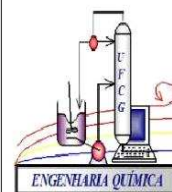




**Universidade Federal de Campina Grande**  
**Centro de Ciências e Tecnologia**  
**Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química**



**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

**ADSORÇÃO DE DERIVADOS DE PETRÓLEO COM VERMICULITA  
ORGANOFILIZADA**

**GILSON CAMILO DOS SANTOS**

**CAMPINA GRANDE - PB  
SETEMBRO/2016**

**GILSON CAMILO DOS SANTOS**

**ADSORÇÃO DE DERIVADOS DE PETRÓLEO COM VERMICULITA  
ORGANOFILIZADA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande, como requisito para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

**Orientador:** Prof. Dr. Gilmar Trindade de Araújo

CAMPINA GRANDE – PB  
SETEMBRO/2016

GILSON CAMILO DOS SANTOS

**ADSORÇÃO DE DERIVADOS DE PETRÓLEO COM VERMICULITA  
ORGANOFILIZADA**

Dissertação apresentada em: \_\_\_\_ / \_\_\_\_ / \_\_\_\_

EXAMINADORES:

---

Prof. Dr. Gilmar Trindade de Araújo  
Orientador (UAEQ – UFCG)

---

Prof. Dr. José Nilton Silva  
Examinador Interno (UAEQ – UFCG)

---

Prof. Dr. Antônio Tavernard Pereira Neto  
Examinador Interno (UAEQ – UFCG)

---

Dr. Francisco de Assis Rodrigues Pereira  
Examinador Externo (DQ – UEPB)

CAMPINA GRANDE – PB  
SETEMBRO/2016

**Dedico a Deus a minha família, razões maiores da minha vida!**

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço a Deus, pai todo poderoso, criador do céu e da terra, por me dar força e sabedoria para concluir este trabalho;

A minha querida esposa, Valquíria de Souza Pedrosa Camilo aos meus filhos, M<sup>a</sup> Julia de Souza Pedrosa Camilo e João Pedro de Souza Pedrosa Camilo;

Minha querida mãe, Josefa Camilo dos Santos e sogra, Elba Ricardo de Souza;

Aos Professores da Unidade Acadêmica de Engenharia Química e a Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, em especial, ao meu orientador Professor: Dr. Gilmar Trindade De Araújo, pela paciência, profissionalismo, ensinamentos e, sobretudo, humanidade;

A Maricé, secretária da Pós-Graduação em Engenharia Química, pela amizade e atenção dedicada desde o início do curso;

A todos os meus amigos que compõe o Laboratório de Química de Biomassa – LQB;

Ao Laboratório de Tecnologia Industrial (LETEQ) DA Universidade Estadual da Paraíba, pelas análises concedidas;

À Universidade Estadual da Paraíba, em especial, ao Departamento de Química sob a chefia da Professora Dra. Edilane. Laranjeira, pela liberação para a minha capacitação;

A Professora Dra. Roberta, pela atenção e ajuda quando mais precisei;

A Elaine Lopes, Guilherme, Aline, Ierlison e Anderson, Flávia (UFPB), pelo companheirismo, auxílio nos experimentos e colaboração nas discussões dos resultados. Serei eternamente grato a vocês!

A Chico (Dr. Francisco) pela amizade, força e contribuição neste trabalho;

Aos meus amigos: António, Fátima, Ademir, Rodolfo, e a todos que contribuíram de forma direta ou indireta na realização deste sonho.

**“Falo no Deus do impossível”.**

## RESUMO

O processo de organofilização tem sido aplicado e estudado na busca por melhorias das propriedades da vermiculita para o seu uso em diversas áreas, como por exemplo, no combate à poluição ocasionada por efluentes industriais contendo petróleo e seus derivados. Neste trabalho, a vermiculita foi modificada com o surfactante CTAB, caracterizada e avaliada quanto a capacidade de adsorção dos derivados de petróleo: gasolina, diesel querosene e óleo lubrificante utilizando as técnicas de capacidade de troca catiônica (CTC), difração de raio X (DRX), inchamento de Foster, espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), análise termogravimétrica (TG/DTG), pelas caracterizações de DRX,FTIR,TG/DTG fica evidenciada a organofilização da vermiculita; que os teste de adsorção e Inchamento de Foster comprovaram que a vermiculita organofilizada retém mais derivados do petróleo na ordem gasolina >diesel>querosene; os testes de comprovaram melhor afinidade na amostra Vorg em relação à Vnat, independente do solvente orgânico utilizado, A cinética de equilíbrio apresentou um tempo de 40 minutos e adsorção de óleo segue o modelo cinético de pseudo-segunda ordem. As isotermas de adsorção mostraram um melhor ajuste ao modelo de Langmuir. A capacidade máxima de adsorção de óleo em  $\text{mg.g}^{-1}$  a  $298 \pm 1$  K foi:  $25,36 \pm 1,194$  mostrando significativa remoção do contaminante e torna o adsorvente uma alternativa a remoção de óleo lubrificante em emulsões.

**Palavras Chave:** Vermiculita; Organofilização; Derivados de petróleo.

## ABSTRACT

The organophilization process has been applied and studied in the search for improvements in vermiculite properties for use in various areas, such as in combating pollution by industrial effluents containing oil and its derivatives. In this work, the vermiculite was modified with CTAB surfactant, characterized and evaluated as the adsorption capacity of petroleum products: gasoline, diesel, kerosene and lubricating oil using the techniques of cation exchange capacity (CEC), X-ray diffraction (XRD), Foster swelling, spectroscopy in the infrared (FTIR), thermal gravimetric analysis (TG / DTG), the characterizations of XRD, FTIR, TG / DTG is evident the organophilization of vermiculite; the adsorption test and Swelling Foster proved that organophilized vermiculite retains more petroleum in order gasoline > diesel > kerosene; The tests proved the best affinity in the sample in relation to  $V_{org} V_{nat}$ , independent of the organic solvent used, the equilibrium kinetics showed a time of 40 minutes and oil adsorption kinetic model follows the pseudo-second order. Adsorption isotherms showed a better fit to the Langmuir model. The maximum adsorption capacity oil in  $mg.g^{-1}$  at  $298 \pm 1$  K was:  $25.36 \pm 1.194$  showing substantial removal of the contaminant and the adsorbent makes an alternative removal of lubricant oil emulsions.

**Keywords:** Vermiculite; Organophilization; Oil.



## LISTA DE FIGURAS

- Figura 1 – Estrutura dos filossilicatos do tipo: (a) 1:1 e (b) 2:1, respectivamente.
- Figura 2 – Estruturas trioctaédrica e dioctaédrica vistas de cima.
- Figura 3 – Estrutura da vermiculita que possui carga negativa em suas Camadas
- Figura 4 – Esquema de organofilização nas argilas lamelares
- Figura 5 – Tipos de isothermas de adsorção.
- Figura 6 – Fluxograma da obtenção da vermiculita organofilizada.
- Figura 7 – Comportamento das amostras (a) Vorg e (b) Vnat quando em água.
- Figura 8 – Teste de adsorção da gasolina, diesel e querosene sob a Vorg.
- Figura 9 – Ilustração do teste de inchamento de Foster utilizando gasolina, querosene e óleo diesel sob a Vorg.
- Figura 10 – Espectro de varredura na região do ultravioleta-visível para o óleo, lubrificante.
- Figura 11 - Curva de calibração do óleo combustível em emulsão.
- Figura 12 – Difractogramas de raios x das argilas Vnat e Vorg.
- Figura 13– Proposta de modelo para organofilização da vermiculita.
- Figura 14 –Espectros de absorção da região do infravermelho para as amostras de Vnat e Vorg.
- Figura 15 – Curvas de TG/DTG da vermiculita (a) Vnat e (b) Vorg.
- Figura 16 – Inchamento de Foster utilizando Vnat (com e sem agitação) em solventes orgânicos.
- Figura 17 – Inchamento de Foster utilizando Vorg (com e sem agitação) em solventes orgânicos
- Figura 18 – Capacidade de adsorção da Vorg em gasolina, diesel e querosene.
- Figura 19 – Efeito do tempo sobre a capacidade de adsorção do óleo combustível.
- Figura 20 – Cinética de adsorção aplicada aos modelos de (a) pseudo-primeira ordem e (b) pseudo-segunda ordem na remoção de óleo a  $298 \pm 1\text{K}$ .
- Figura 21 – Comparação das isothermas obtidas pelos modelos cinéticos de adsorção frente à obtida pelos dados experimentais.
- Figura 22 – Efeito da concentração de óleo lubrificante na capacidade de adsorção da Vorg a  $298\text{ K} \pm 1\text{ K}$ .

Figura 23 – Linearização das isotermas de adsorção de óleo a  $298\text{ K} \pm 1\text{ K}$ , de acordo com os modelos de (a) Langmuir (b) Freundlich.

Figura 24 – Comparação das isotermas obtidas pelos modelos de equilíbrio de adsorção frente à obtida pelos dados experimentais

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Capacidade de troca de cátions (CTC) de alguns argilominerais.

Tabela 2 – Considerações adotadas pelo LMPSol para o teste do Inchamento de Foster.

Tabela 3 – Capacidade de troca de cátions da vermiculita.

Tabela 4 – Resultados obtidos das curvas termogravimétrica das amostras Vnat e Vorg.

Tabela 5 – Resultados do teste Inchamento de Foster para as amostras de Vnat e Vorg em diferentes solventes orgânicos.

Tabela 6 – Resultados dos testes de adsorção de gasolina, diesel e querosene pelas amostras de Vnat e Vorg.

Tabela 7 – Parâmetros cinéticos da adsorção de óleo em Vorg a  $298\text{ K} \pm 1\text{ K}$ , de acordo com os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem.

Tabela 8 – Dados da linearização das isotermas de adsorção de óleo sobre a Vorg a  $298\text{ K} \pm 1\text{ K}$  referente aos modelos de Langmuir, Freundlich.

## LISTA DE ABREVIATURAS

Offshore – No mar;

% *Rem* – Percentual de remoção útil;

Vnat – Vermiculita natural;

Vorg – Vermiculita organofílica.

## LISTA DE SIGLAS

ABNT – Agência brasileira de normas técnicas  
ANP – Agência nacional do petróleo  
BHTA – Brometo de hexadeciltrimetil amônio  
CTC – Capacidade de troca de cátions  
CCT – centro de ciências e tecnologia  
CERTBIO – Laboratório de avaliação e desenvolvimento de biomateriais do nordeste  
CETRAMIDE – Brometo de Cetriltrimetilamônio  
DRX – Difração de raio X  
DTG – Termogravimetria diferencial  
FTIR – Infravermelho com transformada de Fourier  
HPAS– Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos  
IF – Inchaço de Foster  
LQB – Laboratório de Química e Biomassa  
LMPSol – Laboratório de Matérias Primas Particuladas e Sólidos Não-Metálicos  
LETEQ – Laboratório de Tecnologia Industrial  
TG – Termogravimetria  
UAEQ – Unidade Acadêmica de Engenharia Química  
UFCG – Universidade Federal de Campina Grande  
UEPB – Universidade Estadual da Paraíba

## LISTA DE SÍMBOLOS

$\text{Al}^{3+}$  - Íon alumínio

$\text{Al}_2\text{O}_3$  - Óxido de Alumínio

$^{\circ}\text{C}$  - Grau Celsius

C - Concentração Final

$C_0$  - Concentração Inicial

$d_{001}$  - Distância basal entre os planos

Fe- Ferro metálico

$\text{Fe}^{2+}$  -Íon Ferro (II)

$\text{Fe}^{3+}$  -Íon Ferro (III)

HCl -Ácido Clorídrico

KBr -Brometo de Potássio

$\text{NH}_3$  -Amônia

$\text{Na}^+$  - Íon sódio

NaCl -Cloreto de Sódio

$\text{Si}^+$  -Íon Silício (III)

$\text{SiO}_2$  -Dióxido de Silício

Mg –Magnésio metálico

## LISTA DE UNIDADES

g - Gramas

h - Hora

KV - Quilovolt

K - Kelvin

L - Litro

mA - Miliampère

meq - Miliequivalente

min - Minutos

mL - Militro

mm - Milímetros

nm - Nanômetros

s - Segundos

$\mu\text{m}$  - Micrômetro

% - Porcentagem

ppm - Partes por milhão

$q_{\text{eq}}$  - Quantidade de Solute Adsorvido por Unidade de Massa

rpm - Rotação por minuto

## SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO .....	18
1.1 Objetivos .....	19
1.1.1 Objetivo geral.....	19
1.1.2 Objetivos específicos .....	19
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	20
2.1 Argilas e Argilominerais .....	20
2.2 Propriedades das argilas e argilominerais .....	20
2.3 Vermiculita .....	23
2.4 Modificações das argilas e argilominerais.....	25
2.5 Tratamentos das argilas com surfactante .....	25
2.6 Estudo de Adsorção.....	27
2.6.1 Modelos de equilíbrio.....	30
2.6.2 Modelo de Langmuir .....	31
2.6.3 Modelo de Freundlich .....	31
2.6.4 Modelos cinéticos de adsorção.....	32
3 MATERIAIS E MÉTODO .....	33
3.1 Materiais .....	33
3.2 Metodologia .....	33
3.3 Preparação da vermiculita organofilizada pelo método direto.....	34
3.4 Caracterização das Argilas .....	35
3.4.1 Capacidade de Troca de Cátions (CTC).....	36
3.4.2 Difração de Raios X (DRX) .....	37
3.4.3 Espectroscopia na Região do Infravermelho (FTIR).....	37
3.4.4 Análise térmica (TG/DTG) .....	37
3.4.5 Capacidade de Adsorção.....	38
3.4.6 Inchamento de Foster (IF) .....	39
3.4.7 Preparação das Emulsões Óleo/Água.....	40
3.4.8 Determinação do Teor de Óleo e Graxa pelo Método do Clorofórmio .....	40
3.4.9 Procedimento da Técnica .....	41



3.4.10 As análises quantitativas do óleo.....	41
3.4.11 Estudos de adsorção .....	42
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	44
4.1 Capacidades de Troca De Cátions (CTC).....	44
4.2 Difração de Raio X (DRX) .....	45
4.3 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho (FTIR) .....	46
4.4 Análise Térmica (TG/DTG) .....	47
4.5 Teste de Inchamento de Foster .....	49
4.6 Capacidade de Adsorção .....	51
4.7 Cinética de adsorção .....	52
4.8 Isoterma de concentração.....	55
5 CONCLUSÕES .....	59
6 REFERÊNCIAS.....	61

## 1 INTRODUÇÃO

A perfuração de poços de petróleo gera diversos riscos, seja ambiental ou social, em particular, a perfuração no ambiente “offshore”, devido aos possíveis vazamentos causados pelas adversidades do ambiente ou pela imprudência dos operadores no exercício das atividades de perfuração, produção e transporte.

A busca do petróleo com as novas descobertas de reservatórios de óleo gera uma grande demanda de projetos de perfuração, sendo esta a única tecnologia que comprova a existência de petróleo (GOVEIA, 2010).

Sendo o petróleo insolúvel em água, quando em meio aquoso, forma as famosas marés negras, e assim, gera dificuldades da sua remoção no sistema contaminado, sofrendo a ação natural do intemperismo e causando danos irreparáveis ao meio ambiente.

A fim de minimizar esses impactos negativos, as empresas petrolíferas têm investido em diversos programas ambientais e incentivado a busca por novas tecnologias que possibilitem tanto a prevenção de acidentes quanto a remoção do petróleo e seus derivados decorrentes de acidentes no ambiente “offshore”, quer seja no processo de extração, produção ou transporte.

Dentre essas tecnologias, o processo de adsorção tem se mostrado como uma alternativa viável frente à remoção do petróleo e seus derivados do ambiente aquático e à minimização dos impactos negativos causados por estes.

As argilas e argilominerais tem sido bastante estudadas como adsorventes na busca por tecnologias aplicáveis à remoção de hidrocarbonetos poluentes de efluentes (PARK, 2011; CUNHA et al, 2014; MAIA 2014; GUOCHENG et al, 2015).

Dentre os diversos tipos de argilas e argilominerais, a vermiculita se destaca por ser um produto atóxico, com excelentes propriedades químicas e físico-químicas, de baixo custo econômico e abundante em nosso Estado da Paraíba, o que a habilita como uma alternativa eficaz para minimizar o impacto gerado por acidentes ambientais envolvendo o petróleo e seus derivados. No entanto, esta se mostra como sendo um mineral hidrofílico fortemente hidratado com fraco poder adsorvente para poluentes orgânicos.

Para contornar esse impasse, se torna necessário uma modificação, como o processo de organofilização, para deixá-la hidrofóbica e, assim, promover a afinidade a poluentes orgânicos, como o petróleo (MAIA, 2014).

Assim, neste trabalho, a vermiculita foi modificada quimicamente com o brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB), caracterizada e avaliada na adsorção dos derivados de petróleo, como gasolina, diesel, querosene e óleo lubrificante.

## 1.1 Objetivos

### 1.1.1 Objetivo geral

Obter a vermiculita organofilizada e avaliar a sua capacidade de adsorção frente aos derivados do petróleo.

### 1.1.2 Objetivos específicos

- Obter a vermiculita modificada organicamente com o brometo de cetiltrimetilamônio – CTAB ( $C_{19}H_{42}NBr$ );
- Determinar a CTC (Capacidade de Troca Catiônica) da vermiculita natural;
- Caracterizar a vermiculita antes e após a modificação através das técnicas de Difratométrie de raios x (DRX), espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR), análise termogravimétrica (TG/DTG), etc.;
- Avaliar a afinidade da vermiculita organofilizada com os derivados de petróleo, a saber, gasolina, querosene e diesel, através do teste de inchamento de Foster;
- Realizar teste de adsorção com gasolina, querosene e diesel;
- Avaliar a capacidade da vermiculita modificada na remoção de óleo combustível em emulsão.

## **2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

### **2.1 Argilas e Argilominerais**

As argilas têm sido muito úteis desde os primórdios da civilização. Há 10 mil anos atrás, o homem já utilizava a argila (barro) para a fabricação de utensílios domésticos. As argilas estão presentes em praticamente todos os solos e ainda podem ser encontradas no estado puro em depósitos minerais. Existem indícios de que a argila participa como catalisadora em vários processos naturais como a formação do petróleo, transformação química em solos e reações catalítica com aminoácidos ligados a origem da vida Harvey and Lagaly, (2006).

Diversas conotações podem ser aplicadas para o termo “argila”, dependendo da área estudada (mineralogia, cerâmica, química, petrologia etc). Entretanto, podemos definir argila como sendo uma rocha, formada por minerais argilosos (argilominerais), matéria orgânica e impurezas como feldspato e quartzo (LOPES, 2010), que se torna plástica quando pulverizada e misturada com água em proporções adequadas. As argilas estão presentes em muitos materiais utilizados nas tecnologias mais avançadas (ATKINS; JONES, 2006).

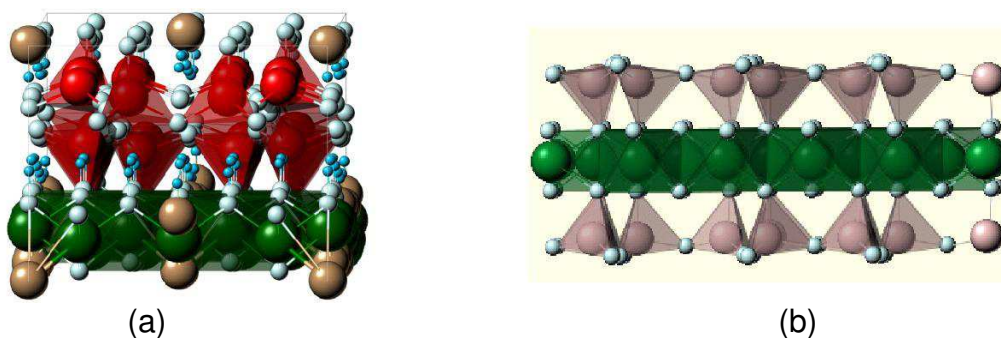
De acordo com o Ministério de minas e energia (2009) na agricultura como agente antiadensante em campos gramados, na construção civil, como agregado para concretos leves, utilizados como contra pisos ou enchimento de lajes metálicas (forma laje) industriais siderúrgicas em cubas de fundição de aço em que o baixo teor de carbono é um requisito, o concentrado de vermiculita é um excelente material para a cobertura do cadinho e ambientais, uma aplicação ambiental importante da vermiculita é como agente hidrofóbico como coletor de hidrocarboneto em meio aquoso. Com o crescimento da indústria de extração de petróleo no país, prevê-se um crescimento do consumo para esta aplicação.

### **2.2 Propriedades das argilas e argilominerais**

Os argilominerais são materiais particulados de granulometria muito fina, geralmente inferior a 2  $\mu\text{m}$ , formam uma família importante chamada de filossilicatos e se diferenciam estruturalmente por camadas formadas por folhas tetraédricas ligadas a folhas octaédricas (NQUETNKAM, 2011).

As folhas tetraédricas e octaédricas das argilas podem se combinar para formar duas estruturas diferentes. A estrutura 1:1 é formada por uma folha tetraédrica combinada a outra octaédrica. Por sua vez, a estrutura 2:1 é formada por duas folhas tetraédricas combinadas a uma folha octaédrica central, conforme ilustrado na figura 1.

**Figura 1 - Estrutura dos filossilicatos do tipo: (a) 1:1 e (b) 2:1, respectivamente.**



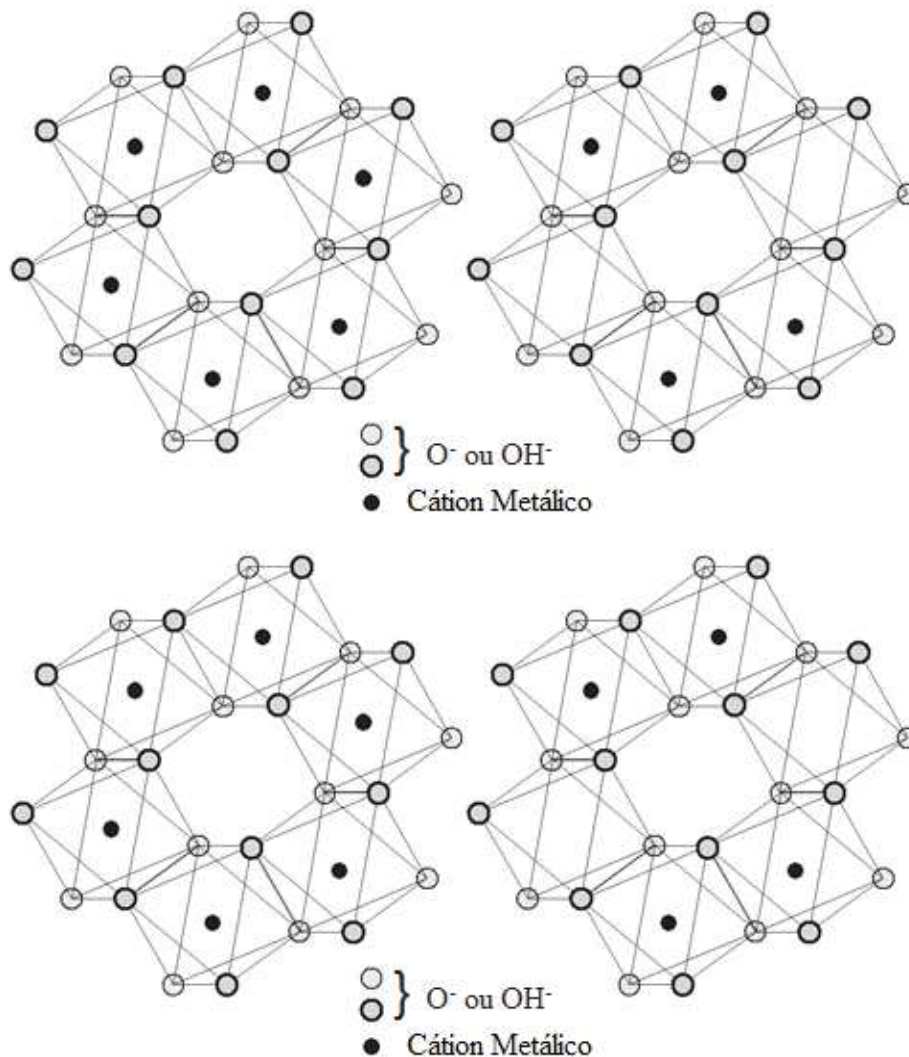
Fonte: AVELINO,( 2009).

Quando as folhas tetraédricas e octaédricas se juntam formando uma camada, a estrutura resultante pode ser eletricamente neutra ou carregada negativamente. A estrutura será eletricamente neutra se a folha octaédrica contiver cátions trivalentes em dois sítios octaédricos (geralmente  $\text{Al}^{3+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ ) com uma vacância no terceiro octaédrico; cátions bivalentes (geralmente  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$ ) ocupam todos os sítios octaédricos; a folha tetraédrica contiver  $\text{Si}^{4+}$  em todos os tetraedros. A carga negativa da camada ocorre da substituição de  $\text{Si}^{4+}$  por  $\text{Al}^{3+}$  nos sítios tetraédricos; substituição de  $\text{Al}^{3+}$  ou  $\text{Mg}^{2+}$  por cátions de cargas mais baixa nos sítios octaédricos; a presença de vacâncias. A variabilidade de carga é reconhecida como uma das características mais importantes dos argilominerais 2:1, isso porque induz a ocupação do espaço interlamelar por cátions trocáveis (BRIGATTI, 2006). Esses tipos de ocorrência são chamados de substituições isomórficas, nos quais os íons de carga distintas na rede fazem com que as camadas 1:1 e 2:1 não estejam eletricamente neutras. Desta forma, o excesso de carga é neutralizado por vários tipos de espécies interlamelares, como cátions individuais, cátions hidratados e grupos de hidróxidos (RAY, 2005; BRIGATTI, 2006).

Os argilominerais ainda podem ser classificados em subgrupos de acordo com a ocupação dos sítios octaédricos, ou seja, na estrutura da camada 1:1, a unidade de célula inclui seis sítios octaédricos para quatro tetraédricos, e na estrutura da camada 2:1, a unidade de célula é formada por seis sítios octaédricos para oito tetraédricos. Quando todos os seis sítios octaédricos estão ocupados às estruturas são conhecidas

como trioctaédrico, enquanto que se apenas quatro dos seis sítios octaédricos forem ocupados, a estrutura é denominada dioctaédrica (BRIGATTI, 2006), conforme ilustrado na Figura 2.

**Figura 2 – Estruturas do tipo (a) trioctaédrica e (b) dioctaédrica vistas de cima.**



Fonte: MAIA (2014).

Valenzuela-Díaz(1994) e Santos (1992) classificam os argilominerais em grupos, em função da composição química ou das características da estrutura cristalina, ou seja, conforme se organizam as diferentes celas unitárias. Assim, temos os seguintes grupos:

- Grupo da caulinita;
- Grupo da serpentina;
- Grupo das micas;

- Grupo das esmectitas;
- Grupo das vermiculitas;
- Grupo da clorita;
- Grupo da paligosquita;
- Camadas mistas.

### 2.3 Vermiculita

A vermiculita é um argilomineral abundante na natureza, sendo um filo silicato do tipo 2:1 em que a folha octaédrica central, que contém geralmente  $\text{Al}^{3+}$ , está entre duas folhas tetraédricas geralmente de  $\text{Si}^{4+}$  (figura 3). A vermiculita é um aluminossilicato de fórmula geral idealizada  $M^+(Mg_3)(Si_3AlO_{10})(OH)_2, yH_2O$ , onde  $M^+$  pode ser outros metais com teor pequeno em relação ao alumínio e  $yH_2O$  (quantidade em mol de água) que pode variar de 0 a quantidades superiores a 5 (WHITTINGHAM, 1989).

A vantagem de se usar a vermiculita é que tem um preço mais acessível frente a outros argilominerais, além de uma capacidade de troca catiônica (CTC) maior em comparação com outras argilas, como por exemplo, a hectorita, saponita e montmorilonita (FERNÁNDEZ; FERNÁNDEZ; ARANBURU, 2013). A vermiculita começou a ser explorada amplamente na década 60, como revestimento e isolante de peso leve com alta resistividade térmica (Ali *et al.*, 2014).

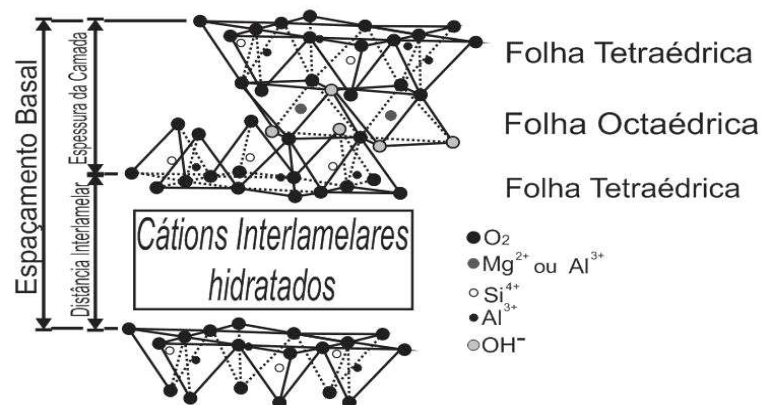
A vermiculita é um argilomineral de extrema importância, em virtude da facilidade de troca iônica no espaço interlamelar e da grande área específica reativa.

A carga negativa da vermiculita é compensada pela presença de íons trocáveis hidratados de  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$  e  $\text{K}^+$  no espaço interlamelar, tornando-a bastante difícil de trocar cátions com compostos orgânicos, principalmente por essa grande densidade de carga negativa intercamada (FERNÁNDEZ; FERNÁNDEZ; ARANBURU, 2013). Após a modificação da vermiculita por tratamento ácido ou com surfactante, ela adquire propriedades interessantes tais como esfoliação, redução de tamanho das partículas, maior área específica entre outras (KEHAL; REINERT; DUCLAUX, 2010).

Ainda, de acordo com Maia (2014), quando submetida a um forte aquecimento em um curto período de tempo, ela sofre inchamento e a água localizada entre as

camadas logo se vaporiza, causando um efeito destrutivo em sua estrutura, originando um material esfoliado e poroso que pode ser usado na construção civil, agricultura, horticultura, como isolante acústico e térmico, como adsorvente, dentre outros (MARCOS; RODRÍGUEZ, 2014).

**Figura 3 – Estrutura da Vermiculita que Possui Carga Negativa em suas Camadas**



Fonte: GUERRA, (2006)

A Vermiculita apresenta uma moderada carga negativa superficial, que varia de 100 a 150 meq/100 g, como pode ser observado na Tabela 1. A diferença na CTC deve-se à natureza e localização dos sítios ativos na rede do argilomineral.

**Tabela 1 – Capacidade de troca catiônica (CTC) de alguns argilominerais.**

<b>Argila</b>	<b>CTC (meq/100g de argila)</b>
Caulinita	3 - 15
Heloisita 2H <sub>2</sub> O	5 - 10
Heloisita 4H <sub>2</sub> O	10 - 40
Ilita	10 - 40
Clorita	10 - 40
Sepiolita – atapulgita	20 - 35
Esmectita	80 - 150
Montmorilonita	80 - 200
Vermiculita	100 - 150

Fonte: (SANTOS 1975).

Os íons trocáveis são geralmente mantidos em torno das arestas laterais das partículas dos argilominerais; O processo de troca iônica não requer somente um meio



líquido para ocorrer, pode efetuar-se entre faces ou, ainda, entre partículas do argilomineral e outro mineral qualquer (SANTOS 1975).

#### **2.4 Modificações das argilas e argilominerais**

Por causa de sua disponibilidade local e baixo custo, diferentes tipos de argilas tem ganhado destaque em participação como adsorventes (MAIA, 2014). No entanto, as argilas hidrofílicas não são adequadas para a adsorção de compostos orgânicos. Assim, a modificação de sua estrutura por tratamento ácido ou com surfactante por troca de seus cátions, proporciona as argilas um poder de adsorção significativa (MIRMOHAMADSADEGGHI, 2012). Essa modificação normalmente é feita por troca de cátions, sendo a CTC, capacidade de troca catiônica que define a quantidade equivalente de cátions trocáveis. Algumas das propriedades físico-químicas das argilas são comprometidas pela quantidade e tipo desses cátions (YENER, 2012).

#### **2.5 Tratamentos das argilas com surfactante**

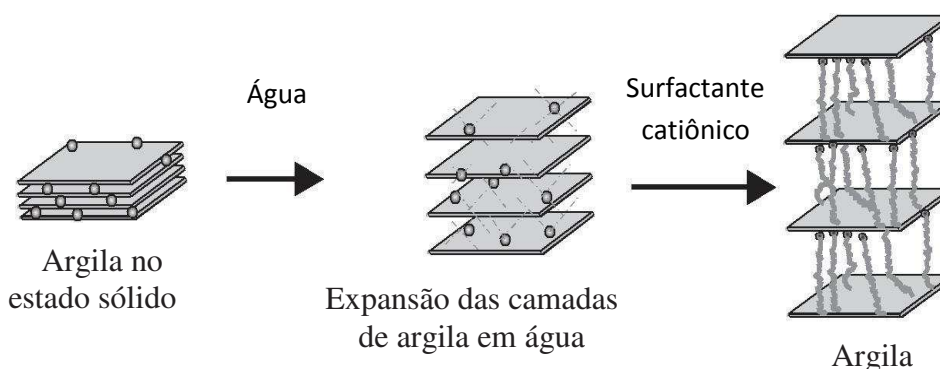
As argilas têm camadas expansivas, e entre suas camadas, existem cátions inorgânicos para compensar a carga negativa dessas camadas. Esses cátions sofrem hidratação forte tornando o espaço interlamelar das argilas hidrofílico. Com isso, torna as argilas naturais com afinidade bastante fraca para compostos orgânicos hidrofóbicos, portanto raramente são utilizadas para a adsorção de poluentes orgânicos (ZHU, 2009).

O tratamento de argilas naturais com cátions orgânicos tem atraído interesse de estudiosos e o aumento do espaçamento interlamelar tem sido um parâmetro importante (KOOLI; YAN, 2013). Uma maneira de melhorar a afinidade com compostos orgânicos é a troca de seus cátions inorgânicos por cátions orgânicos. Assim, as argilas organofílicas criadas neste tratamento são hidrofóbicas porque seus cátions orgânicos são fracamente hidratados. Em contra partida, tem uma grande afinidade por compostos orgânicos (ZHU, 2014). Depois da inserção do surfactante entre as camadas da argila, aumenta a distância interlamelar e a afinidade com poluentes orgânicos (NGUYEN, 2013). As argilas organofílicas, além de adsorção de poluentes em água, também são utilizadas como catalisadores, precursores para a preparação de argilas estruturais porosas, nanocompósitos, espessantes em tintas,

graxas, óleo de perfuração, na indústria plástica como homogeneizantes (KOOLI; YAN, 2013) e no revestimento de aterros e barreiras de sorção evitando a poluição de águas subterrâneas (ZHU, 2009).

As argilas organofílicas podem ser preparadas usando dois tipos de surfactante. O primeiro seria usando um cátion orgânico que contenha pelo menos uma cadeia alquila longa e a segunda um cátion orgânico com radicais alquila pequenos e compactos (ZHU, 2014). O processo de modificação baseia-se na reação de troca de cátions  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^{+}$  ou  $\text{Na}^{+}$  pelo cátion orgânico presente em solução que está em contato com a argila (KOOLI; YAN, 2013) como mostra a Figura 4.

**Figura 4 – Esquema de organofilização nas argilas lamelares**



Fonte: Adaptada de PAIVA; MORALES; DÍAZ,( 2008)

O espaçamento basal da argila natural antes da modificação é menor em comparação com a argila organofílica. Quando há a intercalação do surfactante entre camadas, transforma a propriedades de superfície de hidrofílica para hidrofóbica além de aumentar o espaçamento basal significativamente (ZHU, 2007). Com base no espaço interlamelar ocupado por surfactante (por exemplo, sais de amônio), pode-se propor vários modelos de como esses surfactantes estão intercalados (HE, 2006).

Segundo Maia, 2014 a monocamada e a bicamada normalmente são formadas quando o surfactante é constituído por íons de alquilamônio de cadeia curta. O espaçamento basal é de aproximadamente 1,4 nm para monocamadas e de 1,8 nm para bicamadas. A pseudo-tricamada são formadas por surfactante de pelo menos uma cadeia longa. Essa estrutura apresenta três camadas alquílicas torcidas com um

espaçamento basal de aproximadamente 2,2 nm. Já o arranjo do tipo parafina é formado quando o surfactante é constituído de duas cadeias alquílicas longas. Essas duas cadeias longas de alquila podem ficar em forma de V, para isso, todas as ligações C – C devem está em transconformação.

O espaçamento basal dessas estruturas aumenta linearmente com o comprimento das cadeias alquila (LAGALY; OGAWA; DÉKÁNY, 2006). O arranjo, além do tipo, também depende da concentração do surfactante. Concentrações diferentes do mesmo surfactante podem gerar arranjos diferentes. Por exemplo, o brometo de hexadeciltrimetilamônio pode gerar arranjos do tipo monocamada, bicamada e até do tipo parafina (LOPES, 2010). Por causa de seus cátions inorgânicos hidrofílicos localizados entre camadas, a vermiculita tem potencial de adsorção de poluentes orgânicos fracos (TANG; YANG; YI, 2012). Entretanto, esses íons podem dar lugar, por troca de cátions, a surfactantes catiônicos, tais como sais quaternários de amônio, por exemplo, brometo de hexadeciltrimetilamônio (BHTA), tornando-a vermiculita organofílica (HE, 2013). Assim sendo, reduz grandemente a camada hidrofílica interlamelar, aumenta o espaço entre as camadas e por fim, aumentando a capacidade de adsorção de compostos poluentes hidrofóbicos orgânicos (TANG; YANG; YI, 2012).

A inserção de surfactantes orgânicos no espaço intercalar da argila expande entre o plano  $d_{001}$  (característico da vermiculita). Existem alguns métodos de obtenção desse tipo de argila, um deles conduz-se em dispersar a argila em água quente, adicionar o surfactante sob agitação por um tempo, depois lavar e secar (LOPES, 2010).

## 2.6 Estudo de Adsorção

O termo adsorção refere-se a um processo onde um material presente em um ambiente líquido ou gasoso é concentrado a uma superfície sólida. A adsorção em carbono, por exemplo, para a purificação da água é antiga, cerca de 1550 a.C. Entretanto, registros científicos de adsorção de um gás em contato com carbono foi observado por WC Scheele em 1773. Em 1881, Kayser, definiu o termo adsorção para diferenciar acúmulo superficial de penetração intermolecular (GUPTA; SUHAS, 2009).

A adsorção é um dos métodos mais eficientes para se remover óleo poluente de efluentes. Nos últimos anos, tem se buscado materiais adsorventes que sejam

baratos, de fácil aquisição e eficazes, assim como biopolímeros residuais e minerais de argila. No caso das argilas, elas são abundantes, têm baixo custo, não são tóxicas e tem muita facilidade em troca de cátions, melhorando ainda mais sua capacidade adsorvente (ERRAIS, 2012).

Os tratamentos por adsorção são baratos, de fácil disponibilidade e operação, rentáveis e eficientes (UNUABONAH; ADEBOWALE; DAWODU, 2008). Vários processos de adsorção são por vezes reversíveis, sendo o adsorvente geralmente regenerado, significando em economia de custos (GIL, 2011).

Vários estudos utilizando a argila modificada como adsorvente tem sido realizado com derivados do petróleo. Nunes (2014) estudou adsorção de óleo do composto parafínico ferrítico utilizando vermiculita pura e hidrofobizada com vaselina. Guimarães (2015) avaliou a eficiência de remoção do benzeno presente em uma solução sintética de gasolina, através do processo de adsorção utilizando a vermiculita como material adsorvente. Entretanto, o carvão ativado ainda continua sendo o material mais utilizado (até então) para a adsorção em efluentes, mesmo sendo um tratamento caro, de baixa disponibilidade, logo, os estudos de adsorção com argilas têm se mostrado extremamente necessários (GIL, 2011).

A adsorção pode ser de natureza física ou química. Na adsorção física (fisissorção), geralmente a atração que une o adsorvente e o adsorbato é a Força de *Van Der Waals*, uma interação fraca (MAIA, 2014). Neste tipo de adsorção, o equilíbrio é atingido mais rapidamente que na adsorção química e os calores de adsorção são fracos (PORPINO, 2009). Se a adsorção for química (quimissorção), a força de atração é maior em comparação com a fisissorção devido à maneira que átomos ou moléculas estão ligados a uma superfície sólida.

Na quimissorção, há interação entre o adsorvente e o adsorbato onde há transferência ou compartilhamento de elétrons formando uma ligação química. O calor de adsorção é de mesma ordem de grandeza dos calores da reação de adsorção. Portanto, na quimissorção, forma-se uma única camada molecular adsorvida enquanto na fisissorção formam-se camadas moleculares sobrepostas (PORPINO, 2009), sendo a quimissorção muito mais resistente e estável por ter uma atração mais forte entre adsorbato e adsorvente (GUPTA; SUHAS, 2009). Uma das principais características de um adsorvente é a quantidade de adsorbato que pode acumular em sua superfície. Essa quantidade é calculada a partir das isotermas de adsorção. As isotermas de adsorção são uma relação entre a quantidade de adsorvido por

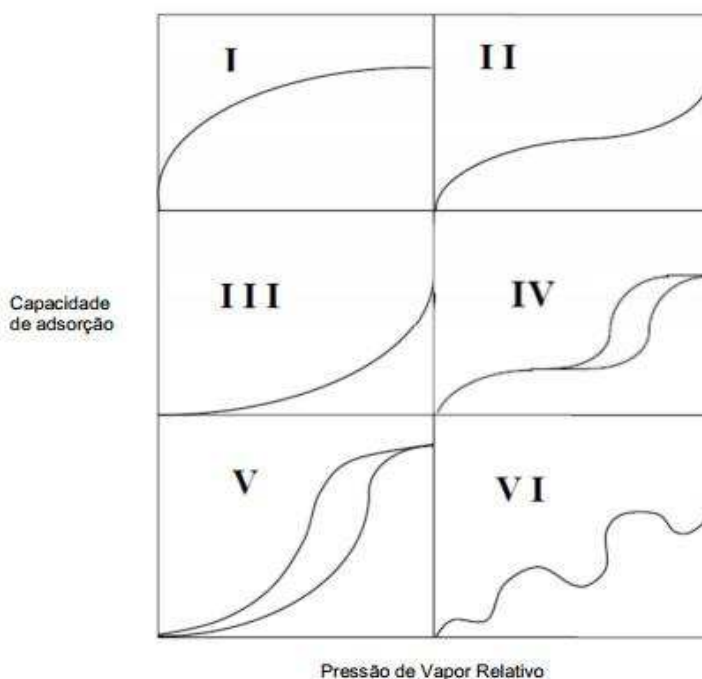
quantidade de adsorvente ( $q_e$  ou  $q$ ) pela sua concentração de solução em equilíbrio ( $C_e$  ou  $C_{eq}$ ) GUPTA; SUHAS, 2009, como visto na equação 01:

$$q_e = \frac{(C_o - C_e) \cdot V}{m}$$

Onde  $C_o$  é a concentração inicial do adsorbato (mg/L),  $V$  é o volume em litros e  $m$  é a massa do material adsorvente em gramas (PORPINO, 2009).

As isotermas são desenvolvidas para avaliar a capacidade adsorvente de um material sólido (como o carvão ativado). Informa se o adsorvente é economicamente viável ou não para purificação de efluentes (por exemplo); como a superfície sólida vai adsorver efetivamente o adsorbato; se a purificação do ambiente será eficaz e fornece a quantidade máxima que o adsorvente pode adsorver de determinado adsorbato (PORPINO, 2009). É uma informação experimental importante para se determinar a capacidade adsorvente de vários materiais e, posteriormente, escolher o material que mais se adequa a determinada aplicação (ALVES, 2013). A maioria das isotermas pode ser classificada em seis classes distintas que são indicadas de um a seis em algarismos romanos. De I a V as classificações são propostas por Brunauer, Teller e Emmett e a classificação VI é atribuída a Pierce (PORPINO, 2009). A maioria das isotermas pode ser agrupada em seis tipos como mostra a figura 5:

**Figura 5 - tipos de isoterma de adsorção.**



Fonte: (RUTHVEN, 1984)

As isotermas do tipo I, côncava, são característica de sólidos microporosos que possuem áreas externas relativamente baixas. Os poros são estreitos e só suportam uma adsorção de apenas uma camada molecular. As isotermas do tipo II são obtidas com adsorventes não porosos ou macroporosos. Ela começa linear e depois fica côncava até o ponto B que representa em geral a primeira camada adsorvida, ou seja, a monocamada.

Quando a pressão aumenta, o declive também aumenta, devido ao preenchimento dos poros tornando a curva convexa. As isotermas do tipo III são convexas e não apresenta o ponto B. São menos comuns, mas existe em alguns sistemas tais como nitrogênio em polietileno. Estas adsorções são menos energética do que a do tipo II e são características de sólidos não porosos e macroporosos. As isotermas do tipo IV apresenta características retratadas por causa da presença de laço de histerese, associado a condensação capilar em mesoporos.

Com pressões mais altas, ocorre o prolongamento do patamar, mostrando que o número de camadas adsorvidas é limitado, portanto, seus poros são do tipo meso ou macroporos. As isotermas do tipo V são bem mais incomuns, característicos de interações entre sólido e gás bastante fracas. As isotermas do tipo VI são característicos de adsorção física em sólidos homogêneos de superfície não poroso. Seus patamares correspondem a sucessivas camadas adsorvidas (SCHMITT, 2009).

### 2.6.1 Modelos de equilíbrio

A sorção de íons é geralmente investigada através de isotermas de adsorção. Elas dão informações sobre a extensão e natureza do adsorvente, o meio de suspensão e as propriedades físico-químicas do sistema. Vários modelos teóricos e empíricos tratam do processo de adsorção como o de *Freundlich* e o de *Langmuir*, utilizados nesse trabalho (GUPTA; SUHAS, 2009). A Isoterma de *Langmuir* segue as considerações teóricas que todos os sítios ativos têm a mesma afinidade com o adsorbato e assume que as superfícies são homogêneas. Portanto, a adsorção de um sítio ativo não interfere na adsorção do sítio adjacente. O equilíbrio é atingido quando a velocidade de adsorção na superfície é igual à velocidade de dessorção. A Isoterma de *Freundlich* é empírica e descreve o equilíbrio em superfície heterogênea e não

serve para adsorção em monocamadas. Descreve com muita precisão os dados em ensaios de adsorção em sistemas aquosos, por isso que é muito utilizado nessa área (ALVES, 2013).

### 2.6.2 Modelo de Langmuir

A teoria de Langmuir (1918) baseia-se no fato de a adsorção gás/sólido ocorre em uma superfície homogênea, na forma de monocamada, onde a afinidade iônica independe da quantidade de material adsorvido. A Equação 02 abaixo mostra a equação modificada de Langmuir:

Equação 02

$$\frac{C_s}{q_e} = \frac{C_s}{q_{max}} + \frac{1}{bq_{max}}$$

Onde  $C_s$  é a concentração do cátion em equilíbrio com o íon adsorvido na solução;  $q_e$  é a quantidade adsorvida na interface sólido/líquido e  $q_{max}$  é a capacidade de adsorção em monocamadas do adsorvente, ambos expressos em quantidade de matéria em função de massa;  $b$  é a constante de adsorção de Langmuir, associada à energia de adsorção.

Em geral, esse modelo é comumente aplicado para soluções iônicas, no entanto, sua aplicação está mais relacionada ao fato de se ter um bom ajuste deste aos dados experimentais, do que em atender as condições físicas inerentes ao mesmo.

### 2.6.3 Modelo de Freundlich

Freundlich (1907) fez algumas correções ao modelo de Langmuir, considerando a não uniformidade ou heterogeneidade das superfícies reais e a adsorção em multicamadas. A Equação 03 abaixo traz a correlação de Freundlich.

Equação 03

$$\ln q_e = \ln k_F + \frac{1}{n} \ln C_s$$

Com  $k_F$  e  $1/n$  são parâmetros empíricos do modelo de Freundlich.  $k_F$  é a constante de adsorção, relacionada com a energia de ligação, e  $1/n$  está associado à

heterogeneidade da superfície do sólido. O parâmetro  $n$  é uma medida do desvio da linearidade da adsorção e indica o grau de não linearidade entre a concentração da solução e a adsorção.

#### 2.6.4 Modelos cinéticos de adsorção

A fim de se entender os fatores determinantes da velocidade de adsorção e de se explicar os mecanismos na interface sólido-líquida em relação ao tempo, existem diversas correlações matemáticas, encontradas na literatura, que tentam descrever o comportamento cinético e definir a etapa determinante em um processo de adsorção.

Dentre os diversos modelos cinéticos mais comumente utilizados, destacam-se o modelo de pseudo-primeira ordem (LAGERGREN E SVENSKA, 1898) e o modelo de pseudo-segunda ordem (HO E MCKAY, 1999). A correlação desenvolvida por Lagergren (Equação 04) descreve a cinética de adsorção a partir da capacidade de adsorção de um sólido, em que, na maioria dos casos, a etapa determinante do processo precede a difusão superficial. Equação 04:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2,303} t$$

Onde  $q_e$  e  $q_t$  é a quantidade de íons adsorvidos em equilíbrio e em um tempo  $t$ , e  $k_1$  é a constante de velocidade de pseudo-primeira ordem.

Outro modelo cinético, também baseado na capacidade de adsorção de um sólido, foi descrito por Ho (1999) e expresso pela Equação 05: Equação 05

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$$

Onde  $k_2$  é a constante de velocidade de pseudo-primeira ordem.

Diferentemente do modelo de Lagergren, o modelo de Ho descreve o comportamento cinético em toda a extensão do processo de adsorção e considera a quimissorção no sítio ativo do adsorvente como sendo a etapa determinante do processo de adsorção.

Para comprovar o aumento ou não da capacidade de adsorção, foram feito estudo de isotermas de adsorção da amostra  $V_{org}$ .



### **3 MATERIAIS E MÉTODO**

O presente trabalho foi desenvolvido no laboratório de química de biomassa - LQB, pertencente à unidade acadêmica de Engenharia Química, localizado no Centro de Ciências e Tecnologia da Universidade Federal de Campina Grande (UAEQ/CCT/UFCG) e o laboratório de tecnologia industrial (LETEQ) da Universidade Estadual da Paraíba visando à preparação de uma argila organofílica e a avaliação de suas potencialidades na remoção de derivados de petróleo.

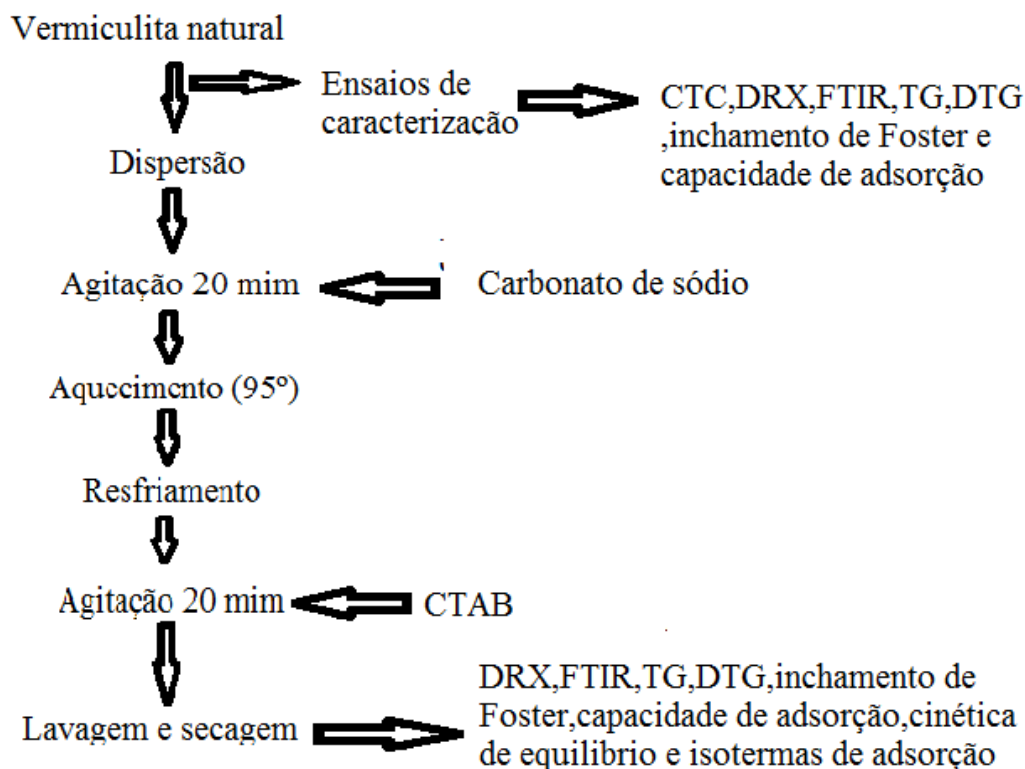
#### **3.1 Materiais**

- Vermiculita natural proveniente da cidade de Santa Luzia-PB (Doador gentilmente pela NOME DA EMPRESA);
- Brometo de cetiltrimetilamônio (VETEC);
- Carbonato de sódio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) (VETEC);
- Clorofórmio P.A. (VETEC);
- Gasolina, diesel, querosene óleo lubrificante comercial.

#### **3.2 Metodologia**

A metodologia usada neste trabalho encontra-se esquematizada conforme fluxograma descrito na Figura 6.

Figura 6. Fluxograma da obtenção da vermiculita organofilizada



Fonte: Próprio autor (2016).

### 3.3 Preparação da vermiculita organofilizada pelo método direto

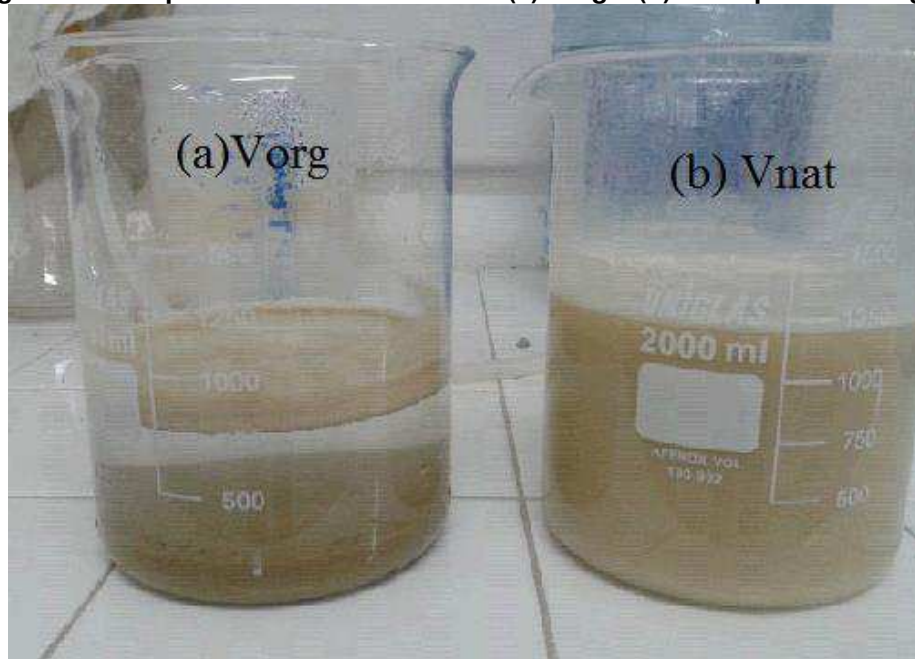
#### a) Obtenção da vermiculita monoiônica

A argila monoiônica foi preparada usando o método descrito por PEREIRA (2003) e RODRIGUES (2014). Inicialmente, a argila natural foi desagregada, moída e passada em peneira ABNT N<sup>o</sup> 200 (abertura de 0,075 mm), preparou-se uma dispersão aquosa à concentração de 4 % em peso de argila (32 g). Essa dispersão foi submetida à agitação mecânica constante, adicionando-se aos poucos a argila em um becker contendo 800 mL de água destilada, após a adição total, a agitação permaneceu por 20 minutos. Em seguida, foi acrescentada à dispersão aquosa, uma solução de carbonato de sódio concentrado, na proporção de 100 meq/100 g de argila seca, sob agitação constante e aquecimento entre 95 e 97°C, no sentido de tornar a argila sódica.

## b) Organofilização:

Após o procedimento de troca catiônica e obtenção da argila na forma sódica, seguiu-se o método direto descrito por PEREIRA (2003) e RODRIGUES (2014) para a obtenção da argila organofílica conforme descrito anteriormente na Figura 5. A argila monoiónica foi acrescida, aos poucos, a solução de sal quaternário de amônio: CTAB (bometo acetil trimetil de amônio) a 25% na proporção de 110 meq/100 g de argila seca. Após adição completa do sal quaternário de amônio a emulsão foi agitada por 20 minutos. Ao término do processo, foi possível observar que a argila decantou quase que por completo, o que pode ser um indício de que a mesma se tornou hidrofóbica (Figura 7).

**Figura 7 – Comportamento das amostras: (a) Vorg e (b) Vnat quando em água.**



Fonte própria

Posteriormente, o material foi filtrado em um funil de *Büchner* acoplado a bomba a vácuo, usando-se papel de filtro comum, onde foi lavado, por sucessivas vezes, com 4 L de água destilada. O filtrado obtido foi seco em estufa a  $60\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$  por 24 horas e encaminhado para a caracterização.

### 3.4 Caracterização das Argilas

### 3.4.1 Capacidade de Troca de Cátions (CTC)

O equipamento utilizado para determinação da Capacidade de Troca de Cátions (CTC) da argila Vnat em sua forma natural foi um destilador Kjeldahl modelo MA – 036 PLUS.

Foram pesados em balança analítica, 5,0 gramas da amostra e colocados em um erlenmeyer contendo 200 mL de acetato de amônio 3 M, em seguida manteve-se a solução sob agitação constante por 12 horas. Após este período, centrifugou-se e coletou-se a amostra, que foi lavada com álcool etílico para retirar o excesso de acetato de amônio, sendo em seguida centrifugado. Novamente material recolhido foi transferido para um vidro de relógio e permaneceu em estufa à  $60\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$  por 24 horas para secagem.

Pesou-se em balança analítica 1,5 g do material seco, que foi desagregado manualmente em almofariz e transferido para um frasco de Kjeldahl adicionando-se 50 mL de água destilada e 3 gotas de fenolftaleína, em seguida, acoplou-se o frasco ao aparelho. Adicionou-se hidróxido de sódio a 50 % até que a solução contida no frasco de Kjeldahl tornou-se rósea. Após isto, injetou-se vapor ao tubo, ocorrendo a liberação da amônia. O  $\text{NH}_3$  desprendido foi passado por um destilador e é então recebido em um erlenmeyer contendo 50 mL de ácido bórico a 4 %, com indicador misto (vermelho de metila a 0,50 % e verde de bromocresol a 0,75 % em álcool etílico). O tempo de destilação foi de aproximadamente 10 minutos, tempo necessário para receber  $\frac{3}{4}$  do volume inicial do frasco receptor. O ácido bórico com indicador que, no início apresentava coloração vermelha, adquiriu cor verde à medida que vai recebendo  $\text{NH}_3$ .

Encerrada a destilação, retirou-se o erlenmeyer do sistema e procedeu-se a titulação da solução com ácido clorídrico 0,1N até ser obtida a coloração vermelha. O volume (em mL), gasto na titulação, foi utilizado para determinar o valor da CTC utilizando-se a Equação 06:

Equação 06

$$CTC = \frac{N \cdot f \cdot V_{HCl.1}}{m}$$

Em que:

*N*: normalidade do HCl

*f*: fator de correção do ácido

$V_{HCl}$ : volume de HCl gasto na titulação (mL)

*m*: massa da amostra (g)

#### 3.4.2- Difração de Raios X (DRX)

Neste trabalho, utilizamos o método de varredura que consiste na incidência dos raios X sobre a amostra em forma de pó, compactada sobre um suporte. O aparelho utilizado é da marca Shimadzu XRD-6000, com radiação  $CuK\alpha$ , tensão de 40 KV, corrente de 30 mA, passo de 0,020  $2\theta$  e tempo 1,000 s, com velocidade de varredura de  $2^\circ(2\theta)/min$ , com ângulo  $2\theta$  percorrido de 2 a  $50^\circ$ . Os ensaios foram realizados no Laboratório de Avaliação e Desenvolvimento de Biomateriais do Nordeste – CERTBIO, da Universidade Federal de Campina Grande.

#### 3.4.3- Espectroscopia na Região do Infravermelho (FTIR)

A amostra foi submetida a um tratamento físico, que consiste na mistura de 0,007 g de argila e 0,1 g de KBr, trituração e prensagem da mistura sólida a 5 toneladas durante 30 s, de modo a formar uma pastilha que permite a passagem da luz. A caracterização foi realizada utilizando-se um espectrofotômetro de infravermelho AVATAR TM 360 ESP FT-IR, na região compreendida de  $4000-400\text{ cm}^{-1}$ . Os ensaios foram realizados no Laboratório de Avaliação e Desenvolvimento de Biomateriais do Nordeste – CERTBIO da Universidade Federal de Campina Grande.

#### 3.4.4- Análise térmica (TG/DTG)

As curvas térmicas foram obtidas por meio de um sistema de Análises Térmicas Shimadzu TA 60H, com razão de aquecimento de  $10^\circ\text{C}/min$  e atmosfera de nitrogênio. A temperatura máxima foi de  $1000^\circ\text{C}$ . Os ensaios foram realizados no Laboratório de Avaliação e Desenvolvimento de Biomateriais do Nordeste – CERTBIO da Universidade Federal de Campina Grande.

### 3.4.5 Capacidade de Adsorção

O teste de avaliação da capacidade de adsorção em solventes orgânicos (gasolina, querosene e diesel) foi realizado de acordo com o método *Standard Methods of Testing Sorbent Performance of Adsorbents* baseado nas normas ASTM F716–82 e ASTM F726–99. Este teste constou do seguinte procedimento: em um recipiente (marca *Pyrex*) 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 200, abertura de 0,075 mm) colocou-se 1,00 g do material adsorvente (argila natural ou argila organofílica) a ser testado. Esse conjunto é pesado e colocado na vasilha com o solvente, onde permanece por 15 minutos. Após esse tempo, deixou-se escorrer o excesso por 15 segundos e realizou-se uma nova pesagem. Uma ilustração do processo se encontra na figura 08

**Figura 08 – Teste de adsorção da gasolina, diesel e querosene sob a Vorg.**



Fonte: Próprio autor

A quantidade de solvente adsorvida foi calculada a partir da equação (07):

$$Ad = \frac{(P_1 - P_2)}{(P_2)} * 100$$

Em que:

$P_1$ : peso do material após adsorção  $P_2$ : peso do material adsorvente seco

*Ad*: eficiência da adsorção para o fluido e o adsorvente testado, em porcentagem os resultados da capacidade de adsorção foram apresentados em gramas de solvente adsorvido por grama de argila.

#### 3.4.6 Inchamento de Foster (IF)

O teste de inchamento de Foster avalia a afinidade do sal quaternário com as moléculas orgânicas dos solventes (VALENZUELA DÍAZ, 1994).

Em uma proveta de 100 mL de capacidade, foi adicionado lentamente 1g de argila organofílica a 50 mL do dispersante a ser estudado. Essa adição foi realizada lentamente, aguardando até que as amostras estivessem úmidas e sedimente. 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 líquidos testados foram: diesel, gasolina e querosene.

No Laboratório de Matérias Primas Particuladas e Sólidos Não Metálicos (LMPSol) da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (EPUSP), foram adotados alguns parâmetros de avaliação, que estão apresentadas na Tabela 2 para o teste de Inchamento de Foster.

**Tabela 2: Considerações adotadas pelo LMPSol para o teste do Inchamento de Foster**

<b>INCHAMENTO</b>	<b>FAIXA</b>
Sem	Igual ou inferior a 2 mL.g-1
Baixo	3 a 5 mL.g-1
Médio	6 a 8 mL.g-1
Alto	Acima de 8 mL.g-1

Fonte: Vianna *et al.*(2002).

Na Figura 9 está ilustrado o teste de inchamento de Foster utilizando os solventes gasolina, querosene e óleo diesel.

**FIGURA 9 - Ilustração do teste de inchamento de Foster, utilizando gasolina, querosenes e diesel sob a Vorg.**



Fonte própria

#### 3.4.7 Preparação das Emulsões Óleo/Água

Para a realização dos ensaios de banho finito, foram produzidos efluente sintético, ou seja, emulsão óleo/água com concentração de 300 ppm. A quantidade de óleo foi obtida através de cálculos matemáticos, para em seguida ser adicionada a água referente às concentrações desejadas, essa concentração inicial é uma das variáveis da matriz de ensaio. O óleo utilizado foi o óleo lubrificante combustível, da marca Karter. Para simular a salinidade da água do mar foi adicionado à emulsão cloreto de sódio na concentração de 5000 ppm. A emulsão foi preparada sob agitação intensa, 17000 rpm, rotação suficiente para a formação da emulsão, durante 20 minutos.

#### 3.4.8 Determinação do Teor de Óleo e Graxa pelo Método do Clorofórmio

Após o tempo de contato de 6 horas o conjunto (emulsão óleo/água + água), o óleo contido nas amostras foi determinado por meio de análises de absorvância utilizando o Espectrofotômetro de UV – Visível.

Inicialmente foi preparada uma curva de calibração de absorvância versus concentração, utilizando concentrações diferentes de óleo conhecidas. A curva foi construída com concentrações de 0 a 300 ppm e o solvente utilizado foi o clorofórmio.



Essas soluções apresentam um pico significativo para leitura no comprimento de onda de 262 nm para todas as amostras avaliadas. A absorvância neste comprimento de onda é usualmente utilizada para estimar a concentração de óleo em amostras de água (APHA, 1985; HENDERSON *et al.*, 1999) e de águas produzidas.

#### 3.4.9 Procedimento da Técnica

O método utilizado é o mesmo desenvolvido por Curbelo (2002), onde foi padronizado e verificado que para o processo de extração do óleo a relação solvente/volume da amostra foi de 1:1, com tempo de agitação de 5 minutos e uma única etapa de extração foi suficiente para extrair o óleo da amostra.

A técnica de determinação da quantidade de óleo presente na água consiste em coletar 10 ml da amostra a ser analisada e adicionar 10 ml de clorofórmio. Agita-se por 5 minutos e após a separação da fase é feita a coleta da fase solvente (clorofórmio + óleo) com o auxílio de uma seringa. É realizada a leitura da absorvância, em 262 nm no espectrofotômetro. É através da curva de calibração que é possível determinar a concentração de óleo na amostra.

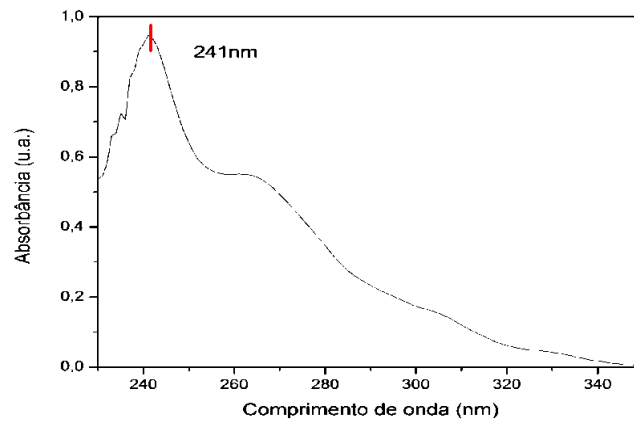
#### 3.4.10 As análises quantitativas do óleo

As análises quantitativas do óleo foram realizadas em um Espectrofotômetro UV-Vis marca Shimadzu, no comprimento de onda de 241 nm.

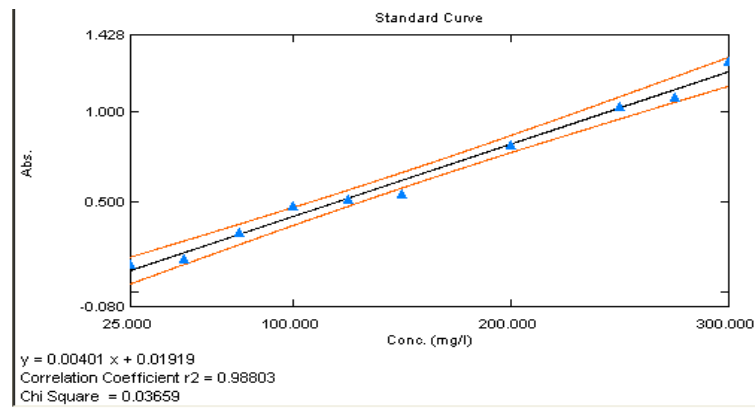
O espectro de varredura na região do ultravioleta-visível para o óleo, utilizando uma solução de óleo diluída no clorofórmio, foi realizado em um Espectrofotômetro UV-Vis marca Shimadzu modelo 1800. O espectro de varredura na região do UV-Vis encontra-se na Figura 10. A absorvância de comprimento de onda ( $\lambda$  máximo) em 241 nm foi utilizada para:

- Construção da curva de calibração do óleo combustível.
- Determinação do teor deste após adsorção com a vermiculita organofilizada.

**Figura 10: O espectro de varredura na região do ultravioleta-visível para o óleo, lubrificante.**



**Figura 11 - Curva de calibração do óleo combustível em emulsão.**



### 3.4.11 Estudos de adsorção

Os experimentos de cinética de adsorção foram realizados pelo método de batelada, em que aproximadamente 0,5 g do sólido foram suspensos em 50mL de uma emulsão de óleo 300 ppm sob agitação magnética a  $298\text{ K} \pm 1\text{ K}$ , variando o tempo de 0 a 120 minutos. No final de cada período de adsorção, as amostras foram coletadas e centrifugadas por 5 min a 4000 rpm, sendo as concentrações residuais do óleo determinadas a partir da análise do sobrenadante utilizando o espectrofotômetro UV/Vis. A quantidade de óleo adsorvida foi calculada a partir das concentrações das soluções antes e após a adsorção, conforme equação 08:

Equação 08 
$$q = (C_i - C_s)m$$

Onde,  $C_i$  e  $C_s$  são as respectivas concentrações iniciais e no equilíbrio de óleo ( $\text{mg.L}^{-1}$ );  $V$  é o volume da solução (L) e  $m$  é a massa do sólido (mg).

As isotermas de equilíbrio para a adsorção de óleo foram obtidas variando-se as concentrações de óleo de 300 a 900 ppm sob as mesmas condições de tempo pré-estabelecida no estudo cinético. Após o equilíbrio, as amostras foram centrifugadas a 4000 RPM por 5 minutos, sendo as concentrações finais analisadas conforme descrito anteriormente.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta Seção serão apresentados e discutidos os resultados de caracterização obtidos após o processo de organofilização da vermiculita. As técnicas utilizadas foram: Capacidade de troca catiônica (CTC), Difratométrie de Raios X (DRX), Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), Análise Termogravimétrica (TG/DTG). Testes para avaliar a expansão da argila foram realizados: Inchamento de Foster e capacidade de adsorção.

Também serão apresentados os resultados da avaliação do potencial da argila organofílica na remoção de óleo combustível.

### 4.1 Capacidades de troca de cátions (CTC)

A Capacidade de Troca Catiônica (CTC) foi determinada somente para a vermiculita natural e foi utilizado o método do acetato de amônio realizado em equipamento de Kjeldahl.

Na tabela 3 estão apresentados os resultados da Capacidade de Troca Catiônica (CTC) das argilas na sua forma natural encontrados na literatura e confrontados com o resultado obtido nesse estudo.

**Tabela 3 – Capacidade de troca de cátions da vermiculita.**

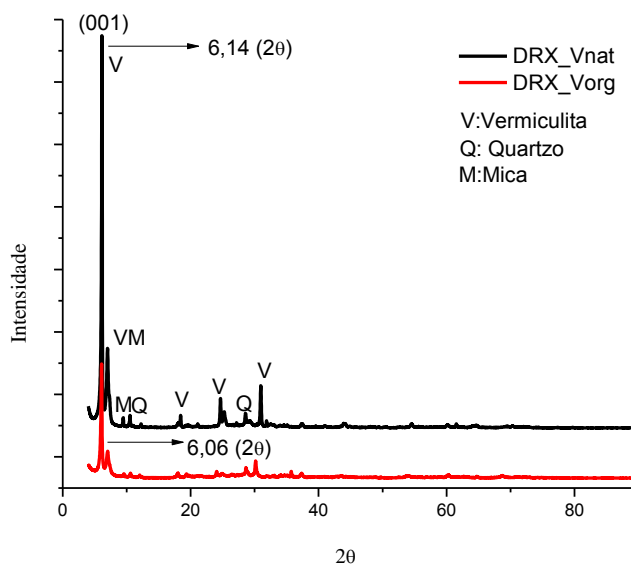
CTC Meq/100g de Argila	Referência
122,40	(Nian, et al,2016)
115,00	(Menezes, 2012)
118,62	(Vieira et al,2011)
131,00	(Avelino, 2009)
110,00	(Peralta, 2009)
115,00	(Santos, 1992)
110,00	Este trabalho

Sabe-se que a vermiculita apresenta maior parte da substituição isomórfica nas camadas tetraédricas ( $\text{Si}^{+4}$  por  $\text{Al}^{+3}$ ), o que resulta em uma alta carga estrutural e uma alta CTC (BRADY & BUCKMAN, 1983; DOUGLAS, 1989; SHULZE, 1989). Logo, o valor da CTC obtido no presente estudo (110 meq/100g) está de acordo com a faixa encontrada na literatura.

## 4.2- Difração de Raio X (DRX)

Os difratogramas das amostras Vnat e Vorg estão apresentados na Figura 12:

**Figura 12 – difratogramas de raio x das argilas Vnat e Vorg.**

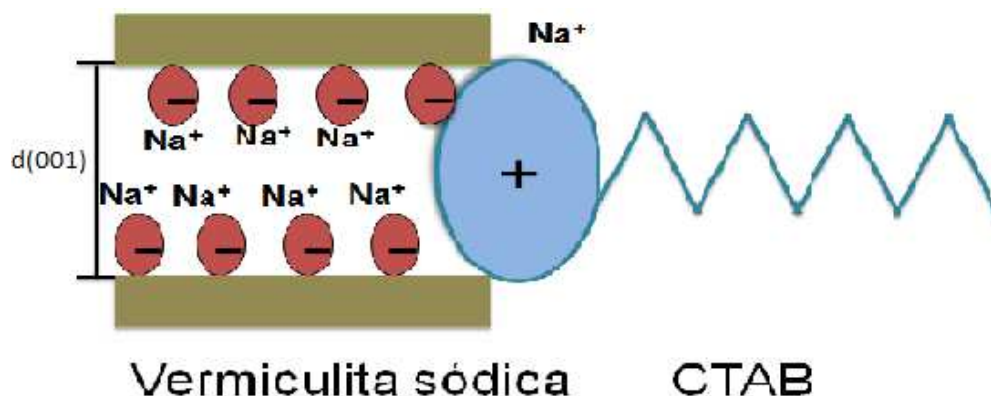


Os difratogramas das amostras Vnat e Vorg apresentam uma reflexão característica da vermiculita referente ao plano (001) 6,14 e 6,06 ( $2\theta$ ), com valores calculados para a distância interplanar de 14,43 e 14,60 Å, respectivamente (Cheng et al., 2010; 2014; RODRIGUES et al, 2014). Identificou-se que a amostra apresenta picos de vermiculita, mica e quartzo (Silva, 2010, Guocheng et al, 2015).

Comparando-se os difratogramas da vermiculita organofilizada com a vermiculita natural, pode-se dizer que, do ponto de vista estrutural, o material não sofreu alterações significativas. (RODRIGUES *et al*, 2004).

Pode-se observar um leve aumento no espaçamento basal da argila organofílica, quando comparada com a argila natural, o que pode ser um indício da interação das moléculas do CTAB paralelamente às cargas negativas presentes nas extremidades das lamelas e não intercaladas conforme modelo proposto na figura 13.

Figura 13 – Proposta de modelo para organofilização da vermiculita.



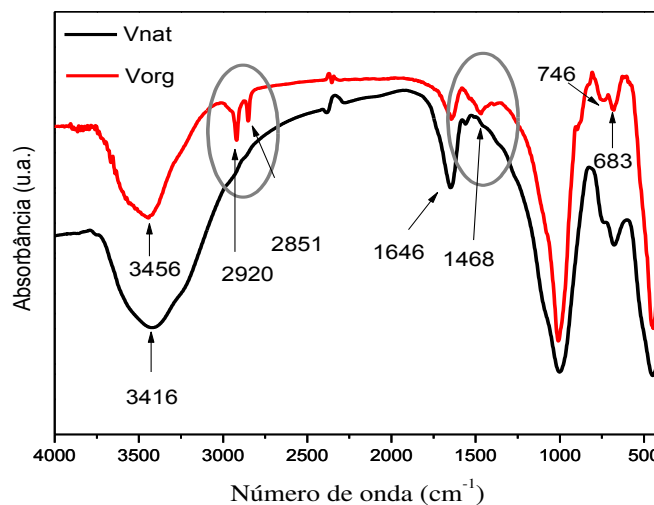
Isso provavelmente se deve ao fato tempo de agitação (20 min) e temperatura (ambiente) aplicados nesse trabalho terem sido insuficientes à intercalação do CTAB, uma vez que outros trabalhos encontrados na literatura apresentaram um maior deslocamento do espaçamento basal, a citar Nian Wu *et al* (2015) ( $d(002)=30,60 \text{ \AA}$ ; 2h;  $T=60 \text{ C}^\circ$ ) e Gomes *et al* (2010) ( $d(002)= 29,25 \text{ \AA}$ ; 72h;  $T=70 \text{ C}^\circ$ ).

Conforme Avelino (2009), ao se adicionar esse sal à dispersão aquosa da vermiculita, estes cátions orgânicos substituem os cátions sódio que são facilmente trocáveis. Sendo assim, os cátions de amônio, com longas cadeias de hidrocarbonetos livres se fixam entre as camadas 2:1 do argilomineral, fazendo com que a nova estrutura formada se torne hidrofóbica (NAKAMOTO,1986).

### 4.3 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho (FTIR)

Os espectros de absorção na região do infravermelho das amostras de Vnat e Vorg estão apresentados na Figura 14: **Figura 14 – Espectros de absorção na região do infravermelho para as amostras de Vnat e Vorg**

**Figura 14 – Espectros de absorção na região do infravermelho para as amostras de Vnat e Vorg**



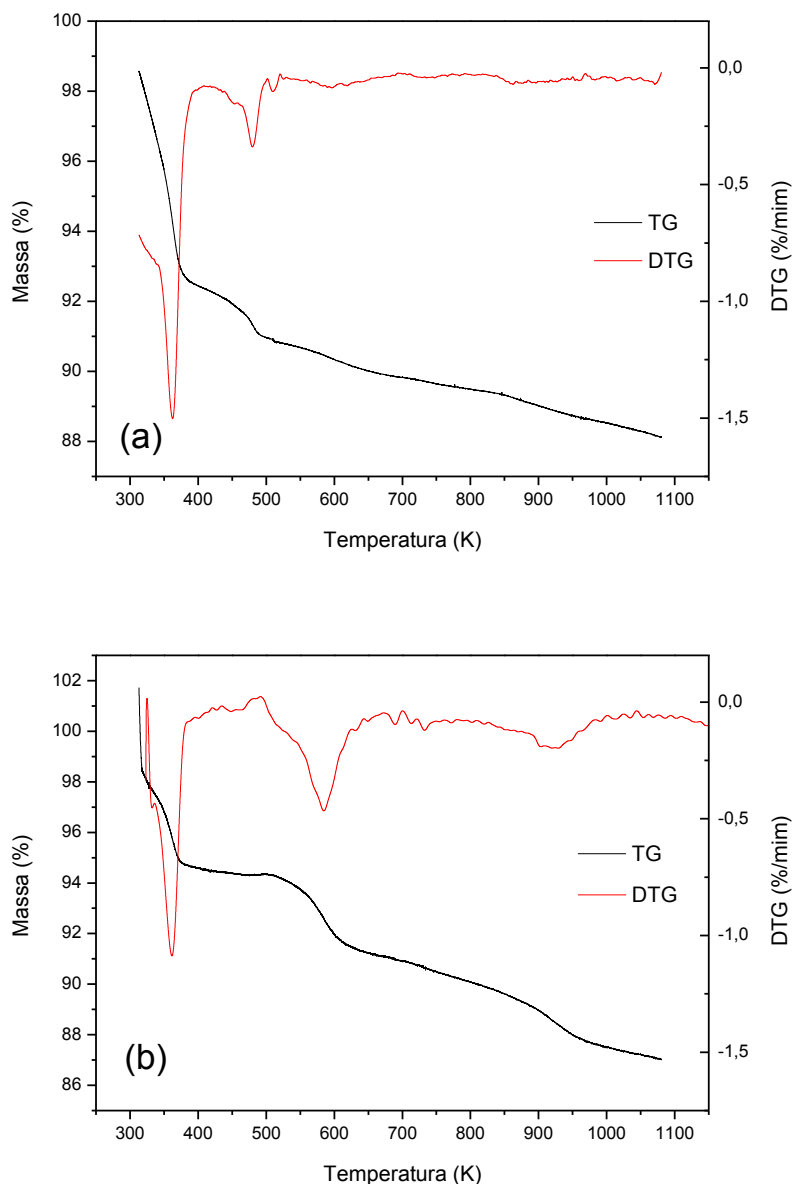
Comparando-se os espectros de infravermelho da amostra Vnat com amostra Vorg (Fig. 14), observa-se que ambas as amostras apresentam bandas características da vermiculita. Observa-se duas bandas de absorção na região de  $3626\text{ cm}^{-1}$  e  $1646\text{ cm}^{-1}$ , atribuídas às vibrações de estiramento do grupo estrutural hidroxila e do grupo OH referente à água adsorvida, respectivamente. Observa-se também uma banda intensa, na região entre  $1100 - 1000\text{ cm}^{-1}$ , característica da ligação Si-O-S, e uma outra em torno de  $996$  e  $683\text{ cm}^{-1}$ , correspondente à ligação Si-O-Al referente às camadas octaédricas do aluminossilicato (MAIA, 2014), valores que estão de acordo com valores encontrados na literatura (AVELINO, 2009).

Para as amostras de Vorg verificou-se a presença de novas bandas, correspondentes ao sal quaternário de amônio. Uma banda na faixa de  $2851\text{ cm}^{-1}$  correspondente ao estiramento assimétrico do grupo  $\text{CH}_2$ ; uma banda na faixa de  $2920\text{ cm}^{-1}$  atribuída à vibração de estiramento simétrico do grupo  $\text{CH}_3$  e uma banda na faixa de  $1468\text{ cm}^{-1}$  correspondente à vibração de flexão do grupo amina, de acordo com (Madejova, 2003, Nian et al., 2016). A presença das bandas referentes aos grupos  $\text{CH}_2$  e  $\text{CH}_3$ , juntamente com a banda de amina evidenciam presença do cátion quaternário de amônio nas amostras analisadas.

#### 4.4 Análise Térmica (TG/DTG)

Na Figura 15a-b são mostradas as curvas de TG e DTG das amostras de vermiculita natural e organofilizada.

Figura 15- Curvas de TG/DTG da vermiculita (a) Vnat e (b) Vorg.



Através da curva termogravimétrica obtida para as amostras de Vnat e Vorg, pode-se observar três regiões de perda de massa.

Para a amostra Vnat, a primeira, com 6,1 %, está atribuída à água fisisorvida que é eliminada em temperaturas abaixo de 416K, enquanto que a segunda, com 1,4 % na faixa de 416 a 503 K, está relacionada à perda de água de coordenação presente no espaço interlamelar. Por fim, a terceira etapa, com 2,9 % na faixa de 503k a 1.073 K, está relacionada com a água de coordenação eliminada devido a desidroxilação da estrutura da vermiculita (AVELINO, 2009,VIEN, *et al.*, 1991). O resíduo gerado por



essa amostra foi na ordem de 89,6 % e está em acordo com o encontrado na literatura (VIEN, *et al.*, 1991).

Por sua vez, a amostra Vorg também apresentou três etapas de degradação térmica; a primeira perda de massa de 4,1% a 416K, atribuída à eliminação de água fisissorvida; a segunda com um valor de 3,6 %, na faixa de 503 a 703K, atribuída a água de ocluída presente no espaço interlamelar, bem como à decomposição do CTAB; a terceira perda em 3,9%, na faixa de 703 a 1.073K, relacionada tanto à desidroxilação estrutural quanto à decomposição do CTAB mais fortemente ligado, o que gera indícios da organofilização. Após a modificação da vermiculita natural com o surfactante (Fig. 15b), pode ser observada uma menor perda de massa correspondente à remoção da água adsorvida, sugerindo que o material se tornou, de fato, mais hidrofóbico (Nian et al, 2016). O resíduo gerado foi na ordem de 88,5% conforme dados apresentados na Tabela 4.

**Tabela 4- Resultados obtidos das curvas termogravimétrica das amostras Vnat e Vorg.**

Amostra	Primeiro estágio		Segundo estágio		Terceiro estágio		Resíduo (%)		
	$T_{max}(K)$	Perda de massa (%)	$T_i(K)$	$T_{max}(K)$	Perda de massa (%)	$T_i(K)$		$T_{max}(K)$	
Vnat	362,9	6,1	416,6	481,5	1,4	476,4	923,6	2,9	89,6
Vorg	360,9	4,1	416,6	582,5	3,6	703,3	922,3	3,9	88,5

#### 4.5 Teste de Inchamento de Foster

Pode-se observar na Tabela 5 os resultados dos testes de inchamento de Foster da Vnat e Vorg. Nestes experimentos, percebeu-se que todas as amostras interagiram com os diferentes solventes orgânicos testados, conforme pode ser observado nas Figuras 16-17 e Tabela 7.

**Figura 16 – Inchamento de Foster utilizando Vnat (com e sem agitação) em solventes orgânicos.**

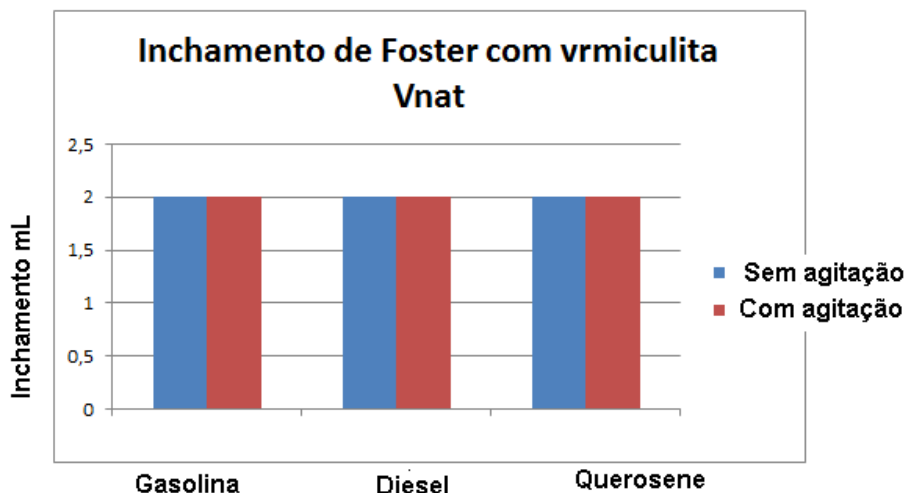


Figura 17 – Inchamento de Foster utilizando Vorg (sem e com agitação) em solventes orgânicos

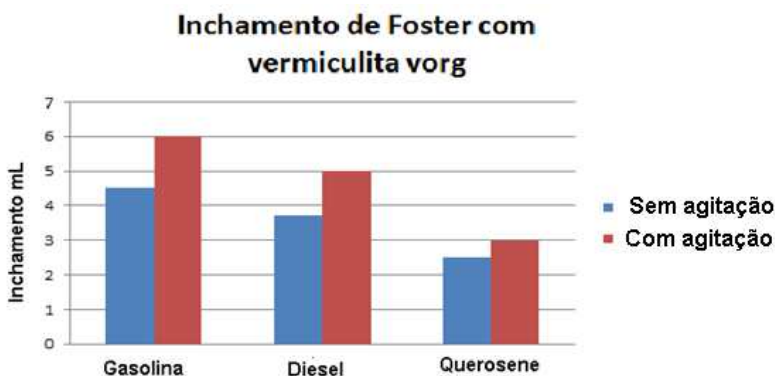


Tabela 5- Resultados do teste Inchamento de Foster para as amostras de Vnat e Vorg em diferentes solventes orgânicos.

SOLVENTES	Vnat		Vorg	
	S/A	C/A	S/A	C/A
GASOLINA	2,00	2,00	4,50	6,00
DIESEL	2,00	2,00	3,75	5,00
QUEROSENE	2,00	2,00	2,50	3,00

Ao analisar os resultados, observa-se que Vnat apresentou valores de inchamentos de aproximadamente 2mL, não existindo diferenças significativas entre as espécies adsorvidas nem entre os experimentos com e sem agitação, enquanto que para a Vorg percebe-se:

- Baixo inchamento (sem agitação) e Médio (com agitação) em solvente gasolina;
- Baixo inchamento (sem e com agitação) em solvente diesel;
- Baixo inchamento (sem e com agitação) em solvente querosene;

Na gasolina e no diesel, a Vorg apresentou dados que inferem em inchamentos mais elevados (com e sem agitação) quando comparados em querosene. Tal efeito pode ser explicado pela própria estrutura química destes solventes.

Os resultados de inchamento com agitação (independente do solvente utilizado) apresentaram, de forma geral, resultados mais elevados em relação aos inchamentos sem agitação. Este valores estão em concordância com a literatura (RODRIGUES et al., 2010; VALENZUELA-DIAZ et al., 1999) evidenciando, desta forma a importância da agitação nesse processo.

#### 4.6 Capacidade de Adsorção

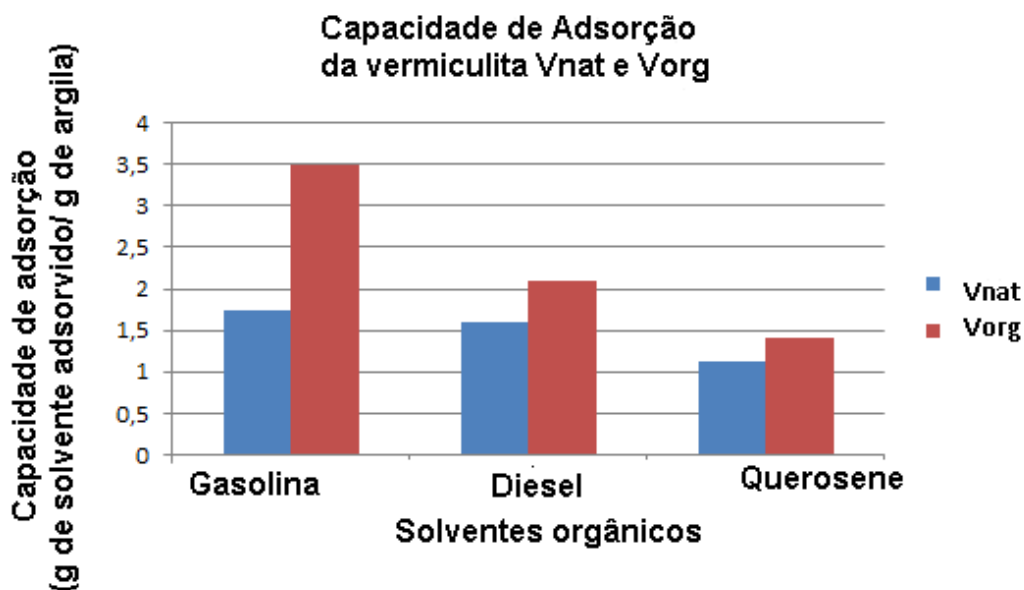
Os resultados referentes às análises de capacidade de adsorção para as amostras Vnat e Vorg estão apresentados na Figura 18.

Esse ensaio tem como finalidade avaliar a capacidade adsorptiva das amostras de Vnat e Vorg. Os resultados experimentais de capacidade de adsorção para as amostras de Vnat e Vorg estão mostrados na Tabela 6.

**Tabela 6- Resultados dos testes de adsorção de gasolina, diesel e querosene pelas amostras de Vnat e Vorg**

Amostra	Gasolina	Diesel	Querosene
Vnat (g de material adsorvido/ g de material sorvente)	1.75	1.59	1.13
Vorg (g de material adsorvido/ g de material sorvente)	3.50	2.10	1.41

Figura18 – Capacidade de adsorção da Vorg em gasolina, querosene e diesel.

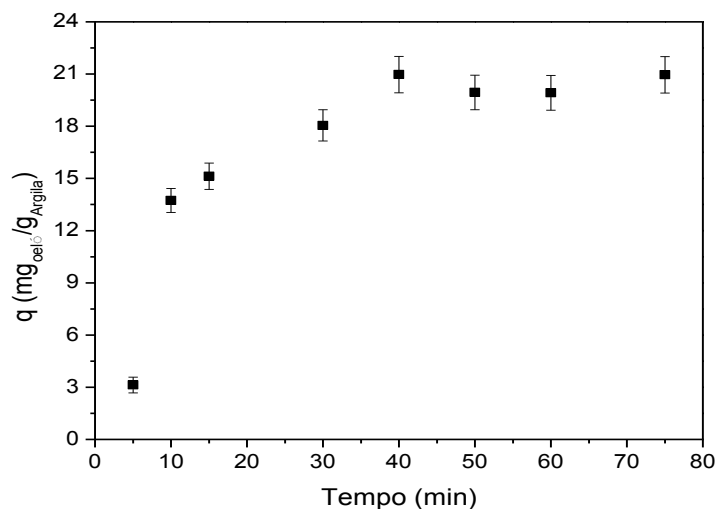


A superfície do argilomineral é hidrofílica e essa característica torna a argila natural um adsorvente pouco eficaz na remoção de compostos orgânicos (PARK et al., 2011), apresentando baixos valores de capacidade de adsorção para estes. A partir dos resultados expostos, constatou-se que a organofilização promoveu a adsorção de compostos orgânicos devido à geração de um ambiente hidrofóbico. Ainda, percebe-se que a Vorg apresenta uma eficiência de adsorção cerca de duas vezes maior em relação a Vnat. Os melhores resultados foram observados na seguinte ordem: gasolina>diesel>querosene.

#### 4.7 Cinética de adsorção

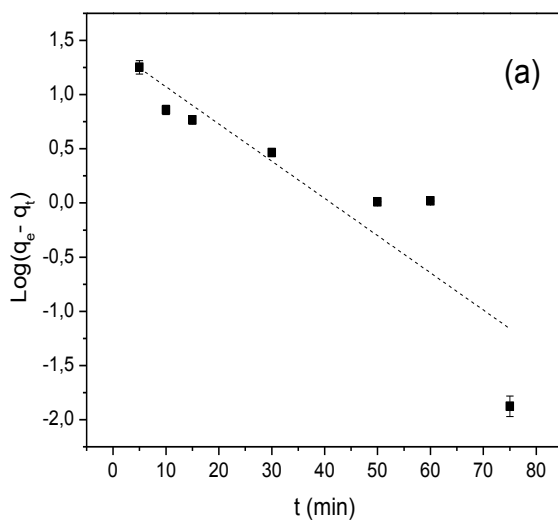
Baseado nos testes de inchamento e capacidade de adsorção utilizou-se a Vorg e não a Vnat. Foi estudado o efeito do tempo de contato com uma emulsão de óleo 300 ppm. Após um período de 120 min para vermiculita, a quantidade de óleo adsorvida se apresentou próximo do estado de equilíbrio, conforme mostrado na Figura 19. Com isto, o tempo necessário de equilíbrio foi determinado como sendo 40 minutos.

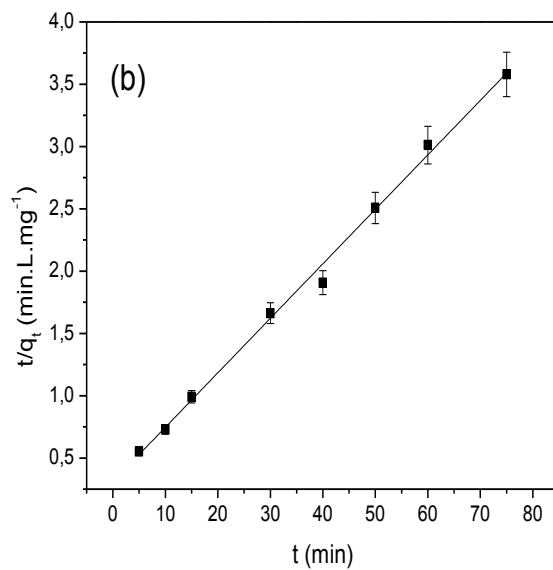
**Figura 19 – Efeito do tempo sobre a capacidade de adsorção do óleo combustível.**



Os dados experimentais obtidos da adsorção foram ajustados aos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem (LAGERGREN e SVENSKA, 1898) e pseudo-segunda ordem (HO e MCKAY, 1999), conforme descrito anteriormente nas Equações 6 e 7. Os resultados são mostrados nas Figuras 20a - b e os parâmetros obtidos estão resumidos na Tabela 7.

**Figura 20 - Cinética de adsorção aplicada aos modelos de (a) pseudo-primeira ordem e (b) pseudo-segunda ordem na remoção de óleo a  $298 \pm 1K$ .**



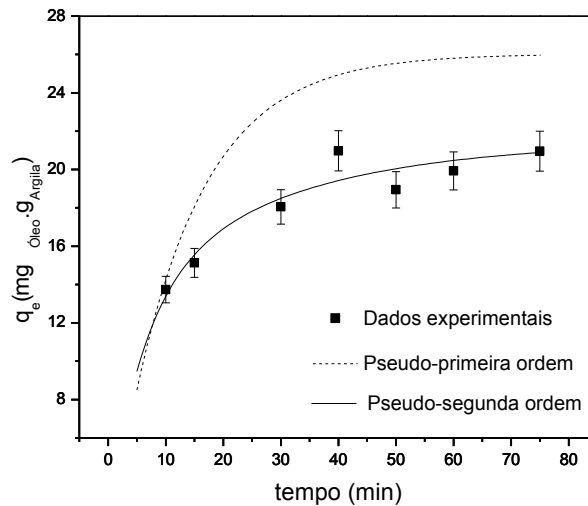


**Tabela 7- Parâmetros cinéticos da adsorção de óleo em Vorg a 298 K ± 1 K, de acordo com os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem.**

Modelo	Vorg
$q_{e (exp)} (mg.g^{-1})$	$20,45 \pm 0,861$
Pseudo-primeira ordem	
$q_{e (theor.)} (mg.g^{-1})$	$26,03 \pm 0,011$
$k_1$	$7,91.10^{-2}$
$R^2$	0,7869
Pseudo-segunda ordem	
$q_{e (theor.)} (mg.g^{-1})$	$22,87 \pm 0,093$
$k_2$	$6,17.10^{-3}$
$R^2$	0,9955

Os modelos cinéticos teóricos obtidos se encontram comparados aos dados experimentais na figura 21:

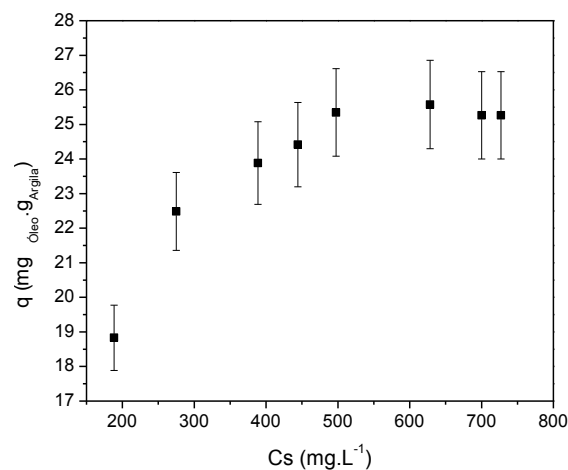
**Figura 21 – Comparação das isotermas obtidas pelos modelos cinéticos de adsorção frente à obtida pelos dados experimentais.**



#### 4.8 Isoterma de concentração

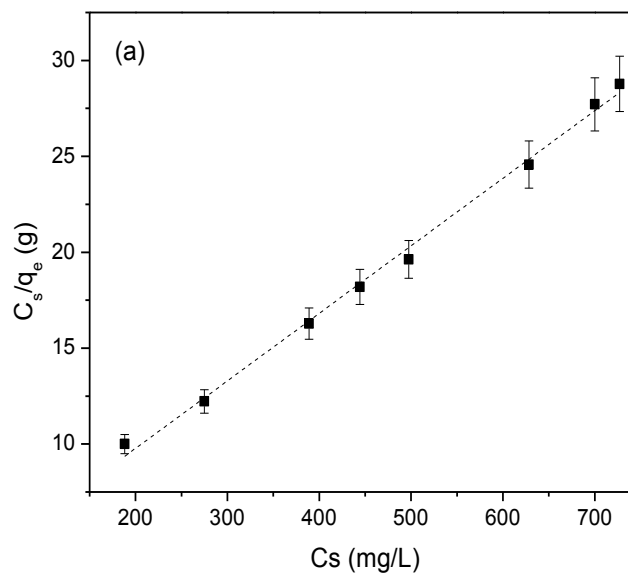
A isoterma de equilíbrio (Figura 22) apresentou a capacidade máxima de adsorção de óleo de  $25,36 \pm 1,194$  mg.g<sup>-1</sup> a  $298 \pm 1$  K, (Silva et al,2014) obteve remoção de óleo em emulsão nos ensaios, 2 (16,98) e 4 (16,74) respectivamente, da vermiculita organofílica.

**Figura 22 - Efeito da concentração de óleo na capacidade de adsorção da Vorg a  $298 \text{ K} \pm 1 \text{ K}$ .**

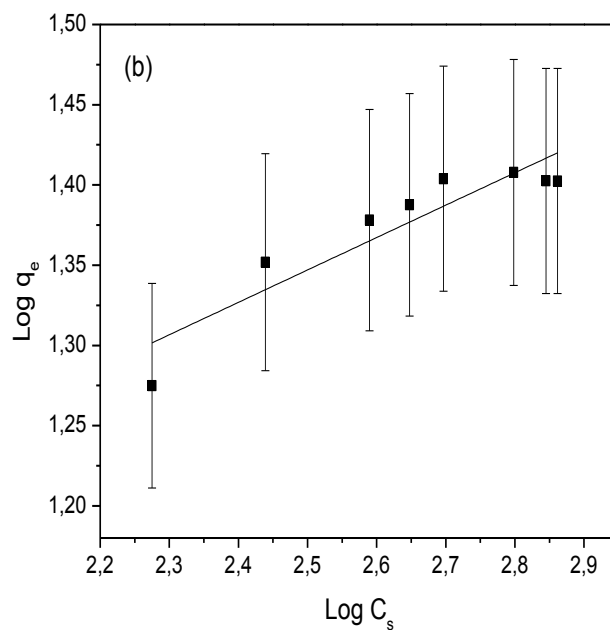


A Figura 22 e a Tabela 08 mostram que os dados experimentais foram bem ajustados ao modelo de Langmuir, baseado nos coeficientes de regressão linear ( $R^2$ ), com valores de 0,9955, respectivamente. Referente ao modelo de Freundlich, o coeficiente de regressão linear ( $R^2$ ) foi determinado como sendo 0,8270. Os dois modelos por si só apresentam limitações de aplicação: (a) o modelo de Langmuir, pressupõe que os sítios de sorção possuem energias semelhantes e são gradualmente saturados em um comportamento de monocamada, ou seja, considera que os sítios de adsorção são homogeneamente distribuídos na superfície (Chen *et al*,2007); Pereira,(2015); o modelo de Freundlich estabelece que o mesmo processo de sorção ocorre em uma condição de multicamadas. Assim sendo, baseado nos valores de  $R^2$ , pode-se dizer que o processo foi mais bem descrito pelo modelo de Langmuir.

**Figura 23 - Linearização das isotermas de adsorção de óleo a  $298\text{ K} \pm 1\text{ K}$ , de acordo com os modelos de (a) Langmuir (b) Freundlich.**





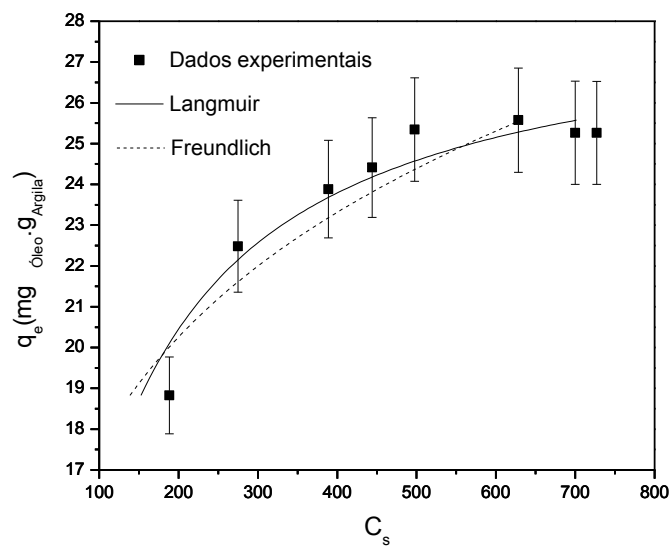


**Tabela 8 - Dados da linearização das isothermas de adsorção de óleo sobre a Vorg a 298 K  $\pm 1$  K referente aos modelos de Langmuir, Freundlich.**

Modelo	Vorg
Langmuir	
$N_f$ (mg.g <sup>-1</sup> )	$25,36 \pm 1,194$
$N_{max}$ (mg.g <sup>-1</sup> )	28,40
$b$ (L.mg <sup>-1</sup> )	0,0129
$R^2$	0,9956
Freundlich	
$K_f$	6,9538
$N$	4,9522
$R^2$	0,82704

Os modelos de equilíbrio teóricos obtidos se encontram com parados aos dados experimentais na figura 24:

Figura 24 – Comparação das isotermas obtidas pelos modelos de equilíbrio de adsorção frente à obtida pelos dados experimentais.



## 5 CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos neste trabalho pode-se concluir que:

A argila vermiculita modificada quimicamente (Vorg) apresentou uma leve expansão das lamelas, provavelmente em virtude do arranjo das moléculas do sal paralelamente à borda das lamelas.

Os resultados referentes à espectroscopia na região do infravermelho apresentou bandas características das ligações  $\text{CH}_2$  e  $\text{CH}_3$  referente ao CTAB, o que evidencia a presença do sal na superfície da vermiculita.

A degradação térmica das amostras Vnat e Vorg se deu em três etapas, sendo que a perda de massa associada a água fissovida foi menor na amostra organofilizada o que sugere seu caráter hidrofóbico. Ainda, o deslocamento do segundo estágio para maiores temperaturas de degradação, aliada a uma maior perda de massa para a argila organofílica, sugerem a presença do CTAB interagindo com a vermiculita.

No teste de inchamento de Foster a gasolina apresentou melhores resultados frente aos demais derivados de petróleo estudados, seguindo a ordem: gasolina > diesel > querosene. De forma geral, todos os solventes apresentaram resultados mais elevados quando em agitação.

A capacidade de adsorção nos solventes orgânicos estudados (gasolina, querosene e diesel) comprovou que a argila vermiculita modificada quimicamente (organofílica), adsorveu mais eficientemente do que em sua forma natural.

No estudo de adsorção para o óleo lubrificante sobre a Vorg, o tempo determinado no experimento para se atingir o equilíbrio foi de 40 minutos e a cinética de adsorção foi mais bem ajustada ao modelo cinético de pseudo-segunda ordem. As isotermas de adsorção mostraram um melhor ajuste ao modelo de Langmuir, com capacidade máxima de adsorção de  $25,36 \pm 1,194 \text{ mg.g}^{-1}$  a  $298 \pm 1 \text{ K}$ , o que torna a vermiculita organofilizada como um excelente adsorvente alternativo na remoção de óleo lubrificante em emulsões.

### Sugestão para trabalhos futuros

Avaliar a capacidade adsortiva da vermiculita organofílica na remoção de outros derivados do petróleo em meio aquoso, tendo em vista a importância desse estudo para uma possível aplicação em desastres ambientais.

## 6 REFERÊNCIAS

ALI, F. et al. **Effect of sonication conditions**: Solvent, time, temperature and reactor type on the preparation of micron sized vermiculite particles. *Ultrasonics Sonochemistry*, v. 21, n. 3, p. 1002-1009, 2014. ISSN 1350-4177. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1350417713002411> >.

ALVES, F. C. **Estudo dos Processos de Adsorção Utilizando Argilas como Adsorventes para a Remoção do Corante Verde de Malaquita**. Dissertação de Mestrado. UFLA, 2013.

APHA **American Public Health Association, Standard Methods for examination of water and wastewater**, 16th Edition, eds. A. E. Greenberg, R. R. Trussell and L. S. Clesceri, pp. 498- 499. APHA, Washington, DC, 1985.

ATKINS, P.; JONES, L.; **PRINCÍPIOS DE QUÍMICA** – Questionando a vida moderna e o meio ambiente. Tradução Ricardo Bicca de Alencastro. – 3. Ed. – Porto Alegre: Bookman, 2006.

AVELINO, M. C. **Vermiculita organofuncionalizada com Moléculas surfactantes como adsorventes para herbicidas**. 2009. (Mestrado). PPGEQ, UFPB, João Pessoa.

BRADY, N.C. & BUCKMAN, H.O. **Natureza e propriedades dos solos**. 6a . ed. Rio de Janeiro, Freitas Bastos, 1983.

BRIGATTI, M. F.; GALAN, E.; THENG, B. K. G., **Structures and mineralogy of clay minerals**. In: BERGAYA, F. et al, *Handbook of Clay Science*. Amsterdam: Elsevier Ltd, p. 19 - 86, 2006.

C. W. Scheele. *Chemische Abhandlung von Luft und dem Feuer*, 49:1344–1352, 1773

CHENG, Q. et al.; Iron pillared vermiculite as a heterogeneous photo-Fenton catalyst for photocatalytic degradation of azo dye reactive brilliant Orange X-GN. *Separation and Purification Technology*, V. 71, p. 315-323, 2010.

CURBELO, F. D. S. **Estudo da remoção de óleo em águas produzidas na indústria de petróleo, por adsorção em coluna utilizando a vermiculita expandida e hidrofobizada**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 102f, 2002.

CUNHA, R. S. S.; MOTA, J. D. MOTA; RODRIGUEZ, M. G. F. **Obtenção e Aplicação de Argilas Modificadas na Capacidade de Adsorção de Efluente Petrolífero**, COBEQ 2014 XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química. Florianópolis SC.

DOUGLAS, L.A. **Vermiculites**. In: DIXON, J.B. & WEED, S.B. (Eds). **Mineral in soil environments**. 2 ed. Madison: Soil Science Society of America, p. 635-674, 1989.

DÍAZ, F. R. V. **Preparação, a nível de laboratório, de algumas argilas esmectíticas organofílicas**. Tese de Doutorado. Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo-SP, 256f, 1994.

ERRAIS, E. *et al.* **Anionic RR120 dye adsorption onto raw clay: Surface properties and adsorption mechanism.** *Revista Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects.* Vol. 403, p. 69 – 78, 2012.

FERNÁNDEZ, M. J.; FERNÁNDEZ, M. D.; ARANBURU, I. **Effect of clay surface modification and organoclay purity on microstructure and thermal properties of poly(L-lactic acid)/vermiculite nanocomposites.** *Revista Applied Clay Science.* Vol. 80 – 81, p. 372 – 381, 2013.

FOSTER, M. D. **Geochemical studies of clay minerals:** II-relation between ionic substitution and swelling in montmorillonites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 3, p. 2-3, 143-154, 1953.

FREÜNDLICH, H. M. F. Über die Adsorption in Lösungen. **Zeitschrift für Physikalische Chemie (Leipzig)**, v. A 57, p. 85, 1907.

GIL, A. *et al.* **Removal of dyes from wastewaters by adsorption on pillared clays.** *Chemical Engineering Journal.* Vol. 168, p. 1032 – 1040, 2011.

GOMES, E. V. D; VISCONTE, L. L. Y; PACHECO, E. B. A. V. Processo de organofilização de vermiculita brasileira com cloreto de cetiltrimetilamônio. **Cerâmica**, São Paulo , v. 56, n. 337, p. 44-48, Mar. 2010

GOUVEIA, Flávia. **Tecnologia nacional para extrair petróleo e gás do pré-sal.** *Conhecimento & Inovação* [online]. 2010, vol.6, n.1, pp. 30-35. ISSN 1984-4395.

GUOCHENG, L.V. NIAN, Wu. LIMEI, Wu. LIBING, Liao. **Organic intercalation of structure modified vermiculite.** *Journal of Colloid and Interface Science.* *Journal of Colloid and Interface Science* 457 (2015) 264–271

GUERRA D.L.; LEMOS, V.P.; ANGÉLICA, R.S.; AIROLD, C. **Influência da razão Al/Argila no processo de pilarização da esmectita.** *Cerâmica*, v.52, n.323, p.200-206, 2006.

GUPTA, V. K.; SUHAS. **Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review.** *Journal of Environmental Management.* Vol. 90, p. 2313 – 2342, 2009.

H. Kayser. *Ann. Phys.*, 14:450, 1881.

Harvey, C. C., Lagaly, G. Conventional applications. In: Bergaya, F., Theng, B. K. G., Lagaly, G. (editors). **Handbook of clay science.** Developments in clay science. Amsterdam: Elsevier; 2006.

HE, H. *et al.* **A novel organoclay with antibacterial activity prepared from montmorillonite and ChlorhexidiniAcetas.** *Journal of Colloid and Interface Science.* Vol. 297, p. 235 – 243, 2006.

\_\_\_\_\_. **Preparation and characterization of a novel organophilic vermiculite/poly(methylmethacrylate)/1-butyl-3-methylimidazolium**

**exafluorophosphate composite el polymer electrolyte.** Revista electrochimica Acta. Vol. 111, p. 108 – 113, 2013.

HENDERSON, S. B.; GRIGSON, S. J. W.; JOHNSON, P. e RODDIE, B. D., **Potential impact of production chemicals on the toxicity of produced water discharges from North Sea oil platforms.** Marine pollution Bulletin, v. 38, nº 12, p. 1141-1151, 1999.

HO, Y. S.; MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. **Process Biochemistry**, v. 34, n. 5, p. 451-465, 1999. ISSN 1359-5113. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032959298001125> >.

KEHAL, M.; REINERT, L.; DUCLAUX, L. **Characterization and boron adsorption capacity of vermiculite modified by thermal shock or H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> reaction and/or sonication.** Revista *Applied Clay Science*. Vol. 48, p. 561 – 568, 2010.

KOOLI, F; YAN, L.; **Chemical and thermal properties of organoclays derived from highly stable bentonite in sulfuric acid.** Revista *Applied Clay Science*. Vol. 83–84, p. 349 – 356, 2013.

LAGALY, G.; OGAWA, M.; DÉKÁNY, I. **Clay Mineral Organic Interactions** – Chapter *.Developments in Clay Science*, Vol. 1, p. 327 – 329, 2006.

LANGMUIR, I. The Adsorption Of Gases On Plane Surfaces Of Glass, Mica And Platinum. **Journal of the American Chemical Society**, v. 40, n. 9, p.

LOPES, C. W. et al. **Aplicação De Uma Argila Organofílica Na Remoção Do Corante Azul De Metileno De Soluções Aquosas.** *PERSPECTIVA, Erechim*. Vol. 34, Nº. 127, p. 85-90, 2010.

LUNA, F.J.; SCHUCHARDT, U. **Argilas pilarizadas - Uma Introdução.** *Química Nova*. Vol. 22, Nº. 1, p. 104 - 109, 1999.

LAGERGREN, S. (1898), Zur theorie der sogenannten adsorption geloster stoffe, Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. Handlingar, 24 (4) : 1-39

MADEJOVA, J. **Reviews FTIR techniques in clay mineral studies.** *Vibrational Spectroscopy*. 2003, Vol. 31, p. 1

MAIA, Francisco Aléxis Dantas: **Caracterização e aplicação de vermiculita natural e quimicamente modificada na adsorção de azul de metileno.** Dissertação (Mestrado) Programa de Pós-Graduação em Química – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2014.78 f.

MARCOS, C.; RODRÍGUEZ, I. **Some effects of trivalent chromium exchange of thermo-exfoliated commercial vermiculite.** Revista *Applied Clay Science*. Vol. 90, p. 96 –100, 2014.

MARTINS, J., **Utilização de minerais não metálicos na proteção do meio ambiente.** 1º Seminário sobre Meio Ambiente, Instituto Brasileiro de Petróleo (IBP), Uberlândia – MG, 1992b.

Ministério de minas e energia. **Desenvolvimento de estudos para elaboração do plano duodecimal (2010-2030) de geologia, mineração e transformação mineral.** Perfil da vermiculita. Agosto de 2009

MIRMOHAMAD SADEGGHI, S. *et al.*; **An efficient method for clay modification and its application for phenol removal from wastewater.** Revista *Applied Clay Science*. Vol. 59 - 60, p. 8 - 12. 2012.

MOTA, M. F.; PEREIRA, K. R. O.; RODRIGUES, M. G. F.; SILVA, J.A.; CABRAL, S. B. **Estudo do efeito de sais quaternários de amônio no processo de organofilização de argila esmectítica.** 1º Congresso Químico do Brasil, João Pessoa – PB, 2010 a.

NAKAMOTO, K. **Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds.** 4ª. New York: John Wiley and Sons, 1986.

NGUYEN, V. N. *et al.* **Synthesis of organoclays and their application for the adsorption of phenolic compounds from aqueous solution.** Journal of Industrial and Engineering Chemistry. Vol. 19, p. 640 – 644, 2013.

NQUETNKAM, J. P. *et al.* **Alteration of cameroonian clays under acid treatment. Comparison with industrial adsorbents.** Revista *Applied Clay Science*. Vol. 52, p.

NIAN, Wu. *et al.* **Structure and thermal stability of Aorgano-vermiculite.** Applied Clay Science, CLAY-03892; No of Pages 6, 2016.

PAIVA, L. B.; MORALES, A. R.; DÍAZ, F. R. V. **Argilas organofílicas: características, metodologias de preparação, compostos de intercalação e técnicas de caracterização.** Cerâmica, v. 54, p. 213-226, 2008<sup>A</sup>.

PAIVA, L. B.; MORALES, A. R.; VALENZUELA-DÍAZ, F. R. **Organoclays: Properties, preparation and applications.** Applied Clay Science, v. 42, p. 8-24, 2008b.

PARK, Y.; AYOKO, G. A.; KRISTOF, J. **A thermoanalytical assessment of an organoclay.** J Therm Anal Calorim. v. 104, p.1-6, 2011.

PARK, Yuri. AYOKO, G. RAY, Ayoko. FROST, L. **Application of organoclays for the adsorption of recalcitrant organic molecules from aqueous media,** Journal of Colloid and Interface Science, Volume 354, Issue 1, 1 February 2011, Pages 292-305, ISSN 0021-9797.

PERALTA, Marvin Marcos Chambi. **Tratamento de uma vermiculita visandoseu uso em compósitos de polipropileno.** Dissertação de Mestrado pela Universidade de São Paulo – SP, 2009.

PEREIRA, K. R. O. **Ativação ácida e preparação de argilas organofílicas partindo-se de argila esmectítica proveniente do Estado da Paraíba.** Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Campina Grande. Campina Grande- PB, 2003.



PEREIRA, Francisco de Assis Rodrigues. **Montmorillonita, quitosana e seus compósitos como adsorventes e sistemas de liberação controlada de fármacos.** - Tese (Doutorado) 182f - UFPB/CCEN João Pessoa, 2014.

PORPINO, K. K. P. Dissertação de Mestrado. Biossorção de Ferro (II) por Casca de Caranguejo. Uicides Cordatus. UFPB, 2009. **Properties, preparation and applications.** Applied Clay Science, v. 42, p. 8-24, 2008<sup>B</sup>.

RAY, S. S.; BOUSMINA, M., **Biodegradable polymers and their layered silicate nanocomposites:** In greening the 21st century materials world, Progres. in Mater. Sci. Vol. 50, p. 962, 2005.

RODRIGUES, M. G. F.; SILVA, M. L. P.; SILVA, M. G. C. **Caracterização da argila bentonítica para utilização na remoção de chumbo de efluentes sintéticos.** Cerâmica, v. 50, p. 190-196, 2004.

RODRIGUES, M. G. F. SILVA, M. N. SCHEIBLER, J. R. DA SILVA, E. L.; DA SILVA, M. A: **Modificação Da Argila Vermiculita Com Surfactante Para Ser Utilizada Como Adsorvente Em Solventes Orgânicos.** X Encontro Brasileiro sobre Adsorção (eba10), Guarujá – São Paulo, 2014.

RODRIGUES, S. C. G.; RODRIGUES, M. G. F.; PEREIRA, K. R. O.; VALENZUELA-DIAZ, F. R. **Performance of organophilic Clay as adsorbent in the oil/water separation process.** Brazilian Journal of Petroleum and Gas, v. 4, nº 2, p. 49-58, 2010.

RUTHVEN, D.M. **Principles of Adsorption and Adsorption Process.** John Wiley & Sons, U.S.A, 1984.

SANTOS, P.S. **Tecnologia de argilas.** Vol. 1 Fundamentos. São Paulo: Edgard Blucher, 1975, 340 p.

SANTOS, P. S. **Ciência e tecnologia de argilas.** 5. ed. Sao Paulo: Edgar Blucher, 1992. V. 5.

SCHMITT, M. **Dissertação de Mestrado. Caracterização do Sistema Poroso de Rochas Selantes combinando-se Adsorção de Nitrogênio e Intrusão de Mercúrio.** UFSC, 2009.

SILVA, V. C.; ALBUQUERQUE, J. S.; SOUSA, B. V.: **Tratamento de Emulsões Óleo/Água Utilizando Argila Vermiculita Expandida Organofílica e Hidrofobizada.** XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química-Florianópolis – SC, Brasil, 2014.

**Standard Methods of Testing Sorbent Performance of Adsorbents”**- Designation ASTM F716–82 e ASTM F726–99.

SCHULZE, D.G. **An introduction to soil mineralogy.** In: **DIXON, J.B. & WEED, S.B. (Eds.)** Minerals in soil environments. 2. ed. Madison: Soil Science Society of America, p. 11-34, 1989.

TANG, J.; YANG, Z. F.; YI, Y. J. **Enhanced Adsorption of Methyl Orange by Vermiculite Modified by Cetyltrimethylammonium Bromide (CTMAB)**. *Revista Procedia Environmental Sciences*. Vol. 13, p. 2179 – 2187, 2012.

UNUABONAH, E. I.; ADEBOWALE, K. O.; DAWODU, F. A. **Equilibrium, kinetic and sorber design studies on the adsorption of Aniline blue dye by sodium tetraborate-modified Kaolinite clay adsorbent**. *Journal of Hazardous Materials*. Vol. 157, p. 397 – 409, 2008.

VANZELLA, T.P.; C.B.R. MARTINEZ & M.S. CÓLUS. **Genotoxic and mutagenic effects of diesel oil water soluble fraction on a neotropical fish species**. *Mutation Research* 631: 36-43. 2007.

VIEN, L.D., et al. **The Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic compounds**. 1<sup>a</sup>. New York Boston : Academic Press, 1991.

WHITTINGHAM, M. S.; **Transport Properties of the Mineral Vermiculite**. *Revista Solid State Ionics*. Vol. 32/33, p. 344 – 349, 1989.

YENER, N. *et al.* **Simultaneous determination of Cation exchange capacity and surface area of acid activated bentonite powders by methylene blue sorption** . *Revista Applied Surface Science*. Vol. 258, p. 2534 – 2539, 2012.

ZHU, L.; ZHU, R.; XU, L. **Influence of clay charge densities and surfactant loading amount on the microstructure of CTMA montmorillonite hybrids**. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 304, n. 1-3, p. 41-48, 2007.

ZHU, R. et al. **Regeneration of spent organoclays after the sorption of organic pollutants: A review**. *Journal of Environmental Management*. Vol. 90, p. 3212 – 3216, 2009.

ZHU, R., Chen, Q., Liu, H., Ge, F., Zhu, L., Zhu, J., He, H. **Montmorillonite as a multifunctional adsorbent can simultaneously remove crystal violet, cetyltrimethylammonium, and 2-naphthol from water**. *Applied Clay Science*, 88-89, 33-38, 2014.

\_\_\_\_\_. **Restricting layer collapse enhances the adsorption capacity of reduced-charge organoclays**. *Revista Applied Clay Science*. Vol. 88–89, p. 73 – 77, 2014.