantidas, comprovando a integridade da lamela (estrutura da argila) após o processo de hidrofobização. As micrografias (Figura 2) mostraram a morfologia lamelar da bentonita e que a mesma é preservada pós a hidrofobização com a cera de carnaúba, concordando com os resultados de difração de raios-X.

Figura 1 - Difratogramas de Raios X e micrografia (aumento 5.000x) da Bentonita natural (a) e hidrofobizada com cera de carnaúba (b).

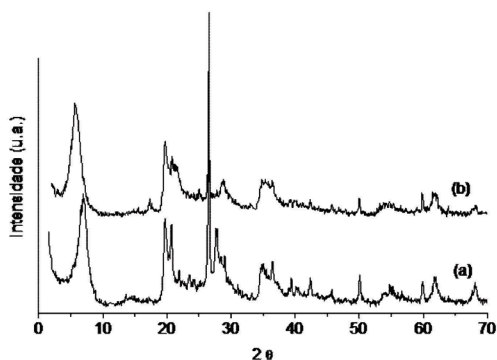
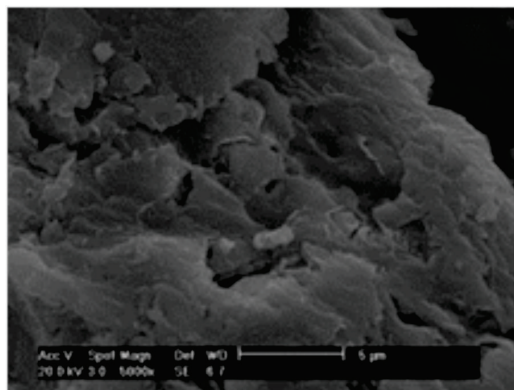
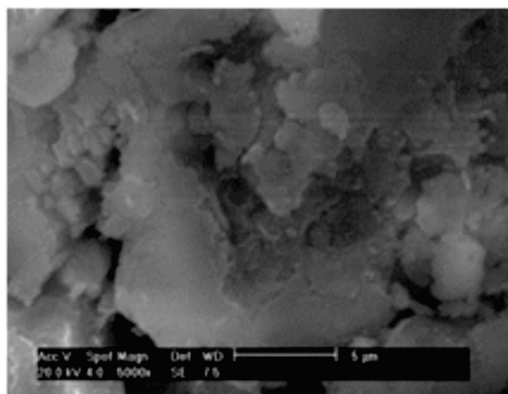


Figura 2 - Micrografias (aumento 5.000x) da Bentonita natural (a) e hidrofobizada com cera de carnaúba (b).



a

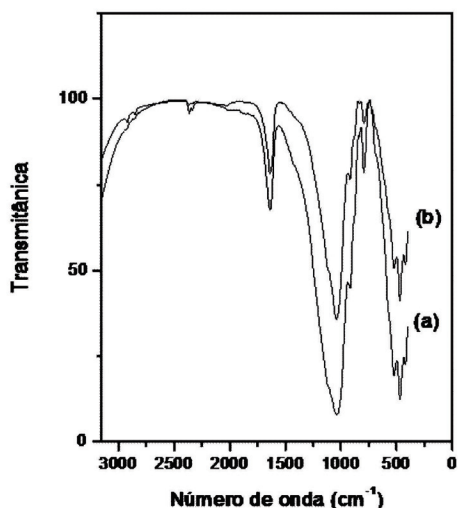


b

As análises termogravimétricas mostraram que a bentonita apresenta uma perda de massa de aproximadamente 11% até 200°C devida a água adsorvida intercalada entre as lamelas e a água de coordenação dos cátions interlamelares. Em temperaturas mais altas ocorre mais uma perda de cerca de 4%, referente à perda de hidróxidos estruturais, totalizando aproximadamente 15% de perda de massa. Após o processo de hidrofobização, a bentonita com cera apresenta uma perda inicial de 13% (até uns 150°C) e em temperaturas mais altas ocorre uma perda de 3%, totalizando 16% de perda. Estes resultados indicam que a cera (9% foi incorporado) entrou na região interlamelar, retirando a água adsorvida intercalada.

A Figura 3 apresenta o espectro no infravermelho da bentonita antes e após tratamento, observa-se as vibrações referentes à estrutura da montmorillonita entre 600 e 1500 cm^{-1} . Observa-se duas bandas a 2851 e 1921 cm^{-1} referentes as vibrações de estiramento simétrico e assimétrico do grupo CH_2 respectivamente, indicando que a cera foi incorporada (SILVESTEIN, 2006).

Figura 3 - Espectro no infravermelho da bentonita natural (a) e hidrofbizada (b)



Vermiculita:

A vermiculita é uma argila da família 2:1 (grupo da vermiculita). Sua estrutura é lamelar e pode ser expandida através de um tratamento térmico. A Figura 3 apresenta o difratograma de raios-X da vermiculita antes e após tratamento com a cera de carnaúba, observa-se que as reflexões típicas da vermiculita ($2\theta = 6,2; 9,6; 18,7$) permaneceram, indicando que não ocorrem modificações estruturais no material com a incorporação da cera. A microscopia eletrônica de varredura apresenta a morfologia lamelar e que a mesma se mantém após incorporação da cera (Figura 5). Estes resultados indicam que a cera foi incorporada na superfície da

vermiculita expandida (na região expandida e não interlamelar).

Figura 4 - Difratoogramas de raios X da vermiculita natural expandida (a) e após hidrofbização com a cera de carnaúba (b).

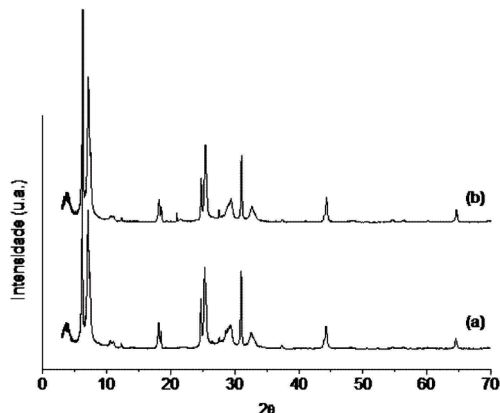
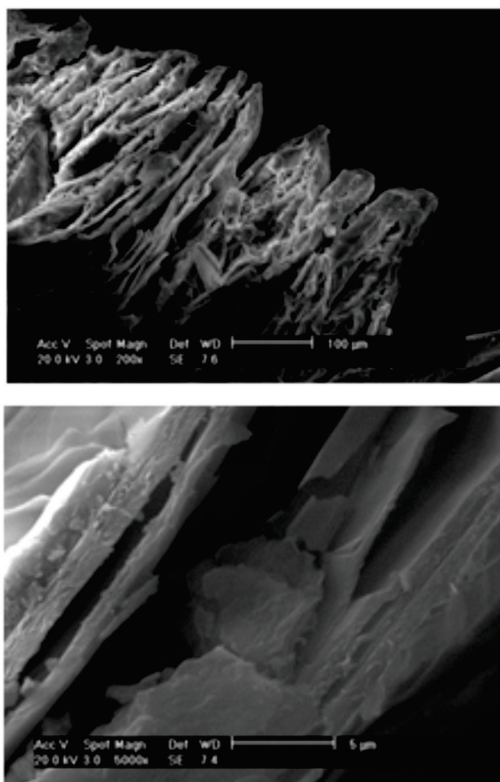
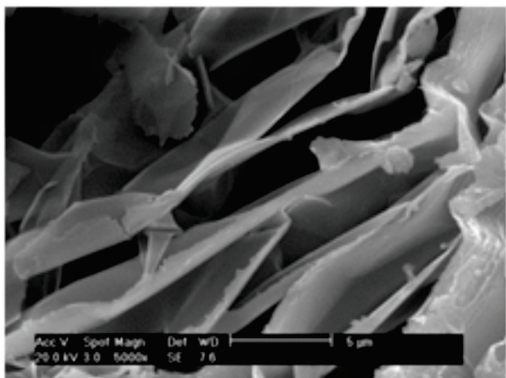


Figura 5 - Micrografias da vermiculita expandida e hidrofbizada com cera de carnaúba.

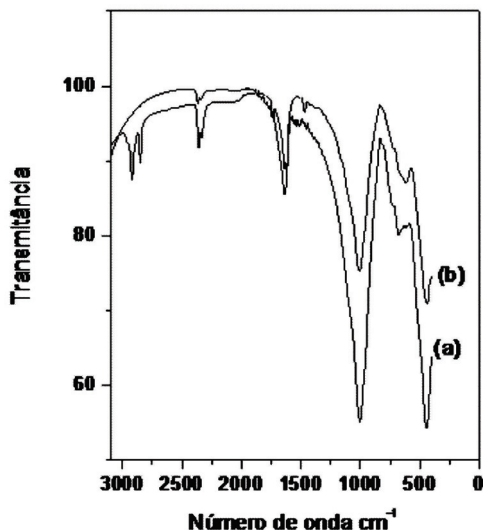




As análises termogravimétricas mostraram que a vermiculita expandida apresentou uma perda de massa de aproximadamente 11% até 400°C e depois de hidrofobizada com cera de carnaúba apresentou 20,4% de perda de massa até 400°C, indicando que 9,4% de cera foi incorporada no material, que está de acordo com a quantidade empregada (1g de cera para 10g de vermiculita). As perdas massa relacionadas ao desprendimento de água podem ser determinadas nos dois materiais e referem-se às moléculas localizadas nas camadas entre as folhas de silicato somadas àquelas adsorvidas na superfície do material (umidade) (ADDY et al., 2012).

A Figura 6 apresenta os espectros na região do infravermelho da vermiculita expandida e hidrofobizada, vermiculita apresenta comportamento semelhante da bentonita, porém a região de estiramento assimétrico é em 1004 cm⁻¹ (SANTOS et al., 2002). Observa-se duas bandas a 2811 e 1917 cm⁻¹ referentes às vibrações de estiramento simétrico e assimétrico do grupo CH₂ respectivamente e outra em 1465 cm⁻¹ correspondente as vibrações de flexão do grupo CH₃ (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2006), indicando que a cera foi incorporada. As outras vibrações referentes à estrutura da vermiculita foram mantidas

Figura 6 - Espectro no infravermelho da vermiculita expandida (a) e hidrofobizada com cera de carnaúba (b).



Diatomita

A diatomita é um material natural de origem sedimentar, constituída a partir do acúmulo de carapaças de algas diatomáceas que foram se fossilizando pelo depósito de sílica em sua estrutura. A diatomita não possui estrutura cristalina, é um material amorfo, como se comprova pelo difratograma apresentado na Figura 7. Esta diatomita, em particular, possui quartzo ($2\theta = 26,6^\circ$) como impureza. Após a hidrofobização com a cera de carnaúba, o material continua com sua estrutura amorfa.

As análises de microscopia eletrônica de varredura (Figura 8) apresentam a morfologia típica de diatomitas com poros devidos a sua formação. Não se observam modificações morfológicas após a incorporação da cera.

Figura 7 - Difratomogramas de raios X e micrografia da diatomita natural (a) e hidrofobizada com cera de carnaúba (b).

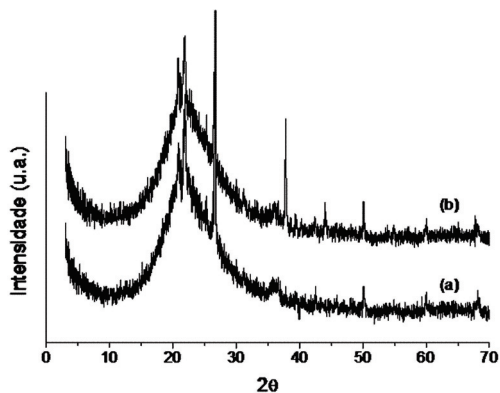
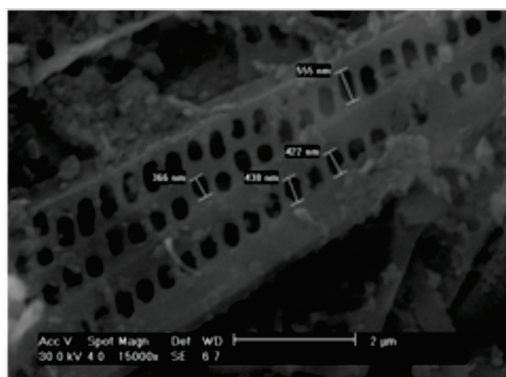
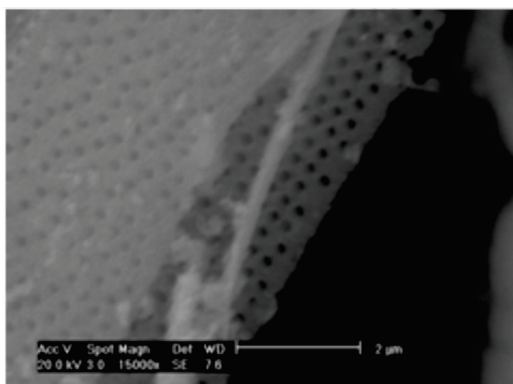


Figura 8 - Micrografias da diatomita natural (a) e hidrofobizada com cera de carnaúba (b).



a



b

As análises termogravimétricas da diatomita mostraram que a diatomita natural

praticamente não possui perdas de massa e que depois do processo de hidrofobização apresenta aproximadamente 10% de perda de massa, o que está de acordo com a quantidade de cera de carnaúba incorporada.

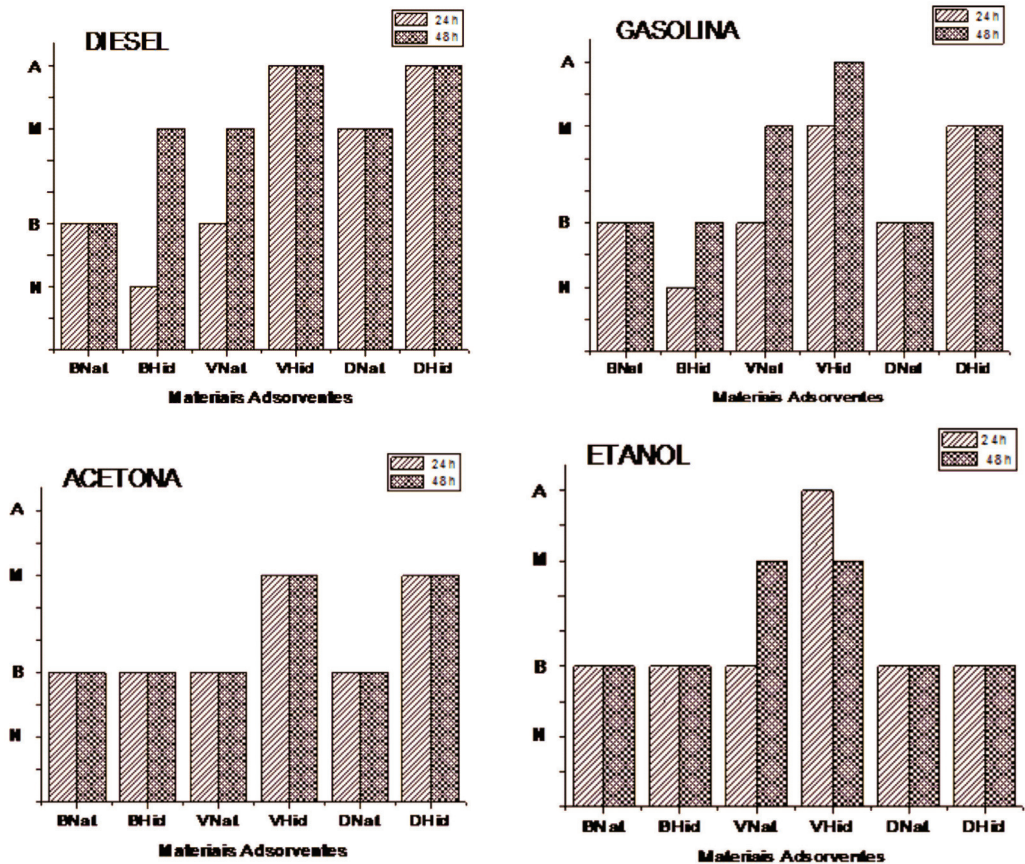
A espectroscopia no infravermelho para as amostras de diatomita naturais apresentaram bandas características do material como a banda observada a $\sim 3500\text{ cm}^{-1}$ pode ser atribuída a combinações de oscilações simétricas e assimétricas do OH da molécula de água ou pode ser devida a oscilações de molécula de água localizadas em posições diferentes (GIANETO, et al., 2000; HUNGER, et al., 2006), após a incorporação da cera de carnaúba apresentaram as bandas a aproximadamente 2917 e 2851 cm^{-1} referentes as vibrações CH_2 indicando a presença da cera.

Inchamento Foster

Borba et al. (2011) demonstraram em argilas organofílica inchamento alto para os dispersantes, possivelmente atribuído pela presença do surfactante (cera de carnaúba) entre as lamelas. Os materiais estudados nesse trabalho, também, apresentaram índice elevado de inchamento e este índice foi incrementado após o tratamento de hidrofobização com a cera de carnaúba. (Figura 9).

Observou-se que todos os materiais utilizados possuíam maior afinidade com o diesel, seguidos da gasolina. Após o tratamento com a cera de carnaúba, ocorre um aumento da capacidade de adsorção. A vermiculita natural e hidrofobizada apresenta capacidade de inchamento superior com todos os compostos, provavelmente por estar na forma expandida. Segue a diatomita que possui uma estrutura aberta devido a porosidade, facilitando assim a capacidade de adsorção. A cera na região interlamelar da bentonita de certa forma bloqueia o acesso, ou pela interação com as lamelas mantém o material intercalado e não incha no experimento Foster.

Figura 9 - Resultados do Inchamento Foster para os diferentes materiais (BNat = Bentonita Natural; BHid = Bentonita Hidrofobizada; VNat = Vermiculita Natural; VHid = vermiculita Hidrofobizada; DNat = Diatomita Natural; DHid = Diatomita Hidrofobizada) em 4 líquidos: Diesel, Gasolina, Acetona e Etanol. Considerou-se as seguintes condições: N = não inchamento, valor menor ou igual a 2 mg/L; B = baixo, valor de 3 a 5 mg/L; M = médio, valor de 6 a 8 mg/L; A = Alto, valor acima de 8 mg/L.



Conclusões

Os materiais naturais, bentonitas, vermiculitas e diatomita foram hidrofobizados através de incorporação de cera de carnaúba. A estrutura e morfologia dos materiais não foram modificadas, excetuando-se a bentonita que teve um aumento do espaçamento

basal devido à incorporação de cera na região interlamelar. Foi comprovado pela difração de raios X, espectroscopia no infravermelho e pelas análises termogravimétricas que ocorreu a incorporação de cera nos materiais. Estes materiais hidrofobizados se mostraram eficientes como adsorventes pelo inchamento Foster. As melhores capacidades de adsorção foram da vermiculita pela maior acessibilidade da cera na sua superfície.

AGRADECIMENTOS

Aos projetos CTPETRO – FINEP/LIEM, CAPES pela bolsa concedida

AUTORES

Loiva Liana Santos Borba - Aluna da pós-graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte. E-mail: loivaliana@hotmail.com

Maryelzy Felipe David de Oliveira - Aluna da pós-graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

Dulce Maria de Araújo Melo - Professora, Pesquisadora, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

Marcus de Araújo Melo - Professor, Pesquisadora, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

Sibele Berenice Castellã Pergher - Professora, Pesquisadora, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Programa de Pós-Graduação em Química – PPGQ - Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte. E-mail: sibeelpergher@gmail.com

REFERÊNCIAS

ADDY, M.; LOSEY, B.; MOHSENI, R.; ZEOTENIKOV, E., VASILIEV, A.; Adsorption of heavy metal ions on mesoporous silica-modified montmorillonite containing a grafted chelate ligand. **Appl. Clay Sci**, 59, 115, 2012.

BOUMBIMBA, R. M.; WANG, K.; BAHLOULI, N.; AHZI, S.; REMOND, Y.; ADDIEGO, F.; Experimental investigation and micromechanical modeling of high strain rate compressive yield stress of a melt mixing polypropylene organoclaynanocomposites. **Mechanics of Materials**, v.52, p.58-68, 2012.

BORBA, L. L. S.; et al. **Caracterização de adsorventes para aplicação no tratamento de efluentes**. 16º Encontro Brasileiro de Catálise, São José dos Campos, 2011.

GAMIZ, B.; CELIS, R. MERMOSÍN, M. C.; CORNEJO, J.; Johnston, C. T. ; Preparation and characterization of spermine-exchanged montmorillonite and interaction with the herbicide fluometuron. **Appl. Clay Sci**, v.58, p.8-15, 2012.

IKHTIYAROVA, G. A.; OZCAN, A. S. ; GOK, O.; OZCAN, A.; Characterization of natural- and organobentonite by XRD, SEM, FT-IR and thermal analysis techniques and its adsorptionbehaviour in aqueous solutions. **Clay Minerals**, v.47, p.31–44, 2012.

LI, Z.; CHANG, P. H.; JIANG, W. T.; JEAN, J. S.; HONG, H.; Mechanism of methylene blue removal from water by swelling clays. **Chem. Eng. J.**, v.168, p.1193-1200, 2011.

- LIN, S. H.; HSIAO, R. C.; JUANG, R. S.; Removal of soluble organics from water by a hybrid process of clay adsorption and membrane filtration. **J. Hazard. Mater.**, v.135, p.135-140, 2006.
- MELO, M.A.F.; MELO, D.M.A.; PINTO, C.H.C.; Carnauba wax used as an hydrophobic agent for expanded vermiculite. **Braz. J. Chem. Eng.**, v.15, 1998.
- NETO, A. F. A.; VIEIRA, M. G. A.; SILVA, M. G. C.; Cu(II) Adsorption on Modified Bentonitic Clays: Different Isotherm Behaviors in Static and Dynamic Systems. **Materials Research**, v.15 p.114-124, 2012.
- RAUF, W.; TAHIR, S. S.; KANG, J. H.; CHANG, Y. S.; Equilibrium, thermodynamics and kinetics studies for the removal of alpha and beta endosulfan by adsorption onto bentonite clay. **Chem. Eng. J.**, v.192, p.369-376, 2012.
- REBELO, M. M.; CUNHA, M. V. P. O.; CORREA, J. A. M.; Hidróxidos duplos lamelares à base de escória de alto forno. **Quim Nova**.v.35, p.883-888, 2012.
- SALVADOR, T.; MARCOLINO, I. H.; ZAMORA, P. P.; Degradação de corantes têxteis e remediação de resíduos de tingimento por processos fenton, foto-fenton e eletro-fenton. **Quim Nova**.v.35, p.932-938, 2012.
- SANCHEZ, A.G.; AYUSO, E. A.; BLAS, O.J.; Sorption of Heavy Metals from Industrial Waste Water by Low-Cost Mineral Silicates. **Clay Miner**, v.34, 469, 1999.
- SIEBDRATH, N.; ZISKIND, G.; GITIS, V.; Cleaning secondary effluents with organoclays and activated carbon. **J. of Chem. Technol. and Biotechnol.**, v.87, 2011.
- SILVA Jr, U. G.; MELO, M. A. F.; SILVA, A. F.; FARIAS, R. F.; Adsorption of crude oil on anhydrous and hydrophobized vermiculite. **J. Colloid Interface Sci.**, 260, 2003.
- SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J.; **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. Rio de Janeiro: LTC, 2006.
- SANTOS, C. P. F.; MELO, D. M. A.; MELO, M.A.F; SOBRINHO, E.V.; **Cerâmica**, 48, 308, 2002.
- GIANETO, G.; MONTES, A.; RODRIGUES, G.; **Zéolitas: Características, propiedades y aplicaciones industriales**, Ed. Caracas, 2000.
- HUNGER, J.; BETA, I. A.; BOLHLIG, H.; LING, C.; JOBIC, H.; HUNGER, B.; **J. Phys. Chem. B**, 110, 342, 2006.