



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE  
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA  
UNIDADE ACADÊMICA DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**ESTUDO DE REMOÇÃO DE ÓLEO EMULSIONADO EM EFLUENTES  
SINTÉTICOS UTILIZANDO A ARGILA ATAPULGITA COMO ADSORVENTE.**

**THIANNE SILVA BATISTA**

**CAMPINA GRANDE - PB**

**2016**

**THIANNE SILVA BATISTA**

**ESTUDO DE REMOÇÃO DE ÓLEO EMULSIONADO EM EFLUENTES  
SINTÉTICOS UTILIZANDO A ARGILA ATAPULGITA COMO ADSORVENTE.**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação de Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande, em cumprimento as exigências para obtenção do título de Mestre.

**Área de Concentração:** Recursos Regional e Meio Ambiente

**Orientadora:** Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Bianca Viana de Sousa

Campina Grande – PB

2016

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG**

B333e

Batista, Thianne Silva.

Estudo de remoção de óleo emulsionado em efluentes sintéticos utilizando a argila atapulgita como adsorvente / Thianne Silva Batista. – Campina Grande, 2016.  
99 f. : il. color.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciência e Tecnologia, 2016.

"Orientação: Profa. Dra. Bianca Viana de Sousa".

Referências.

1. Atapulgita. 2. Processo de Organofilização. 3. Capacidade de Adsorção. I. Sousa, Bianca Viana de. II. Título.

CDU 544.478.1(043)

Thianne Silva Batista

**ESTUDO DE REMOÇÃO DE ÓLEO EMULSIONADO EM EFLUENTES  
SINTÉTICOS UTILIZANDO A ARGILA ATAPULGITA COMO ADSORVENTE.**

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO** defendida e aprovada em 25 de maio de 2016, pela  
banca examinadora constituída dos seguintes professores:

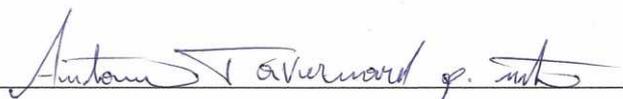


---

**Professora Dr.<sup>a</sup> Bianca Viana de Sousa**

(UFCG/UAEQ/CCT/PPGEQ)

Orientadora

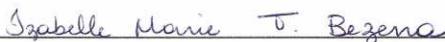


---

**Professor Dr. Antônio Tavernard Pereira Neto**

(UFCG/UAEQ/CCT/PPGEQ)

Examinador Interno



---

**Professora Dr.<sup>a</sup> Isabelle Marie Trindade Bezerra**

(UFCG/CTRN/UAEQ)

Examinadora Externa

Campina Grande – PB,

2016

*A minha filha, Maria Heloísa Silva Barbosa.*

Dedico

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, por sempre guiar meus passos e em todos os instantes da minha vida me abençoar com saúde, sabedoria, força, equilíbrio e pela vitória de alcançar mais uma etapa da minha caminhada.

A minha filha, Maria Heloísa, por encontrar nela o verdadeiro sentimento da vida e ser a minha motivação para lutar pelos meus objetivos.

A minha mãe, M<sup>a</sup> do Socorro, por toda dedicação na minha formação, e na minha Avó Josefa Flor (*in memoriam*), essencial na minha construção como pessoa.

Ao meu esposo, Thiago, meu companheiro na vida e no trabalho, que de forma especial e carinhosa sempre acreditou na minha capacidade e sempre esteve comigo em todos os momentos difíceis, me dando incentivo para prosseguir.

A minha sogra, Rosa, por estar tão presente em minha vida, sempre me dando apoio, incentivo e se preocupando comigo.

A Professora Bianca Viana, pela oportunidade oferecida, por toda confiança e credibilidade na orientação e desenvolvimento dessa pesquisa.

A todos os alunos do laboratório LACCBIO, que de alguma forma contribuíram na realização desse trabalho, em especial, Valdete, pela boa vontade na contribuição da realização da árdua parte experimental.

Ao aluno do PET de Engenharia Química, Ítalo Ramos, por toda construção e compartilhamento do conhecimento durante a desenvoltura da pesquisa.

Aos Professores Antônio Tavernard e Isabelle Marie, por aceitarem participar como examinadores da apresentação desse trabalho.

Ao Professor José Jailson, pela disponibilidade e contribuição na análise dos dados.

A Professora Verônica da UEPB, minha orientadora durante a Graduação, com quem adquiri grandes ensinamentos na pesquisa e no cotidiano, serei eternamente grata.

A Universidade Federal de Campina Grande (UFCG), a Unidade Acadêmica de Engenharia Química (UAEQ), a Coordenação do Programa de Pós-Graduação de Engenharia Química (PPGEQ) e a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES).

A todos, Muito Obrigada!!!

*Somente em Deus espera a minha alma, em silêncio, pois Ele é que me traz a esperança. Ele é minha Rocha,  
minha Salvação, minha torre inexpugnável. Por isso não desesperarei jamais!!  
(Salmo 62)*

## RESUMO

O processo de separação por adsorção destaca-se como uma alternativa para minimizar os problemas de contaminação em recursos hídricos e revela uma abrangente aplicabilidade, devido principalmente à utilização de argilas como adsorventes. O presente trabalho teve como objetivo avaliar a capacidade de adsorção da argila atapulgita *in natura* e modificada com o sal quaternário de amônio, como adsorvente de efluentes oleosos sintéticos. Foram realizados planejamentos experimentais fatoriais  $2^2$ , em que, tiveram como variáveis independentes, a concentração inicial do óleo presente no efluente e tempo de agitação do processo, e como variável resposta o percentual de remoção de óleo. Em seguida, o ensaio de remoção foi avaliado realizando um estudo de viabilidade do processo de adsorção, com a obtenção do mecanismo de adsorção por meio da cinética, como também, com a definição do modelo que descreve o processo de adsorção através da isoterma. Diante as caracterizações realizadas na argila atapulgita foi possível identificar com a Difractometria de raios X (DRX) que sua estrutura não favorece a um deslocamento na intensidade dos picos após o processo de organofilização, porém, com a Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) fica evidenciada a presença dos grupos orgânicos comprovando, assim, a inserção do sal na estrutura da atapulgita; com a Microscopia eletrônica de varredura (MEV) observou-se uma morfologia fibrosa da argila e a Fisissorção de  $N_2$  (Método de BET) indicou a presença de estrutura mesoporosa da atapulgita *in natura* e macroporosa da argila organofílica. Os ensaios de adsorção demonstrou que o processo de organofilização aplicada à atapulgita favoreceu o processo de adsorção, pois desempenhou 67,57% de remoção de óleo e uma capacidade de adsorção de 7,23 mg de óleo por grama de argila, na concentração inicial de  $100 \text{ mg.L}^{-1}$  de óleo e no tempo de agitação de 1 hora. Com a aplicação dos modelos teóricos observou-se um coeficiente de determinação  $R^2 = 0,98$ , indicando uma forte correlação da equação de segunda ordem na cinética de adsorção. Para isoterma de adsorção, verificou-se que a equação de Freundlich, Langmuir e da Sigmoide BiDR, ajustaram-se aos dados experimentais.

**Palavras-chave:** atapulgita, organofílica e capacidade de adsorção.

## ABSTRACT

The process of adsorptive separation stands out as an alternative to minimize contamination problems in water and shows a broad applicability, mainly due to the use of clays as adsorbent. This study aimed to evaluate the adsorption capacity of natural and modified attapulgite clay, using this material as an adsorbent of synthetic oily wastewater.  $2^2$  factorial experimental designs were conducted, wherein, the initial concentration of oil present in the effluent and the stirring time were independent variables and the response variable was the oil removal percentage. Then, the removing test was evaluated by performing a feasibility study of the adsorption process, obtaining the adsorption mechanism through kinetics, as well as with the definition of the model which best describes the experimental data through the adsorption isotherm. From the characterizations performed with the attapulgite clay, it was identified with x-ray diffraction (XRD) that its structure does not favor a shift in the intensity of the peaks after the organophilization process, however, the spectroscopy in the infrared (FTIR) demonstrated the presence of the organic groups confirming the insertion of the salt in the attapulgite structure; furthermore, through scanning electron microscopy (SEM), it was observed a fibrous morphology of the clay and  $N_2$  physisorption (BET method) indicated the presence of mesoporous structure of natural attapulgite and macroporous of organoclay. Adsorption tests showed that the organophilization applied to attapulgite favored the adsorption process because a 67.57% removal of oil and an adsorption capacity of 7.23 mg of oil per gram of clay were obtained, with the initial concentration of  $100 \text{ mg.L}^{-1}$  oil and a stirring time of 1 hour. With the application of theoretical models, a coefficient of determination of  $R^2 = 0.98$  was reached, indicating a strong correlation of the second-order equation in the adsorption kinetics. For adsorption isotherm, it was found that Freundlich, Langmuir and Sigmoid BIDR equations fitted the experimental data.

**Keywords:** attapulgite, organophilization and adsorption capacity.

## LISTA DE FIGURAS

<b>FIGURA 1</b> – Esquema representativo para o processo de adsorção .....	25
<b>FIGURA 2</b> – Representação esquemática dos seis tipos de isotermas de adsorção .....	34
<b>FIGURA 3</b> – Tipos de laços ou loop de histerese presentes tipicamente nas isotermas de adsorção tipo IV e V .....	35
<b>FIGURA 4</b> – Estrutura fibrosa das argilas.....	42
<b>FIGURA 5</b> – Representação poliédrica da atapulgita.....	42
<b>FIGURA 6</b> – Estrutura cristalina da atapulgita.....	43
<b>FIGURA 7</b> – Possibilidades para a acomodação do surfactante sobre a argila.....	47
<b>FIGURA 8</b> – Difratomia de raios X da ATPG-N.....	64
<b>FIGURA 9</b> – Difratomia de raios X da ATPG-O.....	65
<b>FIGURA 10</b> – Espectrofotometria na região do infravermelho da ATPG-N.....	66
<b>FIGURA 11</b> – Espectrofotometria na região do infravermelho da ATPG-O.....	67
<b>FIGURA 12</b> – Micrografias da ATPG-N .....	68
<b>FIGURA 13</b> – Micrografias da ATPG-N .....	68
<b>FIGURA 14</b> – (a) Isotermas de adsorção-dessorção de N <sub>2</sub> e (b) Distribuição do tamanho de poro da atapulgita <i>in natura</i> e Organofílica .....	69
<b>FIGURA 15</b> – Gráfico da percentagem de remoção de óleo da ATPG-N e ATPG-O.....	73
<b>FIGURA 16</b> – Gráfico de Pareto para os ensaios de remoção utilizando a ATPG-N.....	76
<b>FIGURA 17</b> – Gráfico de Pareto para ensaios de remoção utilizando a ATPG-O.....	78
<b>FIGURA 18</b> – Modelo cinético pseudo segunda ordem da adsorção de óleo sobre a argila atapulgita organofílica .....	80
<b>FIGURA 19</b> – Linearização dos dados para obtenção dos parâmetros do modelo cinético de pseudo segunda ordem .....	80
<b>FIGURA 20</b> – Isotermas de adsorção de óleo sobre a argila atapulgita organofílica ajustada aos modelos de Langmuir e Freundlich.....	82

## LISTA DE TABELAS

<b>TABELA 1</b> – Principais ocorrências de derramamentos de óleos.....	21
<b>TABELA 2</b> – Características do processo da fisissorção e quimissorção .....	26
<b>TABELA 3</b> – Classificação dos materiais porosos.....	36
<b>TABELA 4</b> – Composição química da atapulgita .....	44
<b>TABELA 5</b> – Matriz de ensaios do planejamento fatorial $2^2$ incluindo os pontos centrais ....	58
<b>TABELA 6</b> – Níveis reais e codificados das variáveis do planejamento fatorial $2^2$ .....	58
<b>TABELA 7</b> – Análise de variância para 2 fatores .....	59
<b>TABELA 8</b> – Propriedades texturais da ATPG-N e ATPG-O .....	70
<b>TABELA 9</b> – Concentrações iniciais e reais para os ensaios de remoção de óleo.....	71
<b>TABELA 10</b> – Percentuais de remoção de óleo da ATPG-N e ATPG-O .....	72
<b>TABELA 11</b> – Capacidade de remoção de óleo da ATPG-N e ATPG-O.....	72
<b>TABELA 12</b> – Análise de variância (ANOVA) para os percentuais de remoção de óleo utilizando a ATPG-N.....	75
<b>TABELA 13</b> – Análise de variância (ANOVA) para os percentuais de remoção de óleo utilizando a ATPG-O.....	75
<b>TABELA 14</b> – Concentrações finais e percentuais de remoção de óleo obtidos nas condições da cinética de adsorção .....	79
<b>TABELA 15</b> – Parâmetros da cinética de adsorção.....	81
<b>TABELA 16</b> – Parâmetros da isoterma de adsorção para os modelos de Langmuir e Freundlich.....	82

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>15</b>
1.1	OBJETIVOS .....	17
1.1.1	Objetivo geral .....	17
1.1.2	Objetivos específicos .....	17
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>19</b>
2.1	EFLUENTES OLEOSOS .....	19
2.1.1	Impactos ambientais causados por efluentes oleosos .....	20
2.1.2	Tratamentos de efluentes oleosos .....	22
2.2	ADSORÇÃO .....	24
2.2.1	Cinética de adsorção .....	27
2.2.2	Isotermas de adsorção .....	30
2.2.2.1	<i>Isotermas de adsorção de gases</i> .....	33
2.2.3	Adsorventes .....	37
2.3	ARGILAS .....	39
2.3.1	Argila atapulgita .....	40
2.3.3	Caracterização dos argilominerais .....	48
2.4	PLANEJAMENTO FATORIAL E ANÁLISE DE DADOS .....	49
2.4.1	Planejamento fatorial 2 <sup>2</sup> .....	50
2.4.1	Análise da variância (ANOVA) .....	51
2.4.3	Método do valor p (Probabilidade) .....	51
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>54</b>
3.1	MATERIAIS .....	54
3.1.1	Reagentes e soluções .....	54
3.1.2	Utensílios e equipamentos .....	54
3.2	MÉTODOS .....	55
3.2.1	Preparação da argila atapulgita .....	55
3.2.2	Caracterização da argila .....	55
3.2.2.1	<i>Caracterização físico-química:</i> .....	55
3.2.2.2	<i>Caracterização morfológica</i> .....	57
3.2.2.3	<i>Caracterização textural</i> .....	57
3.2.3	Realização dos ensaios de banho finito .....	57
3.2.5	Determinação da cinética de adsorção .....	61

3.2.6	Determinação da isoterma de adsorção .....	61
3.2.4	Análises de concentração do óleo.....	61
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>64</b>
4.1	CARACTERIZAÇÃO DA ARGILA ATAPULGITA .....	64
4.1.1	Caracterização físico-química .....	64
4.1.2	Caracterização morfológica.....	67
4.1.3	Caracterização estrutural .....	69
4.2	PLANEJAMENTO FATORIAL 2 <sup>2</sup> .....	71
4.2.1	Análise estatística dos dados .....	74
4.2.1.1	<i>Análise dos dados para a ATPG-N .....</i>	<i>75</i>
4.2.1.2	<i>Análise dos dados para a ATPG-O .....</i>	<i>76</i>
4.3	DETERMINAÇÃO DA CINÉTICA E DA ISOTERMA DE ADSORÇÃO.....	78
4.3.1	Cinética de adsorção.....	78
4.3.2	Isoterma de adsorção .....	82
<b>5</b>	<b>CONCLUSÃO.....</b>	<b>85</b>
	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>86</b>

# **CAPÍTULO 1**

---

## **INTRODUÇÃO**

## 1 INTRODUÇÃO

A água é um recurso natural essencial para a sobrevivência de todas as espécies que habitam a Terra, porém, o seu uso demasiado pode ser observado em todos os setores (urbano, agrícola e industrial) ao qual esta se aplica como fonte indispensável. Assim, cada vez mais a disponibilidade deste recurso nos ecossistemas hídricos, em condições favoráveis para o consumo humano, é afetada pelo aumento gradativo das atividades destas diversas áreas, e principalmente, pelo retorno inadequado ao meio em que esta se encontra.

As atividades indústrias são as principais responsáveis pelo constante lançamento de efluentes contaminados em corpos aquáticos acarretando sérios riscos ao meio ambiente. Os contaminantes variam entre os metais pesados, derivados do petróleo, graxas, óleos, etc. Em especial, diversas fontes poluem a água com óleo, desde vazamentos de navios petroleiros como o *Amoco Cadiz em 1978* ou o *Exxon Valdez em 1989*, que causaram grandes catástrofes ecológicas até atividades do cotidiano (WAEKENS, 2010).

O lançamento de óleos diretamente no ambiente, ou queimados sem devido controle, provocam graves problemas de poluição do solo, das águas e do ar. Quando estes óleos são lançados ao meio ambiente sem o prévio tratamento, poluem os meios receptores hídricos e podem prejudicar também as estações de tratamento de águas residuais, pois, um litro de óleo pode poluir um milhão de litros de água (SILVEIRA *et al.*, 2006).

É neste contexto que as legislações ambientais, cada vez mais rigorosas, vêm obrigando as indústrias a realizarem um tratamento de seus resíduos líquidos, para reutilização no processo ou descarte no meio ambiente.

Além das tecnologias de tratamento de efluentes já consagradas, como precipitação físico-química, filtração em meios porosos, tais como areia, carvão ativado e tratamentos biológicos surgiram nos últimos anos novas tecnologias como micro, nano e ultra-filtração por membranas, osmose reversa, adsorção, ozonização e muitas outras que gradativamente buscam o seu lugar no mercado. O processo de adsorção, como alternativa para esses tratamentos, apresenta características vantajosas em relação a outros métodos, dentre elas, o baixo custo, a alta eficiência, além de simplicidade e facilidade de execução (KAROGLU; DOGAN; ALKAN, 2010).

Na busca de um processo de adsorção economicamente viável e eficiente no tratamento de efluentes, várias pesquisas industriais e institucionais têm avaliado diferentes materiais que possam ser utilizados como adsorventes. Dentre esses, os argilominerías apresentam-se como

promissores, uma vez que possuem alta disponibilidade, custo significativamente baixo, propriedades de adsorção elevada, não toxicidade e grande potencial de troca iônica (KAROGLU; DOGAN; ALKAN, 2010).

Argilominerais são silicatos hidratados formados por Al, Fe, Mg, dentre outros, com estruturas cristalinas em camadas constituídas por folhas contínuas de tetraedros SiO<sub>4</sub>, ordenados de forma hexagonal, condensados com folhas octaédricas de hidróxidos de metais trivalentes e divalentes. A maioria dos argilominerais, naturalmente, é constituída essencialmente por partículas (cristais) com dimensões geralmente abaixo de 2 µm. Os diferentes argilominerais são classificados em grupos com base nas semelhanças em sua composição química e na estrutura cristalina (SANTOS, 1989).

A argila atapulgita é um argilomineral tipicamente fibroso. Possui uma estrutura tridimensional que consiste em uma dupla camada composta de tetraedros de silício e oxigênio unidos por íons de magnésio octaedricamente, também é constituída de cátions trocáveis e água (OLIVEIRA, 2004). Devido à estrutura fibrosa do material, o mesmo encontra-se em uma classe especial dos argilominerais, pois suas características estruturais diferem de quase todas as totalidades das argilas comuns.

Segundo Luz e Almeida (2005) a argila atapulgita apresenta propriedades físico-químicas que propiciam diversas aplicações, tais como: fluido de perfuração, descoramento e absorção de óleos e graxas, indústria farmacêutica, refino e processamento químico de derivados de petróleo e carga em polímeros. No entanto, modificações químicas podem ser realizadas nas argilas com intuito do ajuste de suas propriedades físico-químicas, agregando funcionalidades aos materiais para o uso nos mais diversos tipos de aplicações tecnológicas (GOMES, 1988).

As modificações dadas por surfactantes provocam a diminuição da tensão superficial dos argilominerais, possibilitando assim, maior interação entre as substâncias (FATHIMA & DHATHATHREYAN, 2009). A técnica propõe a substituição dos cátions presentes na argila, geralmente com o sódio (Na<sup>+</sup>), pois, estes cátions são facilmente trocáveis pelos cátions orgânicos, dos sais quaternários de amônio, processo denominado organofilização (KAKEGAWA & OGAWA, 2002).

As argilas organofílicas são facilmente expansíveis em diversos solventes orgânicos, devido ao seu caráter hidrofóbico, o que faz da argila um ótimo adsorvente seletivo a sistemas orgânicos presentes, principalmente, em efluentes industriais (SILVA *et al.*, 2006).

## 1.1 OBJETIVOS

### 1.1.1 Objetivo geral

Esse trabalho teve como objetivo avaliar a capacidade de adsorção da argila atapulgita *in natura* e modificada com sal quaternário de amônio, para o tratamento de emulsões óleo/água.

### 1.1.2 Objetivos específicos

- Aumentar a afinidade do adsorvente com compostos orgânicos, realizando o processo de organofilização na atapulgita *in natura*;
- Observar por meio das técnicas de caracterização: (Difratometria de raios X – DRX, Espectrofotometria na região do infravermelho – FTIR, Microscopia eletrônica de varredura – MEV e Adsorção Física de Nitrogênio – método BET), as mudanças ocorridas na estrutura da atapulgita *in natura* após o processo de organofilização;
- Seguir um planejamento fatorial para avaliar a capacidade de adsorção da argila, verificando a influência dos fatores pré-estabelecidos (tempo de agitação e concentração inicial) na variável resposta (percentual de remoção);
- Realizar um estudo cinético para observar a influência do tempo na adsorção e o mecanismo que representa o processo;
- Determinar a isoterma de adsorção e definir o modelo que descreve o comportamento do processo utilizando a argila organofílica.

## **CAPÍTULO 2**

---

### **REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 EFLUENTES OLEOSOS

Os efluentes oleosos são caracterizados por apresentarem composição complexa, podendo conter óleo (mineral, vegetal ou sintético), ácidos graxos, emulsificantes, inibidores de corrosão, bactericidas e outros compostos químicos (GRYTA *et al.*, 2001).

Os óleos e graxas podem estar presentes nos efluentes em duas formas distintas: livres ou emulsionados. O óleo livre correspondente a uma fase distinta da fase aquosa, não se mistura e pela sua densidade aparece flutuando na superfície como gotículas em suspensão, sendo facilmente identificável. Quando o óleo se encontra tão intimamente misturado e estabilizado a sua presença não pode ser distinguida visualmente, portanto, tem-se um sistema "monofásico" água-óleo, que é conhecido como emulsão.

Uma emulsão pode ser definida como um sistema heterogêneo que consiste de pelo menos dois líquidos imiscíveis sendo um chamado de fase contínua e o outro de fase dispersa. A fase dispersa (interna) encontra-se distribuída em forma de gotículas dentro da fase contínua (externa), quanto menor a gotícula mais estável a emulsão. Isto só é possível na presença de um agente emulsificante e de energia (mecânica ou não) suficiente para que ocorra a dispersão (SCHRAMM, 1992).

Três fatores fundamentais determinam as propriedades das emulsões, tais como tipo de emulsão, estabilidade das emulsões produzidas e a distribuição de tamanho da gota (VILLALOBOS, 2010).

Dependendo da proporção volumétrica relativa entre as duas fases, as emulsões podem ser água-em-óleo (A/O) ou óleo-em-água (O/A). Nas emulsões água-em-óleo (A/O), a água encontra-se dispersa no óleo que atua como fase externa. Por outro lado, nas emulsões óleo-em-água (O/A), o óleo constitui a fase dispersa e a água, a fase contínua. Além das emulsões A/O e O/A, existem emulsões bem mais complexas, como as emulsões múltiplas. Estas podem ser do tipo água-em-óleo-em-água (A/O/A) ou óleo-em-água-em-óleo (O/A/O) (DAVIES *et al.*, 1996).

Dependendo do tamanho de gota, as emulsões são classificadas em macro-emulsões e micro-emulsões (BECHER, 2001). Nas micro-emulsões, as gotas de fase dispersa são menores do que o comprimento de onda da luz visível (380 a 780 nm), sendo portanto misturas transparentes ou translúcidas. Esses tipos de emulsões são extremamente estáveis

devido a existência de tensões interfaciais ultra baixas (menores que  $10^{-2}$  mN/m), que favorecem sua formação e estabilidade. Já nas macro-emulsões, as gotas apresentam diâmetros maiores que 0,01  $\mu\text{m}$ . Esses sistemas possuem pouca estabilidade. Porém podem-se tornar mais estáveis com a adição de agentes ativos de superfície, como sólidos finamente divididos, surfactantes, entre outros (VILLALOBOS, 2010).

Na indústria petrolífera a emulsão está presente desde a perfuração do poço (fluido de perfuração) até a distribuição de seus derivados, podendo ser tanto um problema quanto uma solução. Essa ocorrência deve-se à natureza oleosa do petróleo e também à sua composição (estimada em mais de 500 compostos). Alguns compostos podem formar filmes na interface óleo-água estabilizando as emulsões. Por consequência da existência de vários tipos de petróleo, a tendência de formar emulsões varia a cada tipo (SCHRAMM, 1992). A formação de emulsões estáveis e difíceis de serem “quebradas” é um dos principais problemas na recuperação e limpeza de um derramamento de petróleo no oceano.

#### 2.1.1 Impactos ambientais causados por efluentes oleosos

A água é um recurso primordial à vida, utilizada nas mais constantes atividades, vital para a sobrevivência de todos os seres, e, portanto deve estar presente no ecossistema em qualidade apropriada para o consumo. As diversificações de atividades industriais provocam constantemente o lançamento de efluentes contaminados, proposital ou acidentalmente, em corpos hídricos acarretando sérios problemas ao meio ambiente.

Ultimamente, tem-se voltado à atenção para o impacto causado pela emissão de efluentes oleosos. Um dos poluentes típicos de efluentes industriais são os óleos e graxas. Indústrias como a do aço, alumínio, alimentos, têxtil, couros, petroquímica e acabamento de metais são exemplos que apresentam um alto teor de óleos e graxas em seus efluentes (SCHOLZ & FUCHS, 2000; CHERYAN & RAJAGOPALAN, 1998).

Em função das atividades de exploração, produção e transporte de petróleo e seus derivados, os acidentes são inevitáveis, pois, causaram e ainda vem causando a poluição das regiões marinhas, costeiras e oceânicas. Na Tabela 1, têm-se as principais ocorrências registradas entre 1967 a 2014.

**TABELA 1 – Principais ocorrências de derramamentos de óleos**

<b>Ano/Local</b>	<b>Ocorrência</b>	<b>Vol. Vazado (m<sup>3</sup>)</b>
1967/ Inglaterra	Petroleiro Torrey Canyon	119 mil
1972/Golfo de Oman	Petroleiro Sea Star	115 mil
1978/ França	Petroleiro Amoco Cadiz	230 mil
1978/ Brasil	Petroleiro Brazilian Marina	6 mil
1979/ Caribe	Petroleiro Atlantic Empress	287 mil
1983/ África do Sul	Petroleiro Castillo de Berver	252 mil
1988/ Mar do Norte	Plataforma Piper Alpha	670 mil
1991/ Angola	Petroleiro ABT Summer	260 mil
1991/ Italia	Petroleiro Haven	144 mil
2004/ Brasil	Navio químico Vicuña	291 mil
2007/ Inglaterra	Navio Conteineiro Napoli	200 mil
2008/ Brasil	Navio da Cia Norsul	116 mil
2010/ EUA	Deepwater Horizon	780 mil
2011/ Brasil	Petroleira Cheron	3,7 mil
2014/ Bangladesh	petroleiro Southern Star 7	350 mil

Fonte: ITOPF/CEDRE

Quando os óleos usados são lançados diretamente no ambiente (em meio hídrico, nas redes de esgotos e solo) ou quando queimados de forma não controlada, provocam graves problemas de poluição do solo, das águas e do ar. Quando lançados no solo, os óleos usados se infiltram conjuntamente com a água da chuva contaminando o solo que atravessam e, ao atingirem os lençóis freáticos subterrâneos, poluem também as águas de fontes e poços. Quando lançados nas redes de drenagem de águas residuais poluem os meios receptores hídricos e provocam também estragos importantes nas estações de tratamento de águas residuais (SILVEIRA *et al.*, 2006).

A poluição da água por óleo é especialmente, nociva à vida aquática, porque diminui a penetração de luz e perturba o mecanismo de transferência de oxigênio. Óleos minerais e sintéticos quando ingeridos, inalados ou em contato com a pele podem ter efeitos adversos, desde irritações, mutações e câncer (SRIJAROONRAT *et al.*, 1999). Conseqüentemente, remover óleo de efluentes deve ser um importante aspecto para um controle ambiental.

### 2.1.2 Tratamentos de efluentes oleosos

Águas contaminadas por poluentes orgânicos, provenientes de rejeitos industriais, necessitam de tratamentos adequados para que possam retornar aos ecossistemas aquáticos. As legislações ambientais, cada vez mais rigorosas, vêm obrigando as indústrias a realizarem tratamentos de seus resíduos líquidos. Por esta razão, há leis que regem a preservação do meio ambiente, como a Resolução 430/11 do CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente), órgão ambiental o qual tem estabelecido rígidos critérios em relação ao teor de óleo, exigindo como nível máximo uma concentração de descarte de  $20 \text{ mg.L}^{-1}$  para óleos minerais e  $50 \text{ mg.L}^{-1}$  para óleos vegetais (CONAMA, 2011).

Podem-se citar vantagens e desvantagens de diferentes tecnologias para o tratamento de efluentes oleosos:

#### a) Tratamento convencional através de separador água óleo (SAO):

A função do separador água óleo é separar o óleo livre e mecanicamente emulsificado da água. Este sistema é a tecnologia mais tradicional para remoção de água e óleo e funciona através da separação por gravidade. Óleo e água geralmente apresentam densidades diferentes, sendo que o óleo é ligeiramente mais leve. Esta propriedade permite separar o óleo da água de uma forma simples. O SAO é basicamente uma caixa onde o efluente oleoso fica em repouso, permitindo a gradual separação do óleo. A maior vantagem deste sistema é que o mesmo é extremamente simples, entretanto também apresenta algumas desvantagens como não separar as moléculas emulsificadas quimicamente, nem partículas muito pequenas (WAELKENS, 2010).

#### b) Membranas:

A tecnologia de membranas separa o óleo da água através da separação física por diferença de pressão, onde a membrana funciona basicamente da mesma forma que uma peneira, separando as partículas maiores (óleos e graxas) das menores (água). Geralmente este processo ocorre em um sistema de semi-batelada, onde é necessária a interrupção do processo para a limpeza das membranas. Das principais categorias de água contaminadas com óleo (óleo livre, mecanicamente emulsificado, etc.), as membranas são recomendadas

principalmente para o tratamento de emulsões estáveis (CHERYAN & RAJAGOPALAN, 1998).

A tecnologia é versátil, sendo aplicável em diversos tipos de indústrias e possui as seguintes vantagens: fornece uma qualidade uniforme do permeado, não importando quão contaminada está a água bruta; não é necessária a adição de outros produtos químicos; ocorre uma redução da quantidade de resíduo a ser tratada devido à concentração do mesmo; ocupa menos espaço na planta e a estação pode ser altamente automatizada. Por outro lado, também apresenta desvantagens pois não existe economia de escala, e assim, pode ocorrer degradação da membrana durante seu uso e ser necessária trocar a mesma, o que envolve altos custos a empresa (CHERYAN & RAJAGOPALAN, 1998).

c) Remoção de óleo em água através da Flotação:

O processo de flotação consiste basicamente de um processo de separação, no qual, bolhas de ar ascendentes no líquido removem as partículas em suspensão sejam estas oleosas ou sólidas.

A flotação via ar dissolvido ou dissolved air flotation (DAF) ocorre através da saturação com ar de uma água sob uma pressão maior do que a atmosférica. A água supersaturada com ar é forçada através de um orifício e na sua descompressão se formam nuvens de micro bolhas com diâmetros entre 30 e 100  $\mu\text{m}$  (RUBIO, SOUZA & SMITH, 2002).

A eletroflotação é um processo que se baseia na eletrólise da água formando pequenas bolhas de hidrogênio e oxigênio por meio de um eletrodo imerso na água. A reação no cátodo e ânodo resulta respectivamente na formação de gás hidrogênio e gás oxigênio. As bolhas formadas em um processo com ânodo de titânio possuem tipicamente um diâmetro de 15 a 45  $\mu\text{m}$  (CHEN, 2004).

A flotação apresenta vantagens para a remoção de óleo por causa da característica do óleo de ser geralmente mais leve do que a água e, portanto de fácil remoção. Por outro lado, a quantidade de energia consumida pode tornar a flotação economicamente inviável (dependendo do tipo e concentração do efluente) (WAEKENS, 2010).

d) Processo de Separação por Adsorção:

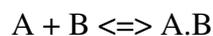
Como vantagens sobre outras operações de separação, a adsorção apresenta um baixo consumo de energia, a possibilidade de separação de misturas com azeotropia, a não necessidade de uso de outros componentes para ajudar a separação, entre outros (SCHEER, 2002). Outro fator que tem ajudado a desenvolver e tornar a adsorção um processo mais investigado, segundo Basta *et al.*, (1994), é a demanda por novas tecnologias econômicas para controle de impacto ambiental.

## 2.2 PROCESSO DE ADSORÇÃO

O fenômeno da adsorção foi descoberto por volta do século XVIII. As primeiras observações foram por Scheele, em 1773, idealizando experimentos com carvão ativado e argilas, descobrindo que esses materiais poderiam reter certos gases. Mais tarde, no ano de 1973, Lowitz observou o mesmo fenômeno, realizando experimentos com soluções (MCKAY, 1995; WEBER, 1972).

No processo de adsorção o componente de uma fase líquida ou gasosa (o adsorvido) é transferido para a superfície de um sólido (o adsorvente), normalmente poroso, no qual, permite que haja uma separação dos demais componentes da fase inicial. O fenômeno de *adsorção* é definido como o enriquecimento de um ou mais componentes em uma região interfacial devido a um não balanceamento de forças (GREGG & SING, 1982).

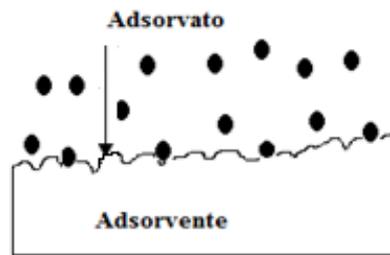
Segundo Letterman (1999), a adsorção de moléculas pode ser representada como uma reação química:



Em que: A é o adsorvato, B é o adsorvente e A.B é o composto adsorvido.

O processo pode ser formado pelo sistema líquido-líquido, gás-líquido, gás-sólido ou líquido-sólido (MCKAY, 1995). Um esquema representativo do processo de adsorção pode ser observado na Figura 1, em que as moléculas de adsorvato (substância a ser adsorvida) são transferidas para a superfície do adsorvente (BUTT *et al.*, 2006; ROYER, 2008; STUMM & MORGAN, 1996).

**FIGURA 1 – Esquema representativo para o processo de adsorção**



Fonte: BUTT *et al.*, (2006)

Dentro do fenômeno da adsorção podem-se distinguir duas diferentes classes de interação entre as moléculas do meio fluido e as do sólido, baseando-se na natureza das forças que as unem, que são a química ou quimissorção, e a física ou fisissorção.

A adsorção física ocorre por uma diferença de energia e/ou forças de atração, chamadas forças de Van der Waals, que tornam as moléculas fisicamente presas ao adsorvente. As interações entre a partícula e os átomos superficiais do sólido possuem um longo alcance, porém são fracas. Normalmente, a adsorção física ocorre a baixas temperaturas, o equilíbrio é atingido rapidamente e é reversível (RUTHVEN, 1984).

A adsorção química, quimissorção ou adsorção ativa ocorre quando há uma interação química entre a molécula do meio e a do sólido. Neste caso, as forças de ligação são de natureza covalente ou até iônica. Ocorre uma ligação química entre a molécula do meio e a do sólido, o que altera a estrutura eletrônica da molécula quimissorvida, tornando-a extremamente reativa (FOGLER, 2002). Ao contrário da adsorção física, as temperaturas deste processo são altas, porém é necessário que a reação seja conduzida numa faixa de temperatura na qual a quimissorção dos reagentes é apreciável (FOGLER, 2002). Este tipo de adsorção pode ser irreversível.

A Tabela 2, a seguir, ilustra de maneira comparativa as diferenças entre as características entre os processos da adsorção física e química citado por Masel (1996); Bruch *et al.*, (1997); Ho & Mckay, (1998).

**TABELA 2 – Características do processo da fisissorção e quimissorção**

<b>Adsorção Física (Fisissorção)</b>	<b>Adsorção Química (Quimissorção)</b>
Forças de Van der Waals	Forças comparáveis a ligações químicas
Calor de adsorção inferior a 20 KJ/mol	Calor de adsorção superior a 20 KJ/mol
A espécie adsorvida conserva sua natureza	A espécie adsorvida sofre uma transformação e origina-se uma espécie diferente
A quantidade adsorvida depende mais do adsorvato do que o adsorvente	A quantidade adsorvida depende tanto do adsorvato como do adsorvente
Especificidade baixa	Especificidade elevada
Adsorção apreciável somente abaixo do ponto de ebulição do adsorvato	Adsorção pode acontecer a temperaturas elevadas
Energia de ativação baixa	Energia de ativação elevada
Adsorção em multicamadas	Adsorção somente em monocamadas

A capacidade de adsorção é afetada por fatores como (MOREIRA, 2010):

Tempo de Contato – tempo no qual ocorre o contato entre o adsorvente e o adsorvato, o contato entre os mesmos é otimizado através da utilização de sistemas de agitação. A adsorção é máxima quando o sistema atinge o equilíbrio, ou seja, momento no qual a concentração de adsorvato torna-se constante na solução.

pH do meio – o pH do meio de adsorção tem sua importância fundamentada nas alterações proporcionadas tanto no adsorvente como nos materiais a serem adsorvidos. Essa influência pode ativar ou desativar sítios ativos presentes, modificando a forma como esses se apresentam para o metal.

Massa do adsorvente – a quantidade de massa utilizada influencia na quantidade de sítios ativos presentes, mas também proporciona outros fenômenos como associação entre partículas de adsorvente, reduzindo o número de pontos de adsorção.

Concentração inicial do adsorvato – esta variável é extremamente importante, pois a diferença dessa concentração em relação à concentração nas imediações da superfície do adsorvente gera uma força motriz de difusão que ajuda a conduzir as moléculas até os sítios de adsorção.

### 2.2.1 Cinética de adsorção

No propósito de investigar o mecanismo de adsorção e etapas do processo que incluem transferência de massa e reações químicas, modelos cinéticos têm sido desenvolvidos para testar os dados experimentais (HO & MACKAY, 1998).

Todas as informações cinéticas fornecidas permitem avaliar a natureza das etapas determinantes da velocidade, que está diretamente relacionada com as interações adsorvente/adsorvato e pode ser parcialmente caracterizada pela energia de ativação do processo e pelo efeito da temperatura sobre a velocidade. É compreensível entender os parâmetros cinéticos que são importantes em processos de adsorção, pois permite calcular a velocidade de adsorção, além de descrever o tempo necessário para remover os contaminantes, a quantidade adsorvida e o tempo de residência do adsorvato na interface sólido-líquido (HO & MACKAY, 1999; SCHEER, 2002).

Vários modelos cinéticos têm sido utilizados com o objetivo de examinar o mecanismo de adsorção (AHMAD *et al.*, 2005). Tais modelos permitem melhor avaliação dos parâmetros de controle dos processos de adsorção, influenciados por fatores como a estrutura química do adsorvato, as características do adsorvente e as condições experimentais (MOMENZADEH *et al.*, 2011).

#### a) Modelo cinético de pseudo primeiro ordem

Uma das primeiras equações de taxa estabelecidas para adsorção em superfícies sólidas em um sistema de adsorção sólido/líquido foi a de Lagergren. É amplamente utilizada em processos de adsorção do soluto de uma solução líquida e baseada na capacidade de adsorção do sólido e pode ser representada pela Equação 1 (HO & MACKAY, 1998).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_{eq} - q_t) \quad (1)$$

Sendo  $k_1$  a constante de velocidade em ( $\text{min}^{-1}$ ),  $q_{eq}$  a concentração no adsorvente no equilíbrio em ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) e  $q_t$  a concentração no adsorvente em ( $\text{mg.g}^{-1}$ ), no tempo  $t$ .

Separando as variáveis na Equação 1, tem-se a Equação 2:

$$\frac{dq_t}{q_{eq} - q_t} = k_1 dt \quad (2)$$

Integrando para os limites  $t=0$  a  $t=t$  e  $q_t=0$  e  $q_t=q_t$ , tem-se a Equação 3:

$$\ln\left(\frac{q_{eq}}{q_{eq} - q_t}\right) = k_1 t \quad (3)$$

Ou,

$$q_t = q_{eq} (1 - e^{-kt}) \quad (4)$$

Logo, a Equação 3 pode ser expressa na sua forma linear:

$$\log(q_{eq} - q_t) = \log(q_{eq}) - \frac{k}{2,303} \cdot t \quad (5)$$

Nesta equação, a constante de velocidade  $k$  pode ser calculada por meio do coeficiente angular obtido da representação gráfica de  $\ln(q_{eq}-q_t)$  em função de  $t$ . Ao fazer uso da equação há de se considerar também que em muitas vezes o  $q_{eq}$  é desconhecido quando o processo é extremamente lento. Neste caso, é necessário obter a real capacidade de adsorção no equilíbrio, extrapolando os dados experimentais para tempo infinito ou por método de tentativa e erro (HO & MCKAY, 1998).

#### b) Modelo cinético de pseudo segunda ordem

O modelo de pseudo segunda ordem revela que a taxa de adsorção é proporcional ao quadrado da quantidade adsorvida. Pode ser representado pela Equação 6:

$$\frac{dq_t}{dt} = k(q_{eq} - q_t)^2 \quad (6)$$

Em que:  $k$  é a constante de taxa de adsorção ( $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ),  $q_{eq}$  a concentração no adsorvente no equilíbrio em ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ) e  $q_t$  a concentração no adsorvente em ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ), no tempo  $t$ .

Integrando para os limites  $t=0$  a  $t=t$  e  $q_t=0$  e  $q_t=q_t$ , tem-se a Equação 7:

$$\frac{1}{(q_{eq} - q_t)} = \frac{1}{q_{eq}} + kt \quad (7)$$

Logo podemos expressar a equação na sua forma linear, como a seguir:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{kq_{eq}^2} + \frac{1}{q_{eq}} \quad (8)$$

Se a cinética de pseudo-segunda ordem é aplicável, um gráfico  $(t/q)$  versus  $t$ , deve mostrar uma relação linear, como coeficiente linear  $(1/kq_{eq}^2)$  e coeficiente angular  $(1/q_{eq})$ . O valor da constante  $(k)$  é obtido através do coeficiente linear da reta (HO & MACKAY, 1998).

### c) Modelo de Difusão Intrapartícula

Cinéticas de adsorção são normalmente controladas por diferentes mecanismos, geralmente de difusão. Se considerarmos que o adsorvato é provavelmente transportado da solução para a fase sólida através de difusão intrapartícula, as equações de pseudo primeira e pseudo segunda ordem não podem ser utilizadas para identificar o mecanismo de difusão (ANDIA, 2009).

Para isso, a teoria de difusão intrapartícula, que assume que a difusão do líquido que cerca o adsorvente é desprezível e a difusão é a única taxa que controla as etapas do processo de adsorção (Ho & Macay, 1998). Assim, é possível identificar a fase que domina o sistema de adsorção do adsorvente, o qual é controlado por três etapas (WEBER & MORRIS, 1963):

- Etapa linear: tem início com uma rápida difusão na superfície externa da partícula (adsorção instantânea);
- Etapa limitante: inicia com estágio de adsorção contínua, onde a difusão é a etapa limitante do processo;
- Etapa de equilíbrio final: tem como início o equilíbrio final onde a difusão intrapartícula começa a decair juntamente com a baixa concentração do adsorvente e uma menor disponibilidade de sítios para a quimissorção.

A Equação a seguir representa o modelo de difusão intrapartícula (WEBER & MORRIS, 1963):

$$q_t = K_{id} t^{0,5} + C \quad (9)$$

Em que  $k_{id}$  é a constante de difusão intrapartícula e C está relacionado com a resistência à difusão. O valor de  $k_{id}$  ( $\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-0,5}$ ) pode ser obtido da inclinação e o valor de C da intersecção da reta com o eixo  $q_t$  na curva do gráfico  $q_t$  versus  $t^{0,5}$ .

### 2.2.2 Isotermas de adsorção

Em operações de ordem prática, a quantidade adsorvida de um adsorvente não pode ser completamente utilizada porque a transferência de massa envolve o contato real do processo do fluido com o sólido. Com a finalidade de estimar na prática a capacidade de adsorção dinâmica, é necessário ter a informação sobre o equilíbrio de adsorção. Equilíbrio de adsorção é obtido quando o número de moléculas que chegam à superfície é igual ao número de moléculas que deixam a superfície do adsorvente em um fluido. As moléculas adsorvidas trocam energia com a estrutura atômica da superfície desde que o tempo de adsorção seja longo o suficiente para que elas tenham um equilíbrio com a superfície atômica. Para deixar a superfície, as moléculas adsorvidas têm que tomar energia da flutuação de energia térmica na superfície, tal que a energia correspondente para a componente vertical de suas vibrações seja maior que o valor limite da energia de ligação, (CHEREMISSINOFF & CHEREMISINOFF, 1993).

A distribuição do adsorvato entre a fase fluida e a fase adsorvida envolve um equilíbrio de fases, que é governado pelos princípios da termodinâmica. Dados de equilíbrio são geralmente reportados na forma de isotermas, que são diagramas mostrando a relação de equilíbrio entre a concentração na fase fluida e a concentração nas partículas adsorventes a uma dada temperatura. Para gases, a concentração é dada em porcentagem molar como uma pressão parcial. Para líquidos, a concentração geralmente é expressa em unidade de massa. A concentração do adsorvido no sólido é dada como massa adsorvida por unidade de massa do adsorvente (BRANDÃO, 2006).

As isotermas fornecem informações importantes sobre o comportamento de um determinado adsorvente, tais como a sua máxima capacidade de adsorção para um determinado adsorvato a estimar a dosagem mínima necessária para obter o objetivo de

tratamento. Também a comparação entre diferentes adsorventes, avaliar a influência de variáveis, como pH, temperatura e tempo de contato (GOLIN, 2007). E, portanto, o desenvolvimento e a avaliação de modelos matemáticos para a correlação e predição de dados de adsorção é de fundamental importância para otimização do processo adsorptivo.

Modelos de isotermas de equilíbrio foram desenvolvidos para descrever os dados experimentais de sorção, permitindo a melhor compreensão a respeito do mecanismo de adsorção sobre as propriedades de superfície e afinidade do adsorvente (HO & POTER, 2002).

#### a) Isoterma de Langmuir

A isoterma de Langmuir é um dos modelos mais simples para representação de isotermas de adsorção, e corresponde a um tipo de adsorção altamente idealizada. As considerações básicas do modelo de Langmuir são (BRANDÃO, 2006):

- A superfície do sólido é constituída por um número finito de sítios de adsorção nos quais as moléculas se adsorvem;
- Cada sítio tem a capacidade de adsorver apenas uma molécula;
- Todos os sítios possuem a mesma energia adsorptiva;
- Não existem interações entre moléculas adsorvidas em sítios vizinhos.
- A partir destas considerações a isoterma pode ser deduzida matematicamente pela termodinâmica estatística.

A isoterma, aplicada à adsorção de líquidos tem a seguinte Equação geral:

$$q_{eq} = \frac{q_{m\acute{a}x} K C_{eq}}{1 + K C_{eq}} \quad (10)$$

Que pode ser expressa na forma linearizada:

$$\frac{1}{q_{eq}} = \frac{1}{q_{max}} + \frac{1}{q_{max}} \frac{1}{C_{eq}} \quad (11)$$

Sendo  $C_{eq}$  a concentração no equilíbrio e  $q_{eq}$  a quantidade adsorvida no equilíbrio por unidade de massa de adsorvente. Os dois parâmetros ( $k$  e  $q_{max}$ ) refletem convenientemente a natureza do material adsorvente e podem ser usados para comparar o desempenho da adsorção. O parâmetro de Langmuir  $q_{max}$  está relacionado com a capacidade máxima de adsorção e com as forças de interação adsorvente-adsorvato. Pela linearidade de um gráfico de  $1/q_{eq}$  versus  $1/C_{eq}$ , pode-se calcular os parâmetros de Langmuir (BRANDÃO, 2006).

#### b) Isoterma de Freundlich

O modelo de Freundlich é uma equação empírica que considera a existência de uma estrutura em multicamadas, e não prevê a saturação da superfície. O modelo considera o sólido heterogêneo, ao passo que aplica uma distribuição exponencial para caracterizar os vários tipos de sítios de adsorção, os quais possuem diferentes energias adsorptivas (TAVARES *et al.*, 2000). Este modelo é representado pela isoterma escrita na forma:

$$q_{eq} = K' C_{eq}^{1/n} \quad (12)$$

Que pode ser expressa também como:

$$\log q_{eq} = \log K' + \frac{1}{n} \log C_{eq} \quad (13)$$

Sendo  $C_{eq}$  a concentração no equilíbrio e  $q_{eq}$  a quantidade adsorvida no equilíbrio por unidade de massa de adsorvente;  $K'$  e  $n$  são os dois parâmetros de Freundlich. O parâmetro  $K'$  está relacionado com a capacidade de adsorção e  $n$  está relacionado à heterogeneidade do sólido. A magnitude do expoente  $n$  dá uma indicação da favorabilidade: valores de  $n$  entre 1 e 10 indicam adsorção favorável (NAMASIVAYAM *et al.*, 1998). A linearização do gráfico  $\log q_{eq}$  versus  $\log C_{eq}$  produz a inclinação em  $1/n$  e intersecção em  $\log K'$  para obtenção dos parâmetros.

### 2.2.2.1 Isotermas de adsorção de gases

A quantidade adsorvida de um gás ( $x$ ) por unidade de massa de sólido (adsorvente) depende, no equilíbrio, da pressão ( $P$ ), temperatura ( $T$ ) e também da natureza do sólido e da espécie adsorvida (BRANDÃO, 2006).

Assim, pode-se representar esta quantidade como:

$$x = f(P, T, \text{adsorvente}, \text{adsorvato}).$$

Para um dado sistema adsorvente-adsorvato, mantida a temperatura fixa pode escrever:

$$x = f(P)_{T, \text{adsorvente}, \text{adsorvato}}$$

Esta forma de representação é denominada isoterma de adsorção utilizada para representação da adsorção de um componente puro em fase gasosa. Dado que o processo é realizado numa única temperatura, é possível obter gráficos das isotermas de adsorção e dessorção do processo, ou seja, a medida da quantidade adsorvida nas diferentes pressões de equilíbrio do gás (SING *et al.*, 1985), e cuja forma depende das propriedades da superfície e porosidade (FULVIO, 2009).

Uma isoterma de adsorção pode ser obtida experimentalmente medindo a quantidade do gás, geralmente o nitrogênio, adsorvido (medido em  $\text{cm}^3/\text{g}$ ) *versus* pressão relativa  $P/P_0$ , onde  $P$  é a pressão de vapor do nitrogênio e  $P_0$  é a pressão de saturação de  $\text{N}_2$  adsorvível e que foi registrada continuamente durante a adsorção/dessorção (HERNÁNDEZ, 2003). O método para determinação de uma isoterma de adsorção consiste nas seguintes etapas (REIS, 2013):

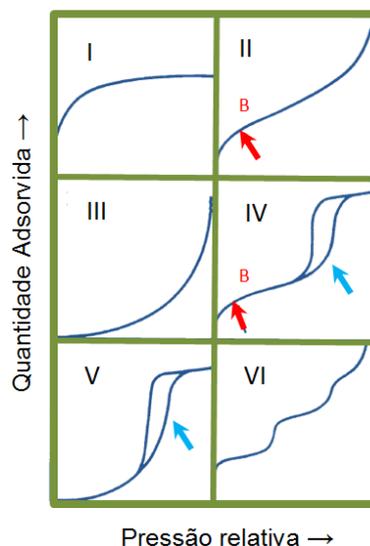
- Preparação da amostra: consiste na realização de vácuo na amostra por um determinado período a certa temperatura com objetivo de livrar a superfície dos sólidos da presença de impurezas fisicamente adsorvidas, tais como: gases que estejam adsorvidos, umidade excessiva, materiais voláteis, etc.
- Adsorção: nesta fase uma determinada quantidade gás é colocada em um recipiente confinado contendo a amostra, mantendo a temperatura constante ( $\approx 77$  K). No caso em que o poro seja suficientemente amplo, as moléculas irão se adsorvendo numa

única camada (monocamada) e na medida em que a quantidade adsorvida aumenta, o adsorvato irá se ordenando em camadas sucessivas (multicamada). A força que dá origem ao processo de multicamada é a mesma que produz a condensação (SING *et al.*, 1985; SING, 2001), pois ocorre após as multicamadas terem preenchido totalmente o poro, e forma um menisco entre a fase líquida e a fase gasosa. A condensação é usualmente acompanhada de histerese (SING *et al.*, 1985). A quantidade total dos poros é determinada pela quantidade de gás adsorvido na pressão final ou pressão de saturação. Ao abaixar a pressão, o processo de dessorção começa seu curso.

- Dessorção: trata-se do processo inverso ao da adsorção. Muitas vezes ocorre a formação de uma histerese, pois, nesta fase nem sempre os pontos de pressão de equilíbrio e quantidade de gás adsorvida são coincidentes com a adsorção. A histerese resulta de diferenças entre os mecanismos de condensação e evaporação, sendo sua forma determinada principalmente pela geometria dos poros.

Dependendo do tipo de porosidade no material, ou da sua ausência, as isotermas possuirão uma geometria diferente, mostrados na Figura 2.

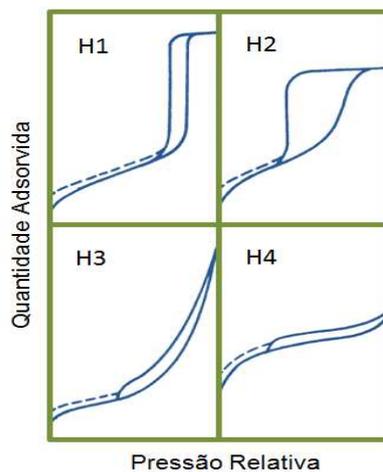
**FIGURA 2 – Representação esquemática dos seis tipos de isotermas de adsorção**



Fonte: PORPINO (2009)

Isotermas tipo I são típicas de sólidos microporosos onde a adsorção se produz a pressões relativamente baixas e são muito similares aos casos de quimissorção. Isotermas tipo II e III ocorrem geralmente em sólidos não porosos finamente divididos ou, então, nos macroporosos. Enquanto que a isoterma tipo II exibe um ponto de inflexão correspondente à completa formação da monocamada e o começo da multicamada, as isotermas tipo III não o apresentam devido às fracas interações entre adsorvente e adsorvato (FULVIO, 2009). Isotermas tipo III e V são típicas da adsorção de vapores, tais como vapor de água em materiais hidrofóbicos, ou quando a interação adsorvato-adsorvente é baixa. As isotermas, tipo IV e V apresentam um laço de histerese (indicados pelas setas azuis) (SING *et al.*, 1985), e são típicas de materiais mesoporosos, com preenchimento em multicamadas, os quais apresentam dessorção numa pressão menor do que a respectiva adsorção. Isotermas tipo VI, que são as menos comuns, são típicas de tipos especiais de carbono. As setas vermelhas na Figura 2 indicam o ponto B no qual o gás adsorvido completou a monocamada e começa o processo de multicamada, considerada também como condensação do adsorvato (FULVIO, 2009; KANG, 2007; SING, 2001). Os laços de histereses são classificados em quatro tipos, indicados na Figura 3.

**FIGURA 3 – Tipos de laços ou loop de histerese presentes tipicamente nas isotermas de adsorção tipo IV e V**



Fonte: PORPINO (2009)

Os laços ou loop de histerese apresentados nas isotermas tipos IV e V, associados com a condensação capilar das estruturas mesoporosas, podem apresentar diferentes formatos dependendo da forma dos poros, assim, histerese do tipo H<sub>1</sub> é comum em materiais porosos caracterizados por consistir de aglomerados ou de esferas uniformes compactadas em um

arranjo regular que, portanto, têm uma estreita distribuição de tamanhos de poros. Materiais porosos adsorventes, que apresentam distribuição de tamanhos de poros e forma não muito bem definida, possuem uma histerese tipo  $H_2$ . O loop de histerese tipo  $H_3$  é observado em agregados de partículas tipo placas que dão origem a poros com forma de fenda; de maneira similar, o tipo  $H_4$  é típico de poros estreitos tipo fenda. Caso a isoterma apresente um loop de histerese a baixas pressões, vide linhas não contínuas na Figura 3, este é devido ao inchamento de uma estrutura porosa não rígida, ou à adsorção irreversível das moléculas nos poros, ou em entradas tão pequenas como as moléculas de adsorvato, ou pela interação química irreversível entre adsorvato – adsorvente (SING *et al.*, 1985).

De acordo com isotermas conhecidas, foi estabelecida uma classificação dos poros em função do seu diâmetro, Tabela 3, uma vez que este é seu principal parâmetro dimensional (GREG; SING, 1982).

**TABELA 3 – Classificação dos materiais porosos**

Classificação	Diâmetro (Å)
<b>Microporosos</b>	$\Phi < 20$
<b>Mesoporosos</b>	$20 < \phi < 500$
<b>Macroporosos</b>	$\Phi > 500$

Fonte: GREG; SING (1982)

O tamanho dos poros determina a acessibilidade das moléculas de adsorvato ao interior do adsorvente, portanto, a distribuição de tamanho dos poros é uma importante propriedade na capacidade de adsorção do adsorvente (ULSON *et al.*, 2003).

Brunauer, Emmett e Teller (BET) desenvolveram um modelo com o objetivo de descrever quantitativamente a adsorção física de vapores. Em 1938 eles propuseram uma teoria para o fenômeno de adsorção com base no princípio da isoterma de Langmuir, que admite um equilíbrio dinâmico adsorção-dessorção, porém acrescentaram algumas hipóteses simplificadoras, que admite a possibilidade de uma camada tenha a capacidade de gerar sítios de adsorção gerando a deposição de uma camada sobre a outra (CARDOSO *et al.*, 2001). As hipóteses são:

- Em cada camada, a velocidade de adsorção é igual à velocidade de dessorção;
- O calor de adsorção é igual ao calor de condensação, isso a partir da segunda camada;

- Homogeneidade da superfície do sólido, não sendo consideradas possíveis distorções no potencial da superfície gerado por defeitos.

Com base nas simplificações assumidas é possível desenvolver uma nova equação de isoterma para o modelo de múltiplas camadas derivada da teoria de monocamada (BRUNAUER, EMMETT & TELLER, 1938). As equações obtidas são capazes de representar não só a forma geral de isotermas experimentais, mas prever valores compatíveis médios para o calor de adsorção e o volume de gás necessário para completar a primeira camada de adsorção em um sólido. A equação resultante do método de BET, para infinitas camadas, pode ser expressa pela equação 14:

$$V_A = \frac{V_m C_t P}{(P_0 - P)[1 + (C_t - 1) P/P_0]} \quad (14)$$

Em que:  $V_A$  = quantidade de gás adsorvido (mL);  $V_m$  = capacidade de adsorção na monocamada;  $C_t$  = constante relacionada com o tamanho do poro;  $P$  = Pressão;  $P_0$  = Pressão de saturação do gás.

### 2.2.3 Adsorventes

De modo geral, os adsorventes são materiais naturais ou sintéticos que a principal característica é a superfície específica, que mostra a superfície total da partícula por unidade de massa dessas. Quanto maior a superfície, melhor será a capacidade da partícula em adsorver moléculas. Entre os quatro adsorventes mais utilizados comercialmente encontram-se o carvão ativado, zeólitas, sílica e alumina.

De acordo com Ruthven (1984), o adsorvente deve apresentar as seguintes características: alta seletividade, adsorção preferencial de um componente em uma mistura; área superficial específica, possibilitando o uso de equipamentos economicamente viáveis; estabilidade, boa resistência para suportar o manuseio e capacidade de regeneração por dessorção.

Em relação à polaridade, os adsorventes podem ser classificados em:

- Polares ou hidrofílicos
- Apolares ou hidrofóbicos

Em geral, os adsorventes hidrofílicos ou polares são empregados para adsorver substâncias mais polares que o fluido no qual estão contidas. Já os adsorventes apolares ou hidrofóbicos são empregados para a remoção de espécies menos polares. Um adsorvente usado no processo industrial deve possuir capacidade de adsorção seletiva, alta taxa de adsorção e dessorção para o componente adsorvido, vida longa e estabilidade sob condições operacionais (ULSON *et al.*, 2003).

Muitos autores mostram a relevância do tema, investindo em estudos de tratamentos de efluentes contaminados por óleos e outros derivados de petróleo, utilizando diferentes materiais adsorventes, por exemplo:

Curbelo (2002) executou o estudo de separação de óleos contido nas águas produzidas pelos poços de petróleo da região de Mossoró - RN. Para isso, foi realizado o processo de adsorção em uma coluna empacotada (leito fixo) utilizando a argila vermiculita expandida e hidrofobizada como adsorvente. O processo foi influenciado por fatores como concentração inicial do soluto (óleo) na solução, diâmetro das partículas do adsorvente (vermiculita), altura da coluna, tempo de contato entre as fases (sólido-líquido) e velocidade de fluxo através da coluna. Nos ensaios em coluna, foram obtidas concentrações finais de óleo correspondentes a uma remoção superior a 90%.

Brandão (2006) avaliou a capacidade de adsorção do bagaço de cana para a remoção de derivados do petróleo contaminantes de efluentes, visando o tratamento dos mesmos. Neste sentido, os experimentos de adsorção foram realizados em um reator agitado e os contaminantes analisados foram a gasolina e o n-heptano contidos em uma solução de 5% destes. Os resultados mostraram o caráter promissor do bagaço como adsorvente, sendo capaz de adsorver até 99% de gasolina e 90% de n-heptano.

Waelkens (2010) estudou a aplicabilidade de uma argila, na forma simples e em combinação com carvão ativado granular, como meio filtrante para a remoção de óleos e graxas de dois efluentes industriais reais oriundos de uma indústria de laminação a frio e uma indústria automobilística. Ambos os efluentes apresentaram concentrações iniciais baixas de óleos e graxas, variando entre 5 e 30 mg/L, porém nem todas se aplica a legislação. Os resultados mostraram-se satisfatórios, pois a porcentagem de remoção do teor de óleo e graxas para as duas indústrias analisadas foram próximas de 100%.

Os adsorventes como alternativa para o tratamento de efluentes contaminados por derivados de petróleo é um fator que tem incentivado a busca em diferentes materiais, tais

como carvão ativado, zeólitas (GUELF, 2007), biomassas naturais (SOUZA, 2011), argilas (CURBELO, 2002), entre outros.

### 2.3 ARGILAS

De uma maneira geral, o termo argila, significa um material natural terroso e de granulação fina, o qual adquire, quando misturado em quantidades limitadas de água, certa plasticidade. Em relação à origem tem-se: as argilas primárias, originárias da decomposição do solo por ações físico-químicas do ambiente natural e que através dos anos, apresentam-se normalmente na forma de pó; e as secundárias que são decorrentes da sedimentação de partículas transportadas pelas chuvas e pelos ventos, apresentando-se na forma pastosa ou de lama (SOUZA; ANTUNES JUNIOR, 2008).

A composição, a forma e distribuição granulométrica das partículas são os fatores principais que controlam as propriedades físico-químicas que uma determinada argila possui. Além disso, a capacidade de troca de cátions, natureza dos cátions trocáveis, área específica, viscosidade de dispersão, plasticidade dentre outras características, são fatores que podem proporcionar diferenças apreciáveis nos diversos tipos de argilas (LUCKHAM & ROSSI, 1999).

As argilas têm sido utilizadas em uma grande diversificação de processos industriais. O primeiro uso industrial foi desenvolvido por Jordan, na década de 20 do século passado, na fabricação de graxas industriais para uso acima de 70°C, substituindo os sabões pelas bentonitas. Posteriormente foram usadas para diversos fins, especialmente para perfuração de poços de petróleo (COELHO *et al.*, 2007). O interesse no estudo em torno das argilas vem crescendo muito, principalmente, devido a propriedades fundamentais que possibilitam sua modificação para aplicações seletivas.

Quimicamente, as argilas são formadas por silicatos hidratados de alumínio, ferro e magnésio e são constituídas essencialmente por partículas cristalinas extremamente pequenas de um número restrito de minerais conhecidos como “argilominerais”. Além destes, geralmente contém nas argilas, matéria orgânica, sais solúveis, partículas de quartzo, pirita, mica, calcita, dolomita e outros minerais residuais e não-cristalinos ou amorfo (SANTOS, 1989).

Os minerais apresentam-se como corpos sólidos naturais resultado da interação de processos físico-químicos em ambientes geológicos e cada mineral é classificado e

denominado com base na sua composição química e na estrutura, geralmente cristalina, dos materiais que o compõem.

Os silicatos representam a maior e mais importante classe constituinte das rochas e, quimicamente, são compostos formados por unidades estruturais extremamente estáveis contendo tetraedros, representado por  $(\text{SiO}_4)^{4-}$ . Os tetraedros de  $\text{SiO}_4$  podem existir como unidades discretas ou podem se polimerizar formando unidades maiores compartilhando os átomos de oxigênio. Os três oxigênios de cada tetraedro são compartilhados com o silício de três tetraedros vizinhos. Esses três oxigênios compartilhados ficam no mesmo plano, sendo referidos como basais. O quarto oxigênio de cada tetraedro não é compartilhado com outro tetraedro de silício, ficando livre para ligar-se a outros elementos, sendo chamado de oxigênio apical (JACKSON, 1965).

Os argilominerais presentes nas argilas podem ser agrupados em duas classes gerais: a) silicatos cristalinos com estrutura em camadas ou lamelar, também chamados de filossilicatos e b) silicatos cristalinos com estrutura fibrosa. Os silicatos de estrutura fibrosa são constituídos por apenas dois argilominerais: sepiolita e paligorsquita, este último também chamado de atapulgita. Os silicatos cristalinos de estrutura lamelar podem ser divididos em duas famílias: a) de camadas 1:1 e b) de camadas 2:1. A nomenclatura 1:1 e 2:1 se refere ao número de folhas de tetraedros  $\text{SiO}_4$  e de octaedros de hidróxidos, respectivamente, que entram na constituição da célula unitária da estrutura cristalina do argilomineral. Assim, têm-se dentro dos argilominerais lamelares os seguintes grupos principais: a) grupo da caulinita; b) grupo da esmectita; c) grupo da vermiculita; d) grupo das micas hidratadas; e) grupo das cloritas; f) grupo dos argilominerais de camadas mistas ou interestratificadas; entre outros (SANTOS, 1989).

### 2.3.1 Argila atapulgita

A paligorsquita foi descoberta em 1861, nos montes Urais, na antiga Soviética. Em 1935, o pesquisador J. De Lapparent imaginando ter descoberto um argilomineral diferente atribuiu o nome “*Attapulgit*” para denominar o argilomineral encontrado nas terras *fuller* de Attapulgis, na Geórgia (BRADLEY, 1940), posteriormente com uso de técnicas mais adequadas confirmou-se que as duas argilas possuíam estrutura idêntica, tratando-se de uma mesma espécie (HADEN & SCHWINT, 1967; LUZ & ALMEIDA, 2005). O termo

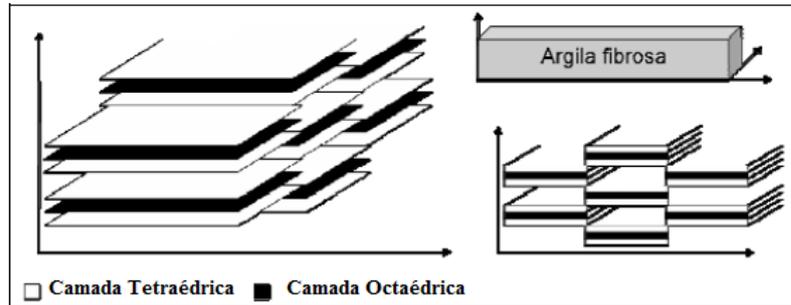
paligorsquita corresponde tanto a argila quanto ao argilomineral. Comercialmente, a argila recebe o nome de Atapulgita.

Segundo Santos (1984), os sedimentos onde ocorrem a atapulgita e sepiolita podem ser lacustres, marinhos ou salinos. A atapulgita é classificada no grupo das argilas especiais, por ser encontrada em grande quantidade apenas em áreas restritas. Os maiores produtores são os Estados Unidos com depósitos localizados nos estados da Flórida e Geórgia, seguido do Senegal, Espanha, Austrália e África do Sul.

De acordo com Resende (1997), a primeira referência sobre as ocorrências de atapulgita, no Brasil, foi no estado do Piauí em 1982. Estas estão distribuídas por uma área aproximada de 70 km, em corpos que alcançam mais de 500 m de comprimento e espessuras de até 17 m. A sequência argilosa é constituída por camadas atapulgíticas e caulíníticas. Na camada atapulgítica são definidas três fácies distintas: São Pedro, Terra Branca e Cemitério. Na fácies S. Pedro, a atapulgita ocorre nas localidades de S. Pedro, Canabrava e Grotão do Angico. Nessa fácies, a atapulgita se encontra pura ou associada aos minerais de caulinita, esmectita, illita e clorita. A fácies Terra Branca ocorre no local denominado Terra Branca e o minério de atapulgita caracteriza-se pela predominância de calcita (60%) e pela presença de fósseis. A fácies Cemitério apresenta uma densidade muito baixa e ocorre na região de Boa Vista. Possui mineralogia semelhante às demais fácies, sendo constituída por atapulgita, caulinita, esmectita, illita e clorita (CAVALCANTE & BEZERRA, 1992).

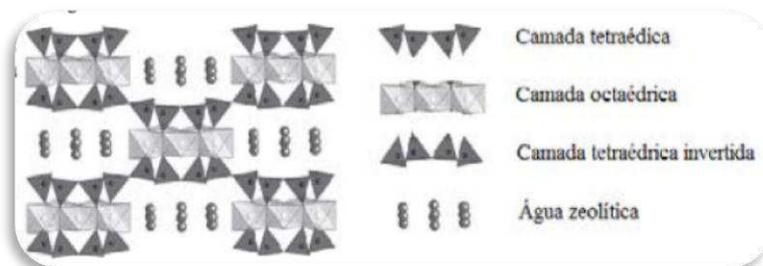
A extração da atapulgita é mundialmente realizada por lavra a céu aberto, usando o método de tiras. O processamento é simples e normalmente envolve britagem, secagem, classificação e moagem. No caso de usos específicos, é feita extrusão da argila para separar partículas alongadas, adicionando-se, durante o processo de extrusão, 1 a 2% de MgO, para melhorar as propriedades reológicas do produto, (HEIVELIN & MURRAY, 1994).

A atapulgita é um argilomineral tipicamente fibroso. Argilas fibrosas podem também ser classificadas como terra *fuller* - argilas que tem alta capacidade de sorção e de descoloração (MURRAY, 2000). Esses materiais apresentam camadas tetraédricas e octaédricas que se estendem por todo comprimento da fibra. Ao observar a Figura 4, nota-se que as camadas são periodicamente interrompidas, formando canais estruturais que se prolongam por todo comprimento da fibra. Pode-se assim considerar que fitas de tetraedros e fitas de octaedros, sobrepostas, se estendem por todo comprimento da partícula (OLIVEIRA, 2010).

**FIGURA 4 – Estrutura fibrosa das argilas**

Fonte: adaptada de Bailey (1980)

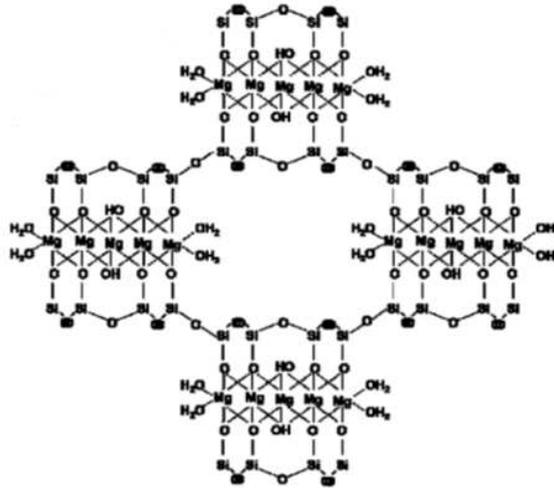
A estrutura fibrosa é formada porque as folhas tetraédricas são periodicamente invertidas em relação à sua base (SUÁREZ & GARCIA-ROMERO, 2006), observado pela representação poliédrica da atapulgita, Figura 5. Essa inversão nas folhas tetraédricas promove dois fatores positivos na estrutura da paligorsquita, o primeiro é que os oxigênios apicais não serão compartilhados de forma contínua na folha, o que resulta na formação dos canais zeolíticos e o segundo as folhas octaédricas têm a sua continuidade interrompida, fazendo com que alguns dos seus cátions apontem para o interior dos canais, (AUGSBURGER *et al.*, 1998; KREKELER & GUGGENHEIM, 2008).

**FIGURA 5 – Representação poliédrica da atapulgita**

Fonte: POST; HEANEY (2008)

Estas camadas em forma de fita estão unidas pelas extremidades por ligações Si-O-Si, resultando em uma estrutura porosa com canais de aproximadamente 3,7 a 6,0Å (HADEN; SCHWINT, 1967; GALAN, 1996). Nesses canais, oxigênios dos vértices dos tetraedros de silício estão expostos, bem como moléculas de água atraídas pelo magnésio. As camadas tetraédricas são conectadas por íons magnésio ( $Mg^{2+}$ ), que se ligam a oxigênio (ápices dos tetraedros) e às hidroxilas, completando a configuração octaédrica, esta estrutura cristalina pode ser observada na Figura 6.

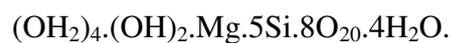
**FIGURA 6 – Estrutura cristalina da atapulgita**



Fonte: adaptada de Bradley (1940)

Existem três tipos de água: água estrutural (-OH), água de coordenação ou ligação (-OH<sub>2</sub>) e a água zeolítica (H<sub>2</sub>O). A água estrutural localiza-se no centro da folha octaédrica, a água de coordenação é a que completa a esfera de coordenação dos cátions octaédricos externos e a água zeolítica é encontrada dentro dos canais da paligorsquita, e hidratam os cátions trocáveis localizados em seu interior (SUÁREZ & GARCIA-ROMERO, 2006).

A célula unitária cristalina foi descrita por Bradley (1940):



O balanço de carga dos octaedros e dos tetraedros (devido às substituições isomórficas) é conseguido com cátions de compensação da rede (Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>+</sup>), prótons e moléculas de água (AL-FUTAISI *et al.*, 2007; GALAN, 1996, KREKELER & GUGGENHEIM, 2008; LÓPEZ-GALINDO *et al.*, 2007).

Segundo Cavalcanti e Bezerra (1992), em todas as ocorrências de atapulgita estudadas no município de Guadalupe-PI, os minerais de argila presentes são atapulgita, caulinita, esmectita, illita e clorita, com predomínio de atapulgita seguido de caulinita. A União Brasileira de Mineração (UBM) descreve o argilomineral como sendo um silicato de magnésio altamente hidratado e fornece a composição química para a atapulgita natural, presente na Tabela 4:

**TABELA 4 – Composição Química da Atapulgita**

<b>Teor</b>	<b>(%)</b>
<b>SiO<sub>2</sub></b>	60,00
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	21,00
<b>MgO</b>	12,00
<b>CaO</b>	2,50
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	2,00
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	2,00
<b>K<sub>2</sub>O</b>	0,20
<b>TiO</b>	0,30

Fonte: UBM

As principais propriedades da atapulgita é a área superficial, justificada pelos espaços ociosos sob formas de canais; alta capacidade de adsorção; inércia química; propriedades tixotrópicas em presença de eletrólitos; baixa carga superficial, decorrente de pequena substituição isomórfica; capacidade de troca catiônica: 20-40 meq/100g (BALTAR *et al.*, 2009; MURRAY, 2000).

A atapulgita é classificada em duas categorias: atapulgita coloidal e atapulgita não coloidal. Quando a atapulgita coloidal é dispersa em um meio líquido, sob forte agitação, suas partículas adquirem movimento relativamente independente uma das outras. O que não ocorre com a atapulgita não coloidal, pois quando suas partículas são dispersas em meio líquido, as agulhas permanecem imóveis umas em relação as suas vizinhas, conferindo rigidez à partícula (HADEN, 1963).

A atapulgita apresenta propriedades físico-químicas que lhe confere aplicações em diversos usos, tais como: fluido de perfuração, descorante de óleos, absorção de óleos e graxas, absorventes de dejetos de animais domésticos, purificação de águas domésticas e industriais, carreador de fertilizantes, carreador de pesticidas, aplicações têxteis, revestimentos de piso cerâmico, indústria farmacêutica, aditivo de alimentação animal, indústria de cimento, revestimento asfáltico, refino e processamento químico de derivados de petróleo e carga em polímeros (LUZ & ALMEIDA, 2005).

Muitos autores citam o uso da argila atapulgita *in natura* e/ou modificada, como adsorvente de diferentes contaminantes e como um eficiente material no meio tecnológico, porém, sua aplicação na remoção de óleo e derivados de petróleo é pouco encontrada:

Lin Tao *et al.* (2014) avaliaram a capacidade de adsorção da atapulgita purificada na retenção do zinco e discutiram as influências do tempo de adsorção, a concentração inicial e a temperatura de adsorção. Verificaram que à medida que se aumentavam as concentrações iniciais do metal que variaram entre 20 e 200 mg/L, conseqüentemente, a capacidade de adsorção do zinco pela atapulgita também aumentava entre 0,8 e 6,7 mg/g sob a temperatura de 313 K.

Al-Futaisi *et al.* (2005) investigaram a eficiência da atapulgita, na sua forma natural, para o tratamento de água contaminada utilizando a adsorção como tecnologia. Os experimentos foram realizados em escala de laboratório, e os testes de adsorção foram desenvolvidos utilizando dois contaminantes em água: o azul de metileno (MB) e o violeta cristal (CV). Os resultados obtidos indicaram que o nível da concentração dos poluentes foi reduzido de maneira significativa e que a argila desempenhou uma capacidade de adsorção de 50,8 mg/g para o MB e de 57,8 mg/g do CV.

### 2.3.2 Propriedades e modificações dos argilominerais

Entre as principais propriedades dos argilominerais que compõem as argilas, pode-se destacar a capacidade de troca iônica e de aumento do espaçamento interlamelar para as argilas de estrutura lamelar, em que estas propriedades influenciam nas características físico-químicas e tecnológicas dos argilominerais.

A modificação superficial de argilas é uma área que tem recebido atenção, pois a mesma permite ampliar as aplicações das argilas nas mais variadas áreas de conhecimento, gerando assim, novas tecnologias. Dentre os tratamentos mais utilizados estão os tratamentos com ácidos e os processos de organofilizações com sais orgânicos.

#### a) Troca Iônica

Os minerais sofrem várias modificações estruturais durante o processo de intemperismo que provocam o aparecimento de cargas negativas em suas superfícies. E, portanto, pelo princípio da eletroneutralidade, exige que as cargas negativas associadas a essas superfícies sólidas sejam compensadas por quantidade equivalente de cargas positivas na forma de prótons ou de espécies catiônicas. Esses cátions retidos pela superfície exclusivamente por

forças eletrostáticas podem ser trocados por outros cátions, por estarem livres nos canais da rede e por sua exposição aos outros cátions da solução (BRANDÃO, 2006).

O processo de troca iônica consiste na substituição de um íon de uma matriz sólida (cátions intersticiais) por um íon presente em solução. O número de íons que pode ser trocado por unidade de massa ou volume do trocador é chamado *capacidade de troca* e pode ser expressa em várias unidades, entre elas, mol/g, mg/g, mmol/g. A troca iônica depende tanto das propriedades do trocador quanto das propriedades dos íons submetidos à troca.

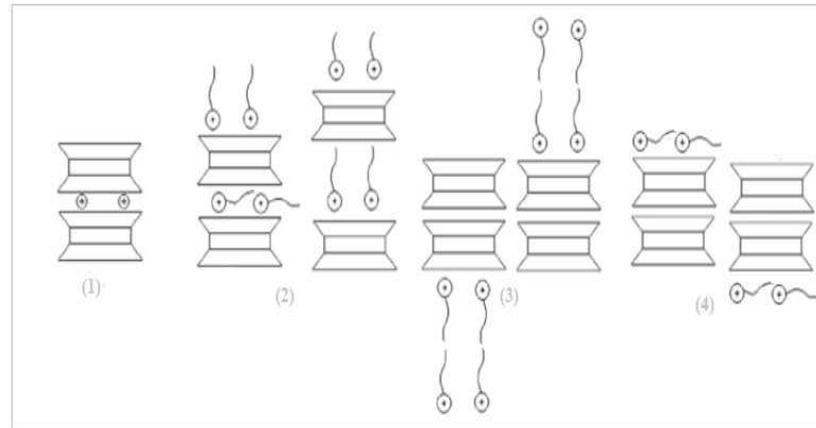
A capacidade de troca catiônica (CTC) de um argilomineral é uma propriedade que representa a quantidade de cátions que esse argilomineral pode adsorver e trocar por outros cátions. Esta propriedade surge em função do potencial elevado das argilas de reagirem com cátions presentes em soluções por apresentarem cargas negativas em sua superfície externa.

A troca de cátions é influenciada por muitos fatores, tais como: a natureza da troca catiônica, tamanho das partículas, temperatura, as condições de fase (solução aquosa diluída ou concentrada, solventes orgânicos, reações no estado sólido) e a localização dos sítios ativos na rede do argilomineral (BERGAYA & LAGALY, 2006).

A determinação da capacidade de troca catiônica e da superfície específica de solos e argilas pode ser feita por diferentes processos, dentre os quais o método do papel de filtro (ensaio de capacidade de troca catiônica por azul de metileno) que pode ser executado com rapidez e reprodutibilidade. O método do papel de filtro tem como princípio a propriedade do corante orgânico azul de metileno em ser adsorvido pela argila, quando em solução aquosa, permitindo calcular a capacidade de troca catiônica e superfície específica do solo (PEJON, 1992).

#### b) Processo de Organofilização

As argilas, em dispersões aquosas, podem ser modificadas pela adição de sais quaternários de amônio ocorrendo, com isso, uma substituição dos cátions inorgânicos trocáveis por cátions orgânicos, assim, o potencial de adsorver água dos minerais argilosos pode ser alterado para uma capacidade de atrair compostos orgânicos. Devido a esta afinidade as argilas são denominadas de organofílicas. A Figura 7 ilustra de maneira simplificada as possibilidades para a acomodação do surfactante sobre diferentes tipos estruturais de argilas.

**FIGURA 7 – Possibilidades para a acomodação do surfactante sobre a argila**

Fonte: Adaptado de Schwanke *et al.*, (2011)

Em (1) trata-se de um esquema de uma argila *in natura*, que é hidrofílica, essa classificação de argila em hidrofílica ou hidrofóbica pode ser observada pela sua interação com a água. Em (2) tem-se uma argila organofílica, no qual, apresenta à adsorção externa e interna do surfactante podendo indicar deslocamento leve e intenso entre as camadas basais, característica notável de uma argila que se expande. Em (3 e 4) representam-se dois comportamentos sugeridos para argilas, ambas hidrofóbicas, em que a adsorção externa do surfactante sobre a argila provoca a formação de bicamadas com a parte carregada do surfactante voltado para a solução aquosa (3), como também indica à acomodação do surfactante apresentando-se em apenas uma única direção (4) assim, apesar de ser uma argila orgânica pela presença do surfactante adsorvido, a mesma pode apresentar afinidade com água, mostrando um caráter hidrofílico e hidrofóbico. Adaptado de Schwanke *et al.* (2011).

As argilas quando modificadas organicamente são largamente estudadas na adsorção e retenção de resíduos perigosos, industriais e diversos contaminantes (VIEIRA JOSÉ *et al.*, 2002). Estudos demonstram a eficiência de diferentes argilas utilizadas como adsorventes em processo de separação por adsorção.

Moazed (2000) avaliou a capacidade de adsorção da argila bentonita organofílica para ser utilizada na remoção de óleos emulsionados, com isso, foram observados diferentes percentagens de remoção, de acordo com as variáveis estudadas pelo autor, por exemplo, para o processo contínuo em uma coluna de adsorção, com a razão molar da emulsão de 3 mL/min, foi observado 41% de remoção com a bentonita natural e 64% para a argila organofílica.

### 2.3.3 Caracterização dos argilominerais

Caracterizar uma argila, especialmente visando seu uso tecnológico, é conhecer a variabilidade de suas propriedades, o que não é tão simples, pois, é necessário o emprego de técnicas não apenas comuns, como também as mais trabalhosas e as mais sofisticadas (SANTOS, 1989). A caracterização de uma argila pode ser feita no estado natural ou original e também após as modificações no argilomineral.

Todas as técnicas fornecem informações que se completam. Dentre os diversos métodos empregados na caracterização, a seguir, podem ser citados alguns exemplos:

#### a) Difração de raios X (DRX):

A técnica de difração de raios X é muito utilizada para a identificação de argilominerais. A presença de quartzo, feldspato ou hidróxido de alumínio também pode ser determinada pela técnica.

Segundo Shimal (2011), todo potencial de raios X para análise dos materiais surge de um fato simples: o comprimento de onda da radiação X é da mesma ordem de grandeza da separação entre os átomos na matéria em estado condensado. Os comprimentos de onda dos raios-X são aproximadamente iguais às distâncias entre os planos atômicos dos sólidos cristalinos, quando um feixe de raios-X se choca com um sólido cristalino (amostra), produzindo picos de radiação, de várias intensidades, os quais serão identificados de acordo com cada material analisado.

#### b) Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR):

Os métodos analíticos espectroscópicos se baseiam na interação da energia radiante com a matéria, medindo a quantidade de radiação produzida ou absorvida por espécies atômicas ou moleculares. Dentre eles, destaca-se a espectroscopia na região infravermelha que se baseia nas transições entre dois níveis vibracionais da molécula no estado eletrônico fundamental, normalmente observado com espectro de absorção. Para absorver uma radiação na região do infravermelho, a molécula deve sofrer uma mudança em seu momento dipolo como consequência de seus movimentos vibracionais e rotacionais (SHIMAL, 2011).

c) Microscopia eletrônica de varredura (MEV):

Na microscopia eletrônica de varredura os sinais de maior interesse para a formação da imagem são os elétrons secundários e os retroespalhados. À medida que o feixe de elétrons primários vai varrendo a amostra estes sinais vão sofrendo modificações de acordo com as variações da superfície. Os elétrons secundários fornecem imagem de topografia da superfície da amostra e são os responsáveis pela obtenção das imagens de alta resolução, já os retroespalhados fornecem imagem característica de variação de composição (MALISKA, 2004). De acordo com Dedavid *et al.*, (2007), essa técnica é utilizada nas argilas quando se deseja obter informações da estrutura morfológica do material, além de permitir a identificação de uma microestrutura.

d) Análise química:

A análise química consiste em determinar a composição de uma matéria prima, fornecendo os percentuais de óxidos presentes e também os valores de perda ao fogo (EMILIANI & CORBARA, 1999), e pode ser por meio de métodos químicos ou físicos. Os métodos químicos geralmente são realizados através de reações de precipitação seletiva e reações de formação de complexos corantes. Os métodos físicos podem ser através de espectrofotometria ou ainda por fluorescência de raios-X.

## **2.4 PLANEJAMENTO FATORIAL E ANÁLISE DE DADOS**

Geralmente um dos problemas mais comumente encontrado na realização de experimentos, está na determinação da influência de uma ou mais variáveis sobre o sistema em estudo. No planejamento de qualquer experimento, a primeira etapa a ser feita é decidir quais são os fatores interferentes e a influência das variáveis controladas pelo experimentador, assim como, as respostas de interesse. Os fatores podem ser qualitativos ou quantitativos. Deve-se definir, também, o objetivo do experimento para se optar pelo tipo de planejamento mais adequado. O planejamento fatorial é uma ferramenta estatística que permite determinar se as variáveis escolhidas a serem estudadas em um sistema têm ou não influência sobre a resposta desse sistema. Permite, também, avaliar e quantificar o nível dessa influência e a

existência de interação entre as variáveis (BARROS NETO *et al.*, 2001).

O objetivo esperado, utilizando-se planejamentos fatoriais baseados em princípios estatísticos, é extrair do sistema em estudo o máximo de informação útil, fazendo um número mínimo de experimentos. A essência de um bom planejamento consiste em projetar um experimento de forma que ele seja capaz de fornecer exatamente o tipo de informação procurada. Para realizar um experimento de forma eficiente, deve ser utilizada uma abordagem científica para o seu planejamento. Esta abordagem é identificada por meio do termo “planejamento estatístico de experimentos”, que se refere ao procedimento de planejar um experimento de forma que os dados apropriados sejam coletados em tempo e custo mínimos. A análise destes dados por meio de técnicas estatísticas resultará em conclusões confiáveis.

#### 2.4.1 Planejamento fatorial $2^k$

Um caso particular é o planejamento fatorial com  $k$  fatores e 2 níveis, que é denominado planejamento fatorial  $2^k$ . Os fatores e os níveis são pré-determinados, configurando esse planejamento como um modelo de efeitos fixos. Para que a análise seja objetiva, as hipóteses de normalidade devem ser satisfeitas. Esse tipo de planejamento é usado normalmente nos estágios iniciais da pesquisa, permitindo o estudo de diversos fatores com um número reduzido de experimentos.

Como há somente dois níveis para análise de cada fator, assume-se que a variável de resposta apresente comportamento linear entre esses níveis. É necessário especificar os níveis (superior e inferior) em que cada variável será estudada, ou seja, estabelecer os valores dos fatores empregados nos experimentos. Os níveis, inferior e superior, são representados por (-) e (+), respectivamente.

Um planejamento fatorial requer a execução de experimentos para todas as possíveis combinações dos níveis dos fatores. Em geral, se houver  $n_1$  níveis na variável 1,  $n_2$  na variável 2,...,  $n_k$  na variável  $k$ , o planejamento fatorial terá  $n_1 \times n_2 \times \dots \times n_k$  ensaios diferentes. Um planejamento fatorial em que todas as variáveis são estudadas em apenas dois níveis é, portanto o mais simples de todos eles. Havendo  $k$  fatores, isto é,  $k$  variáveis controladas pelo experimentador, o planejamento de dois níveis irá requerer a realização de  $2 \times 2 \times \dots \times 2 = 2^k$  ensaios diferentes. Costuma-se então representar um planejamento fatorial de dois níveis e  $k$  variáveis por  $2^k$  (BARROS NETO *et al.*, 2001).

#### 2.4.1 Análise da variância (ANOVA)

A análise da variância (*Analysys of Variance* - ANOVA) é um método usado para testar a igualdade de três ou mais médias populacionais, baseado na análise de variâncias amostrais, é utilizada para verificar se os efeitos das interações são de fato significativos. Para que as conclusões estabelecidas por meio da análise de variância possam ser consideradas válidas é necessário que os termos de erro sejam independentes, normalmente distribuídos e com a mesma variância em cada tratamento. De acordo com Barros Neto et al., (2001), o método mais utilizado para se avaliar numericamente a qualidade de ajuste de um modelo é a análise de variância. O exame dos resíduos é fundamental na avaliação da qualidade do ajuste de qualquer modelo. Um modelo que deixe resíduos consideráveis é obviamente um modelo ruim. O modelo ideal não deixa resíduo algum, pois todas as suas previsões coincidiriam com os resultados observados.

#### 2.4.3 Método do valor p (Probabilidade)

Na investigação de um determinado fenômeno, em que existe uma coleção de dados estatísticos, sob a forma de uma lista de resultados de um experimento ou de observações relacionadas ao experimento, quando se deseja saber se o fenômeno pode ser descrito através de um modelo teórico envolvendo probabilidades, considera-se a hipótese de que o modelo sugerido é adequado. Nesta hipótese podem-se computar as probabilidades dos vários eventos relacionados com o experimento. Os autores denominam hipótese nula, denotada pelo símbolo  $H_0$ , como a hipótese a ser validada pelo teste, pois a atenção deve ser orientada em relação a ela, conduzindo-se o raciocínio para tal. A hipótese contrária a  $H_0$  é denominada de hipótese alternativa, representada por  $H_1$ . Aceitar  $H_0$  significa rejeitar  $H_1$ , enquanto que rejeitar  $H_0$  significa aceitar  $H_1$ .

O valor p (ou valor de probabilidade) é a probabilidade de se obter um valor da estatística amostral de teste no mínimo tão extremo como o que resulta dos dados amostrais, na suposição de a hipótese nula ser verdadeira (BARROS NETO *et al.*, 2001).

Enquanto a abordagem tradicional do teste de hipóteses resulta em uma conclusão do tipo “rejeitar/não rejeitar”, os valores p dão o grau de confiança ao se rejeitar uma hipótese nula. Os valores P são interpretados da seguinte forma:

- a)  $p < 0,01$  – Elevada significância estatística (evidência muito forte contra hipótese nula);

- b)  $0,01 \leq p \leq 0,05$  – Estatisticamente significativa (evidência adequada contra a hipótese nula);
- c)  $p > 0,05$  – Evidência insuficiente contra a hipótese nula.

## **CAPÍTULO 3**

---

### **MATERIAIS E MÉTODOS**

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

Os procedimentos experimentais, para preparação da argila e das realizações dos ensaios de remoção foram desenvolvidos no Laboratório de Caracterização, Catálise e Biocombustível (LACCBIO) pertencente à Unidade Acadêmica de Engenharia Química do Centro de Ciências e Tecnologia da Universidade Federal de Campina Grande (UAEQ/CCT/UFCG).

#### 3.1 MATERIAIS

O material adsorvente utilizado foi a argila atapulgita, na sua forma natural, fornecida pela UBM - União Brasileira de Mineração S.A. Matriz localizada no Distrito Industrial, Campina Grande/ PB.

O adsorvato foi o óleo lubrificante mineral para motores, 20W50 MotorOil, Produzido por: TOTAL Lubrificantes do Brasil Ltda.

##### 3.1.1 Reagentes e soluções

- Carbonato de Sódio P.A ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ );
- Sal quaternário de amônio (Brometo de cetiltrimetilamônio-  $\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{BrN}$ );
- Cloreto de Sódio P.A ( $\text{NaCl}$ );
- Azul de Metileno (0,01M)

##### 3.1.2 Utensílios e equipamentos

- Peneira granulométrica de malha 200 (0,074mm de abertura);
- Balança analítica;
- Manta aquecedora
- Agitador mecânico;
- Estufa;
- Centrífuga;
- OCMA-350 - Horiba

## 3.2 MÉTODOS

### 3.2.1 Preparação da argila atapulgita

#### a) Obtenção da atapulgita monocatiônica:

A metodologia de obtenção da argila monocatiônica foi com base em estudo realizado por Pereira (2008). A argila foi submetida a um tratamento com solução de carbonato de sódio para transformá-la de policatiônica para monocatiônica. Inicialmente, preparou-se uma dispersão a 4% da argila *in natura* em água deionizada. O material argiloso foi adicionado aos poucos, em um recipiente de vidro, mantendo a agitação constante por 20 minutos. Após o tempo estipulado acrescentou-se à dispersão uma solução de carbonato de sódio a 20%, na proporção de 100 meq/100g da argila, sob agitação e aquecimento até a ebulição (95-97 °C).

#### b) Organofilização da argila atapulgita:

A argila foi organofilizada através de uma adaptação da metodologia adotada por Valenzuela Díaz (1994). Foram utilizados 15 g da argila monocatiônica e 600 mL de água deionizada. Inicialmente, ambos foram misturados em um recipiente de vidro sob agitação por 25 minutos a 80 °C. Em seguida, foi inserido o sal quaternário Brometo de cetiltrimetilamônio na proporção de 30 meq/100g da argila (obtido pela capacidade de troca catiônica) e o sistema permaneceu sob agitação durante 30 minutos. A mistura foi deixada em repouso por 24 horas, e logo em seguida a amostra foi lavada para retirada do excesso do sal. Após a lavagem, a argila foi seca em estufa na temperatura de 80 °C por 24 horas.

### 3.2.2 Caracterização da argila

#### 3.2.2.1 Caracterização físico-química:

#### a) Difractometria de Raios X (DRX):

O material foi analisado em um aparelho da marca Shimadzu XRD-6000 com Cu K $\alpha$ , um tamanho de passo de 0,020, 2 $\theta$  e tempo de contagem por passo de 1.000 s, ao longo de um

intervalo de 4 a 45°. Os valores dos espaçamentos interplanares  $d_{(hkl)}$  puderam ser obtidos utilizando a lei de Bragg, descrita de acordo com a Equação 15:

$$n\lambda = 2 d_{(hkl)} \text{sen } \theta \quad (15)$$

Em que: Comprimento de onda ( $\lambda$ ) = 1,5418 Å;  $d_{(hkl)}$  = Distância entre o índice de planos; (hkl) = Índices de Miller.

b) Espectrofotometria na região do infravermelho (FTIR):

As análises foram realizadas pelo método do pó utilizando um espectrofotômetro de infravermelho AVATAR TM 360 ESP FT-IR, que detecta a capacidade das ligações vibrarem ao serem irradiadas por frequências com comprimentos de onda na faixa de 4500 a 250  $\text{cm}^{-1}$ , e tais vibrações produzem “bandas” características para cada ligação.

c) Capacidade de troca catiônica (CTC):

A determinação da CTC da amostra da argila atapulgita monocatiônica foi realizada utilizando-se o método do azul de metileno (MAGANDANE, 2013). Inicialmente, preparou-se uma solução de azul de metileno com concentração de 0,01  $\text{mol.L}^{-1}$  e em seguida 0,5 g de argila e 5,0 g de areia padrão foram introduzidos em um erlenmeyer, no qual, posteriormente foram adicionados 100 mL de água deionizada. Agitou-se bem e o sistema foi aquecido até entrar em ebulição. Colocou-se em uma bureta a solução de azul de metileno e foi titulando-se a mesma no erlenmeyer. Com o auxílio de um bastão de vidro, pingou-se sobre um papel de filtro uma gota do titulado, a fim de observar o formato do pingo. Após a confirmação do ponto de viragem, por meio da persistência da formação do alo supersaturado, calculou-se a CTC da amostra de acordo com a Equação 16:

$$CTC = \frac{M \times f \times V \times 100}{m} \quad (16)$$

Em que:  $CTC$  = Capacidade de Troca de Cátions;  $M$  = Molaridade da solução de azul de metileno;  $f$  = Fator de correção da solução de azul de metileno;  $V$  = Volume da solução de azul de metileno gasto e  $m$  = Massa da amostra.

### 3.2.2.2 Caracterização morfológica

#### a) Microscopia eletrônica de Varredura (MEV):

As amostras foram analisadas em um Microscópio Eletrônico de Varredura da PHILIPS XL30FEG (Field Emission Source) com um Espectrofotômetro de Energia Dissipativa acoplado.

### 3.2.2.3 Caracterização textural

A caracterização textural da atapulgita *in natura* e organofílica foram obtidas pela adsorção gasosa de N<sub>2</sub> em temperatura de nitrogênio líquido 77k (Quantachrome® ASiQwin™ 1993-2013). O modelo de BET (Brunauer– Emmett–Teller), no qual a superfície do sólido é considerada como um sítio de adsorção foi aplicado na finalidade de definir os valores da área superficial específica das amostras. A distribuição de diâmetro de poros foi determinada utilizando-se o método BJH (modelo matemático proposto por Barret, Joyner e Halenda) para determinar o volume total de poros e o diâmetro de poro dos materiais.

### 3.2.3 Realização dos ensaios de banho finito

Para obtenção das emulsões nas concentrações de 50, 75 e 100 mg.L<sup>-1</sup> utilizou-se o óleo lubrificante mineral da PETROBRAS, uma solução de cloreto de sódio (5000 mg.L<sup>-1</sup>) e água deionizada. As emulsões foram agitadas a 17000 rpm por 20 minutos para garantir a completa formação da emulsão água e óleo. As amostras foram acidificadas até um pH de aproximadamente 2 para evitar a aderência de gotículas de óleo na parede do recipiente e coagulação da mesma.

Na realização do banho finito, pesou-se 0,5 g da atapulgita e colocou-a em contato com 50 mL das emulsões de cada ensaio. O sistema (emulsão e atapulgita) foi mantido sob agitação mecânica em uma mesa agitadora durante os tempos de 1, 2 e 3 horas de forma a garantir o equilíbrio do sistema.

Os ensaios foram realizados seguindo um planejamento experimental fatorial 2<sup>2</sup> com adição de 3 repetições no ponto central (PtCt). As três repetições no ponto central são documentadas na literatura por Martins *et al.*, 2011; Edenir *et al.*, 2002; Andrade, 2014. As

Tabelas 5 e 6 apresentam a matriz das variáveis de estudo utilizadas no planejamento fatorial, e os níveis reais para cada variável do sistema de adsorção em banho finito para emulsão de óleo sobre a atapulgita natural e organofílica.

**TABELA 5 – Matriz de ensaios do planejamento fatorial 2<sup>2</sup> incluindo os pontos centrais**

Ensaio	Fatores	
	Concentração	Tempo
1	-	-
2	+	-
3	-	+
4	+	+
5	0	0
6	0	0
7	0	0

Fonte: Dados da pesquisa.

**TABELA 6 - Níveis reais e codificados das variáveis do planejamento fatorial 2<sup>2</sup>**

Variáveis	Níveis
Concentração de óleo (mg.L <sup>-1</sup> )	(-1) = 50
	(0) = 75
	(+1) = 100
Tempo de agitação (h)	(-1) = 1
	(0) = 2
	(+1) = 3

Fonte: Dados da pesquisa.

Os fatores adotados foram: A – Concentração e B – tempo. Como mostra a Tabela 6, para o fator concentração, foram usados os níveis 50 e 100 mg.L<sup>-1</sup> codificados para baixo (-) e alto (+), respectivamente. Para o fator tempo, foram usados níveis 1 e 3 horas, codificados nos níveis baixo (-) e alto (+), respectivamente. O ponto central é a média aritmética dos níveis nos fatores. Portanto, para o fator concentração, o ponto central adotado foi 75 mg.L<sup>-1</sup>. Para o fator tempo, o ponto central usado foi 2 horas, que são codificados como 0 (zero).

Para verificar se existem efeitos significativos entre a concentração e o tempo, além da interação entre estes fatores e as respostas médias dos experimentos, realizou-se a Análise de Variância. O procedimento é utilizado para inferir se tais efeitos realmente existem, a determinado nível de confiança. Neste caso, a ideia foi realizar a decomposição da variação, ou seja, das variâncias em: variação atribuída às diferenças entre as unidades experimentais (quadrado médio do resíduo – QMR) e variação atribuída às diferenças entre as unidades experimentais e atribuída às diferenças causadas pelos fatores (quadrado médio dos tratamentos – QMTrat). O procedimento é utilizado para inferir se tais efeitos realmente existem, a determinado nível de confiança (MONTGOMERY & RUNGER, 2003).

Foi aplicado o teste p para comparar as médias. Se o valor de  $p \leq 0,05$ , as médias dos fatores ou interação são diferentes. Se o valor de  $p > 0,05$  não haverá efeito do fator e/ou interação e as variáveis controláveis não influenciarão na variável resposta. A Tabela 7 mostra a saída do software Minitab para Anova (Análise de Variância) para o experimento com um único fator.

**TABELA 7 – Análise de variância para 2 fatores**

Fontes de Variação (FV)	Grau de Liberdade (G.L)	Soma do Quadrado (SQ)	Quadrado Médio Ajustado (QM)	Valor p	F
Efeitos principais	2	SQ <sub>efeitos</sub> principais	QM <sub>efeitos</sub> principais	-	M
Interação AB	1	SQ <sub>interação</sub>	QM <sub>interação</sub>	-	Q/MQ <sub>E</sub>
Curvatura	1	SQ <sub>curvatura</sub>	QM <sub>curvatura</sub>	-	-
Erro residual	2	SQ <sub>erro residual</sub>	QM <sub>erro</sub>	-	-
Total	6	SQ <sub>total</sub>	-		
R <sup>2</sup>	R <sup>2</sup> <sub>max</sub>	R			

Legenda: R<sup>2</sup>: Coeficiente de Determinação. Fonte: MONTGOMERY; RUNGER (2003)

O coeficiente de determinação é calculado usando a Equação 17, no qual, representa a variação explicável pelo modelo, ou seja, quanto o modelo explica a variação dos dados.

$$R^2 = \frac{\sum SQ_{\text{Efeitos significativos}}}{SQ_{\text{Total}}} \quad (17)$$

O coeficiente de correlação (R) é calculado usando a expressão  $R = \sqrt{R^2}$ , em que, representa a correlação entre as variáveis. É um número usado para classificar a correlação da seguinte forma:

- R = 1 à Perfeita
- R = 0,75 à Forte
- R = 0,5 e < 0,75 à Média
- R < 0,5 à Fraca
- R = 0 à Inexistente

A porcentagem máxima de variação explicável é calculada usando a Equação 18, no qual, representa o máximo de variação que o modelo explica.

$$R^2max = \frac{\sum SQ_{Efeitos\ Significativos} - SQ_{Erro}}{SQ_{Total}} \quad (18)$$

No planejamento fatorial  $2^2$  com adição de 3 pontos centrais, o modelo que pode ser adotado é o apresentado na Equação 19 admitindo-se que as superfícies de resposta sejam uma função quadrática dos fatores:

$$Y = \beta_0 + \beta_1.A + \beta_2.B + \beta_3.AB + PtCt^2 \quad (19)$$

Em que  $\beta_0$ ,  $\beta_1$ ,  $\beta_2$  e  $\beta_3$  são as estimativas dos parâmetros do modelo, enquanto que A e B representam os fatores adotados, concentração e tempo, respectivamente, e  $PtCt^2$  a curvatura. Logo:

Y : Variável resposta

$\beta_0$  : Média geral modelo;

$\beta_1$  : Coeficiente do modelo referente à concentração de reação;

$\beta_2$  : Coeficiente do modelo referente ao tempo de reação;

$\beta_3$  : Coeficiente do modelo referente à interação entre a concentração e o tempo de reação;

No planejamento fatorial com adição de ponto central, o objetivo é identificar a curvatura. Se houver curvatura ( $Curvatura < 0,05$ ), deverá ser usado o modelo quadrático, caso contrário, os dados ajustam-se ao modelo linear.

### 3.2.5 Determinação da cinética de adsorção

A cinética de adsorção do óleo foi determinada utilizando uma emulsão óleo/água de concentração inicial  $120 \text{ mg.L}^{-1}$ . Os ensaios foram realizados utilizando 25 mL da emulsão e 0,25 g da argila atapulgita organofílica. As soluções foram mantidas a 100 rpm sob agitação em mesa agitadora MA 570 MARCONI, aproximadamente a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  (temperatura ambiente) e pH 6,5. Os testes cinéticos foram executados em 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 60, 65, 70 e 75 minutos. A escolha do tempo, dos ensaios cinéticos, foi determinada de acordo com o ensaio do planejamento fatorial no qual obtive o melhor percentual de remoção. Esse, foi o ensaio 2, que apresentou 60 min de agitação para o processo de remoção. Assim, houve um fracionamento neste tempo para observação do mecanismo físico ou químico da adsorção. Após o fim de cada intervalo de tempo, o adsorvente foi separado por centrifugação e a concentração do óleo remanescente foi determinada.

### 3.2.6 Determinação da isoterma de adsorção

O equilíbrio de adsorção foi determinado variando a concentração inicial de óleo de 40 a  $120 \text{ mg.L}^{-1}$  com intervalo de  $10 \text{ mg.L}^{-1}$ , no tempo fixo de 60 minutos para cada amostra. Os ensaios foram realizados utilizando 25 mL da emulsão e 0,25 g da argila atapulgita organofílica. As soluções foram mantidas a 100 rpm sob agitação em mesa agitadora MA 570 MARCONI, a aproximadamente  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  (temperatura ambiente) e pH 6,5. Após o fim da agitação, o adsorvente foi separado por centrifugação e a concentração do óleo remanescente foi determinada.

### 3.2.4 Análises de concentração do óleo

A determinação da concentração de óleo no efluente foi realizada por Espectrofotometria de Infravermelho utilizando um equipamento OCMA – 350, da marca HORIBA. Este equipamento é especialmente projetado para medir contaminação de amostra

de água ou de solo por hidrocarbonetos em geral, opera numa faixa de comprimento de onda de 3,38 a 3,50  $\mu\text{m}$ , capaz de medir as configurações CH (3,38  $\mu\text{m}$ ), CH<sub>2</sub> (3,42  $\mu\text{m}$ ) e CH<sub>3</sub> (3,50  $\mu\text{m}$ ).

De acordo com o princípio do instrumento, a quantidade de energia absorvida é diretamente proporcional à concentração de hidrocarboneto presente na amostra. Como a água também absorve energia na faixa de 3,4 a 3,5  $\mu\text{m}$ , faz-se necessária à extração dos hidrocarbonetos presentes na amostra a partir do emprego de um solvente insolúvel em água, que não absorva energia nessa faixa de comprimento de onda. Os solventes usados podem ser tetracloreto de carbono (CCl<sub>4</sub>) ou um solvente a base de cloro-fluor-carbono (CFC), S-316. Foi utilizado o S-316, por ser menos volátil e por apresentar menor toxidez.

A percentagem de remoção (%Rem) e a capacidade de remoção ( $q_{eq}$ ) foram obtidas através das Equações 20 e 21, respectivamente:

$$\% Rem = \left( \frac{C_R - C_{eq}}{C_R} \right) \cdot 100 \quad (20)$$

$$q_{eq} = \frac{V}{m} (C_R - C_{eq}) \quad (21)$$

Em que: %Rem = Porcentagem de remoção  $q_{eq}$  = Capacidade de remoção (mg de óleo/g do adsorvente);  $C_R$  = Concentração real inicial ( $\text{mg.L}^{-1}$ );  $C_{eq}$  = Concentração final ( $\text{mg.L}^{-1}$ ); V = Volume de solução (mL); m = Massa de adsorvente (g).

## **CAPÍTULO 4**

---

### **RESULTADOS E DISCUSSÃO**

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Esse capítulo está designado para os resultados e discussão da pesquisa, sendo este subdividido em três partes. A PARTE I está voltada para os resultados das caracterizações da argila atapulgita *in natura* e organofílica, a PARTE II apresenta os dados obtidos para o planejamento fatorial seguindo das análises dos dados e a PARTE III as determinações da cinética e da isoterma de adsorção utilizando a atapulgita organofílica.

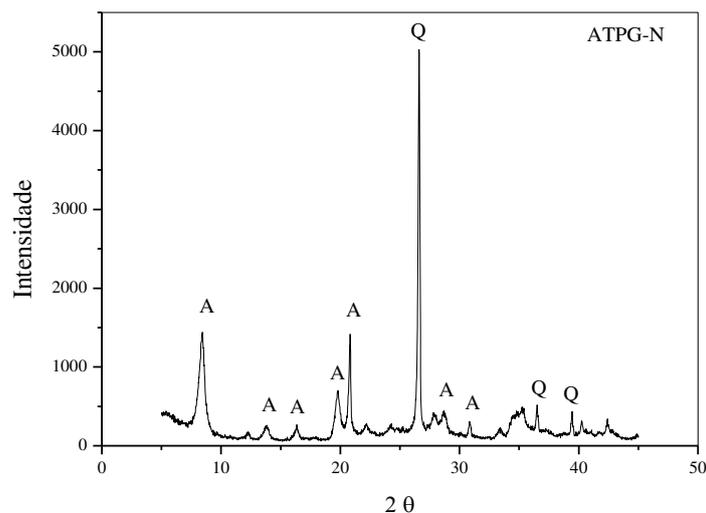
### PARTE I

#### 4.1 CARACTERIZAÇÃO DA ARGILA ATAPULGITA

##### 4.1.1 Caracterização físico-química

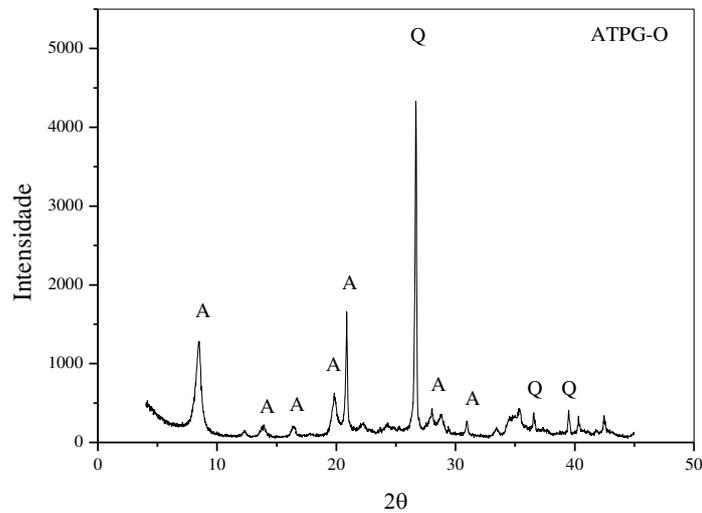
Nas Figuras 8 e 9 estão apresentados os difratogramas para a argila atapulgita *in natura* (ATPG-N) e atapulgita organofílica (ATPG-O), respectivamente.

**FIGURA 8 – Difratomia de raios X da ATPG-N**



Legenda: A – Atapulgita; Q – Quartzo.

Fonte: Dados da Pesquisa.

**FIGURA 9 – Difratomia de raios X da ATPG-O**

Legenda: A – Atapulgita; Q – Quartzo.

Fonte: Dados da Pesquisa.

A Figura 8 mostra o difratograma de raios X da atapulgita *in natura*, em que as principais reflexões referentes à atapulgita e quartzo foram identificadas com o auxílio das fichas cristalográficas dos cartões JCPDF de nº 00-031-0783 e 01-085-0794, respectivamente. A região referente à reflexão de maior intensidade da paligorsquita d (1 1 0) está localizada aproximadamente em  $2\theta = 8,50^\circ$ , com a distância interlamelar  $d = 10,52 \text{ \AA}$ , este resultado também está de acordo com Santos (1989) .

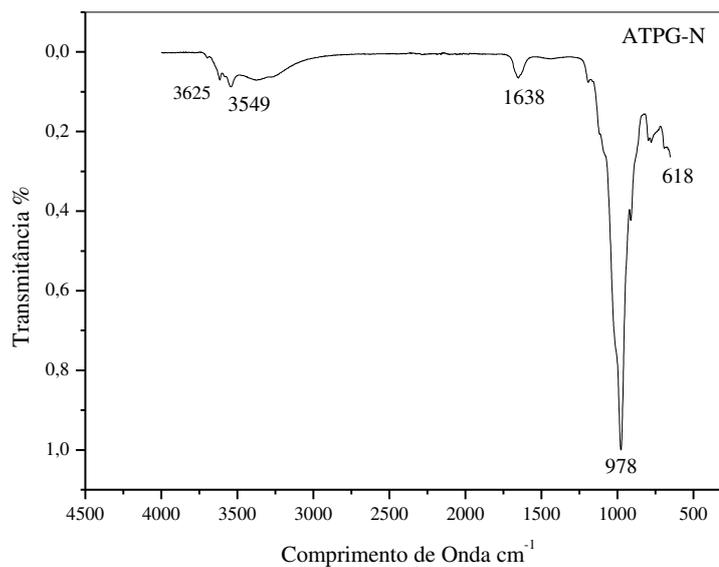
Outras reflexões características deste argilomineral presentes no difratograma e de intensidades menores, também foram identificadas como: d (2 0 0) em  $13,9^\circ$ , d (1 3 0) em  $16,4^\circ$ , d (0 4 0) em  $19,8^\circ$ , d(1 2 1) em  $20,8^\circ$ , d (3 2 1) em  $28,7^\circ$  e d (3 3 1) em  $30,9^\circ$ , bem como a região próxima em  $26,65^\circ$  que é característica da presença de quartzo e estão bem documentadas nas literaturas de (CHISHOLM, 1992; CHRIST, *et al.*, 1969; JEFFERS & REYNOLDS, 1987).

Na Figura 9, foi possível avaliar que a adição do sal quaternário na argila atapulgita não provocou um distanciamento entre os planos basais da estrutura cristalina da argila, portanto, não foi observado variações do valor de  $2\theta = 8,50^\circ$ . No entanto observa-se que ocorreu uma redução na intensidade do pico associado ao quartzo em  $2\theta = 26,5^\circ$ , o que indica que o processo de organofilização efetivou uma leve remoção do quartzo presente na argila, favorecendo a estrutura da mesma.

A incorporação do sal na estrutura da argila atapulgita pode ser associada à possibilidade de acomodação 4 apresentado na Figura 7 (p. 45). Esse comportamento também encontrado por Wang *et al.*, (2015) que ao organofilizar a atapulgita com o sal brometo de hexadeciltrimetilamônio observou que o processo não modificava a estrutura cristalina da argila. Tal desempenho difere de argilas comuns como a montmorillonita (LIMA *et al.*, 2011), a bentonita (LEITE *et al.*, 2008), a vermiculita (SILVA *et al.*, 2014) cuja estrutura característica, permite observação do distanciamento entre as camadas basais representado pela intensidade do pico da difração, após a intercalação com sais de amônio; cloreto de estearil dimetil amônio e o brometo de cetil trimetil amônio na bentonita e vermiculita.

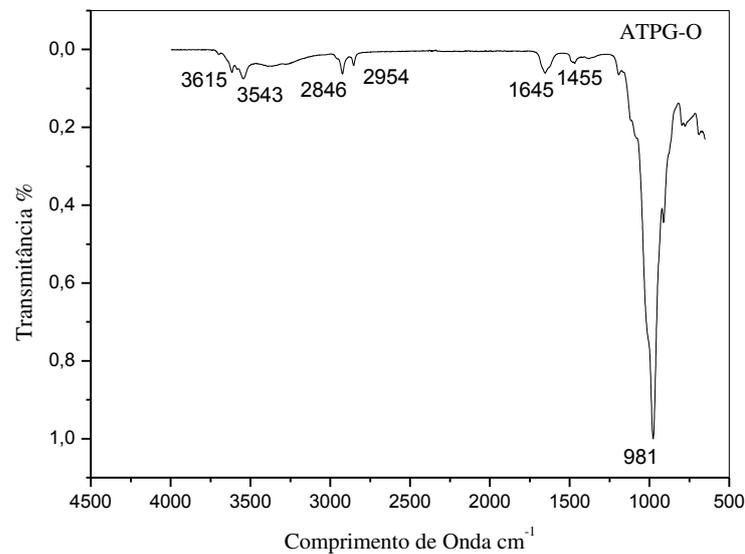
Nas Figuras 10 e 11 estão apresentados os resultados de espectrofotometria na região do infravermelho da ATPG *in natura* e ATPG Organofílica, respectivamente.

**FIGURA 10 – Espectrofotometria na região do infravermelho da ATPG-N**



Fonte: Dados da Pesquisa.

**FIGURA 11 – Espectrofotometria na região do infravermelho da ATPG-O**



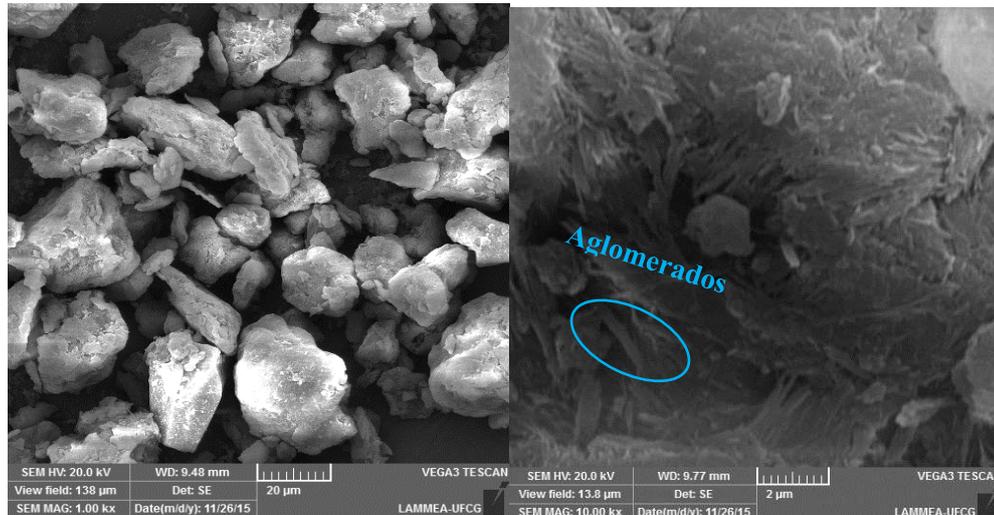
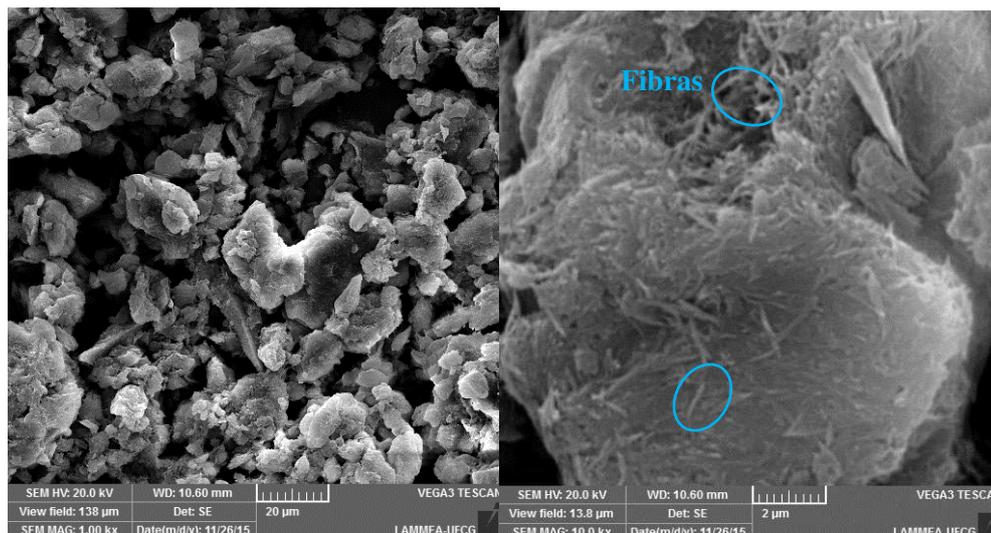
Fonte: Dados da Pesquisa.

Observou-se na atapulgita *in natura* a presença de bandas em  $3625\text{ cm}^{-1}$  e  $3549\text{ cm}^{-1}$ , que são características do estiramento vibracional de grupos OH referentes às hidroxilas da água presente na estrutura da argila. A água coordenada ao Mg é confirmada pela banda em  $1638\text{ cm}^{-1}$ , e a banda  $978\text{ cm}^{-1}$  é característica de estiramento vibracional Si-O (SHEN *et al.*, 2005; FROST & MENDELOVICI, 2006).

Na atapulgita organofilizada alguns espectros são semelhantes em valores das bandas de absorção da argila *in natura*, exceto as bandas que aparecem entre  $2954$  e  $2846\text{ cm}^{-1}$  que são correspondentes aos modos de vibrações assimétricos e simétricos do grupo  $\text{CH}_2$  (LEITE *et al.*, 2008). Em  $1455\text{ cm}^{-1}$  são características dos grupos  $\text{CH}_3$  e  $\text{CH}_2$  indicando a presença do sal quaternário (LEITE *et al.*, 2008).

#### 4.1.2 Caracterização morfológica

Nas Figuras 12 e 13 estão apresentados às micrografias da argila ATPG *in natura* e ATPG Organofílica, respectivamente.

**FIGURA 12 – Micrografias da ATPG-N****FIGURA 13 – Micrografias da ATPG-O**

Fonte: Dados da pesquisa.

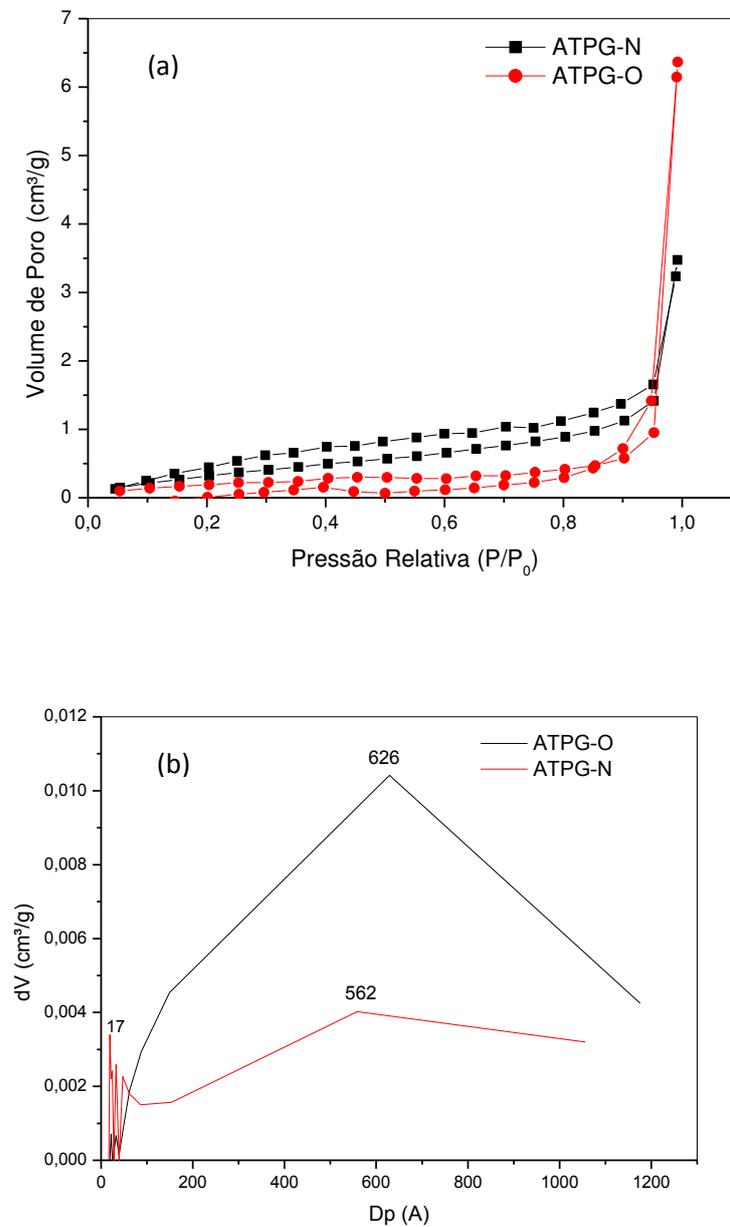
As Figuras 12 e 13 mostram que são formados aglomerados de fitas e agulhas por toda morfologia da argila (GAN *et al.*, 2009). Fica evidente também a natureza fibrosa da amostra da atapulgita em concordância com a literatura (FERREIRA, 2013; XAVIER *et al.*, 2012; FROST *et al.*, 2010 e CHANG *et al.*, 2011).

Liu *et al.*, (2012), afirmam que a existência desses aglomerados reduz a capacidade adsorptiva da atapulgita por diminuir a exposição dos seus sítios ativos. Após o processo de organofilização observou-se uma leve dissociação dos agregados e, conseqüentemente, uma maior dispersão das fibras, que se apresentaram em predominância com comprimentos médios de aproximadamente 1,17 µm.

### 4.1.3 Caracterização estrutural

As isotermas de adsorção-dessorção de  $N_2$  (método BET) e o gráfico da distribuição do tamanho de poro da atapulgita *in natura* e organofílica estão apresentados nas Figuras 14 (a) e (b).

**FIGURA - 14 (a) Isotermas de adsorção-dessorção de  $N_2$  e (b) Distribuição do tamanho de poro da atapulgita *in natura* e Organofílica**



A isoterma de adsorção-dessorção para atapulgita *in natura* é classificado do tipo II (LIU *et al.*, 2012; ZHANG *et al.*, 2010; FRINI-SRASRA & SRASRA 2010). Esta exibe um leve ponto de inflexão aproximadamente na pressão relativa de 0,25, correspondente à formação da monocamada e o começo da adsorção na multicamada. Para a atapulgita organofílica a isoterma é classificada do tipo III, típica da adsorção de vapores em materiais hidrofóbicos, o que caracteriza o processo de organofilização da argila atapulgita. Ambas exibiram laços de histerese do tipo H3, indicando que os materiais são constituídos de agregados de partículas plainadas formando poros similares a fendas (SING *et al.*, 1985).

Quando a pressão relativa é inferior a 0,25, a adsorção que ocorre em monocamada indica que a superfície da atapulgita é pobre em microporos. Em contrapartida, quando a pressão relativa é maior que 0,25 a adsorção aumenta rapidamente com uma visível separação da histerese da isoterma. Isso comprova que a argila é um sólido mesoporoso, pois a etapa condensação capilar, característica de sólidos mesoporosos, predomina o processo de adsorção (FERREIRA, 2013). No entanto, Sing *et al.*, (1985) afirmam que, se o sólido contém região de macroporos, a curva da isoterma sobe rapidamente próximo de  $P/P_0=1$  e, se os macroporos são muito extensos, pode exibir uma subida essencialmente vertical.

De acordo com a distribuição de poros da Figura 14 (b) verifica-se a existência de dois diâmetros médios de poros distribuídos nos picos para a atapulgita *in natura*. Um atribuído a uma pequena região de microporos com diâmetro médio em 17 Å (1,7 nm) e em seguida em 562 Å (56,2 nm) que corresponde à região predominante de mesoporos. Na segunda curva de distribuição dos poros da atapulgita organofílica nota-se um aumento considerável do diâmetro médio para 626 Å (62,6 nm).

Na Tabela 8, estão presentes as propriedades texturais em obtidas pelo método de BET para a atapulgita *in natura* e organofílica.

**TABELA 8 – Propriedades texturais da ATPG-N e ATPG-O**

<b>Material</b>	<b>Área Superficial (m<sup>2</sup>/g)</b>	<b>Volume Total de Poro (cm<sup>3</sup>/g)</b>	<b>Diâmetro médio de Poro (Å)</b>
<b>ATPG-N</b>	1,476	0,005375	72,82
<b>ATPG-O</b>	0,784	0,009849	251,3

Os diâmetros de poro indicados entre 20 e 500 Å também classifica a argila atapulgita como sendo um material de característica mesoporosa. Observa-se também que a adição do

surfactante (agente tensoativo) provocou um aumento no diâmetro de poro da argila, e conseqüentemente uma diminuição na área superficial de 1,476 para 0,784 m<sup>2</sup>/g. Isso demonstra que o processo de organofilização favoreceu os poros da fibra da argila, podendo assim beneficiar o processo de adsorção.

## PARTE II

### 4.2 PLANEJAMENTO FATORIAL 2<sup>2</sup>

Os ensaios de remoção foram realizados de acordo com o planejamento fatorial 2<sup>2</sup>, e as mesmas emulsões foram utilizadas para os dois processos de adsorção com a atapulgita *in natura* e, logo em seguida, com a atapulgita organofílica.

Na Tabela 9, encontram-se os valores das concentrações teóricas e as concentrações reais das emulsões.

**TABELA 9 – Concentrações iniciais e reais para os ensaios de remoção de óleo**

Ensaio	C <sub>t</sub> (mg.L <sup>-1</sup> )	C <sub>r</sub> (mg.L <sup>-1</sup> )
1	50	56,8
2	100	107
3	50	56,8
4	100	107
5	75	75,4
6	75	75,4
7	75	75,4

Legenda: C<sub>t</sub> – Concentração teórica; C<sub>r</sub> – Concentração real.

Fonte: Dados da Pesquisa.

As concentrações reais das emulsões obtiveram uma margem de erro de aproximadamente 7% em relação aos valores teóricos das concentrações dos óleos emulsionados.

Nas Tabelas 10 e 11 apresentam-se os resultados para os percentuais de remoção de óleo e da capacidade de adsorção  $q_{eq}$  ( $mg.g^{-1}$ ), respectivamente, utilizando a atapulgita *in natura* (ATPG-N) e organofílica (ATPG-O).

**TABELA 10 – Percentuais de remoção de óleo da ATPG-N e ATPG-O**

Ensaio	Tempo (h)	$C_r$ ( $mg.L^{-1}$ )	ATPG-N		ATPG-O	
			$C_f$ ( $mg.L^{-1}$ )	% Remoção	$C_f$ ( $mg.L^{-1}$ )	% Remoção
1	1	56,8	44,5	21,65	38,2	32,75
2	1	107	63,9	40,28	34,7	67,57
3	3	56,8	40,5	28,70	29,6	47,89
4	3	107	74,0	30,84	49,3	53,93
5	2	75,4	64,1	14,99	45,00	40,32
6	2	75,4	63,2	16,18	46,5	38,33
7	2	75,4	62,3	17,37	43,5	42,31

Legenda:  $C_r$ - Concentração real;  $C_f$  – Concentração final.

Fonte: Dados da pesquisa

**TABELA 11 – Capacidade de remoção de óleo da ATPG-N e ATPG-O**

Ensaio	ATPG-N	ATPG-O
	$q_{eq}$ ( $mg.g^{-1}$ )	$q_{eq}$ ( $mg.g^{-1}$ )
1	1,23	1,86
2	4,31	7,23
3	1,63	2,72
4	3,3	5,77
5	1,13	3,04
6	1,22	2,89
7	1,31	3,19

Fonte: Dados da Pesquisa.

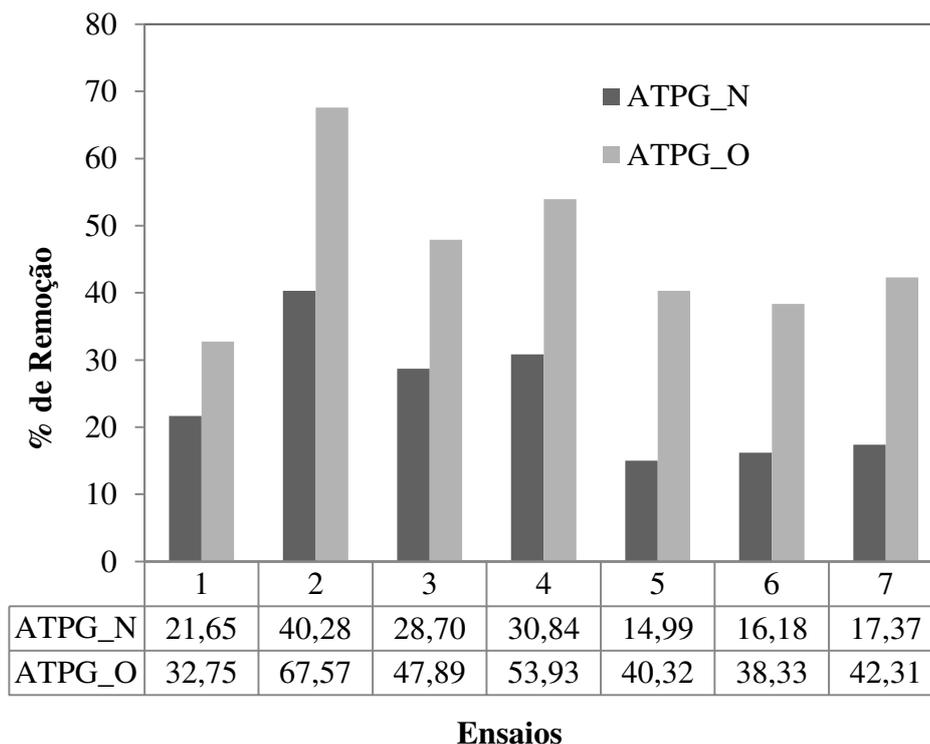
Os resultados da Tabela 10 podem ser analisados de acordo com o tempo de agitação e a concentração inicial do óleo para os ensaios de remoção. No tempo de 1 hora, analisando a variação da concentração inicial para os ensaios observa-se que o aumento de 56,8 para 107

mg.L<sup>-1</sup> de óleo, proporciona uma diferença significativa no percentual da remoção tanto para os ensaios utilizando a ATPG *in natura*, como para ATPG Organofílica. Para o tempo de agitação de 3 horas, observa-se que o percentual de remoção também aumenta com o aumento da concentração inicial, porém essa diferença não é significativa em relação ao tempo de 1 hora, no qual, é encontrado o maior valor do percentual.

Observou-se que os melhores resultados para os dois processos de adsorção, tanto utilizando a atapulgita *in natura* quanto a organofílica, foram alcançados pelo ensaio 2, esses resultados também são expressados por 4,31 e 7,23 mg.g<sup>-1</sup>, os quais demonstram a maior adsorção do óleo por grama do adsorvente. Os ensaios 5, 6 e 7 representam as repetições dos experimentos feitas sob as mesmas condições, estes nos permitem avaliar a repetibilidade dos dados coletados para o ponto central dos dois processos e identificar a existência de erros experimentais. Assim, verifica-se a coerência dos dados quando submetidos a repetições, destacando-se uma capacidade média de 1,22 mg de óleo por grama da argila *in natura*, e para a argila organofílica que apresentou uma capacidade média de 3,04 mg.g<sup>-1</sup>.

Na Figura 15, apresentam-se os resultados obtidos de maneira gráfica para os percentuais de remoção de óleo utilizando os dois materiais estudados.

**FIGURA 15 – Gráfico da percentagem de remoção de óleo da ATPG-N e ATPG-O**



Fonte: Dados da Pesquisa.

A partir do gráfico, Figura 15, observa-se, de maneira comparativa, a diferença existente no percentual de remoção de óleo entre as argilas. Assim, analisando a argila *in natura* e após sua modificação verifica-se o aumento da sua capacidade para o processo de adsorção do óleo. Para a argila modificada com o sal quaternário, que apresentou o melhor percentual, deve-se, principalmente, a afinidade da estrutura de carbono presente na molécula do sal acomodada em volta da estrutura das fibras que constitui a argila com óleo da emulsão, pois a adsorção passa a ser seletiva aos compostos orgânicos.

Essa observação é comprovada através dos valores dos percentuais e das capacidades de remoção do óleo sobre a argila. Pois, tem-se o menor valor atingido pela atapulgita natural de 21,65% de remoção óleo comparado com os 32,75% de remoção para a argila organofilizada, representados pelo ensaio 1. Como também se tem os maiores valores dado pelo processo em 40,28 e 67,57% de remoção, comparando assim a argila *in natura* com a organofílica, respectivamente.

Analisando os dados, da Figura 15, observa-se que a diferença no percentual de remoção para as repetições nos pontos centrais, como no ensaio 5 é de 25,33% da atapulgita *in natura* para a organofílica, de 22,15 e de 24,94% nos ensaios 6 e 7, respectivamente.

O fato que a atapulgita *in natura* tenha apresentado uma capacidade de remoção de óleo menor, pode ser atribuído ao fato que a atapulgita possa adsorver água ao invés de óleo devido, principalmente, a baixa afinidade do material com compostos orgânicos. A retenção de água nas fibras do argilomineral provoca um impedimento na adsorção dos contaminantes (SOUZA, 2011), por mais que se elevem os níveis dos fatores, como a concentração inicial do óleo ou o tempo de agitação do processo.

#### 4.2.1 Análise estatística dos dados

A estatística serviu para uma análise melhor dos resultados e, portanto apresentar quais os fatores contribuíram significativamente, e assim adotar a possibilidade de atribuir esses resultados a um modelo estatístico para o processo de adsorção do óleo utilizando a argila atapulgita em seus diferentes estados.

#### 4.2.1.1 Análise dos dados para a ATPG-N

A Tabela 12 apresenta a saída do Minitab 16.0 para a ANOVA, referente aos percentuais de remoção do processo de adsorção utilizando a argila *in natura*, usada para determinar a significância no nível de 5%.

**TABELA 12 – Análise de variância (ANOVA) para os percentuais de remoção de óleo utilizando a ATPG-N**

Fonte de Variação	G. L.	S. Q.	Q. M. A	p-valor
<b>Efeito Principal</b>	2	109,276	54,638	0,025
<b>Concentração</b>	1	107,848	107,848	0,013
<b>Tempo</b>	1	1,428	1,428	0,421
<b>Interação</b>	1	67,980	67,980	0,020
<b>C*T</b>	1	67,980	67,980	0,020
<b>Curvatura</b>	1	345,060	345,060	0,004
<b>Erro Residual</b>	2	2,832	1,416	-
<b>Puro Erro</b>	2	2,832	1,416	-
<b>Total</b>	6	525,149	-	-
<b>R<sup>2</sup> = 99,46</b>		<b>R = 0,9946</b>	<b>R<sup>2</sup> máx = 98,38</b>	

Legenda: G.L = grau de liberdade; S.Q = soma quadrática; Q.M.A = quadrado médio ajustado e R<sup>2</sup> = coeficiente de determinação. Fonte: Dados da Pesquisa.

A ANOVA apresentou para o efeito principal (fatores A + B) o valor de p igual a 0,025, para os ensaios utilizando a ATPG-N, que é menor que 0,05. Pode-se afirmar, então, com 95 % de confiança, que as médias são diferentes entre si. Logo, rejeitam-se as hipóteses nulas (H<sub>0</sub>) e os fatores concentração e a interação entre os fatores influenciaram na variável resposta (Remoção). Para o teste de curvatura, também, observa-se que o valor de p é menor que 0,05 (0,004), então há curvatura e o modelo a ser adotado deve ser o quadrático.

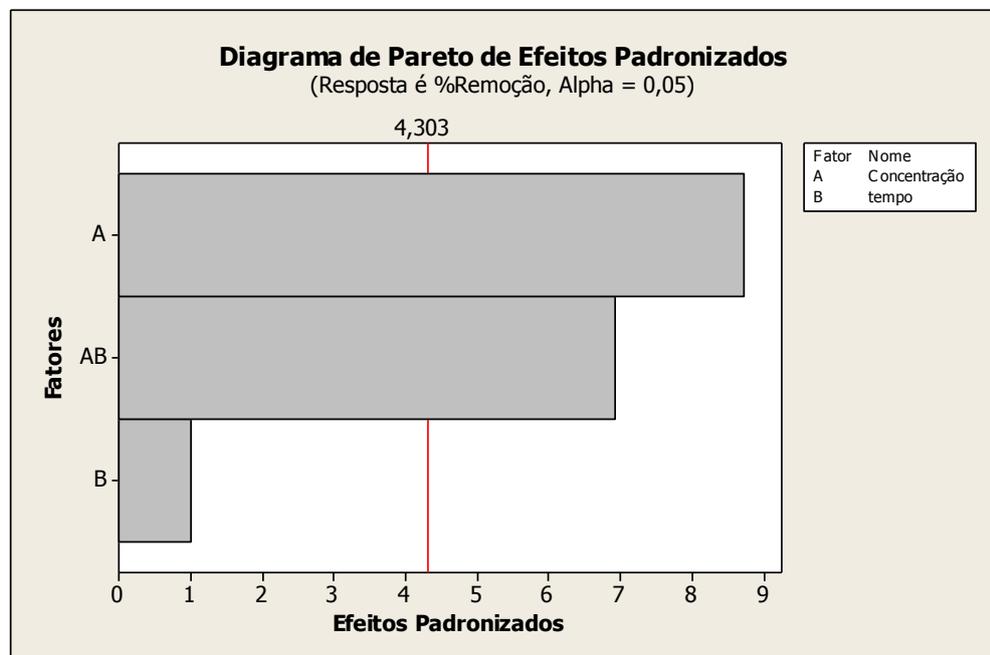
A partir da ANOVA pode-se obter o modelo quadrático para os ensaios utilizando a ATPG-N que está expresso na Equação 19:

$$\hat{Y}(\%) = 30,37 + 5,19 * \text{concentração} - 4,12 * \text{concentração} * \text{tempo} - 14,19 PtCt^2.$$

Segundo a Tabela 12, o valor do coeficiente de correlação ( $R^2$ ) foi igual a 99,46% dessa forma 99,46% dos dados são explicados pelo modelo. E sendo,  $R = 0,9946$  indica uma correlação muito forte entre as variáveis. A percentagem máxima explicável ( $R^2_{max}$ ) foi de 98,38%. A diferença de 1,62% que não pode ser explicada pelo modelo, são erros atribuídos ao acaso e à aleatoriedade do experimento.

Na Figura 16 é apresentado o gráfico de Pareto, para a análise dos dados do processo de adsorção utilizando a atapulgita *in natura*, os quais serviram para demonstrar a significância dos fatores, destacando a influência do fator A e da interação AB.

**FIGURA 16 – Gráfico de Pareto para os ensaios de remoção utilizando a ATPG-N**



Fonte: Dados da Pesquisa.

#### 4.2.1.2 Análise dos dados para a ATPG-O

A Tabela 13 apresenta a saída do Minitab 16.0 para a ANOVA, referente aos percentuais de remoção do processo de adsorção utilizando a argila organofílica, usada para determinar a significância no nível de 5%.

**TABELA 13 – Análise de variância (ANOVA) para os percentuais de remoção de óleo utilizando a ATPG-O**

<b>Fonte de Variação</b>	<b>G. L.</b>	<b>S. Q.</b>	<b>Q.M.A</b>	<b>p-valor</b>
<b>Efeito Principal</b>	2	417,98	208,988	0,019
<b>Concentração</b>	1	417,42	417,416	0,009
<b>Tempo</b>	1	0,559	0,559	0,743
<b>Interação</b>	1	207,154	207,154	0,019
<b>C*T</b>	1	207,154	207,154	0,019
<b>Curvatura</b>	1	178,784	178,784	0,021
<b>Erro Residual</b>	2	7,920	3,960	-
<b>Puro Erro</b>	2	7,920	3,960	-
<b>Total</b>	6	811,834	-	-
<b>R<sup>2</sup> = 99,03    R = 0,9903    R<sup>2</sup> máx = 99,08</b>				

Legenda: G.L = grau de liberdade; S.Q = soma quadrática; Q.M.A = quadrado médio ajustado e R<sup>2</sup> = coeficiente de determinação. Fonte: Dados da Pesquisa.

Para os ensaios utilizando a ATPG-O a ANOVA apresentou para o efeito principal (fatores A + B) o valor de p igual a 0,019, que é menor que 0,05. Pode-se afirmar, então, com 95 % de confiança, que as médias são diferentes entre si. Logo, rejeitam-se as hipóteses nulas (H<sub>0</sub>) e os fatores concentração e a interação entre os fatores influenciaram na variável resposta (Remoção). Para o teste de curvatura, também, observa-se que o valor de p é menor que 0,05 (0,021), então há curvatura e o modelo a ser adotado deve ser o quadrático.

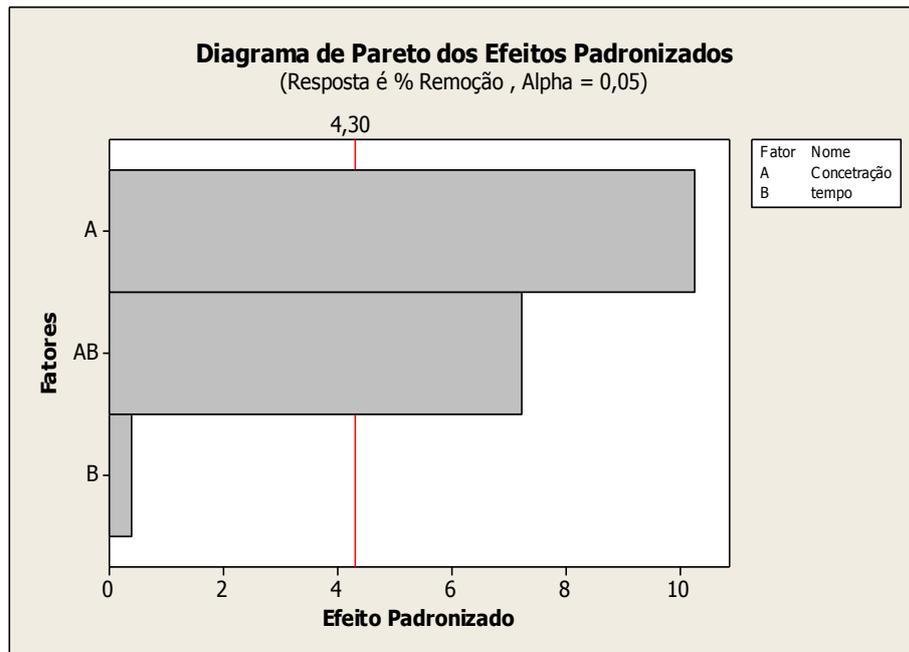
A partir da ANOVA pode-se obter o modelo quadrático para os ensaios utilizando a ATPG-O que está expresso na Equação 19:

$$\hat{Y}(\%) = 50,53 + 10,22 * \text{concentração} - 7,20 * \text{concentração} * \text{tempo} - 10,21 PtCt^2.$$

Segundo a Tabela 13, o valor do coeficiente de correlação (R<sup>2</sup>) foi igual a 99,03% dessa forma 99,03% dos dados são explicados pelo modelo. E sendo, R = 0,9903 indica uma correlação muito forte entre as variáveis. A percentagem máxima explicável (R<sup>2</sup>max) foi de 99,08%. A diferença de 0,92% que não pode ser explicada pelo modelo, são erros atribuídos ao acaso e à aleatoriedade do experimento.

Na Figura 17 é apresentado o gráfico de Pareto, para a análise dos dados do processo de adsorção utilizando a atapulgita organofílica, os quais serviram para demonstrar a significância dos fatores, destacando a influência do fator A e da interação AB.

**FIGURA 17 – Gráfico de Pareto para ensaios de remoção utilizando a ATPG-O**



### PARTE III

#### 4.3 DETERMINAÇÃO DA CINÉTICA E DA ISOTERMA DE ADSORÇÃO

O estudo cinético e a isoterma de adsorção do processo de remoção do óleo presente na emulsão óleo/água foram realizados utilizando a argila atapulgita organofílica, pois esta apresentou maior capacidade de adsorção quando comparada com a argila atapulgita *in natura*.

##### 4.3.1 Cinética de adsorção

Os valores das concentrações finais de óleo para cada tempo de agitação e dos percentuais de remoção, obtidos nos ensaios de remoção para determinação da cinética de adsorção, estão apresentados na Tabela 14.

**TABELA 14 - Concentrações finais e percentuais de remoção de óleo obtidos nas condições da cinética de adsorção**

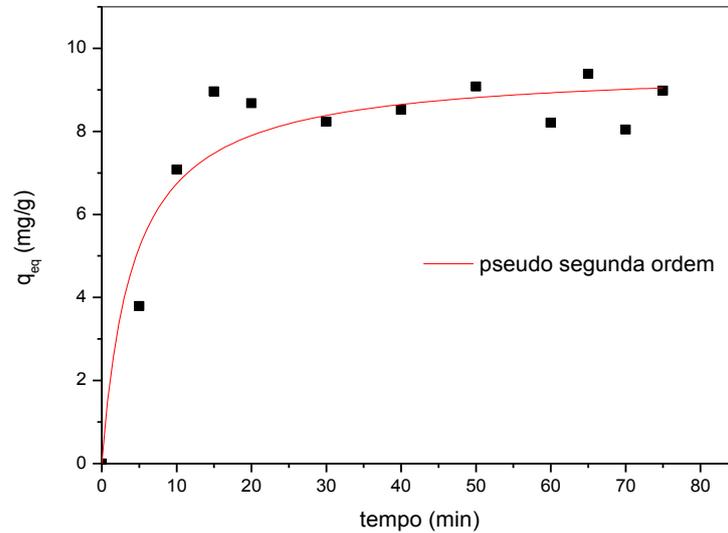
<b>Ensaio</b>	<b>t (min)</b>	<b>Cf (mg.L<sup>-1</sup>)</b>	<b>% Remoção</b>
<b>1</b>	5	82,1	31,58
<b>2</b>	10	49,2	59,00
<b>3</b>	15	30,4	74,67
<b>4</b>	20	33,2	72,33
<b>5</b>	30	37,7	68,58
<b>6</b>	40	34,8	71,00
<b>7</b>	50	29,2	75,67
<b>8</b>	60	37,9	68,4
<b>9</b>	65	26,2	78,12
<b>10</b>	70	39,6	67,00
<b>11</b>	75	30,2	74,83

Fonte: Dados da pesquisa.

Os melhores resultados podem ser vistos no tempo de 50 e 65 minutos com 76,67 e 78,17 %, respectivamente, demonstrando o maior percentual de adsorção do óleo. Analisando as concentrações finais do óleo, observou-se pequena variação dos dados após o ensaio 3, apresentando, portanto, o início para o equilíbrio da reação.

Os resultados obtidos para a cinética de adsorção do óleo, utilizando a atapulgita organofílica estão apresentados na Figura 18. O gráfico permite observar a progressão do tempo do processo de adsorção sob a quantidade adsorvida do óleo por unidade de massa da argila  $q_{eq}$  (mg/g). Os dados experimentais foram ajustados aplicando-se ao modelo de pseudo segunda-ordem (HO & MCKAY, 1998).

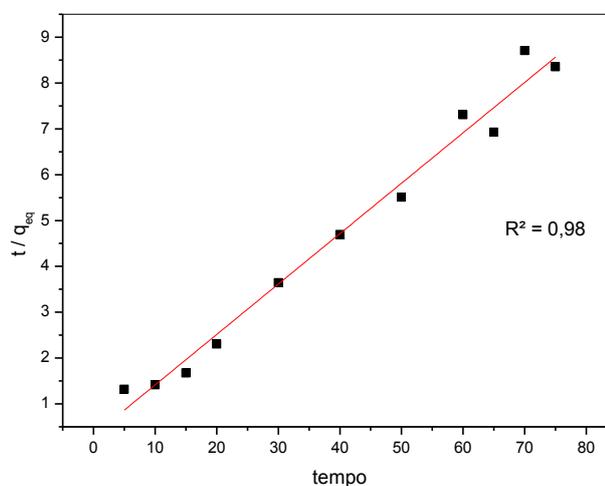
**FIGURA 18 – Modelo cinético pseudo segunda ordem da adsorção de óleo utilizando a argila atapulgita organofílica**



Fonte: Dados da pesquisa

Na Tabela 15 estão apresentados os parâmetros cinéticos do modelo de pseudo segunda ordem que foram obtidos pela linearização do gráfico  $t/q_{eq}$  versus  $t$ , apresentado na Figura 19, na qual, o coeficiente angular permite o cálculo de  $q_{eq}$  e o intercepto no eixo das ordenadas fornece a constante de velocidade  $K_2$ .

**FIGURA 19 – Linearização dos dados para obtenção dos parâmetros do modelo cinético de pseudo segunda ordem**



Fonte: Dados da pesquisa

TABELA 15 – Parâmetros da cinética de adsorção

Modelos	Equações	Parâmetros	
<b>Pseudo segunda ordem</b>	$q = \frac{K \cdot q_{eq}^2 \cdot t}{(1 + t \cdot K_2 \cdot q_{eq})}$	$q_{eq}$ (mg.g <sup>-1</sup> )	9,09
		$K_2$ (g. mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	0,0385
		$R^2$	0,980
<b>Pseudo primeira ordem</b>	$q = q_{eq} \cdot \exp(-K_1 t)$	$R^2$	0,565
<b>Difusão Intrapartícula</b>	$q = K_{id} \cdot (t^{0,5}) + C$	$R^2$	0,414

Outros modelos cinéticos de adsorção como o pseudo primeira ordem (LIU & LIU, 2008), o mecanismo de difusão intrapartícula (WEBER & MORRIS, 1963) se mostraram ineficientes na descrição do processo em estudo, apresentando baixos valores para o coeficiente de determinação.

O processo de adsorção que segue este modelo apresenta como característica a quimissorção, como descrito por Ho e McKay (1999), isso aponta a natureza química das interações adsorvato-adsorvente. Neste tipo de adsorção, as moléculas não são atraídas por todos os pontos da superfície do sólido, mas especificamente para os centros ativos, de maneira a formar uma única camada inicialmente, podendo haver a formação de outras camadas por fisissorção.

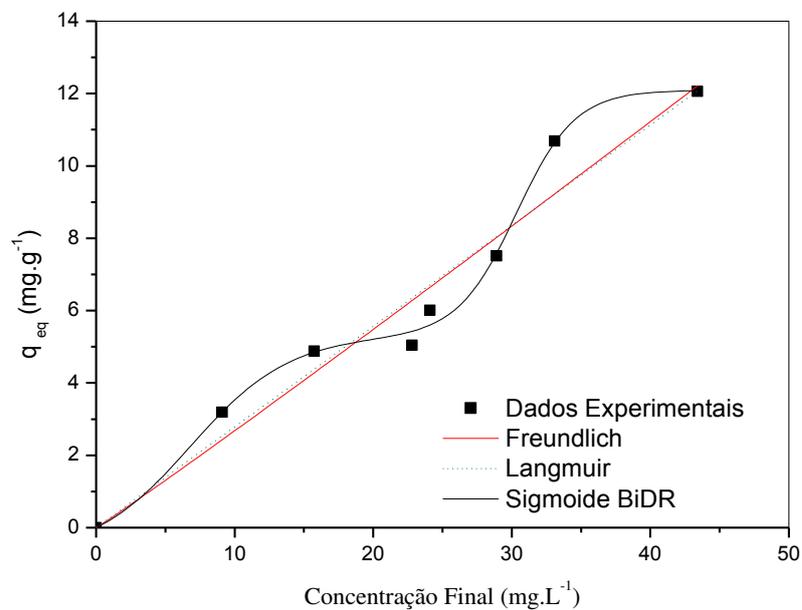
Chen & Wang (2007) que utilizaram a argila atapulgita como adsorvente na remoção de Pb(II), realizaram o estudo cinético variando o tempo de 0 a 720 minutos, em diferentes concentrações de pH, obtiveram em seus resultados os três modelos cinéticos, porém, o coeficiente de determinação ( $R^2$ ) para o modelo de pseudo-segunda ordem apresentou o maior valor de 0,999 em relação aos outros de pseudo primeira ordem de 0,956 e de difusão intrapartícula de 0,984.

Wang *et al.*, (2015) modificaram a atapulgita organicamente com o sal brometo de cetiltrimetilamônio e realizou o estudo cinético de 0 a 1500 minutos para a adsorção de um composto orgânico (Odorant Geosmin), no qual os dados experimentais foram aplicados aos modelos cinéticos de pseudo primeira ordem e segunda ordem e obtiveram os valores dos coeficientes de determinação 0,848 e 1,0, respectivamente.

### 4.3.2 Isoterma de adsorção

A isoterma de adsorção obtida com o tempo de equilíbrio definido para os ensaios de remoção de óleo, utilizando a argila organofílica está presente na Figura 20. As equações de Freundlich, Langmuir e modelo Sigmoidal Biphasic Dose Response (BiDR) foram empregadas e comparadas com os dados experimentais, sendo utilizada o método não linear do OriginPro 8.0<sup>®</sup> Software e os parâmetros obtidos estão presentes na Tabela 16.

**FIGURA 20 – Isoterma de adsorção de óleo sobre a argila atapulgita organofílica ajustada aos modelos de Freundlich, Langmuir e Sigmoide BiDR.**



**TABELA 16 – Parâmetros da isoterma de adsorção para os modelos de Freundlich, Langmuir e a Sigmoide BiDR.**

Modelo	Equação	Parâmetros	R <sup>2</sup>
Freundlich	$q = K_f \cdot C_e^{1/n}$	$K_f$ (mg.g <sup>-1</sup> )(L.mg <sup>-1</sup> ) <sup>1/n</sup> n	0,2477 0,96739
Langmuir	$q = \frac{q_{m\acute{a}x} \cdot b \cdot C_e}{(1 + b \cdot C_e)}$	$q_{m\acute{a}x}$ (mg.g <sup>-1</sup> ) b	6,902x10 <sup>3</sup> 4,037x10 <sup>-5</sup>
Sigmoide BiDR	$q = A_1 + (A_2 - A_1) \left[ \frac{1}{1 + 10^{(\text{LOG}C_e^{01} - C_e)h_1}} + \frac{1}{1 + 10^{(\text{LOG}C_e^{02} - C_e)h_2}} \right]$	A <sub>1</sub> A <sub>2</sub> p h <sub>1</sub> h <sub>2</sub>	-0,78367 12,094 0,4731 0,12147 0,20519

Segundo a classificação sugerida por Giles *et al.*, (1974) para tipos de isotermas de adsorção, verifica-se que o modelo predominante que melhor se adequa aos dados experimentais é a do tipo "S". É possível observar um ponto de inflexão presente na curva na concentração final de 20 a 25 mg.L<sup>-1</sup>, que reflete a saturação da monocamada e, conseqüentemente, com o aumento da concentração do adsorvato, esta monocamada começa a cooperar com as camadas subseqüentes, as multicamadas, de modo à adsorção torna-se mais fácil. Este fenômeno é chamado de " adsorção cooperativa "(HINZ, 2001). De acordo com Limousin (2007) este tipo de isoterma é sempre o resultado de pelo menos dois mecanismos opostos. Compostos orgânicos não-polares são um caso típico: eles têm uma afinidade baixa com argilas. Mas, logo que uma superfície da argila é coberta por estes compostos, outras moléculas orgânicas são adsorvidos mais facilmente.

Também foi considerado um comportamento linear da isoterma de acordo com os modelos descritos por Langmuir e Freundlich, uma vez que a saturação da argila organofílica ocorreu progressivamente, pois a mesma não demonstrou uma capacidade de adsorção limitada, implicando em uma curva que não atingiu um patamar (LIMOUSIN *et al.*, 2007). Outras pesquisas que utilizaram a atapulgita obtiveram isotermas de adsorção aplicadas aos modelos de Langmuir e Freundlich:

Ferreira (2013) que realizou a adsorção de íons metálicos obteve uma isoterma de adsorção para íons de Co<sup>+2</sup> em amostra de paligorsquita natural a 298K, com coeficiente de determinação de 0,99 para Langmuir e 0,95 para Freundlich, e assim, concluiu que processo aconteceu em sítios de mesma energia definidos na interface, em monocamada e em superfície homogênea.;

Huang *et al.*, (2008) que utilizaram a atapulgita organofilizada com o sal cloreto de octadeciltrimetilamônio, obtiveram as isotermas de adsorção de tanino, aplicadas aos modelos de Langmuir e Freundlich com coeficientes de determinação de 0,89 e 0,98, respectivamente. E assim, afirmam que o modelo de Freundlich descreveu satisfatoriamente o processo de adsorção que ocorreu em superfície heterogênea e favorável por apresentar valores do expoente 1/n maiores que 0,1 e menores que 1.

## **CAPÍTULO 5**

---

### **CONCLUSÃO**

## 5 CONCLUSÃO

Foi possível identificar o argilomineral por meio dos difratogramas à presença dos picos característicos da que compõe a argila atapulgita natural. Após a organofilização foi visto que o processo não provocou a expansão entre as camadas basais, pois a estrutura de fibras do argilomineral não favorece esta expansão. Assim, a estrutura da argila atapulgita pôde ser comprovada com a análise de micrografia, na qual, observou-se o caráter fibroso e de agulhas típicos do mineral estudado. Na espectroscopia foi possível visualizar as bandas características das vibrações C-H correspondente ao sal quaternário de amônio resultante do processo de organofilização. Com a adsorção de nitrogênio verificou-se que a adição do sal quaternário favoreceu o diâmetro médio de poro das fibras da argila, que passou de mesoporos para macroporos, ocasionando assim, uma diminuição na área superficial da argila.

De acordo com os ensaios realizados, verificou-se que a atapulgita possui elevado potencial de adsorção de óleo quando organofilizada, tendo em vista que a percentagem de remoção dobrou comparada com a atapulgita natural também utilizada no processo. Assim, notou-se que o processo de organofilização da argila atapulgita com o sal quaternário de amônio eleva de maneira significativa a afinidade do adsorvente com o adsorvato.

A análise estatística do experimento apresentou grande importância, pois, foi visto que a variação do tempo de agitação nos ensaios de remoção não influenciou na variável resposta.

Com o estudo cinético realizado verificou-se que o processo de adsorção aplica-se a modelo de pseudo segunda ordem, pois apresentou um coeficiente de determinação próximo de 1, com isso, conclui-se que para o tempo estipulado ocorreu uma adsorção química evidenciando a interação entre adsorvente-adsorvato.

Para a isoterma de adsorção foi visto com os modelos adotados que o processo de adsorção aconteceu inicialmente na superfície homogênea da monocamada do material e com o aumento da concentração do adsorvato a adsorção passou a ocorrer nas multicamadas da argila, implicando, assim, em uma adsorção progressiva da argila organofílica.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AHMAD, A. L.; SUMATHI, S.; HAMEED, B. H. **Adsorption of residue oil from palm oil mill effluent using powder and flake chitosan: Equilibrium and kinetic studies.** *Water Research*, v. 39, p. 2483-2494, 2005.

ANDIA, J. P. M. **Remoção de Boro de Águas e Efluentes de Petróleo por Adsorção.** 2009, 138p. Tese (Doutorado). Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

ANDRADE, M. R. A. **Estudo da aplicação da peneira molecular CTA<sup>+</sup>-MCM-41 na reação de transesterificação do óleo de soja.** 2014, 56p. (Graduação) - Engenharia Química, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande.

AL-FUTAISI, A.; AL-JAMRAH, A.; AL-RAWAS, A. **Evolution of the potential of the potential of using an Omani Attapulgitite as a sorbent in treatment of contaminated water.** In: Ninth International Water Technology Conference, Sharm El-Sheikh, Egypt, 2005.

AL-FUTAISI, A.; AL-JAMRAH, A.; AL-HANAI, R. **Aspects of cationic dye molecule adsorption to palygorskite.** *Desalination*, v. 214, p. 327-342, 2007.

AUGSBURGER, M. S.; STRASSER, E.; PERINO, E.; MERCADER, R. C.; PEDREGOSA, J. C. **FTIR and MOSSBAUER Investigation of a substituted palygorskite: silicate with a channel structure.** *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. v. 59, p.175, 1998.

BAILEY, S.W. **Structures of layer silicates: Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification.** Londres: Brindley GW & Brown G ed, p. 1-123, 1980.

BARROS NETO, B.; SCARMÍNIO, S. L.; BRUNS E. ROY. **Como fazer experimentos: Pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria.** Campinas, São Paulo. Editora da UNICAMP, 2001.

BASTA, N.; ONDREY, G.; MOORE, S. **Adsorption holds its own: new sorbents and processes are breathing new life into a venerable unit operation.** Chemical Engineering, p. 39 – 43, 1994.

BALTAR, C.A.M.; DA LUZ, A.B.; BALTAR, L.M.; DE OLIVEIRA, C.H.; BEZERRA, F.J.; **Influence of morphology and surface charge on the suitability of palygorskite as drilling fluid.** Applied Clay Science, v. 42, n. 3–4, p. 597-600, 2009.

BECHER, P. **Emulsion Theory and Practice.** 3<sup>ed</sup>. New York: Oxford University Press, 2001.

BERGAYA, F.; LAGALT, G. **Handbook of clay science.** Developments in Clay Science, v. 1. p. 979-1001. Elsevier Ltd, 2006.

BRADLEY, W. F. **The Structural scheme of attapulgite.** American Mineralogist, v. 25, n. 6, p. 405 - 410, 1940.

BRANDÃO, P. C. **Avaliação do uso do bagaço de cana como adsorvente para a remoção de contaminantes, derivados do petróleo, de efluentes.** 2006, 147p. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal de Uberlândia – Uberlândia.

BRUCH, L.; COLE, M.; ZAREMBA E. **Physical adsorption: forces and phenomena, International series of monographs on chemistry,** n. 33, 1997.

BUTT, H. J.; GRAF, K.; KAPPL, M. **Physics and Chemistry of interfaces.** 2<sup>ed</sup>. Weinheim: Wiley-VCH, p. 355, 2006.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. **Journal of American Chemical Society,** v. 60, p. 309, 1938.

CAVALCANTI, V. M. M; BEZERRA, A. T. **Atapulgita de Guadalupe-PI.** Revista de Geologia, v. 5, p. 99-114, 1992.

CEDRE - Centre of Documentation, Research and Experimentation on Accidental Water Pollution. Última atualização em jan. 2011. Disponível em < <http://wwz.cedre.fr/en/Our-resources/Spills/Spills/Deepwater-Horizon> >, Acesso em 03 fev. 2016.

CEDRE - Centre of Documentation, Research and Experimentation on Accidental Water Pollution. Última atualização em jan. 2015. Disponível em < <http://wwz.cedre.fr/en/Our-resources/Spills/Spills/Southern-Star-7> >, Acesso em 03 fev. 2016.

CHANG, Y.; LIU, H.; ZHA, F.; CHEN, H.; REN, X.; LEI, Z. **Adsorption of Pb(II) by N-methylimidazole modified palygorskite**. Chemical Engineering Journal. v.167, p. 183, 2011.

CHEN, G. – **Electrochemical Technologies in Wastewater Treatment**. Separation and Purification Technology, v. 38, p. 11-41, 2004.

CHEN, H.; WANG, A. **Kinetic and isothermal studies of lead ion adsorption onto palygorskite clay**. Journal of Colloid and Interface Science, v. 307 p. 309–316, 2007.

CHERYAN, M.; RAJAGOPALAN, N. – **Membrane Processing of Oily Streams. Wastewater Treatment and Waste Reduction**. Journal of Membrane Science, v. 151, p. 13-28, 1998.

CHEREMISINOFF, N. P.; CHEREMISINOFF, P. N. **Process and Pollution Control Equipment** - New Jersey: PTR Prentice Hall, 1993.

CHRIST, C.L.; HATHAWAY, J.C.; HOSTETLE, P. B.; SHEPARD, A. O. **Palygorskite-new X-ray data**. American Mineralogist, v. 54, n. 1-2, p. 198, 1969.

CHISHOLM, J. E.; **Powder-diffraction patterns and structural models for palygorskite**. Canadian Mineralogist, v. 30, p. 61-73, 1992.

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente. Padrões de lançamento de efluentes. RESOLUÇÃO Nº 430, 2011.

COELHO, A. C. V.; SOUZA, S. P.; SANTOS, H. S. **Argilas especiais: argilas quimicamente modificadas uma revisão.** Química Nova, v.30, p.1282-1294, 2007.

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.** 2002, 102p. Dissertação (Mestrado) Engenharia Química - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

DAVIES, G. A.; NILSEN, F.P.; GRAMME, P.E. **“The Formation of Stable Dispersions of Crude Oil and Produced Water: The Influence of Oil Type, Wax et Asphaltene Content”**, in Proc. of SPE Annual Technical Conference and Exhibiton, Denver, Colorado, p. 163 – 171, 1996.

DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. **Microscopia Eletrônica de Varredura: Aplicações e Preparação das Amostras: Materiais Poliméricos, metálicos e semicondutores.** Edição do CEMM - Centro de Microscopia e Microanálises do IDÉIAPUCRS. Porto Alegre: EDIPUCRS, p. 60, 2007.

EDENIR R.; PEREIRA-FILHO, R. J.; POPPI E MARCO A. Z. ARRUDA. **Emprego de planejamento fatorial para a otimização das temperaturas de pirólise e atomização de Al, Cd, Mo e Pb por ETAAS.** Química Nova, v. 25, p. 246-253, 2002.

EMILIANI, G.P.; CORBARA, F. **Tecnologia Cerâmica.** Faenza: Editorial e Faenza Editrice, v. 1, p. 198, 1999.

FATHIMA, N. N.; DHATHATHREYAN, A. **Effect of surfactants on the thermal, conformational and rheological properties of collagen.** International Journal of Biological Macromolecules, v. 45, p. 274–278, 2009.

FERREIRA, U. V. S. **Paligorsquitas pura e modificadas com amino silanos como sorventes para cátions metálicos e corantes aniônicos.** 2013, 133p. Tese (Doutorado) – Química. Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa.

FOGLER, H. S. **Elementos de engenharia das reações químicas**. 3<sup>ed</sup>. Rio de Janeiro: LTC, p. 744 – 756, 2002.

FRINI-SRASRA, N.; SRASRA, E. **Acid treatment of south Tunisian palygorskite: Removal of Cd (II) from aqueous and phosphoric acid solutions**. *Desalination*, v. 250, p. 26-34, 2010.

FROST, R.; MENDELOVICI, E. **Modification of fibrous silicates surfaces with organic derivatives: An infrared spectroscopic study**. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 294, p. 47–52, 2006.

FROST, R. L.; XI, Y.; HE, H. **Synthesis, characterization of palygorskite supported zero-valent iron and its application for methylene blue adsorption**. *Journal of Colloid and Interface Science*. v. 341, p. 153, 2010.

FULVIO, P. F. **Synthesis and characterization of ordered mesoporous inorganic nanocomposite materials**. Doctoral Thesis - Ohio, p. 210, 2009.

GALAN, E. **Properties and applications of Palygorskite-Sepiolite Clays**. *Clay Minerals*, v. 31, p. 443 – 453, 1996.

GAN, F.Q.; ZHOU, J.M.; WANG, H.Y.; DU, C.W.; CHEN, X.Q.; **Removal of phosphate from aqueous solution by thermally treated natural palygorskite**. *Water Research*, v. 43, n. 11, p. 2907-2915, 2009.

GILES, C. H.; SMITH, D.; HUITSON, A. **A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm**. I. Theoretical. *J. Colloid Interface Science*, v. 47, p. 755-765, 1974.

GUELFY, L. R. **Estudo de Adsorção para purificação e separação de misturas na indústria petrolífera**. 2007, 44p. (Graduação) - Engenharia Química. Universidade Federal do Paraná, Curitiba.

GOMES, C.F. **Argilas: o que são e para que servem.** Lisboa, Fundação Calouste Gulbenkian, p. 457, 1988.

GREGG, S. J., SING, K. S. W. **Adsorption, Surface Area and Porosity.** London: Academic Press, p. 303, 1982.

GRYTA, M.; KARAKUSLKI, K.; MORAWSKI, A. W. **Purification of oily wastewater by hybrid UF/MD,** Water Research, v. 35, n. 15, p. 3665-3669, 2001.

GOLIN, D. M. **Remoção de chumbo de meios líquidos através de adsorção utilizando carvão ativado de origem vegetal e resíduos vegetais.** 2007, 124p. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal do Paraná, Curitiba.

HADEN, W. **Attapulgite: Properties and Uses. In Proceedings of the 10th National Conference on Clays Minerals,** E. Ingerson Pergamon Press, New York, p. 284, 1963.

HADEN, W.; SCHWINT, I. **Attapulgite: its properties and applications.** Industrial Engineering Chemistry, v. 59, p. 58-69, 1967.

HEIVELIN, F. G.; MURRAY, H. H. **Hormites: Palygorskite (Attapulgite) and Sepiolite: Industrial Minerals and Rocks,** 6<sup>ed</sup>, Donald D. Carr, Senior Editor. p. 249-254, 1994.

HERNÁNDEZ, M. A. **Evaluación de Mesoporos y Caracterización de Arcillas del Estado de Puebla, México.** Revista Internacional de Contaminación Ambiental, México, v. 4, n. 19, p. 183-190, 2003.

HO, Y. S.; MCKAY, G. **A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents.** Institution of Chemical Engineers Trans IChemE, v. 76, p. 32 -340, 1998.

HO, Y.S.; MCKAY, G. **Pseudo-second order model for sorption processes.** Process Biochem, v. 34, n. 5, p. 451-465, 1999.

HUANG, J.; LIU, Y. WANG, X. **Selective adsorption of tannin from flavonoids by organically modified attapulgite clay.** Journal of Hazardous Materials v. 160, p. 382–387, 2008.

ITOPF - The International Tanker Owners Pollution Federation Limited. Disponível em < <http://www.itopf.com/knowledge-resources/data-statistics/statistics/#major> > Acesso em 03 de fev. 2016.

JACKSON, M. L., **Chemical composition of soils.** In: Bear, F.E. Chemistry of the soil. New York: Reinhold Publishing Corporation, p. 71, 1965.

JEFFERS, J. D.; REYNOLDS, R. C.; **Expandable palygorskite from the cretaceous-tertiary, mangyshlak peninsula, USSR.** Clays and Clay Minerals, v. 35, n. 6, p. 473-476, 1987.

KANG, L. **Ceramic membranes for separation and reaction.** London, UK: John Wiley and sons Ltd., p. 306, 2007.

KAKEGAWA, N.; OGAWA, M. **The intercalation of h-carotene into the organophilic interlayer space of alkyldimethylammonium montmorillonites.** Applied Clay Science, v. 22, p. 137-144, 2002.

KAROGLU, M. H.; DOGAN, M.; ALKAN, M. **Kinetic analysis of reactive blue 221 adsorption on kaolinite.** Desalination, Amsterdam, v. 256, n. 3, p. 154-156, 2010.

KREKELER, M. P. S.; GUGGENHEIM, S. **Defects in microstructure in Palygorskitesepiolite minerals: A transmission electron microscopy (TEM) study.** Applied Clay Science, v. 39, p. 98 – 105, 2008.

LIMA, M. F. S.; NASCIMENTO, V. G.; LENZ, D. M.; SCHENATO, F. **Preparação de argilas organofílicas e de nanocompósitos de polipropileno.** In: 11º Congresso Brasileiro de Polímeros-SP, 2011.

LIMOUSIN, G.; GAUDET, J. P.; CHARLET, L.; SZENKNECT, S.; BARTHÈS, V.; KRIMISSA, M. **Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement.** Applied Geochemistry v. 22, p. 249-275, 2007.

LIU, Y.; WANG, W.; WANG, A. **Effect of dry grinding on the microstructure of palygorskite and adsorption efficiency for methylene blue.** Powder Technology. v. 225, p. 124, 2012.

LIU, Y.; LIU, Y. J. **Biosorption isotherms, kinetics and thermodynamics.** Separation and Purification Technology, v. 61, p. 229-242, 2008.

LEITE, F. I.; RAPOSO, C. M. O.; SILVA, S. M. L. **Caracterização estrutural de argilas bentoníticas nacional e importada: antes e após o processo de organofilização para utilização como nanocargas.** Cerâmica, v. 54, p. 303-308, 2008.

LÓPEZ-GALINDO, A., VISERAS, C., CERESO, P. **Compositional, technical and safety specifications of clays to be used as pharmaceutical and cosmetic products.** Applied Clay Science, v. 36, p. 51-63, 2007.

LUZ, A.; ALMEIDA, S. **Atapulgita e sepiolita.** CETEM, p. 201-215, 2005.

LUCKHAM, P. F.; ROSSI, S. **The Colloidal and rheological properties of bentonite suspensions.** Advances in colloidal and interface Science, v. 82, n.1-3, p. 43-92, 1999.

MAGANDANE, J. B. **Remoção de Impurezas não Esmectíticas da Bentonite de Boane.** Trabalho de licenciatura. Universidade Eduardo Mondlane, Maputo, Moçambique, p. 29, 2013.

MALISKA, A. M. **Microscopia Eletrônica de Varredura e Microanálise.** (Apostila), Universidade Federal de Santa Catarina - Departamento de Engenharia Mecânica - Laboratório de Caracterização Microestrutural e Análise de Imagens, p. 98, 2004.

MARTINS, C. C.; PIRES, M. AZEVEDO, C. M. N. **Planejamento Experimental Fatorial para Otimização da Degradação do Corante Acid Black 1 por Processo Foto-Fenton Modificado.** Anais do XII Salão de Iniciação Científica – PUCRS, 2011.

MASEL, R., **Principles of Adsorption and Reaction on Solid Surfaces**, 2<sup>th</sup> ed, New York : Wiley, 1996.

MCKAY, G. **Use of adsorbents for the removal of pollutants from wastewaters.** New York: CRC, p. 208, 1995.

MOMENZADEH, H.; TEHRANI-BAGHAB, A. R.; KHOSRAVIA, A.; GHARANJIGC, K.; HOLMBERGD, K. **Reactive dye removal from wastewater using s chitosan nanodispersion.** Desalination, v. 271, n. 1-3, p. 225-230, 2011.

MOAZED, H. **Removal of oil from water by organo-clay and other sorbents.** (Thesis Submitted to the Faculty of Graduate Studies and Research). Copyright. University of Regina, Canadá, p. 370, 2000.

MOREIRA, D. R. **Desenvolvimento de Adsorventes Naturais para Tratamento de Efluentes de Galvanoplastia.** 2010, p. 79. Dissertação (Mestrado) - Engenharia e Tecnologia Materiais. Pontifícia Universidade Católica, Porto Alegre.

MURRAY, H. H. **Traditional and new applications for kaolin, esmectite and palygorskite: a general overview.** Applied Clay Science, v. 17, p. 207-221, 2000.

NAMASIVAYAM, C.; PRABHA, D.; KUMUTHA, M. **Removal of direct red and acid brilliant blue by adsorption on to banana pith.** Bioresource Technology, v. 64, p. 77-79, 1998.

NTULI, F.; FALAYI, T.; MABASA, C. **Adsorption, kinetic and thermodynamic study of Al, Mn and Fe adsorption with natural attapulгите.** Advances in Environmental and Agricultural Science, 2015.

OLIVEIRA, C. H. **Caracterização Tecnológica de Atapulgitas do Piauí.** In: XX Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa. Florianópolis, v. 1, p. 49-56, 2004.

OLIVEIRA, R. N. **Tratamento e caracterização de atapulgita visando seu uso em máscaras faciais e para reforço em compósitos com PVA.** 2010, 115p. Dissertação (Mestrado) - Engenharia Metalúrgica e de Materiais. Universidade Federal do Rio de Janeiro.

PEJON, O. J. **Mapeamento geotécnico da folha de Piracicaba-SP: Estudo de aspectos metodológicos, de caracterização e de apresentação dos atributos.** 1992. Tese (Doutorado) - Geotecnia. Universidade de São Paulo.

PEREIRA, K. R. de O. **Estudo, em escada de laboratório, do uso de argilas do tipo Bofe na obtenção de argilas organofílicas e ativadas.** 2008, 139p. Tese (Doutorado) - Engenharia Metalúrgica e de Materiais. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo.

PORPINO, K. P. **Biossorção de Ferro (II) por Casca de Caranguejo *Ucides Cordatus*.** Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Paraíba, João Pessoa, 2009.

POST, J.; HEANEY, P. **Synchrotron powder X-ray diffraction study of the structure and dehydration behavior of palygorsite.** *American Mineralogist*, v. 93, p. 667-675, 2008

RESENDE, N. G. A. M. **Argilas nobres e zeolitas na Bacia do Parnaíba.** Relatório Final de Projeto, Superintendência Regional de Belém, p. 33, 1997.

REIS, D. C. N. S. P. **Importância do estudo da área superficial específica e porosidade do Estearato de Magnésio para o setor farmacêutico.** TCC (Especialização) - Instituto de Tecnologia em Fármacos-Farmanguinhos, Rio de Janeiro, 2013.

ROYER, B. **Remoção de corantes têxteis utilizando casca de sementes de *Araucaria Angustifolia* como biossorvente.** 2008, p. 68, Dissertação (Mestrado). Universidade Federal do Rio Grando do Sul, Porto Alegre.

RUBIO, J.; SOUZA, M.L.; SMITH, R.W. **Overview of Flotation as a Wastewater Treatment Technique**. Minerals Engineering, v. 15, p.139-155, 2002.

RUTHVEN, D. M. **Principles of adsorption and adsorption process**. United States of America: Wiley – Interscience Publication, p. 1 – 13; 221 – 270, 1984.

SANTOS, S. P. **Ciência e Tecnologia de Argilas**, v. 1, 2ª ed., São Paulo: Edgard Blücher, 1989.

SCHRAMM, L. L. **Emulsions Fundamentals and Applications in the Petroleum Industry**. American Chemical Society, Washington, p. 472, 1992.

SCHEER, A. P. **Desenvolvimento de um sistema para simulação e otimização do processo de adsorção para avaliação da separação de misturas líquidas**. 2002, 64p. Tese (Doutorado) - Engenharia Química. UNICAMP - Campinas.

SCHOLZ, W.; FUCHS, W. **Treatment of Oil Contaminated Wastewater in a Membrane Bioreactor**, *Water Research*, v. 34, n. 14, p. 3621-3629, 2000.

SCHWANKE, A. J.; LOPES, C. W. L.; BERTELLA, F.; PENHA, F. G.; PERGHER, S. B. C. **Avaliação de diferentes materiais adsorventes aplicados à remoção de fenol acompanhado por cromatografia líquida de alta eficiência**. *Perspectiva*, Erechim. v. 35, n. 131, p. 17-26, 2011.

SILVA, A. A.; PEREIRA, K. R. DE O.; RODRIGUES, M. G. F; WIEBECK, H. VALENZUELA-DIAZ, F. R. **Uso de Argilas Organofílicas na Purificação de Efluentes Oleosos**. In: **17º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**, Foz do Iguaçu, PR, Brasil, 2006.

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

SILVEIRA, E. L. C.; CALAND, L. B.; MOURA, C. V. R.; MOURA, E. M. **Determinação de Contaminantes em óleos lubrificantes usados e em esgotos contaminados por esses efluentes.** Química nova, v. 29, n. 6, p. 1193-1197, 2006.

SING, K. **The Use of Nitrogen Adsorption for the Characterization of Porous Materials: Review.** Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, v. 187–188, p. 3–9, 2001.

SING, K. S.; EVERETT, D. H.; HAUL, R. A. W.; MOSCOU, L.; PIEROTTI, R. A.; ROUQUEIROL, J.; SIEMIENIEWSKA, T. **Reporting physisorption data for gas/solid systems: with special reference to the determination of surface area and porosity.** Pure and Applied Chemistry, v. 57, n.4, p.603-619, 1985.

SHIMAL, M. **Catálise Heterogênea.** Edição 1, Rio De Janeiro: Synergia, p. 257-258, 2011.

SHINZATO, M. C.; MONTANHEIRO, T. J.; JANASI, V. A.; ANDRADE, S.; YAMAMOTO, J. K. **Remoção de Pb<sup>+2</sup> e Cr<sup>+3</sup> em solução por zeólitas naturais associadas a rochas eruptivas da Formação Serra Geral, bacia sedimentar do Paraná.** Química Nova, v. 32, p. 1989-1994, 2009.

SHEN, L.; LIN, Y.; DU, Q.; ZHONG, W.; YANG, Y. **Preparation and rheology of polyamide-6/attapulgitite nanocomposites and studies on their percolated structure.** Polymer, v. 46, p. 5758-5766, 2005.

SOUZA, V. M.; ANTUNES JUNIOR, D. **Ativos Dermatológicos: Guia de ativos dermatológicos utilizados na farmácia de manipulação para médicos e farmacêuticos.** 5<sup>ed</sup>. São Paulo: Pharmabooks, v. 5, 2008.

SOUZA, R. S. **Avaliação do reuso do bagaço da cana-de-açúcar em tratamento de efluentes contaminados por gasolina através da adsorção em leito fixo. (TCC/QI),** Universidade Estadual da Paraíba - Campina Grande - PB, 2011.

SRIJAROONRAT, P., JULIEN, E., AURELLE, Y., **Unstable secondary oil/water emulsion treatment using ultrafiltration: fouling control by backflushing**, Journal of Membrane Science, v. 159, p.11-20, 1999.

STUMM, W.; MORGAN, J. J. **Aquatic chemistry: chemical equilibrium and rates in natural waters**. 3<sup>ed</sup>. New York: J. Wiley, p.1022, 1996.

SUÁREZ. M.; GARCÍA-ROMERO, E. **FTIR spectroscopic study of palygorskite: Influence of the composition of the octahedral sheet**. Applied Clay Science. v. 31, p. 154, 2006.

TAVARES, C. R. G.; COSSICH, E. S.; RAVAGNANI, T. M. K. **Influência do pH e da Temperatura na Biossorção do Cromo por Biomassa de Alga Marinha**. Anais do II Encontro Brasileiro de Adsorção, Florianópolis - SC, p. 349-355, 2000.

ULSON, S. A. A.; SCHWANKE, R. O.; MALISKA, C. R. **Medidas de Difusividade em Fase Líquida de Hidrocarbonetos Aromáticos em Zeólitas do tipo Y**. Anais do IV Encontro Brasileiro sobre Adsorção - EBA, Rio de Janeiro-RJ, p.1-8, 2003.

VALENZUELA DÍAZ, F. R. **Preparação a nível de laboratório de algumas argilas esmectíticas organofílicas**. 1994, 256p. Tese (Doutorado) - Engenharia Química. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo.

VILLALOBOS, E. M. C. **Formação de Emulsão no escoamento Bifásico de Óleo e Água através de Orifícios**. 2010, 104p. Dissertação (Mestrado) - Engenharia Mecânica. Pontifícia Universidade Católica, Rio de Janeiro.

VIEIRA JOSÉ, C. L.; PINTO, C. A.; VALENZUELA DÍAZ, F. R.; BUCHLER, P. M. **Sintetização de argilas organofílicas visando seu uso no controle ambiental de resíduos de fenol**. In: 46<sup>o</sup> Congresso Brasileiro de Cerâmica, São Paulo- SP, p. 1685-1695, 2002.

WAELEKENS, B. E. **Tratamento de efluentes industriais mediante a aplicação de argila organofílica e carvão ativado granular.** 2010, 116p. Dissertação (Mestrado) – Engenharia Hidráulica e Sanitária. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo - São Paulo.

WANG H. L., ZHU Z. L., & YU. N. J. **Adsorption of the odorant geosmin from the drinking water by organo-attapulгите.** Environment, Energy and Applied Technology, London, 2015.

WEBER, W. J. **Physicochemical processes for water quality control.** New York: Wiley-Interscience, p. 640, 1972.

WEBER, W.; MORRIS, J. C. **Kinetics of adsorption on carbon from solution.** Journal of Sanitary Engineering. Division ASCE. v. 89, p. 31, 1963.

XAVIER, K. C. M.; SILVA FILHO, E C.; SANTOS, M. S. F.; SANTOS, M. R. M. C.; LUZ, A. B. **Caracterização mineralógica, morfológica e de superfície da atapulgita de Guadalupe-PI.** Holos, v. 5, p. 60 – 70, 2012.

ZHANG, L.; JIN, Q.; SHAN, L.; LIU, Y.; WANG, X.; HUANG, J.; **Immobilized on silylated palygorskite and catalytic activity in esterification reactions.** Applied Clay Science. v. 47, p. 229, 2010.