



Universidade Federal de Campina Grande
Centro de Ciências e Tecnologia
Pós – Graduação em Engenharia Química
Programa de Recursos Humanos da ANP para
o Setor de Petróleo e Gás



“Estudo de argilas organofílicas destinadas à separação óleo/água”

Adriana Almeida Silva

Campina Grande – PB
Novembro de 2005

**Universidade Federal de Campina Grande
Centro de Ciências e Tecnologia
Pós – Graduação em Engenharia Química
Programa de Recursos Humanos da ANP para
o Setor de Petróleo e Gás**

Adriana Almeida Silva

**“Estudo de argilas organofílicas
destinadas à separação óleo/água”**

Dissertação de Mestrado

Campina Grande – PB

Novembro de 2005

Estudo de argilas organofílicas destinadas à separação óleo/água

Adriana Almeida Silva

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação
em Engenharia Química do Centro de
Ciências e Tecnologia da Universidade Federal de Campina
Grande, como parte dos requisitos para obtenção
do título de Mestre em Engenharia Química.

Área de concentração: Materiais Não Metálicos

Orientadores: *Dra. Meiry Gláucia F. Rodrigues*

Dr. Francisco Rolando Valenzuela-Diaz

Campina Grande – PB

Novembro de 2005

A5 - 2010

UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
LABORATÓRIO DE QUÍMICA DE SOLOS

Arquivo - 2010

ADRIANA ALMEIDA SILVA
2005

UFCG - BIBLIOTECA - CAMPUS I	
265	22.02.06

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

S586e Silva, Adriana Almeida
2005 Estudo de argilas organofílicas destinadas à separação óleo / água / Adriana Almeida Silva. — Campina Grande, 2005.
116f. il.

Referências: p. 104-113
Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia.
Orientadores: Meiry Gláucia F. Rodrigues, Dra., Francisco Rolando Valenzuela – Diaz, Dr.

1— Argila 2— Argila organofílica 3— Óleo / água I— Título.

CDU- 679.861:553.611



UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
COORDENAÇÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**PARECER FINAL DO JULGAMENTO DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO
DA ALUNA ADRIANA ALMEIDA SILVA**

Título: Estudo de Argilas Organofílicas Destinadas à Separação Óleo/Água

COMISSÃO EXAMINADORA

CONCEITO

Profa. Meiry Gláucia Freire Rodrigues (Doutor)

APROVADA

Meiry

(Orientadora)

Prof. Francisco Rolando Valenzuela Diaz (Doutor)

aprovada

Francisco

(Orientador)

Profa. Maritza Montoya (Doutor)

aprovada

Maritza

(Examinadora Externa)

Profa. Laura Hecker de Carvalho (Doutor)

aprovada

Laura

(Examinadora Interna)

Campina Grande, 17 de novembro de 2005

DEDICATÓRIA

Este trabalho dedico,
A Deus pelo equilíbrio e força;
Às pessoas que dão razão à minha existência:
meu pai , minha mãe, aos meus irmãos e
a todos os membros da minha família.

AGRADECIMENTOS

Principalmente a Deus, pelo amparo, pela saúde e força que obtive para vencer todos os obstáculos. Obrigada Senhor porque tu preparaste tudo isto para mim!

Em especial, aos meus pais (Egidio e Miriam), meus irmãos (Adriano e Alisson), meus avós (José Pedro e Inácia; José Egidio e Maria do Karmo), tios, primos e Zilma que sempre acreditaram no meu potencial, agradeço, pelo amor, estímulo, paciência, apoio incondicional e por me estimularem sempre nos momentos mais difíceis.

Aos professores/orientadores/colaboradores Dra. Meiry Gláucia F. Rodrigues, Dr. Francisco Rolando Valenzuela-Diaz e Dr. Hélio Wiebeck, pela oportunidade de realizar este trabalho, pela orientação competente, espírito científico, pelo estímulo, pela amizade, compreensão, pelo incentivo, críticas construtivas, análise e revisão do texto, bem como, pelo apoio durante o desenvolvimento dessa dissertação e acima de tudo pela contribuição direta para o sucesso de minha carreira acadêmica.

À Agência Nacional do Petróleo Gás Natural e Biocombustíveis, ANP/PRH-25 pela concessão da bolsa de estudo, viabilizando a realização dessa pesquisa.

Aos membros do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais integrantes do LPMSol (Laboratório de Matérias – Primas Particuladas e Sólidos Não – Metálicos) da EPUSP (Escola Politécnica de São Paulo) que gentilmente colaboraram para as análises de microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia por dispersão de energia.

Aos professores do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química do Centro de Ciências e Tecnologia da Universidade Federal de Campina Grande, pelo repasse de conhecimentos necessários pra conclusão desta.

Ao professor Dr. Pérsio de Souza Santos pelos valorosos ensinamentos em alguns momentos de conversa em sua sala.

A Maricé, secretária da pós-graduação em Engenharia Química, pela total atenção desde do início do curso.

À empresa Dolomil Industrial Ltda, nas pessoas do Sr.Marcelo Arruda, Sra. Rose Arruda, Sr. Renato Lago e Sr. George Arruda, que gentilmente nos forneceu as matérias-primas (argilas esmectíticas naturais e comerciais) para realização dessa dissertação, contribuindo de forma direta para o desenvolvimento da pesquisa no Brasil.

Aos técnicos e amigos do laboratório de análises da EPUSP, Valquíria e Wilson, que facilitaram e me auxiliaram em toda a parte experimental desta.

Aos queridos amigos da EPUSP, Alfredo, Kleberson, Ricardo, Shirley, Marilda, Carol, Kelly, Alexandre, Nelson, Nathascha, Filipe, Nilton, Socorro e Fábio Éssper, da pela grande colaboração na realização da parte experimental desta dissertação.

A todos meus colegas de pós-graduação da UFCG, que de alguma forma contribuíram para realização deste.

Aos queridos amigos da UFCG: Alfredina, Marina, Jaqueline, Vanessa, Railda, Mary, Josileudo, Andréia, Isabel, Kassandra, Roseane, Cleide, Enivlado, Gracy, Wesley, Rodrigo, Roberto, Marta Lígia, Kassie, Renata, Elisângela, Kika, Héber, Klebson, Saulo, Guevson, Edlúcio, Lamarck meus sinceros agradecimentos pela ajuda prestada nas mais diversas ocasiões, pela amizade e pelo companheirismo.

A minha grande e querida amiga Kaline, agradeço pela fiel e eterna amizade, pelo companheirismo, pela dedicação, paciência e pela importante ajuda para conclusão dessa dissertação.

A Nivson , pelo carinho e apoio incondicional em todas as fases da minha vida.

Às minhas queridas irmãs em Cristo: Germana, Magda, Aline, Valbamar, Vanessa, Andezza, Mariana e Jacinta pelas orações.

Aos pastores, irmãos e amigos da minha amada igreja INSEJEC, agradeço pelo amor, pelas orações e intersessões.

Aos meus amados Samuel e Gabriel pelas orações , pelo amor e por toda alegria que trouxeram para minha vida nesses últimos tempos.

A todos os meus amados alunos de reforço, que mesmo reclamando da minha falta de tempo para eles, devido as minhas inúmeras atividades acadêmicas, permaneceram sempre fieis e ao meu lado, incentivando e apoiando-me em todos os momentos difíceis.

A todos que me acolheram em São Paulo: Rosa, Maninha, Madrinha, Blanca, Margarethi, Peu, Alzira, Duda, Vanessa, Andréia, Dú, Margarida, Stephane e Lara agradeço pelo amor e carinho com o qual vocês me receberam.

A todos que de alguma forma contribuíram na execução desta dissertação.

*...Um dia você aprende que...
Aprende que pode suportar, que realmente é forte e que
pode ir muito mais longe depois de pensar que não se pode mais.
E que realmente a vida tem valor e que você tem valor diante da vida.*

William Shakespeare

“Tudo posso naquele que me fortalece...”

Filipenses 4:13

RESUMO

Um grande problema enfrentado pela indústria petrolífera é o descarte das águas oleosas que são provenientes da extração do petróleo, uma vez que para o descarte e/ou reuso desta água são necessários tratamentos para a melhoria de sua qualidade. As Legislações ambientais cada vez mais rigorosas obrigam as indústrias a limparem toda esta água desperdiçada. O tratamento com os processos convencionais quando não são economicamente viáveis não apresentam uma eficiência muito boa na separação. Nesse contexto, estudos vêm sendo realizados com o intuito de desenvolver processos de separação mais baratos e eficientes. Para remediar esse problema tem-se dado bastante destaque ao estudo de argilas organofílicas utilizadas como sorventes. Este trabalho faz parte de uma série que tem como objetivo a obtenção e caracterização de argilas organofílicas, visando seu uso na indústria petrolífera. Para tal finalidade foram transformadas em organofílicas argilas esmectíticas nacionais e importadas, oriundas respectivamente do município de Boa-Vista (PB) e Wyoming (EUA) e de dois sais quaternários de amônio comerciais brasileiros denominados: cloreto de hexadecil trimetil amônio (GENAMIN-CTAC50) e cloreto de alquil dimetil benzil amônio (DODIGEN-2808). Também foi realizado um estudo com uma amostra de argila organofílica comercial importada visando fazer uma análise comparativa do potencial de separação óleo/água dessas argilas organofílicas comerciais com as preparadas em laboratório. Os materiais em estudo foram caracterizados tanto físico-quimicamente quanto respeito a sua capacidade de adsorção de óleo. Através dos resultados da difração de raios-X foi possível verificar que o sal quaternário de amônio foi efetivamente incorporado nas camadas das argilas. Também verificou-se que a presença do sal quaternário de amônio (cloreto de hexadecil trimetil amônio) nos espaços interlamelares foi evidenciada por análise térmica diferencial. O processo de organofilização não causou modificações significativas na morfologia das partículas da montmorilonita. Baseados nos resultados da capacidade de adsorção das argilas organofílicas em solventes orgânicos observou-se que as amostras chocolate 80G (0,8 meq/g), fluid gel 100G (1,0 meq/g) e sigma 80G (0,8 meq/g), apresentaram uma maior eficiência de adsorção em óleo lubrificante quando comparadas as demais amostras. Com relação ao potencial de separação óleo/água apresentados pelas argilas

organofílicas chocolate 80G (0,8 meq/g), fluid gel 100G (1,0 meq/g) e sigma 80G (0,8 meq/g), observou-se que essas amostras apresentaram um comportamento similar ao do carvão ativado, pois as mesmas evidenciaram uma concentração de óleo no permeado inferior a 0,01 ppm. Portanto, foi possível comprovar que as argilas organofílicas tratadas com o sal quaternário de amônio GENAMIN CTAC-50 apresentam um desempenho satisfatório de adsorção de óleo e uma eficiência de separação óleo/água que garante uma concentração de óleo no permeado bem inferior ao exigido pelo CONAMA para descarte de água no meio ambiente.

ABSTRACT

Oiled waters thrown into the environment is a huge problem faced by the petroleum industry. This kind of water turns into a problem of how to be purified, and how to improve its quality. The environmental legislations are extremely strict, and they request the industry to clean this kind of water that is wasted. The treatment with conventional processes when they are economically inaccessible, they are not efficient in the right separation. So, researches have been developed in order to find out processes that will be cheaper and more effective. One of the processes has been the use of organophilic clay utilized as a solver. This research paper is part of series of researches, which has the purpose to obtain and characterize the *organophilic clay*, seeking its use in the petroleum industry. To this happen, it was transformed into *organophilic clay esmectite* national and imported, coming from respectively the city Boa-Vista in the state of Paraíba, Brazil and from Wyoming a city in the United States. And also it was used two kinds of salts commercialized in Brazil: clorite of hexadecil trimetil ammonium (GENAMIN-CTAC50) e clorite de alquil dimetil benzil ammonium (DODIGEN-2808). Also, a study was done with the imported commercial organophilic clay seeking to develop a comparative analysis to show the different degrees of separation of the oil/water from these organophilic clay and those prepared at laboratory. The materials were characterized according to their physicochemical characteristics as well as their capacity to absorb oil. By using the result of X rays diffraction, it was made possible to verify that the quaternary salt it was effectively incorporated into the different levels of the clay. Also it was verified that the presence of the quaternary ammonium salt (chloride of trimetil hexadecil ammonium) in the spaces interlamelares was evidenced by analyzes thermal diferencial. O organofilização process did not cause significant modifications in the morphology of particles of the montmorilonita. Based in the results of the capacity of absorption of the organophilic clay in organic solvers, it was observed that the samples chocolate 80G (0,8 meq/g), fluid gel 100G (1,0 meq/g) e sigma 80G (0,8 meq/g), presented a greater efficiency of absorption in lubricant oil when compared to the others samples. When looked closer, the potential separation of oil/water presented by organophilic clay chocolate 80G (0,8 meq/g), fluid gel 100G (1,0 meq/g) e sigma 80G (0,8 meq/g), it could be found that those samples have a similar behavior of the active coal,

because both showed a concentration of oil in the inferior permeable of 0,01 ppm. So it was possible to prove that the organophilic clay when treated with quaternary salt of ammonia GENAMIN CTAC-50 presented a satisfactory of oil/water that indicates a potential to obtain, in industrial processes of separation, of a concentration of oil in the inferior permeable requested by CONAMA to be discarded into the environment.

ÍNDICE GERAL

CAPÍTULO	1
1.0-INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO II	4
2.0 -REVISÃO DA LITERATURA	4
2.1 –ARGILAS	4
2.1.1 – DEFINIÇÃO	4
2.1.2- ARGILOMINERAIS	5
2.2.BENTONITA	8
2.2.1.ORIGEM	8
2.2.2.DEFINIÇÃO	8
2.2.3. TIPOS DE BENTONITAS	9
2.2.4. BENTONITAS DA PARAÍBA	10
2.2.5. OCORRÊNCIAS DE BENTONITAS	11
2.3. ESMECTITAS	13
2.3.1. ARGILOMINERAIS ESMECTÍTICOS	13
2.3.2.O MUNICÍPIO DE BOA VISTA-PARAÍBA	16
2.3.3.DESCOBERTA DAS ARGILAS DE BOA VISTA (HISTÓRICO)	16
2.3.4. ARGILAS ESMECTÍTICAS DE BOA VISTA (PARAÍBA)	17
2.3.5. DEPÓSITOS DE ARGILAS ESMECTÍTICAS DE BOA VISTA (PARAÍBA)	19
2.3.6. CORES DAS ARGILAS ESMECTÍTICAS	21
2.3.7. CAMPOS INDUSTRIAIS DAS ARGILAS	21
2.3.8. IMPORTÂNCIA DAS PROPRIEDADES DAS ARGILAS PARA APLICAÇÃO INDUSTRIAL	23
2.3.9. INTERAÇÃO ENTRE MINERAIS ARGILOSOS E POLUENTES ORGÂNICOS	24
2.4- ARGILAS ORGANOFÍLICAS	25
2.4.1- DEFINIÇÃO	25
4.2- SAIS QUATERNÁRIOS DE AMÔNIO	27
2.4.3- ESTUDOS REALIZADOS NO PAÍS UTILIZANDO ARGILAS ORGANOFÍLICAS	29
2.4.4.ADSORÇÃO	30

2.5.ARGILAS ORGANOFÍLICAS E MEIO AMBIENTE	31
2.5.1.O PROBLEMA DOS EFLUENTES INDUSTRIAIS	32
2.5.2- O IMPACTO AMBIENTAL DOS EFLUENTES OLEOSOS	34
2.5.3.PROCESSOS DE TRATAMENTOS DE EFLUENTES	36
5.4.EFLUENTES DAS REFINARIAS DE PETRÓLEO	38
5.5.ESTAÇÕES DE TRATAMENTO DE EFLUENTES DA PETROBRÁS	39
5.6. IMPORTÂNCIA DO USO DE ARGILAS ORGANOFÍLICAS NO PROCESSO DE SEPARAÇÃO ÓLEO/ÁGUA	41
CAPÍTULO III	43
<i>3.0 - PARTE EXPERIMENTAL</i>	43
<i>3.1 – MATERIAIS</i>	43
3.1.1- ARGILAS ESMECTÍTIAS.	43
<i>3.1.1.1 – A EMPRESA FORNECEDORA DAS ARGILAS ESMECTÍTIAS NACIONAIS</i>	44
3.1.2 – SAIS QUATERNÁRIOS DE AMÔNIO	46
3.1.3 – CARVÃO ATIVADO	47
3.2- METODOLOGIA	47
3.2.1- ETAPA 1	48
3.2.1.1- MÉTODO PARA A PREPARAÇÃO DAS ARGILAS ORGANOFÍLICAS	48
3.3.2- CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS	51
3.3.2.1- TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	52
A) DIFRAÇÃO DE RAIOS-X	52
B) ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL E ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA.	52
<i>C) MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) / ESPECTROSCOPIA POR ENERGIA DISPERSIVA (EDS)</i>	52
D) CAPACIDADE DE ADSORÇÃO EM SOLVENTES ORGÂNICOS	53
3.2.2- ETAPA 2	54
3.2.2.1- SISTEMA DE SEPARAÇÃO ÓLEO/ÁGUA	54
3.2.2.2- TESTE EM ESCALA DE LABORATÓRIO REALIZADOS NO SISTEMA DE SEPARAÇÃO ÓLEO/ÁGUA.	55

CAPÍTULO IV	58
4.0 – RESULTADOS E DISCUSSÕES	58
4.1- CARACTERIZAÇÃO DAS ARGILAS HIDROFÍLICAS E ORGANOFÍLICAS	58
4.1.1- DIFRAÇÃO DE RAIOS-X	58
4.1.2-ANÁLISE TERMICA DIFERENCIAL E ANALISE TERMOGRAVIMÉTRICA	64
4.2 - CAPACIDADE DE ADSORÇÃO EM SOLVENTES ORGÂNICOS	90
4.3- ANÁLISE DO TEOR DE ÓLEO / ÁGUA	96
4.1.3 - MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	71
4.1.4- ESPECTROMETRIA POR DISPERSÃO DE ENERGIA (EDS)	71
4.2 - CAPACIDADE DE ADSORÇÃO EM SOLVENTES ORGÂNICOS	90
4.3- ANÁLISE DO TEOR DE ÓLEO / ÁGUA	96
CAPÍTULO V	100
5.0 – CONCLUSÕES	100
5.1 – CARACTERIZAÇÃO	100
5.2 - CAPACIDADE DE ADSORÇÃO	102
5.3- ANÁLISE DO TEOR DE ÓLEO / ÁGUA	102
5.4 – CONCLUSÃO FINAL	102
PERSPECTIVAS PARA NOVOS TRABALHOS	103
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	104
ANEXOS	114
ANEXO I - LEGISLAÇÃO AMBIENTAL	114

Índice de Figuras

Figura 1: Folhas tetraédricas (compostas de tetraedros individuais compartilhados por três ou quatro oxigênios)	28
Figura 2: Folhas de octaedros (compostas de octaedros individuais que compartilhas lados compostos de oxigênio e ânions hidroxila, tendo geralmente Al, Mg, Fe ³⁺ e Fe ²⁺ como cátions).	29
Figura 3: Estrutura cristalina dos argilominerais esmectíticos	36
Figura 4: Mapa de localização de Boa Vista.....	38
Figura 5: Mapa Geológico da região de bentonita, PB.	40
Figura 6: Localização esquemática dos depósitos de argilas de Boa Vista.....	41
Figura 7: Posição relativa , nos depósitos de Bravo, Lages e Juá	41
Figura 8: Esquema da disposição das argilas.	42
Figura 9: Esquema da Mina Lages.....	42
Figura 10: Esquema da Mina Juá.....	43
Figura 11: Bentonitas que incham em água são transformadas em organofílicas por meio de reações de troca catiônica com sais quaternários de amônio.....	48
Figura 12: Cátions de alguns sais quaternários de amônio.	50
Figura 13: Esquema da unidade de tratamento de efluentes da Petrobrás/Guamaré-RN	61
Figura 14: Esquema da unidade de tratamento de efluentes da Petrobrás/RELAN-BA	62
Figura 15: Amostras da argila esmectítica Chocolate. (a) na forma bruta e (b) na forma moída (#200).....	64
Figura 16: Complexo Industrial Tecnológico da Empresa DOLOMIL Industrial Ltda.66	
Figura 17: Amostra do carvão ativado na sua forma granulada.....	68
Figura 18: Fluxograma 01 - Preparação de argilas organofílicas na sua foram natural.....	70
Figura 19: Fluxograma 02 - Preparação de argilas organofílicas utilizando argilas sódica comerciais.....	71
Figura 20: Comportamento das argilas.	72
Figura 21: Ilustração do teste da cesta.....	74

Figura 22: (a) pipeta de plástico com lâ de vidro; (b) pipeta de plástico com lâ de vidro e amostra ;(c) detalhamento da pipeta de plástico com lâ de vidro	75
Figura 23: Visão geral do sistema de separação óleo/água	76
Figura 24: Preparação da emulsão	77
Figura 25: Ilustração dos pontos de coleta das amostras no sistema de separação óleo/água	77
Figura 26: Ilustração detalhada da coleta da água.....	78
Figura 27: Ilustração detalhada das vinte amostras coletadas para análise.....	78
Figura 28: Difrátogramas da argila Chocolate sem tratamento e Chocolate modificada com o sal HDTMA-Cl (cloreto de haxadeciltrimetilamônio – GENAMIN-CTAC50) com diferentes concentrações.....	80
Figura 29: Distância basal d(001) das argila esmectítica Chocolate e as argilas com tratamento sal HDTMA-Cl - cloreto de haxadeciltrimetilamônio – GENAMIN-CTAC50), com diferentes concentrações.	81
Figura 30: Difrátogramas da argila Fluidgel sem tratamento e Fluidgel modificada com o sal HDTMA-Cl (cloreto de haxadeciltrimetilamônio – GENAMIN-CTAC50) com diferentes concentrações.	81
Figura 31: Distância basal d(001) das argila Fluidgel e as argilas com tratamento sal HDTMA-Cl - cloreto de haxadeciltrimetilamônio – GENAMIN-CTAC50), com diferentes concentrações.	82
Figura 32: Difrátogramas da argila Sigma sem tratamento e Sigma modificada com o sal HDTMA-Cl (cloreto de haxadeciltrimetilamônio – GENAMIN-CTAC50) com diferentes concentrações.	83
Figura 33: Distância basal d(001) das argila Sigma e as argilas com tratamento sal HDTMA-Cl - cloreto de haxadeciltrimetilamônio – GENAMIN-CTAC50), com diferentes concentrações.	84
Figura 34: Difrátograma da argila Spectrogel organofílica.....	84
Figura 35: Curvas de análises térmicas, (a)ATD e (b)TG, da amostra Chocolate.....	86
Figura 36: Curvas de análises térmicas, (a)ATD e (b)TG, da amostra Fluidgel.....	88
Figura 37: Curvas de análises térmicas, (a)ATD e (b)TG, da amostra Sigma.....	90
Figura 38: Curvas de análises térmicas, (a)ATD e (b)TG, da amostra Spectrogel.	91
Figura 39: Microscopia eletrônica de varreduras para a amostra Chocolate sem tratamento, com aumentos de: (a) x 50, (b) x 500 e (c) x 1000.....	93

Figura 40: Microscopia eletrônica de varreduras para a amostra Chocolate modificada com o sal HDTMA-Cl (cloreto de hexadeciltrimetilamônio na proporção 0,8meq/g de argila (80G), com aumentos de: (a) x 50, (b) x 500 e (c) x 1000.	94
Figura 41: Microscopia eletrônica de varreduras para a amostra Chocolate modificada com o sal HDTMA-Cl (cloreto de hexadeciltrimetilamônio na proporção 1,0meq/g de argila (100G), com aumentos de: (a) x 50, (b) x 500 e (c) x 1000.	95
Figura 42: Microscopia eletrônica de varreduras para a amostra Chocolate sem tratamento, com aumentos de: (a) x 50, (b) x 500 e (c) x 1000.	97
Figura 43: Microscopia eletrônica de varreduras para a amostra Fluidgel modificada com o sal HDTMA-Cl (cloreto de hexadeciltrimetilamônio na proporção 0,8meq/g de argila (80G), com aumentos de: (a) x 50, (b) x 500 e (c) x 1000.	98
Figura 44: Microscopia eletrônica de varreduras para a amostra Fluidgel modificada com o sal HDTMA-Cl (cloreto de hexadeciltrimetilamônio na proporção 1,0meq/g de argila (100G), com aumentos de: (a) x 50, (b) x 500 e (c) x 1000.	99
Figura 45: Microscopia eletrônica de varreduras para a amostra Sigma sem tratamento, com aumentos de: (a) x 50, (b) x 500 e (c) x 1000.	100
Figura 46: Microscopia eletrônica de varreduras para a amostra Sigma modificada com o sal HDTMA-Cl (cloreto de hexadeciltrimetilamônio na proporção 0,8meq/g de argila (80G), com aumentos de: (a) x 50, (b) x 500 e (c) x 1000.	101
Figura 47: Microscopia eletrônica de varreduras para a amostra Sigma modificada com o sal HDTMA-Cl (cloreto de hexadeciltrimetilamônio na proporção 1,0meq/g de argila (100G), com aumentos de: (a) x 50, (b) x 500 e (c) x 1000.	102
Figura 48: Microscopia eletrônica de varreduras para a amostra Spectrogele, com aumentos de: (a) x 50, (b) x 500 e (c) x 1000.	104
Figura 49: Espectroscopia por energia dispersiva das argila esmectítica Chocolate. (a) sem tratamento, (b) com tratamento com o sal HDTMA-Cl (cloreto de hexadeciltrimetilamônio) na concentração de 0,8meq/g de argila e (c) com tratamento com o sal HDTMA-Cl (cloreto de hexadeciltrimetilamônio) na concentração de 1,0meq/g de argila.	107
Figura 50: Espectroscopia por energia dispersiva das argila esmectítica Fluidgel. (a) sem tratamento, (b) com tratamento com o sal HDTMA-Cl (cloreto de hexadeciltrimetilamônio) na concentração de 0,8meq/g de argila e (c) com tratamento com o sal HDTMA-Cl (cloreto de hexadeciltrimetilamônio) na concentração de 1,0meq/g de argila.	109

Figura 51: Espectroscopia por energia dispersiva das argila esmectítica Sigma. (a) sem tratamento, (b) com tratamento com o sal HDTMA-Cl (cloreto de hexadeciltrimetilamônio) na concentração de 0,8meq/g de argila e (c) com tratamento com o sal HDTMA-Cl (cloreto de hexadeciltrimetilamônio) na concentração de 1,0meq/g de argila	110
Figura 52: Espectroscopia por energia dispersiva das argila esmectítica organofílica Spectrogel.....	111
Figura 53: Capacidade de Adsorção em óleo diesel.....	112
Figura 54: Capacidade de Adsorção em gasolina	112
Figura 55: Capacidade de Adsorção em etanol	113
Figura 56: Capacidade de Adsorção em tolueno	113
Figura 57: Capacidade de Adsorção em xileno	114
Figura 58: Capacidade de Adsorção em querosene	114
Figura 59: Capacidade de Adsorção em óleo lubrificante	115
Figura 60: Capacidade de adsorção em óleo lubrificante (g/g) das amostras Sigma com tratamento com o sal HDTMA-Cl (cloreto de hexadeciltrimetilamônio) na concentração de 0,8meq/g, Chocolate sem tratamento e Fluid gel com tratamento com o sal HDTMA-Cl (cloreto de hexadeciltrimetilamônio) na concentração de 1,0meq/g.....	116
Figura 61: Ilustração das amostras coletadas através do sistema de separação óleo/água (a) amostra coletada antes de passar pela argila organofílica; (b) amostra coletada após ter passado pela argila organofílica.....	119
Figura 62: Ilustração do conjunto de amostras coletadas através do sistema de separação óleo/água.	119

Índice de Tabelas

Tabela 1: Empresas beneficiadoras de bentonita na Paraíba.....	34
Tabela 2: Remoção de poluentes por argila organofílica.	54
Tabela 3: Concentração de óleo e graxa nos efluentes de algumas indústrias	56
Tabela 4: Fontes de descartes oleosos	57
Tabela 5: Descrição das amostras de argilas esmectíticas fornecidas pela empresa DOLOMIL Industrial Ltda.....	65
Tabela 6: Variação das dimensões dos aglomerados de partículas das argilas hidrofílicas e organofílicas estudadas.	105
Tabela 7: Resultados da separação óleo/água.....	118

CAPÍTULO I

1.0-INTRODUÇÃO

Bilhões de metros cúbicos de água de descarte oleosa são gerados diariamente no mundo. As legislações ambientais cada vez mais rigorosas vêm obrigando as indústrias a tratarem esta água. O óleo presente na água descartada pode apresentar-se basicamente de três formas: óleo livre, emulsões instáveis e estáveis de óleo em água. O óleo livre e as emulsões instáveis podem ser mecanicamente e quimicamente tratados por métodos relativamente simples, mas as emulsões estáveis de óleo em água estáveis são as mais difíceis de serem separadas. Os tratamentos com os processos convencionais quando não são viáveis economicamente, não apresentam eficiência adequada de separação, além de produzir grandes quantidades de lama que necessitam também de tratamento (1).

Água misturada com óleo é produzida em grandes volumes em muitos processos industriais inclusive na produção de petróleo e refino de óleo. Esta mistura deve ser tratada para separar o óleo da água antes que possa retornar ao meio ambiente ou mesmo ser reutilizada no processo. Geralmente são instalados equipamentos de separação como coalescedores, sedimentadores por gravidade, flotores com ar dissolvido dentre outros, visando reduzir as concentrações do óleo. Mas, em alguns casos estas tentativas não reduzem suficientemente o conteúdo de óleo.

As argilas esmectíticas formam diversos complexos com substâncias orgânicas. Desses complexos, os que tem encontrado maior uso são as argilas organofílicas.

As argilas organofílicas são obtidas a partir de argilas esmectíticas e sais quaternários de amônio, possuindo ao menos uma cadeia com doze ou mais carbonos. Elas desfrutam de um grande número de aplicações nas diversas áreas tecnológicas, sendo amplamente utilizadas como componentes tixotrópicos em fluidos de perfuração de poços de petróleo à base de óleo, no refino de petróleo, na adsorção e retenção de resíduos industriais perigosos e contaminantes sólidos, na remoção de vários contaminantes orgânicos no tratamento de águas contaminadas, tratamento de efluentes industriais, em tanques de óleo ou gasolina e em

revestimentos de aterros, tendo usos também, nas indústrias de fundição de metais, lubrificantes, tintas, adesivos e cosméticos.

Assim, considerando-se que áreas contaminadas por hidrocarbonetos do petróleo resultam em problemas ambientais sérios e muito comuns e visando a remediação desse problema, tem-se dado bastante destaque ao estudo de argilas organofílicas utilizadas como sorventes. O processo de separação de óleo/água utilizando argilas organofílicas poderá oferecer uma nova opção para enfrentar-se estes desafios.

Um dos grandes problemas das indústrias, em geral, é o tratamento dos seus efluentes antes do descarte no meio ambiente.

Uma boa parcela destes efluentes é constituída de emulsões de óleo em água. Estas emulsões são misturas de óleo e água caracterizadas principalmente por terem gotículas na faixa de 20 micrômetros ou menos. De acordo com o CONAMA 20/86 (Conselho Nacional do Meio Ambiente) (2), o teor de óleos e graxas em efluentes não deve exceder 20mg/L. Em consequência disso, os diversos tipos de indústria devem implantar sistemas de tratamento para permitir a disposição dos seus efluentes no meio ambiente. A PETROBRAS, por exemplo, vem promovendo diversos estudos no sentido de melhorar seus sistemas de tratamento de efluentes em plataformas de extração de petróleo.

Os processos comuns para separação destas emulsões incluem métodos químicos, centrifugação, ultracentrifugação, tratamentos térmicos dentre outros. Cada um destes processos têm sérias limitações, seja de ordem energética, como no caso de tratamentos térmicos e mecânicos ou seja de ordem química.

A crescente necessidade do desenvolvimento de processos de separações óleo/água mais eficazes, gerada principalmente pelas legislações ambientais cada vez mais rígidas, tem voltado à atenção para o uso de argilas organofílicas, geralmente usadas em conjunto com carvões ativados, no processo de tratamento de efluentes oleosos como uma nova tecnologia eficiente e economicamente viável.

Este trabalho faz parte de uma série que vem pesquisando a obtenção e caracterização de argilas organofílicas, visando seu uso na indústria petrolífera, no tratamento de substâncias contaminadas e na obtenção de nanocompósitos silicato/polímeros. Levando-se em consideração que o Estado da Paraíba possui as maiores reservas brasileiras de argilas esmectíticas e que praticamente não se produzem argilas organofílicas no Brasil e que não existem, do nosso conhecimento,

estudos sobre a preparação e uso de argilas organofílicas na separação óleo/água, o estudo proposto poderá ser considerado pioneiro no país. Portanto, o processo de separação óleo/água com argilas organofílicas poderá oferecer às indústrias petrolíferas, uma nova opção de tratamento de efluentes oleosos antes do seu descarte ao meio ambiente.

Assim, o objetivo geral desta dissertação é colaborar com o estudo de argilas organofílicas, preparadas a partir de matérias-primas nacionais e importadas, destinadas à separação óleo/água.

Como objetivos específicos temos:

- ? **Preparação de argilas organofílicas, partindo-se de uma argila esmectítica nacional sem tratamento proveniente do município de Boa Vista no Estado da Paraíba, denominada de Chocolate, uma argila esmectítica sódicas comercial nacional, denominada por Fluidgel e uma argila esmectítica sódica comercial importada (norte-americana) denominada de Sigma.**
- ? **Caracterização de uma argila comercial norte-americana importada organofílica denominada Spectrogel.**
- ? **Caracterização dos materiais sem tratamento e com tratamento (organofilização) por técnicas de Difração de Raios-X (DRX), Análise Térmica Diferencial (ATD), Análise Termogravimétrica (TG), Microscopia eletrônica de varredura (MEV), Espectroscopia por Dispersão de Energia (EDS), Capacidade de Adsorção em Solventes Orgânicos.**
- ? **Medida da capacidade de remoção de óleo das águas com tratamento (organofilização) preparadas em laboratório, da argila organofílica comercial importada e do carvão ativado como material de referencia.**

CAPÍTULO II

2.0 -REVISÃO DA LITERATURA

2.1 -ARGILAS

2.1.1 – DEFINIÇÃO

As argilas são rochas sedimentares formadas pela alteração dos silicatos de alumínio de origem magmática, metamórfica ou sedimentar (3).

Souza Santos que, no seu livro “Ciência e Tecnologia de Argilas” (4), apresenta os principais fundamentos e aspectos tecnológicos sobre as argilas, define argila como uma rocha natural, de granulação fina, terrosa, que geralmente quando umedecida com água adquire certa plasticidade, são essencialmente formadas por silicatos hidratados de alumínio, ferro e magnésio. Também define argila como sendo uma rocha finamente dividida, constituídas por argilominerais, geralmente cristalinos, mas podendo também conter minerais que não são considerados argilominerais (calcita, dolomita, quartzo e outros), matéria orgânica e outras impurezas.

As argilas são caracterizadas por:

- ? Possuírem um elevado teor de partículas de diâmetro abaixo de 2 μm .
- ? Adquirirem geralmente propriedades plásticas quando pulverizadas e umedecidas.
- ? Serem duras e rígidas, após a secagem e adquirirem a dureza do aço após queima a temperaturas elevadas (acima de 800°C).
- ? Possuírem capacidade de troca de cátions entre 3 meq e 150 meq por 100 g de argila (4).

Segundo Gomes (5) o termo argila, é de fato, utilizado com vários sentidos: para o ceramista, a argila é um material natural que quando misturado com água, em quantidade adequada, se converte numa pasta plástica; para o petrologista, a argila é um agregado de partículas minerais muito finas e não identificáveis ao olho nu; para o mineralogista, a argila designa mineral ou mistura de minerais em que dominam os chamados argilominerais que são silicatos hidratados em que podem

participar cátions como Al, Fe, Mg, K, entre outros, apresentando uma granulometria muito fina.

Em um conceito moderno, as argilas são compostas essencialmente de partículas extremamente pequenas de um ou mais membros de um certo grupo de substâncias denominadas argilominerais, que possuem uma estrutura relativamente complicada gerando uma capacidade de troca reversível para cátions orgânicos, inorgânicos e organometálicos (6).

Uma das muitas qualidades das argilas é a de reter e trocar cátions e ânions a fim de compensar uma deficiência de carga na estrutura. Essa deficiência pode ser devido as substituições isomórficas que ocorrem em porcentagem moderada (até cerca de 15%) de silício por alumínio e ferro nas posições tetraédricas e a população das posições octaédricas pode ser formada por alumínio, ferro, magnésio, lítio, e outros (6).

2.1.2- ARGILOMINERAIS

Segundo Souza Santos e Vieira Coelho (7), quimicamente os argilominerais são considerados silicatos de alumínio hidratados, podendo conter certo teor de elementos alcalinos e alcalinos-terrosos (como magnésio, ferro, cálcio, sódio, potássio e outros) de estrutura cristalina em camadas lamelares ou de estrutura fibrosa.

Os argilominerais são os minerais constituintes das argilas (4). Eles pertencem à classe mineral dos silicatos, tendo arranjo dos tetraedros SiO_4 em forma de folhas e com a relação Si:O de 2/5, sendo assim pertencentes à família dos filossilicatos (do grego: phyllon = folha) (8), os filossilicatos podem ser definidos como silicatos contendo folhas tetraédricas bidimensionais contínuas de composição Si_2O_5 , em que cada tetraedro individual está ligado aos tetraedros vizinhos por meio de três vértices comuns. Os quatro vértices do tetraedro podendo apontar para qualquer sentido e as folhas tetraédricas ligadas na “unidade estrutural” às folhas octaédricas, a grupo de cátions coordenados ou a cátions individualizados (9).

Em uma definição mais recente de argilomineral como filossilicatos, Valenzuela Diaz e Souza Santos (10), afirmaram que os argilominerais que pertencem à família dos filossilicatos contém folhas tetraédricas bidimensionais contínuas de composição T_2O_5 , (onde T= Si, Al, Be...) com os tetraedros ligados por

três vértices comuns e com o quarto vértice apontando para qualquer direção. As folhas tetraédricas estão ligadas, na unidade estrutural, às folhas octaédricas ou grupos de cátions coordenados ou a cátions individuais.

De forma geral, em um argilomineral os elementos químicos mais freqüentes são: Si, O, Al, Fe, Mg, Ca, K e Na, em forma de íons (11) que se pode comparar “geometricamente” com as esferas de arranjo em modelos tridimensionais de estruturas, sendo estas esferas unidades construtoras de minerais argilosos (5). As camadas existentes nos argilominerais são constituídas por folhas que estruturalmente são de dois tipos: tetraédricas ou octaédricas (12). Nas tetraédricas o cátion principal é o Si^{4+} , podendo o Al^{3+} substituir com freqüência e também o Fe^{3+} mais raramente, como mostra a Figura 01.

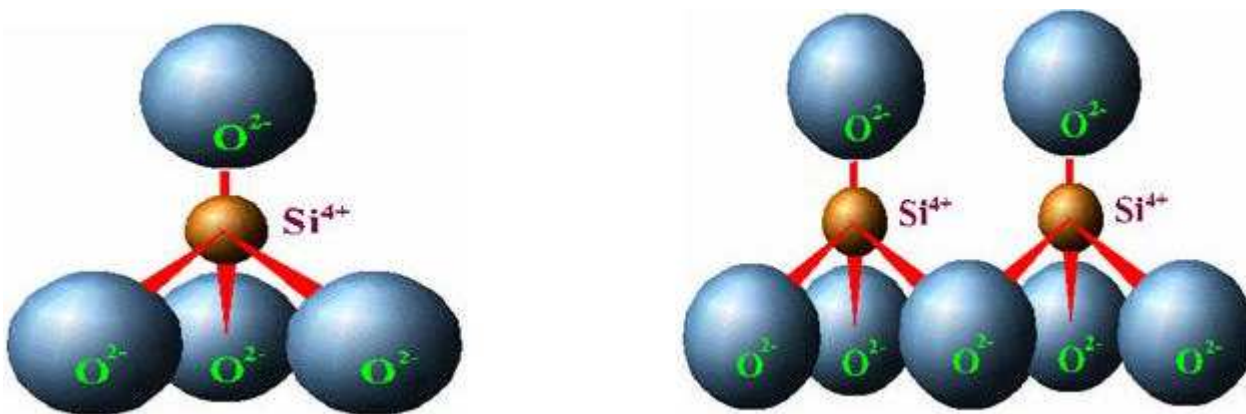


Figura 1: Folhas tetraédricas (compostas de tetraedros individuais compartilhados por três ou quatro oxigênios)

Já as folhas octaédricas, representadas através da Figura 2, podem ser analisadas como dois planos de oxigênios empacotados e os cátions ocupando os sítios octaédricos resultantes entre dois planos. Esses cátions geralmente são: Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} ou Fe^{3+} (12).

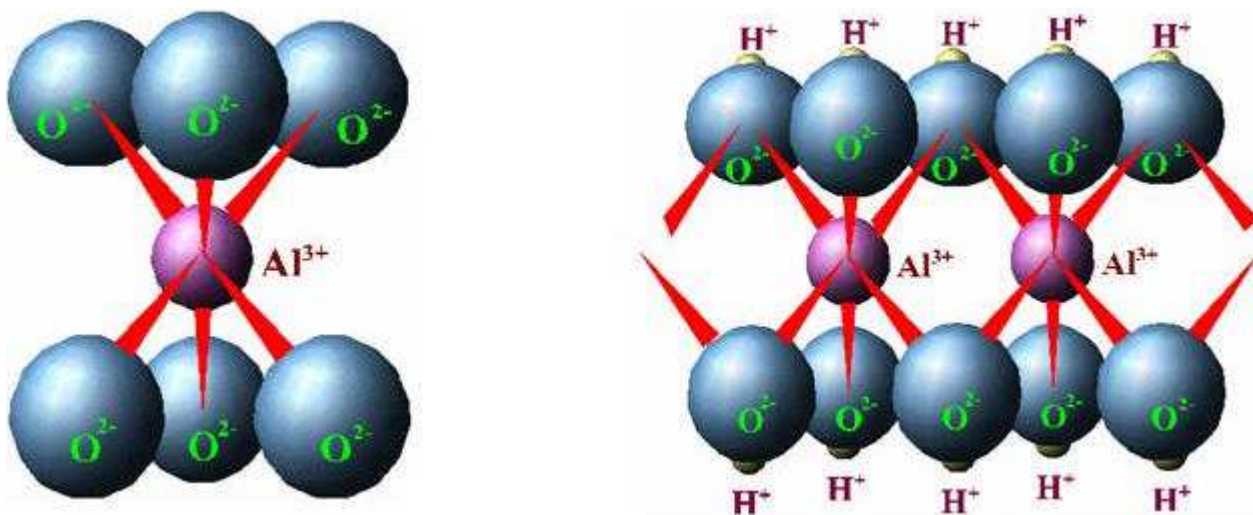


Figura 2: Folhas de octaedros (compostas de octaedros individuais que compartilham lados compostos de oxigênio e ânions hidroxila, tendo geralmente Al, Mg, Fe³⁺ e Fe²⁺ como cátions).

As folhas formam unidades estruturais denominadas camadas *to* ou *t-o-t* (*t*=tetraédrica e *o*=octaédrica), que na ausência de substituições isomórficas seriam eletricamente neutras e formam estruturas estáveis as quais as folhas estão unidas somente pela ligação de Van der Waals. Sabendo-se que esta ligação é fraca, podemos esperar que tais estruturas possuam clivagem excelente, deslizamento fácil e com sensação gordurosa ao manusear (8).

Segundo o Comitê Internacional para o Estudo de Argilas há a recomendação de uma subdivisão em duas classes gerais para os argilominerais cristalinos. Na primeira, leva-se em consideração os silicatos cristalinos estruturados em camadas ou lamelas, e na segunda os silicatos cristalinos com estrutura fibrosa. No caso da primeira classe ainda dividindo-se em dois grupos ou famílias: Camadas 1:1 ou Difórmicos ou Camadas 2:1 ou Trifórmicos (13). Sendo assim, um argilomineral com camada 1:1 simboliza ter uma folha tetraédrica e uma octaédrica. Já outro argilomineral com camada 2:1 terá duas folhas tetraédricas e uma folha octaédrica (14).

Segundo Valenzuela-Díaz *et. al.* (15) os argilominerais são classificados em grupos, em função da composição química ou das características da estrutura cristalina, ou seja, conforme se organizam as diferentes celas unitárias. Assim, temos:

- (a) Grupo da caulinita
- (b) Grupo da serpentina
- (c) Grupo das micas
- (d) Grupo das esmectitas
- (e) Grupo das vermiculitas
- (f) Grupo da clorita
- (g) Grupo da paligorskita
- (h) Camadas mistas

2.2.BENTONITAS

2.2.1.ORIGEM

Seu nome foi citado pela primeira vez pelo geólogo Knight em 1898, referindo-se a uma argila de consistência plástica localizada em uma jazida nas proximidades de Fort Benton, (Missouri EUA) (16). Esse nome foi dado em função do depósito descoberto em folhelhos argilosos do Fort Benton, Wyoming (EUA), onde essa argila foi pela primeira vez caracterizada como um tipo especial (14).

2.2.2.DEFINIÇÃO

A bentonita é um tipo de argila, tal como caulim, “ball clay”, talco ou vermiculita. Sendo uma argila, é constituída essencialmente por um mineral que recebe o nome de argilomineral (8).

A bentonita também pode ser considerada como uma rocha na qual os argilominerais do grupo da esmectita (do grego: esmektos-deslizar) são dominantes. Apresentam como característica, uma elevada expansão volumétrica quando em contato com a água (20 a 30 vezes), possibilitando ainda a formação de um gel tixotrópico em meio aquoso (16).

Há cerca de 40 argilominerais, por suas semelhanças nas estruturas cristalinas e composições químicas, são classificados em grupos que recebem nomes específicos. As bentonitas são constituídas pelos argilominerais do grupo das esmectitas, são eles: montmorilonita propriamente dita, nontronita, beiddelita, hectorita, saponita e sauconita(8).

Ross e Sahronnon em 1926, apresentaram a seguinte definição de bentonita: “Bentonita é uma rocha constituída essencialmente por um argilomineral montmorilonítico formado pela desvitrificação e subsequente alteração química de um material vítreo, de origem ígnea, usualmente um tufo ou cinza vulcânico” (9).

Segundo Souza Santos (17), as bentonitas são argilas esmectíticas que tenham, ou que nelas possam ser desenvolvidas, propriedades que as permitam ter usos tecnológicos análogos às bentonitas tradicionais estrangeiras (caso da bentonita de Wyoming, EUA) ou, mais precisamente, que já sejam utilizadas comercialmente para essa finalidade, pode ser chamada bentonita, não importando se é ou não originária de cinzas vulcânicas ácidas.

Segundo Abreu (3), as argilas bentoníticas possuem alta capacidade de adsorção e alto teor de matéria coloidal, ou ainda, grande possibilidade de ativação. Tem composição química muito variável e suas aplicações são numerosas. Todos os tipos de bentonita têm alguns ou vários argilominerais do grupo das esmectitas geralmente, com a montmorilonita propriamente dita como argilomineral predominante (4).

2.2.3.TIPOS DE BENTONITAS

Existem dois tipos de bentonitas para uso industrial: o primeiro tipo são as bentonitas que tem o sódio como principal cátion interlamelar e propriedade de inchar em água. O segundo tipo refere-se as bentonitas que apresentam cálcio como cátion predominante ou são policatiônicas e não incham em presença de água (18).

As bentonitas que incham em água são aquelas caracterizadas por uma propriedade específica de inchar até vinte vezes o volume de argila seca, quando imersas em água. Em outras palavras, as argilas esmectíticas sódicas que incham em água são altamente hidrofílicas, adsorvendo água na forma de esferas de hidratação dos cátions Na^+ intercalados (18).

O comportamento de expansão das bentonitas sódicas, também chamado de inchamento foi amplamente discutido por vários autores como Souza Santos, Luckham e Rossi; Volzone *et.al* ; Pereira *et. al.*; Nunes e Airoldi . Esta expansão é devido ao equilíbrio de ionização entre os cátions adsorvidos e a superfície das

partículas que ocorre quando a argila é dispersa em água, processo pelo qual a distância interplanar basal (d_{001}) se expande além do seu limite original (em torno de 9,5 Å) , como resultados da adsorção de moléculas de água nos espaços interlamelares, podendo atingir até 40 Å (19).

Bentonitas que não incham em água diferem-se das bentonitas que incham, nos cátions trocáveis, predominantemente Ca e Mg, e ainda por não evidenciar tixotropia. Elas podem ter a composição mineralógica idêntica a das bentonitas que incham. Apresentam como uso específico a capacidade de produzirem argilas descorantes ativadas, por tratamento com ácidos inorgânicos concentrados, são utilizadas no descoramento ou branqueamento de óleos minerais, vegetais e animais (18).

2.2.3. BENTONITAS DA PARAÍBA

Os habitantes do então distrito de Boa Vista-PB conheciam um material, que possuía cores diversas e certas propriedades interessantes. Suas partículas quando molhadas eram escorregadias e assemelhavam-se a pedaços de sabão e até mesmo podia ser utilizada como giz. Mais tarde, na década de 60, após investigações científicas promovidas pelo DNPM (Departamento Nacional de Produção Mineral), ficou constatado que, aqueles materiais, tratavam-se de argila Bentonita (20).

As bentonitas de Boa Vista, são de origem continental, vulcano sedimentar, (derrames de lavas basálticas) que preencheram lagos e canais. Ao contrário das bentonitas americanas (bacias marítimas) as argilas brasileiras são predominantemente cálcicas, sendo necessário transformá-las em sódicas (como algumas bentonitas americanas, argentinas e alemãs) empregando-se o carbonato de sódio (20).

Mineralogicamente essas bentonitas caracterizam-se pela presença dos vários tipos de argilominerais e de seus respectivos teores e transformações resultantes do seu aquecimento. Em condições idênticas a bentonita paraibana (Boa Vista), quando comparada com a norte-americana (Wyoming), destaca-se em alto grau pelo seu rendimento ou maior viscosidade aparente (16).

2.2.4. OCORRÊNCIAS DE BENTONITAS

Em nível mundial, as maiores reservas estão nos EUA, Rússia, Índia, Nigéria e Grécia. Ocorrem também na Alemanha, Argentina, Peru e Espanha (20).

No Brasil, em 2000, as reservas de bentonita totalizaram cerca de 39 milhões de toneladas, das quais 80% são reservas medidas (21).

Na Paraíba, nos municípios de Cubati e Boa Vista, estão concentrados 62% das reservas nacionais. Em São Paulo, nos municípios de Taubaté e Tremembé, com 28%, ficando os 10% restantes nos Estados da Bahia, Minas Gerais, Paraná e Piauí (21-22). Segundo órgãos oficiais estima-se uma reserva de 20 milhões de toneladas no estado da Paraíba (20).

O Estado da Paraíba tem sido o principal produtor desse bem mineral, tanto na forma bruta quanto beneficiada, atuando nove empresas que operam em quatorze minas (17). Os principais depósitos sedimentares que contém tais argilas esmectíticas estão nos sítios Bravo, Lajes e Juá, no município de Boa Vista (23).

No ano de 2000, a quantidade de bentonita bruta e beneficiada produzida na Paraíba representou 96% do total da produção brasileira, enquanto os 4% restante ficando com o Estado de São Paulo. Toda a produção de bentonita é oriunda do município de Boa Vista, Campina Grande e Pocinhos. O beneficiamento consta, basicamente, de desagregação, ativação com carbonato de sódio, homogeneização, extrusão, cura, secagem, moagem, classificação e ensacamento (24).

As empresas paraibanas beneficiadoras de bentonita, estão listadas na Tabela 1 abaixo (25):

Tabela 1 : Empresas beneficiadoras de bentonita na Paraíba.

EMPRESAS	LOCALIZAÇÃO
DOLOMIL- Dolomita Minérios Ltda	Campina Grande
BUN –Bentonit União Nordeste	Campina Grande e Boa Vista
BENTONISA- Bentonita do Nordeste S/A	Boa Vista
DRESCON S/A- Produtos de Perfuração	Boa Vista
EBM- Empresa beneficiadora de Minérios Ltda	Pocinhos
MIBRA Minérios Ltda	Pocinhos
NERCON	Boa Vista
PEGNOR-Pegmatitos do nordeste Ltda	Soledade
MPL-Mineração de Pedra Lavrada Ltda	Soledade

FONTE: Trindade, 2000.

Dentre as empresas citadas na Tabela 1, podemos enfatizar que as empresas: BUN (Bentonit União Nordeste) representa 74%, a BENTONISA com 9,1%, a DRESCON com 3,9% e a DOLOMIL com 3,3% da produção beneficiada nacional (21).

Segundo estimativas realizadas no início da década de 90 pelo “Bureau of Mines” dos EUA, há no mundo cerca de 1,36 bilhões de toneladas de bentonita, com os EUA possuindo mais da metade desse total, a ex-URSS cerca de 17% e a América do Sul menos de 2%. Com relação à produção mundial, os EUA estão na ordem de 4 milhões de toneladas de bentonita/ano, ficando o Brasil entre os dez principais produtores com cerca de 100.000 toneladas/ano (21).

Os principais depósitos mundiais de bentonita estão localizados nos seguintes países: EUA com reservas estimadas em 12 milhões de toneladas (sódica advinda dos Estados de Wyoming, Dakota do Sul e Montana, e cálcicas provenientes dos Estados do Mississípi, Texas e Arizona), Espanha, Argentina, Grécia, Itália, Hungria, Rússia, Alemanha, Japão, Turquia, Índia, Brasil, Canadá, México, dentre outros (21).

Tais argilas possuem ampla utilização industrial na indústria do petróleo, na preparação de fluidos de perfuração, no refino de petróleo, ligante de areias de fundição, na manufatura de catalisadores, descolorimento de óleos, na peletização de minérios de ferro e manganês (4), como bentonitas organofílicas no espessamento de tintas, na preparação de lacas termo resistentes, no espessamento de diluentes e solventes de tintas, em massas de moldagem em vernizes refratários, ceras, resinas e fluidos hidráulicos. Ultimamente, as argilas vêm sendo aplicadas no

desenvolvimento dos nanocompósitos silicato/polímeros representando uma alternativa racional para polímeros carregados convencionalmente (26).

A produção brasileira atual é suficiente para atender as necessidades de consumo e considerando-se apenas as reservas de Boa Vista-PB e os níveis atuais de consumo, estima-se uma disponibilidade suficiente para mais de 50 anos (27).

2.3. ESMECTITAS

As argilas esmectíticas antigamente conhecidas como montmorilonitas, caracterizam-se por possuírem uma alta capacidade de troca catiônica e também por apresentarem um intenso inchamento quando estão em suspensão. São materiais interessantes para as indústrias, porque são encontrados em abundância na natureza e, portanto, tem um baixo custo (4). Geralmente o termo “esmectitas” é utilizado como sinônimo de bentonitas ou de argilas esmectíticas.

2.3.1. ARGILOMINERAIS ESMECTÍTICOS

Os argilominerais desse grupo são silicatos hidratados de alumínio e/ou magnésio, contendo teores significativos de ferro, níquel, cromo e outros cátions na estrutura cristalina em substituição isomórfica. A estrutura cristalina peculiar dos argilominerais gera uma capacidade de troca reversível para cátions orgânicos, inorgânicos e organo-metálicos. A troca por cátions específicos pode gerar centros ativos nos argilominerais, tornando-os catalisadores para um grande número de reações químicas de uso industrial (28).

Os microcristais dos argilominerais esmectíticos (antigamente denominados montmoriloníticos) são constituídos pelo empilhamento de camadas lamelares de silicatos metálicos hidroxilados (isto é não-hidratados), são, pois filossilicatos. O aspecto de um microcristal de uma esmectita, quando observado em um microscópio eletrônico, é o de um livro fechado, as folhas de livro representando as camadas 2:1, mostrados através da Figura 3 (8).

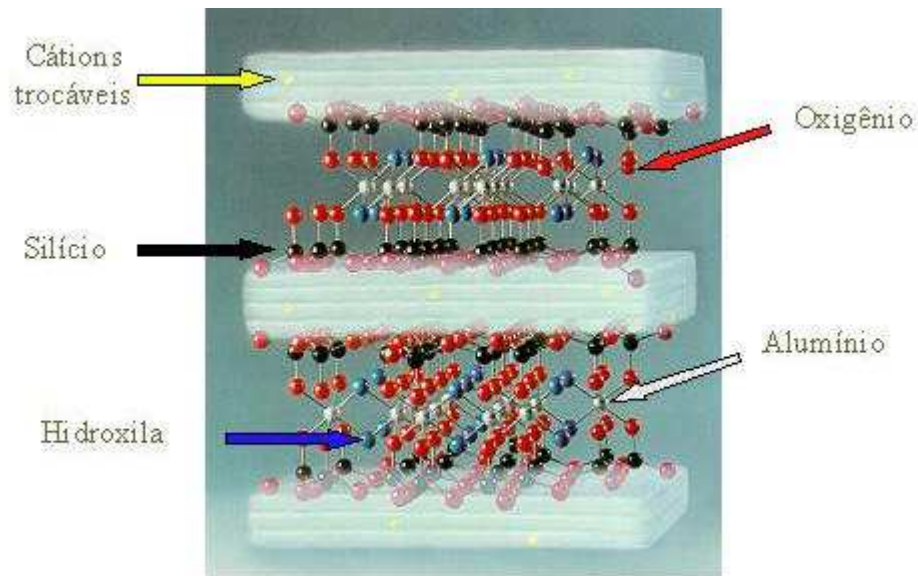


Figura 3: Estrutura cristalina dos argilominerais esmectíticos

Fonte: Rodrigues-Franco modificada por Pereira (18).

Os argilominerais minerais esmectíticos apresentam uma subdivisão natural em duas séries: esmectitas dioctaédricas e trioctaédricas (29).

Os argilominerais minerais esmectíticos dioctaédricas são:

a) Montmorilonita propriamente dita: $M^{+0,67} (Al_{3,33} Mg_{0,67}) (Si_8) O_{20} (OH)_4$

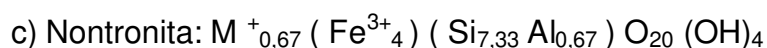
O argilomineral esmectítico dioctaédrico mais conhecido e abundante é a montmorilonita propriamente dita (antigamente usada para dar nome ao grupo das esmectitas). A fórmula teórica de cela unitária é a seguinte, sendo M^+ um cátion trocável hidratado, ou hidratável reversivelmente em presença de água líquida ou na forma de vapor, com carga +1, +2 ou +3 (29):

A carga negativa da camada 2:1 da montmorilonita propriamente dita é devida à substituição isomórfica de Al^{3+} por Mg^{+2} na folha octaédrica.

b) Beidelita: $M^{+0,67} (Al_4) (Si_{7,33} Al_{0,67}) O_{20} (OH)_4$

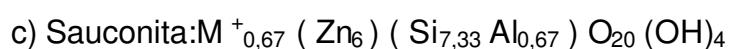
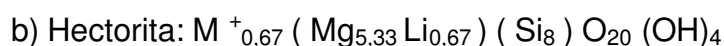
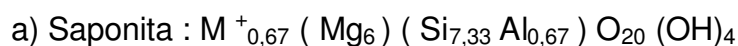
Um outro argilomineral esmectítico dioctaédrico é a beidelita, a qual não contém Mg^{2+} ou Fe^{2+} na camada octaédrica; a carga negativa da camada 2:1 é devida à substituição do Si^{4+} por Al^{3+} nas duas folhas tetraédricas. A fórmula teórica da cela unitária contém um grau de substituição isomórfica de 0,67 da CTC por cela unitária.

As outras esmectitas são:



As nontronitas apresentam alto conteúdo de ferro na camada octaédrica.

Os argilominerais esmectíticos triocaédricos são:



Todos esses argilominerais esmectíticos, dependendo do cátion trocável na forma hidratada, apresentam geralmente a reflexão basal $d_{(001)}$ com o valor oscilando entre 14,5 ? até 15,5 ? (29).

Os argilominerais do grupo da esmectita (montmorilonita propriamente dita, beidelita, nontronita, volconscoita, saponita, sauconita, hectorita) são constituídos pela família 2:1

Apresentam uma distância basal entre 10Å (forma anidra) e 15 Å (forma hidratada), podendo assumir valores maiores por intercalação de moléculas polares (30).

Muitas pesquisas desenvolvidas com as argilas esmectíticas do Brasil são realizadas utilizando-se as argilas esmectíticas do Município de Boa Vista, das localidades de Lages, Juá e Bravo por serem as mais utilizadas nas indústrias beneficiadoras, onde essas argilas se apresentam em maior abundância (30).

2.3.2.O MUNICÍPIO DE BOA VISTA-PARAÍBA

O Município de Boa Vista encontra-se localizado na mesorregião do Agreste da Paraíba, mais precisamente na microregião de Campina Grande. Faz fronteira ao leste com o município de Gurjão e São João do Cariri, ao norte com os municípios

de Soledade e Pocinhos e ao sul com os municípios de Cabaceiras e Boquerão (30), mostrados através da Figura 04.



Figura 4: Mapa de localização de Boa Vista.
Fonte:Gopinath 2003

Boa Vista possui uma área territorial de 446,3 km², situada a cerca de 48 km de Campina Grande e 173 km de João Pessoa. O acesso da sede desse município à cidade polarizadora à capital do estado da Paraíba dá-se através de rodovias federais pavimentadas, com a BR230 e a BR412 que se liga à primeira na localidade Farinha, entre o seu território, o município de Pocinhos e o município de Campina Grande, tais objetos se convertem em importantes articuladores de Boa Vista com o estado da Paraíba, a região nordeste e o país. Certamente esses objetos são utilizados para distribuir a bentonita extraída, beneficiada e processada em seu território nos mercados de consumo em diversos pontos do país (30).

2.3.3.DESCOBERTA DAS ARGILAS DE BOA VISTA (HISTÓRICO)

As primeiras amostras de argilas esmectíticas de afloramento no município de Boa Vista (Paraíba) foram levadas para São Paulo, em 1961, para ensaios cerâmicos pelo Eng^o Químico Marcello Renato Arruda, nessa época aluno no Departamento de Engenharia Química da EPUSP, e assistente-aluno da Secção de Cerâmica do IPT. Essas argilas foram ensaiadas para fins cerâmicos e também foi feita pelo autor a identificação mineralógica qualitativa por análise térmica diferencial e por difração de Raios X. A presença de argilo-minerais montmoriloníticos foi detectada nas amostras e comunicada ao Eng^o Marcello Renato Arruda para conhecimento dos proprietários de jazidas, tendo sugerida a industrialização das argilas (31).

Posteriormente, outras amostras foram trazidas por comerciantes de minérios do Nordeste e as argilas começaram a ser extraídas das localidades de Lages e Bravo, de propriedade dos senhores João Paulo de Almeida e Antonio de Almeida. A industrialização foi feita pelas Industrias Mendes, de Sorocaba e de São Paulo, que já industrializavam a bentonita de Ponte Alta e a nontronita de Sacramento, Minas Gérias e posteriormente se transferiu pela Bentonita União, também do Estado de São Paulo e que posteriormente se transferiu para Campina Grande, Paraíba. As argilas são também industrializadas pela Firma Proquima de Recife (Pernambuco) e também industrializadas pela firma Argilas e Minérios Nordestinos S.A.- ARNOSA de Campina Grande, para diluente de inseticidas, utilizando a camada superior do depósito de coloração amarela, localmente designada com o nome de “bofe” (31).

A SUDENE fez um estudo geológico do depósito, apontando a natureza sedimentar do mesmo, indicando a localização dos diversos afloramentos. O departamento Nacional de Produção Mineral por iniciativa do Fleury da Rocha fez um levantamento preliminar do depósito da localidade de Bravo, por meio de sondagens. A reserva medida e inferida, cobria uma área sedimentar de 214.000m², com espessura média de 14 m, levando a um volume de 2989,580 m³ ou cerca de 6 milhões de toneladas de argila esmectítica.

Em vista desses resultados e a pedido do Governo do Estado da Paraíba, o DNPM iniciou um estudo sistemático do depósito de Boa Vista, sob a orientação do Fleury da Rocha (31).

2.3.4. ARGILAS ESMECTÍICAS DE BOA VISTA (PARAÍBA)

As argilas esmectíticas de Boa Vista (Paraíba) formam pequenos depósitos, distribuídos numa distância de 10 Km. As rochas encaixantes são o derrame basáltico do terciário no lado leste e os granitos e gnaisses do Pré-Cambriano a oeste (30) mostrado na Figura 5.

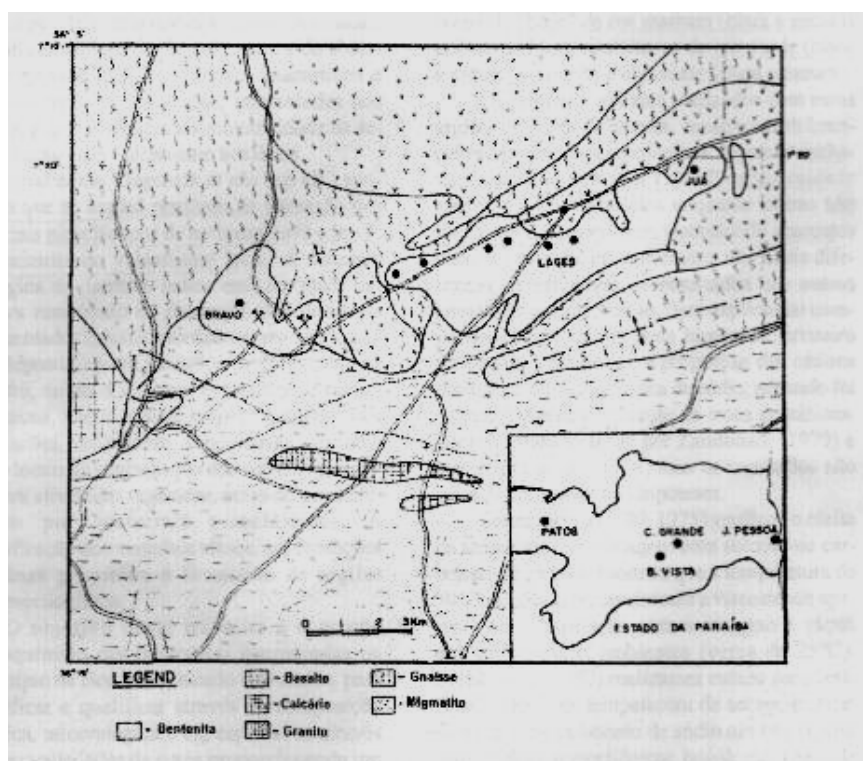


Figura 5: Mapa Geológico da região de bentonita, PB.
Fonte: Gopinath, 1988.

Nas áreas de ocorrência das jazidas de esmectitas, localizadas a sul-sudeste da sede dos municípios, preenchendo pequenas bacias circulares formadas em paleodepressões isoladas no embasamento cristalino, formadas provavelmente ao longo das zonas de fraqueza relacionadas aos falhamentos que cortam as unidades litológicas do embasamento, apresentam-se litologicamente caracterizadas por uma seqüência vulcano-sedimentar do terciário representado pelo vulcanismo basáltico/diabasáltico e pelas argilas e arenitos (30).

As jazidas de argilas esmectíticas do município de Boa Vista (Paraíba) são as únicas produtoras, em escala grande, de esmectitas sódicas sintéticas brasileiras. Nas condições em que são encontradas na natureza são parcialmente sódicas quanto aos cátions trocáveis e por reação química de troca catiônica, com carbonato de sódio, transforma-se em esmectitas sódicas (32).

2.3.5. DEPÓSITOS DE ARGILAS ESMECTÍTIAS DE BOA VISTA (PARAÍBA)

A produção industrial de esmectitas no Brasil acha-se concentrada no município de Boa Vista (Paraíba) nas minas em exploração nas localidades de Bravo, Lages e Juá (29).

A localização esquemática dos depósitos de Boa Vista no mapa da Paraíba pode ser ilustrada através da Figura 6 (33).

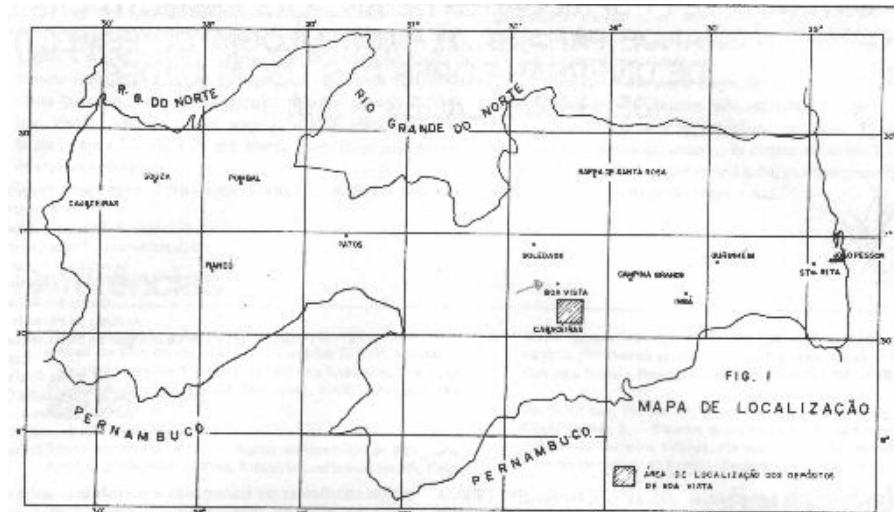


Figura 6: Localização esquemática dos depósitos de argilas de Boa Vista. Fonte: Gopinath, 1988.

A Figura 7 mostra a posição relativa, nos depósitos de Bravo, Lages e Juá (33).

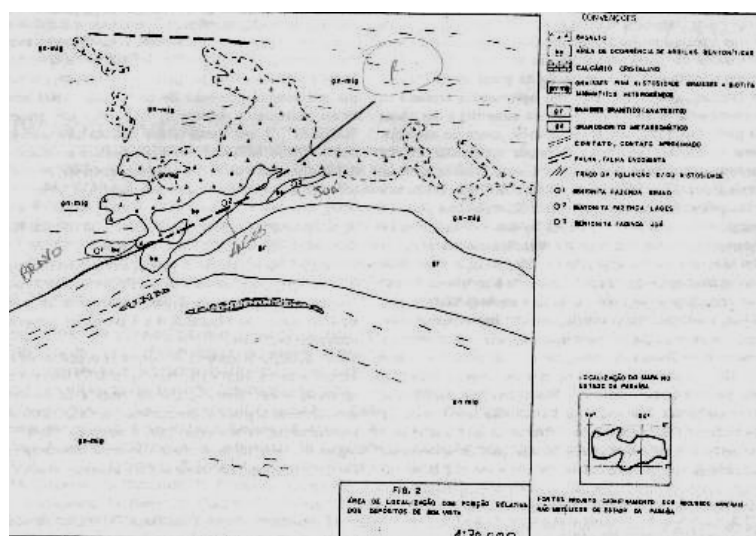


Figura 7: Posição relativa , nos depósitos de Bravo, Lages e Juá Fonte: Gopinath, 1988

MINA BRAVO- Dentre os depósitos de argilas esmectíticas de Boa Vista, Paraíba o Sítio Bravo é o que apresenta maior diversificação de cores e tonalidades,

entretanto, as argilas que predominam , correspondem às que regionalmente, se conhecem com o nome de “Bofe”. Essas argilas são leves de cores claras (predominantemente creme-clara); fissuram-se facilmente quando expostas sol, e estão posicionadas na base de perfil mostrada na Figura 8 (33).

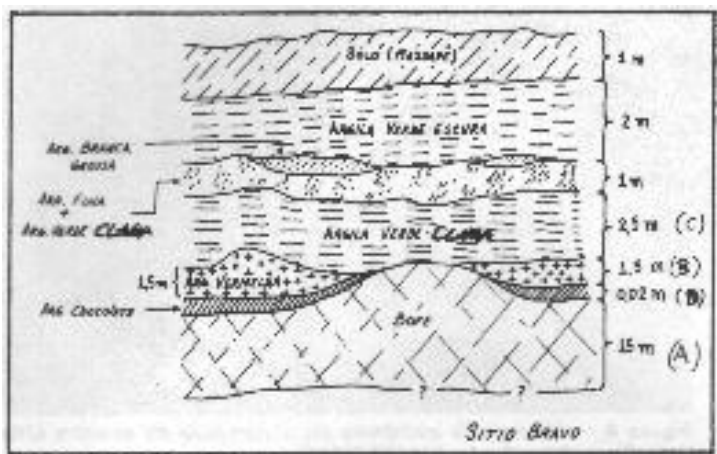


Figura 8: Esquema da disposição das argilas.
 Fonte: Gopinath, 1988

MINA LAGES- Na mina de Lages podem ser encontradas as argilas de cor “verde- lodo” e as argilas de “cor chocolate” (clara e escura) como mostra a Figura 9 (33).

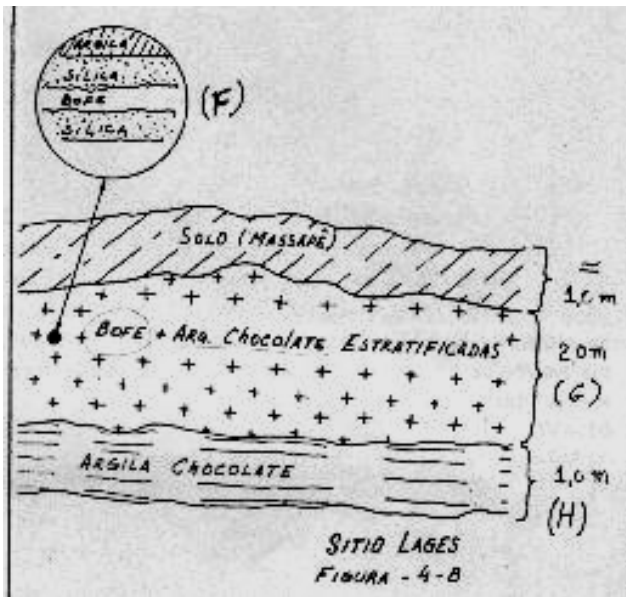


Figura 9: Esquema da Mina Lages.
 Fonte: Gopinath, 1988

MINA JUÁ - O depósito de Mina Juá, que está situada aproximadamente a dois quilômetros de Lages, é semelhante aos depósitos de argilas Chocolate dessa localidade. Observa-se entretanto , uma maior predominância , em Juá, das argilas

de cor chocolate-escura, as quais são extraídas para usos industriais como mostra a Figura 10 (33).

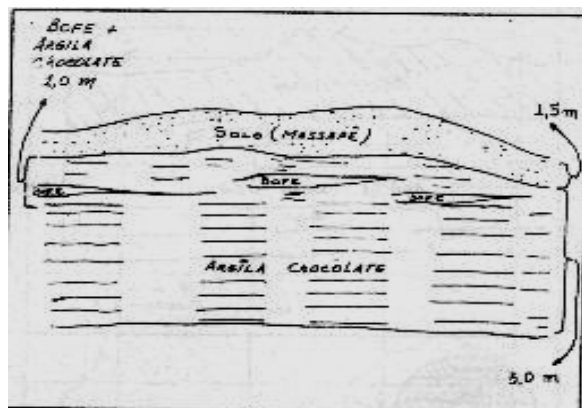


Figura 10: Esquema da Mina Juá.
Fonte: Gopinath, 1988.

2.3.6. CORES DAS ARGILAS ESMECTÍICAS

As argilas em alguns depósitos ocorrem intercaladas com basalto alterando em outros com areia, silte e calcedônia bem como ocorrem em várias tonalidades das cores. As principais tonalidades das cores observadas são chocolate, verde, vermelho e branco, embora nas jazidas classificam-se em cores de combinação dessas principais cores mencionadas acima. As empresas mineradoras e beneficiadoras locais de argila esmectítica demonstram uma certa dependência às cores existentes (30).

As cores servem como guia para definir a qualidade e as especificações da argila para as aplicações industriais tais como lama de perfuração de petróleo, pelletização e outras durante a lavra de argila nas minas (30).

2.3.7. CAMPOS INDUSTRIAIS DAS ARGILAS

Em praticamente todos os campos industriais as argilas são utilizadas nos processos de fabricação ou servem como matérias-primas fundamentais ou alternativas para alguns segmentos das indústrias de processamento químico. Também são objeto de estudo da engenharia química, da química e da ciência e tecnologia dos materiais (15).

Grande número das argilas industriais utilizadas no mercado interno, provém de jazimentos brasileiros, havendo entretanto, importações de argilas especiais. Apesar de grande parte dessas argilas serem ainda importadas, já existe o emprego parcial de argilas nacionais para alguns desses usos (puras ou misturadas), visando diminuir o preço de custo do processo industrial da argila importada (34).

Existem produtos industriais em que entram argilas, quer como matéria-prima fundamental, quer específica, ou então como componente acessório ou alternativo. As argilas são materiais interessantes para as indústrias porque são encontradas em abundância na natureza e, portanto, tem um baixo custo.

O Brasil possui atualmente indústrias que utilizam argilas de diversos tipos (34):

- ? Indústria cerâmica – usa argilas na fabricação de cerâmica vermelha (tijolos, telhas, ladrilhos de piso, lajes e material ornamental), argilas brancas (material sanitário, louça doméstica, azulejos e pastilhas, porcelana doméstica, de laboratório e técnica), material refratário (sílico- aluminosos e aluminosos).
- ? Indústria de borrachas e plásticos – que as utilizam como cargas ativas e inertes.
- ? Indústria metalúrgica – que usa as argilas como aglomerantes de areias de modelagem para fundição de metais e para pelletização de minérios de ferro.
- ? Indústria agrícola (utiliza argilas como diluentes primários e secundários pós-inertes) – para inseticidas e pesticidas.
- ? Indústria de óleos comestíveis e de derivados do petróleo - utiliza argilas como agentes descorantes de óleos vegetais e minerais.
- ? Argilas utilizadas como agentes tixotrópicos em lamas para a perfuração de poços de sondagem de petróleo e de água (artesianos).

- ? Argilas especiais utilizadas como catalisadores no craqueamento de petróleo para a produção de gasolina.
- ? Argilas utilizadas com finalidades específicas, como por exemplo, na manufatura de minas de lápis, como carga para sabão e tecidos, como pigmentos para tintas, na fabricação de cimentos e de produtos farmacêuticos.

2.3.8. IMPORTÂNCIA DAS PROPRIEDADES DAS ARGILAS PARA APLICAÇÃO INDUSTRIAL

Algumas propriedades das argilas estão diretamente relacionadas com suas aplicações, e segundo Abreu (3), são elas:

- ? **Tamanho das partículas:** as argilas são constituídas por partículas fracamente agregadas, que se dispersam na água permitindo a separação das partículas maiores (que sedimentam), das menores (que se mantêm em suspensão coloidal).
- ? **Plasticidade:** é a propriedade que têm as argilas, quando molhadas, de se deixarem moldar conservando as formas que lhe são dadas. A plasticidade aumenta com a fineza da argila e com a presença de matéria húmica.
- ? **Retração:** a argila contrai-se pela secagem em função da perda de água e conseqüentemente aproximação das partículas. O índice de contração varia com a natureza das argilas; as de partículas mais finas sofrem maior contração.
- ? **Refratariedade:** propriedade na qual a estrutura não é modificada quando submetida a altas temperaturas. O ponto de fusão das argilas depende da sua constituição química. As argilas de alto ponto de fusão são chamadas refratárias e correspondem às de natureza caulínica; as montmorilonitas e as illitas têm menor ponto de fusão.

- ? **Tixotropia**: as argilas coloidais dispersas na água, numa adequada concentração, adquirem o estado de gel, solidificando-se quando ficam em repouso; se sofrerem uma agitação, passam novamente ao estado de sol. Esse fenômeno está relacionado com as argilas de partículas extremamente finas do grupo das esmectitas e tem grande importância prática no preparo de lamas para uso em perfuração de poços de petróleo, destinadas a prevenir desabamentos das paredes do poço em perfuração e a conduzir os detritos de rochas para fora do poço e, ainda, para mantê-los em suspensão quando ocorrer uma paralisação da sondagem (3).

2.3.9. INTERAÇÃO ENTRE MINERAIS ARGILOSOS E POLUENTES ORGÂNICOS

O termo poluente é considerado como qualquer composto que num determinado ambiente possa ser deletério para os sistemas biológicos existentes. Entre os materiais considerados poluentes da água, ar e solo merecem referência os seguintes: pesticidas metais pesados, hidrocarbonetos halogenados, isótopos radioativos e certos gases (5).

Nas duas últimas décadas a interação entre argilas e poluentes, intimamente ligada à química de superfície dos minerais argilosos tem vindo a interessar um número cada vez maior de investigadores, dada a sua reconhecida importância para os sistemas naturais (5).

Os poluentes orgânicos, no meio ambiente, são adsorvidos pelos minerais argilosos de solos e sedimentos. As respectivas moléculas orgânicas são hidrofóbicas e, portanto, sem afinidade para as superfícies hidrofílicas dos minerais argilosos. Mas, o caráter hidrofílico dos minerais argilosos pode ser alterado para hidrofóbico e organofílico se os cátions inorgânicos trocáveis forem substituídos por cátions orgânicos. Tudo isto sugere que nos sistemas naturais, os complexos argila – moléculas orgânicas possam atuar como meios adsorventes para alguns compostos orgânicos poluentes (21).

2.4- ARGILAS ORGANOFÍLICAS

2.4.1- DEFINIÇÃO

Argilas esmectíticas organofílicas consistem basicamente das esmectitas as quais foram modificadas com cátions de amina quaternária (35). As esmectitas contêm geralmente argilominerais da série montmoriloníta-beidelita, os quais tem capacidade de troca de cátions variando, geralmente, entre 70 e 90 meq/100g de argila (36). A preferência quanto ao uso de esmectitas nessas sínteses deve-se às pequenas dimensões dos cristais e à elevada CTC (capacidade de troca de cátions) desses argilominerais, e isso faz com que as reações de intercalação sejam mais rápidas (18).

No Brasil não se conhecem depósitos de argilas esmectíticas naturalmente sódicas e, é prática industrial usual a transformação de parte das suas argilas esmectíticas policatiônicas em argilas esmectíticas sódicas por meio de processos de troca catiônica por sódio, adicionando-se carbonato de sódio. O Brasil usa basicamente os depósitos de argilas esmectíticas situados no Município de Boa Vista, no Estado da Paraíba (37).

Para propósitos técnicos, as argilas organofílicas têm sido sintetizadas a partir de bentonitas sódicas, a qual são altamente hidrofílicas (38), com a adição de sais quaternários de amônio (contendo pelo menos uma cadeia com 12 ou mais átomos de carbono) em uma dispersão aquosa. Nestas dispersões aquosas, os cátions orgânicos do sal substituem os cátions da bentonita sódica, passando de hidrofílica para organofílica, como mostra a Figura 11 (38).

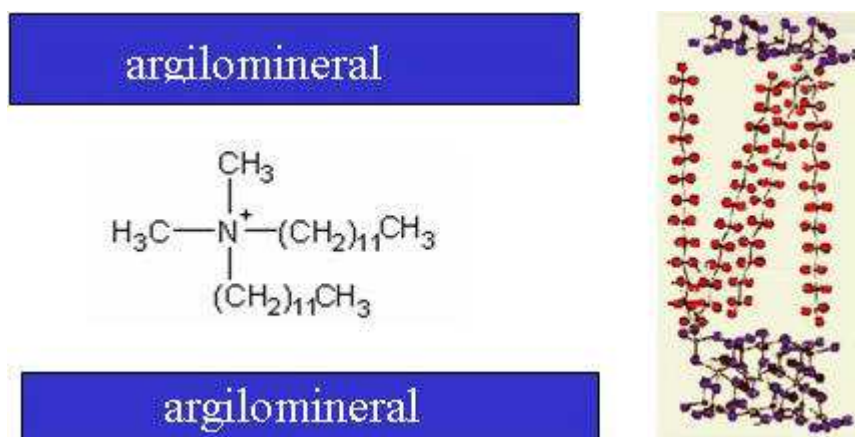


Figura 11: Bentonitas que incham em água são transformadas em organofílicas por meio de reações de troca catiônica com sais quaternários de amônio

Fonte: Adaptada de José (18).

As argilas organofílicas apresentam a propriedade de inchar em solventes orgânicos específicos. Também apresentam a propriedade de fornecer dispersões tixotrópicas, a baixas concentrações de argila, nesses solventes específicos. Em que tipo de solvente orgânico uma dada argila organofílica poderá inchar, irá depender do tipo de bentonita sódica que serviu de matéria-prima, do tipo de sal quaternário de amônio e do processo de obtenção da argila organofílica (18).

Segundo Laba (39), a parte catiônica das moléculas do sal quaternário de amônio ocupa os sítios, onde anteriormente estavam os cátions de sódio e as longas cadeias orgânicas se situam entre as camadas do argilomineral. Estando essa argila na presença de um solvente orgânico adequado, adsorve continuamente moléculas do solvente, inchando, aumentando de volume e fornecendo dispersões tixotrópicas a baixas concentrações de argila. Frequentemente o “desfolhamento” ou delaminação das partículas do argilomineral só é obtido após forte agitação.

O emprego industrial de argilas organofílicas aumentou muito na América do Norte e na Europa desde 1975 (17).

Atualmente, as argilas organofílicas desfrutam de um grande número de aplicações nas diversas áreas tecnológicas e devido a afinidade que possuem por orgânicos, as argilas organofílicas estão sendo largamente estudadas na adsorção e retenção de resíduos perigosos, industriais e contaminantes sólidos (40,41). Podendo ser usada no tratamento de águas contaminadas, sendo ainda indicadas para revestimentos de reservatórios de disposição de resíduos (42), tratamento de

efluentes, derramamento controlado, em tanques de óleos ou gasolina e em revestimentos de aterros (43). Entre as demais, podemos citar também como componentes tixotrópicos em fluidos de perfuração de poços de petróleo à base de óleo, nas indústrias de fundição de metais, lubrificantes, tintas, adesivos e cosméticos. E mais recentemente as argilas organofílicas têm sido empregadas como cargas de reforço em matrizes poliméricas, formando uma nova classe de materiais, denominados nanocompósitos (18).

2.4.2- SAIS QUATERNÁRIOS DE AMÔNIO

As aminas, isto é, uma das funções orgânicas nitrogenadas em que caracteriza todo composto orgânico derivado da amônia, NH_3 , pela substituição de 1 ou mais hidrogênios por cadeias carbônicas (radicais). As mais estudadas são os compostos quaternários de amônio ou “quats” (44,45,46).

Sais de cátions quaternários de amônio (Figura 6), nos quais um ou dois grupos de hidrocarbonetos de cadeia longa têm ligação direta com o átomo de nitrogênio, são importantes produtos químicos industriais, sendo utilizado na preparação de argilas organofílicas ou “colóides organofílicos”. São tão necessários que o consumo médio americano é da ordem de 10^5 ton/ano. Além disso, por serem atóxicos, biodegradáveis e tensoativos são empregados na composição de amaciantes de tecidos, condicionadores de cabelo e ação germicida. Já as argilas organofílicas provenientes destes sais têm aplicações na indústria de cosméticos, graxas lubrificantes e tintas.

Segundo Reck citado por Diaz, os sais quaternários de amônio são aqueles onde um ou dois grupos de hidrocarbonetos de cadeia longa estão ligados diretamente ao átomo de nitrogênio. Estes compostos representam um fatia importante da utilização de produtos químicos. O consumo nos EUA é maior que 40.000 t/a (47).

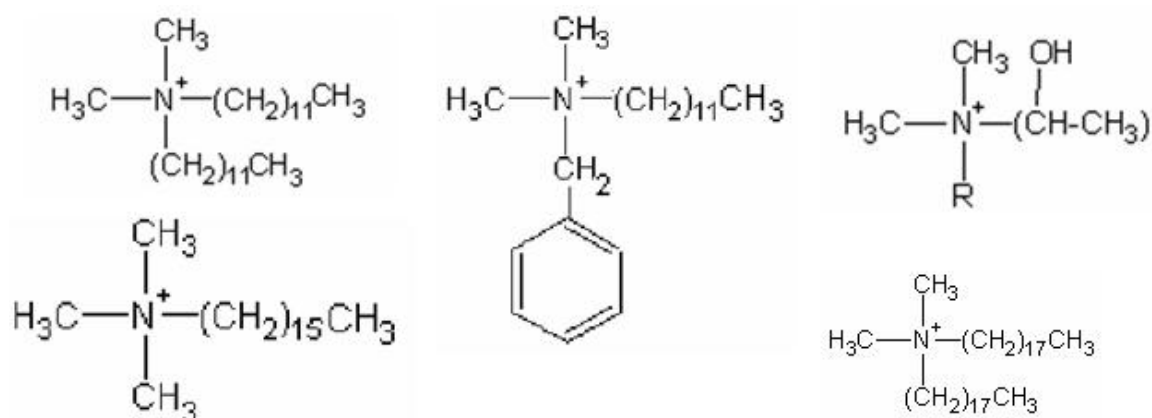


Figura 12: Cátions de alguns sais quaternários de amônio.

Os métodos de preparação dos sais quaternários de amônio são muitos e variados, dependendo da estrutura do composto final. A reação mais utilizada industrialmente é entre aminas e agentes alquilizantes. As aminas de cadeia longa são produzidas industrialmente a partir de ácidos graxos (que por sua vez são produzidos de óleos ou gorduras naturais como sebo, babaçu, coco e dendê), os quais são misturas de ácidos com comprimentos diferentes de cadeia alquílica, por tratamento com amônia, seguida de hidrogenação catalítica do nitrilo obtido; obtendo-se amina primária, secundária ou terciária, segundo o ajuste das condições da reação. A amina quaternária (sal quaternário de amônio) é obtida pela adição de grupos metil ou benzil; as condições de conversão determinam se aminas quaternárias mono, di ou trialquílicas são produzidas, se o processo visa produzir uma delas, as outras duas sempre formam impurezas. Dada a variabilidade dos possíveis radicais ligados ao nitrogênio pode-se obter um grande número de sais quaternários de amônio. No Brasil, os principais fabricantes de sal quaternário de amônio são Clariant, Henkel e a Akzo (48).

Quando um sal amina, como um sal quaternário é adicionado a uma suspensão argila-água, o cátion orgânico do sal substitui os cátions que estavam presentes nas superfícies da argila (49). Se for adicionado a dispersões aquosas de bentonita sódica, os cátions orgânicos do sal substituem os cátions de sódio desta, passando de hidrofílica para organofílica (43).

A adsorção de cátions orgânicos usualmente não é limitada para uma quantidade equivalente da CTC (Capacidade de Troca de Cátions) da argila. Por exemplo, quando temos um composto quaternário de amônio com uma longa cadeia e três grupos metil, e uma argila montmorilonita, a adsorção de cerca de duas vezes e meia da CTC da argila tem sido observada. O excesso de sal orgânico é fisicamente adsorvido por ligações de Van der Waals entre as cadeias de hidrocarbonetos (49).

2.4.3- ESTUDOS REALIZADOS NO PAÍS UTILIZANDO ARGILAS ORGANOFÍLICAS

Alguns estudos, realizados no Brasil, na obtenção e uso de argilas organofílicas estão citados a seguir (18):

- ? No Laboratório de Matérias-Primas Particuladas e Sólidos Não Metálicos do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (LMPSol/PMT/EPUSP) tem sido sintetizadas e caracterizadas diversas argilas organofílicas, usando-se várias argilas esmectíticas brasileiras (47,50,51).
- ? Valenzuela-Díaz (50,52), em estudo tratando sobre a obtenção de argila organofílica usando argila esmectítica policatiônica e sal quaternário Arquad 2HT-75, verificou com êxito a intercalação das moléculas do sal quaternário entre as lâminas do argilomineral, após apresentar distância basal superior a 3nm.
- ? Silva *et al.* (37), após preparação de argilas organofílicas, a partir de bentonitas de Campina Grande-PB e do sal quaternário cloreto de cetil trimetil amônio e estudo de inchamento em etanol, tolueno e diesel, observou, através de difração de raio-X (DRX) a efetiva intercalação dos cátions quaternários de amônio entre os espaços interlamelares dos argilominerais. Os autores concluem ainda, que para os solventes utilizados nesse estudo, o inchamento é inferior aos obtidos anteriormente com outras argilas do Estado da Paraíba.
- ? Valenzuela-Díaz *et al.* (31), realizaram estudo sobre a influência da concentração de argila (de 0,5 a 6,0%), nas dispersões aquosas de partida, para obtenção de argilas organofílicas e estudo de inchamento em três solventes e

verificaram que o material obtido desta preparação apresentou distâncias interlamelares superiores a 3nm, e os materiais que apresentaram maiores valores de inchamento, foram os obtidos usando concentrações iniciais de argila entre 1,0 e 3,0%.

? Ultimamente as argilas organofílicas vêm ganhando notoriedade, dado estarem sendo utilizadas na obtenção de nanocompósitos bentonitas/polímeros, um novo tipo de material com amplo potencial de uso, principalmente, nas indústrias automotivas e de embalagens (53).

Através desses dados é possível constatar que praticamente não se produzem argilas organofílicas no Brasil, havendo uma mínima produção industrial e apenas alguns estudos sobre sua preparação e propriedades, não sendo citados estudos relacionados ao uso de argilas organofílicas na separação óleo/água. Dessa forma, nosso estudo pode ser considerado pioneiro no país.

2.4.4.ADSORÇÃO

A adsorção é uma operação de transferência de massa do tipo sólido-fluido, na qual se explora a habilidade de certos sólidos em concentrar, em suas superfícies, determinadas substâncias existentes em solução líquidas ou gasosas (54).

O processo de adsorção consiste na concentração seletiva de um ou mais componentes (adsorbato), de um meio gasoso ou líquido, na superfície de um sólido poroso (adsorvente) (55).

Segundo McKay *et al.* existem essencialmente quatro estágios em um processo de adsorção de sólidos em solução, por adsorventes porosos, sendo:

1. transporte do adsorbato do interior do líquido para a superfície externa do adsorvente;
2. movimento do adsorbato através da interface e adsorção nos sítios de superfície;
3. migração de moléculas do adsorbato para dentro dos poros de adsorvente;
4. interação de moléculas do adsorbato com sítios ativos, no interior do adsorvente, tais como : poros e capilares.

A adsorção em sólidos adsorventes de poluentes, orgânicos e inorgânicos, tem despertado enorme interesse na área ambiental, pelo fato deste processo permitir a remoção eficiente dos poluentes dissolvidos em baixas concentrações. Entre estes sólidos adsorventes estão as bentonitas (19).

Devido à afinidade por compostos orgânicos as argilas organofílicas são usadas na área de Tecnologia Ambiental para adsorção de poluentes orgânicos (19).

2.5.ARGILAS ORGANOFÍLICAS E MEIO AMBIENTE

A argila organofílica é facilmente solvatada e expansível em diversos solventes orgânicos, o que faz desta argila um ótimo sorvente seletivo em sistemas orgânicos como: metanol, benzeno, tolueno, ortoxileno, hexana, ciclohexana, fenol e outras, conforme relataram Shwindt e Souza Santos (56,17).

Segundo Sharmasakar *et.al.*, a capacidade das argilas organofílicas na adsorção e retenção de contaminantes orgânicos, sugere seu uso efetivo na retenção de poluentes químicos que estão presentes em resíduos perigosos, resíduos industriais e contaminantes sólidos (38).

A remoção de poluentes orgânicos e inorgânicos por argilas organofílicas vem despertando enorme interesse na área ambiental (19).

Estudos mostraram que a eficiência na adsorção de moléculas orgânicas por argilas organofílicas pode ser aumentada pelo uso de radicais alquilamônios de cadeia longa. Conforme esses estudos, os radicais alquilamônios de partículas longas, funcionam como dispersante e estabilizador da suspensão das partículas de argila em solução, evitando que elas decantem, aumentando a área disponível para adsorção da molécula orgânica (57,58).

Fatores como a escolha do cátion do sal quaternário de amônio, pH da molécula a ser adsorvida e temperatura do sistema, influenciam diretamente a eficiência na adsorção dos compostos orgânicos por argilas organofílicas (19).

A Tabela 2 mostra resumidamente alguns estudos publicados onde se utilizam diferentes tipos de argilas organofílicas, obtidas a partir de diferentes substâncias orgânicas (sufactantes), na remoção de diferentes resíduos orgânicos perigosos (52).

Tabela 2: Remoção de poluentes por argila organofílica.

Autores	Argila	Surfactante	Adsorção/Absorção/Sorção
Borisover, <i>et al</i> 2001	Bentonita-Na	Rhodamine B	Sorção de fenol, atrazina e naftaleno em pH 5. % de remoção: 80-96, sorção (ordem crescente): fenol< naftaleno< atrazina
Brixie e Boyd 1994	Bentonita-Na Wyoming	TMA TMFA BTMA HDTMA DODDMA DITALLOW DICOCO	Redução da letalidade inicial do pentaclorofenol de 100 mg/L para 0,2 mg/L em HDTMA, DODDMA, DITALLOW, DICOCO (pH 5) Redução da letalidade inicial do pentaclorofenol de 100 mg/L para 15-8 mg/L utilizando os demais cátions em pH 5.
Buchler 1986	Bentonita-Na Wyoming	TMA	Adsorção de 80% dos fenolatos presentes na vizinhança a 20°C. Absorção : 40,30 e 20 °C
Carrizosa, <i>et al.</i> 2001	Bentonita-Na Wyoming	HDTMA DODDMA	Sorção do herbicida dicamba. Sorção (ordem crescente): DODDMA<HDTMA em pH 4
Koh e Dixon 2001	Bentonita-Na	BMTDA	Sorção de benzeno, tolueno e fenol. Sorção (ordem crescente) 35% de fenol< 66% de tolueno< 70% de benzeno.

Bentonita-Na = bentonita sódica

TMA = tetrametilamônio

TMFA = trimetilfenilamônio

BTMA = benziltrimetilamônio

HDTMA = hexadeciltrimetilamônio

DODDMA = dioctadeciltrimetilamônio

DITALLOW = ditallowdimetilamônio (tallow=70% C₁₈ e 30% C₁₄-C₁₆)

DICOCO = dicocodimetilamônio (coco=70% C₁₂ e 30% C₈-C₁₆)

BMTDA = benzildimetiltetradecilamônio

Fonte: José 2003

2.5.1.O PROBLEMA DOS EFLUENTES INDUSTRIAIS

Minimizar os impactos ambientais causados pelos diversos processos produtivos necessários a evolução da humanidade, vem se tornando uma preocupação constante na atualidade, no tocante a diminuição de emissões e riscos ao meio ambiente (59).

A mudança de postura em relação à visão do que é ecologicamente e ideologicamente correto em relação à preservação do meio ambiente traz diversas conseqüências benéficas tanto para a sociedade quanto para o meio ambiente.

Em termos de sociedade, as indústrias são o foco das atenções e, portanto, uma política de gestão ambiental pode trazer diversas conseqüências benéficas:

- ? Redução de custos produtivos
- ? Aumento da eficiência nos diversos processos
- ? Maior conscientização de funcionários e empresa

Existem diversas tecnologias empregadas no mercado para controle da poluição, sendo que há controles para poluição atmosférica, resíduos e efluentes industriais cada um com a tecnologia específica.

Aliados a estas tecnologias seguem como diretrizes para uniformização, inserção de informações a sociedade e aplicação, normas, legislações, acordos, educação e conscientização da sociedade para um maior equilíbrio entre homem e meio ambiente.

Visando somente o controle da poluição proveniente de efluentes industriais, chega-se as Estações de Tratamento de Efluentes (ETE). São unidades de tratamento de todo o efluente industrial proveniente dos diversos processos industriais de determinada planta.

As operações unitárias envolvidas na ETE têm como objetivo a remoção da carga poluidora em meios líquidos a padrões aceitáveis pela legislação vigente com emprego de tecnologias de tratamento cada vez mais avançadas sendo pré-requisito para o início de qualquer atividade produtiva.

O gerenciamento adequado da operação de tratamento de efluentes se faz necessário, pois exprime diversas atividades correlatas que interferem na eficiência do processo de tratamento da ETE:

- ? Requisitos da produção: alternância de insumos produzidos, regimes de operação (turnos, férias, manutenções)
- ? Manutenção preventiva e corretiva de equipamentos e unidades de tratamento de efluentes
- ? Análises laboratoriais necessárias para o controle processual e averiguação de eficiências de tratamento
- ? Recursos humanos: Mão-de-obra qualificada para operação (59).

2.5.2- O IMPACTO AMBIENTAL DOS EFLUENTES OLEOSOS

Durante os últimos anos uma atenção considerável tem sido dispensada aos efluentes compostos por água contaminada com óleo e em seu impacto no meio ambiente. A poluição da água por hidrocarbonetos oleosos é especialmente danosa à vida aquática, conseqüentemente, remover o óleo da água é um aspecto importante no controle de poluição em muitos campos da indústria (60).

Os termos “óleo e graxa” são muito amplos, podendo incluir óleo de animais e vegetais, ácidos gordurosos, hidrocarbonetos de petróleo, surfactantes, compósitos fenólicos, ácidos naftênicos, etc (1).

O óleo e a graxa são os poluentes mais comuns em uma vasta série de indústrias, como mostrado na Tabela 3.

Tabela 3: Concentração de óleo e graxa nos efluentes de algumas indústrias .

Fonte industrial	Concentração de óleo e de graxa (mg/L)
Movimento rotatório a quente	20
Movimento rotatório a frio	700
Refrigeração do movimento rotatório a frio	2.088 – 48.742
Movimento rotatório do alumínio	5.000 – 50.000
Produção de latas (formação)	200.000
Processamento de alimentos	3.830
Processamento de alimentos (peixe)	520 – 13.700
Refinaria de petróleo	10 – 3.200
Acabamento do metal	4.000 – 6.000
Descarte no curtimento	40.200

Fonte: Adaptada por Silva (1)

Através dos dados da Tabela 3, é possível, observarmos que indústrias como a de aço, alumínio, alimentos, têxtil, couro, petroquímicas e de metais são algumas das relatadas com altos níveis de óleo e graxa em seus efluentes. E devido aos regulamentos que governam a descarga permissível de óleo e graxa no sistema de tratamento municipal e nas águas serem altamente rigorosos, pois na legislação ambiental vigente no Brasil o teor de óleo e graxas na água descartada deve ser menor que 20 mg/L , é possível verificarmos a necessidade do desenvolvimento de um método eficaz para o tratamento desses efluentes oleosos (1).

A Tabela 4 abaixo mostra algumas fontes de descarte oleosos, além de citar as respectivas indústrias geradoras e a natureza desses efluentes :

Tabela 4: Fontes de descartes oleosos .

Fontes de descartes oleosos	Indústrias	Natureza
Limpadores Alcalinos/ácidos	Fabricação de metal, ferro e aço, acabamento de metal, lavanderias industriais	Normalmente altamente emulsionado devido aos surfactantes; difícil de tratar
Lavagens de chão	Todas as indústrias	Mistura de vários tipos de óleos derramados dos fluido hidráulicos e dos equipamentos de corte, etc; pode estar presente tanto livre como em emulsões estáveis.
Refrigeração de máquinas	Fabricação de metais	Normalmente emulsionado e de difícil tratamento
Petróleo da lavagem de navios-tanque, perfuração, derramamentos, outros processos	Refinamento de petróleo, perfuração de poços	Ambas as formas, óleo livre ou emulsionado; várias dificuldades de tratamento

Fonte: Adaptada por Silva (1)

Das três amplas categorias de descarte oleosos, ilustrados na Tabela 4, óleo livre flutuante, emulsões de óleo/água instáveis e emulsões de óleo/água altamente estáveis, as argilas organofílicas poderão ser muito úteis com as emulsões estáveis, particularmente descartes oleosos solúveis em água. O óleo livre, por outro lado, pode ser removido prontamente por dispositivos de separação mecânicas que usam a força gravitacional como força motriz. As emulsões de óleo/água instáveis podem ser mecanicamente ou quimicamente quebradas e depois separadas por gravidade (1).

2.5.3.PROCESSOS DE TRATAMENTOS DE EFLUENTES

Os processos de tratamento de efluentes são formados por diversas operações unitárias que tem a finalidade de remover substancias indesejáveis ao processo a padrões aceitáveis. Dentre as operações unitárias mais empregadas, podem ser destacadas as seguintes (59):

- ? Gradeamento : processo de tratamento em que o material flutuante e matéria em suspensão de tamanho maior que o espaçamento (abertura) das grades é retido e removido.
- ? Sedimentação: processo de remoção de sólidos sedimentáveis através da ação da gravidade sem que possam ser arrastados novamente pelo escoamento do efluente.
- ? Coagulação química: processo de desestabilização de cargas dos sólidos suspensos formando hidróxidos através da ação de coagulantes. Processo extremamente rápido (na ordem de 5 segundos) e que demanda um alto gradiente de velocidade. Formação de pequenos flocos, mas sem massa suficiente para sedimentação.
- ? Floculação química: processo de aglutinação dos flocos formados na coagulação química através da ação de floculantes facilitando a sedimentação devido a união de vários flocos gerando um floco maior.
- ? Flotação: processo de remoção de sólidos suspensos a partir do aumento do empuxo dos mesmos no efluente através da adição de agentes químicos flotantes ou por pequenas bolhas de ar que quando sofrem expansão através da diminuição de pressão (câmara pressurizada para pressão atmosférica) sobem a superfície e são raspados.
- ? Decantação: processo que permite separar líquidos imiscíveis, ou um sólido de um líquido;
- ? Trocas gasosas: transporte de massas entre fase líquida e gasosa para inserção de substância na fase gasosa pra tratamento de efluentes (efluente e ar, efluente e gás-cloro, etc) ou remoção de contaminantes (remoção de amônia).
- ? Filtração: operação que visa a remoção de substâncias do efluente através de material filtrante como areia, antracito e até membranas. As substancias removidas podem ter diversos tamanhos: desde materiais em suspensão até materiais que se encontram dissolvidos.
- ? Adsorção: processo de transferência de massa no qual o contaminante é adsorvido em material poroso comumente utilizado carvão ativado em pó ou granular.

- ? Neutralização química: adição de agentes alcalinizantes ou acidificantes no efluente de forma a levar o pH a faixas aceitáveis para o descarte ou de acordo com o pH necessário na etapa seguinte do processo de tratamento.
- ? Desinfecção: processo economicamente viável de eliminação de organismos patogênicos através de agentes desinfectantes.
- ? Oxidação Biológica: operação em que microorganismos aeróbios ou anaeróbios oxidam a matéria orgânica biodegradável transformando-a em produtos finais mais simples.

Para tratamento de efluentes, todas as operações unitárias mencionadas contribuem para a obtenção da qualidade necessária ao efluente de acordo com sua finalidade, seja ele para descarte em corpos d'água ou para fins industriais (águas de processo).

- ? Métodos físicos de tratamento, consistindo na separação de sólidos grosseiros (madeira, panos, estopas, sacos plásticos e demais materiais de dimensões maiores) através de grades e peneiras, sólidos sedimentáveis (principalmente areia) através de caixas de areia e separadores de óleos e gorduras, que através da diferença de peso específico entre a água e óleos é realizada a separação.

Estes principais métodos de separação visam proteger todo o sistema de tratamento a sua jusante evitando entupimentos de tubulações e quebra dos motores das bombas devido a presença de sólidos maiores e materiais com viscosidade maior além de prevenir possíveis desgastes das tubulações e bombas devido a abrasão de materiais , como areia.

- ? Métodos físico-químicos: processos de coagulação-floculação para remoção de sólidos : material coloidal, cor , turbidez, odor, ácidos, álcalis, metais e óleos. São processos destinados a dar um grau de esteticidade adequado ao esgoto além de promover uma adequação de seu efluente para a etapa biológica (caso seja um esgoto proveniente de um processo que descarte metais).
- ? Métodos biológicos: processo de oxidação da matéria orgânica biodegradável do efluente através de microorganismos aeróbios ou anaeróbios presentes no próprio efluente. Tem como objetivo adequar o efluente para uma carga

orgânica satisfatória para descarte em corpos d'água ou para o processo seguinte de tratamento (59).

2.5.4.EFLUENTES DAS REFINARIAS DE PETRÓLEO

Como anteriormente mencionado, um grande problema enfrentado pela indústria petrolífera é o descarte das águas oleosas que são provenientes da extração do petróleo, uma vez que para o descarte e/ou reuso desta água são necessários tratamentos para a melhoria de sua qualidade.

As Legislações ambientais cada vez mais rigorosas obrigam as indústrias a limparem toda esta água desperdiçada. Segundo o CONAMA (2), uma água para ser descartada no meio ambiente não pode exceder em 20 mg/L o seu teor de óleos e graxas.

Os despejos de refinarias de petróleo, geralmente, apresentam como característica, média a alta concentração de óleo, variando de 1400 a 5000mg/L. Apresentam-se em estado emulsionado, estabilizados por agentes emulsificadores, tais como: sulfetos, sais de sódio, compostos asfálticos ou naftênicos, entre outros.

Refinarias de petróleo têm em geral, dois tipos de águas residuárias, uma química e outra oleosa. O despejo químico é tratado biologicamente em sistemas convencionais de lodos ativados. O efluente oleoso é previamente tratado por separadores gravitacionais API, para remoção de óleos livres e depois, quimicamente tratados e clarificados em unidades de flotação por ar dissolvido (61).

Atualmente, as refinarias de petróleo têm demonstrado interesse pelo desenvolvimento de novas tecnologias para tratamento de seus efluentes oleosos, já que há aproximadamente 40 anos não se tem desenvolvido uma tecnologia de separação óleo/água economicamente viável e eficiente. É neste sentido, que tem-se dado bastante destaque ao estudo de argilas organofílicas utilizadas como sorventes.

2.5.5. ESTAÇÕES DE TRATAMENTO DE EFLUENTES DA PETROBRÁS

A estação de tratamento de efluentes da unidade de Guamaré/RN Petrobrás, está descrita através da Figura 13 abaixo:

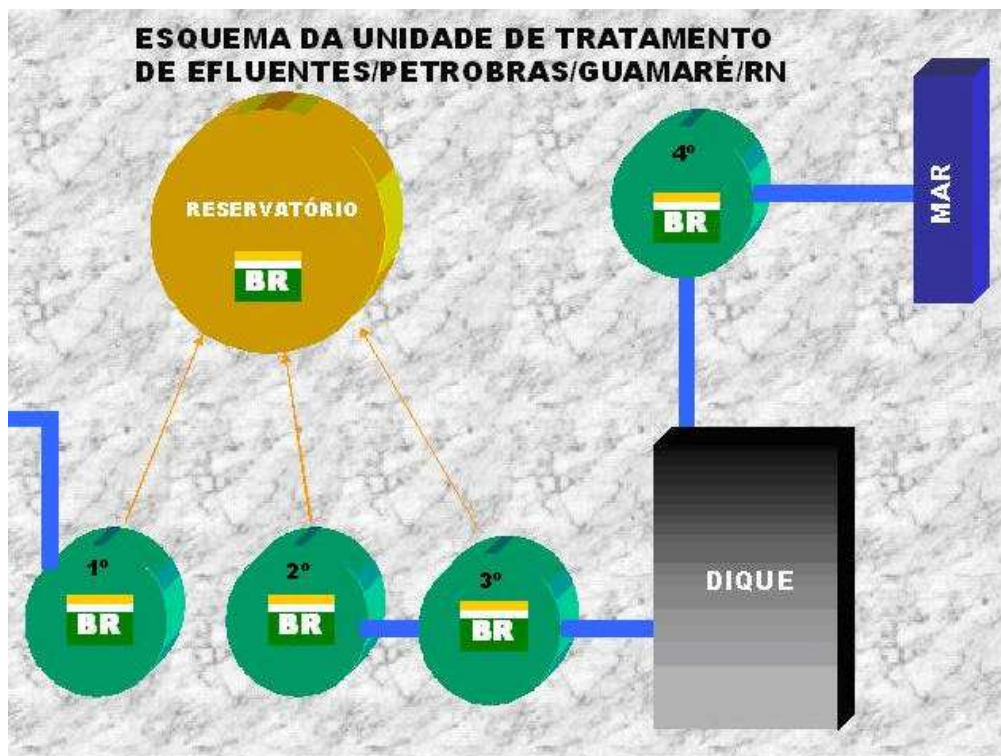


Figura 13: Esquema da unidade de tratamento de efluentes da Petrobrás/Guamaré-RN

O processo de tratamento de efluentes utilizado pela estação de Guamaré/RN, consta basicamente de quatro operações. Inicialmente o efluente oleoso é encaminhado para um tanque de decantação (onde todo processo de separação ocorre por gravidade – tanque 1), em seguida, é direcionado para um tratamento térmico (tanque 2), seguido de um eletrostático (tanque 3). O efluente segue para um dique e é encaminhado para um flotador (tanque 4), que com a ajuda do surfactante, consegue diminuir consideravelmente a concentração de óleo em água. A eficiência do processo de separação óleo/água atingida pela estação de tratamento de efluentes da unidade de Guamaré/RN Petrobrás é de aproximadamente 11 ppm, encontrando-se por tanto dentro dos valores exigidos pela legislação ambiental para descarte ao meio ambiente.

A estação de tratamento de efluentes da unidade da RELAN/BA Petrobrás, encontra-se descrita através da Figura 14 abaixo:

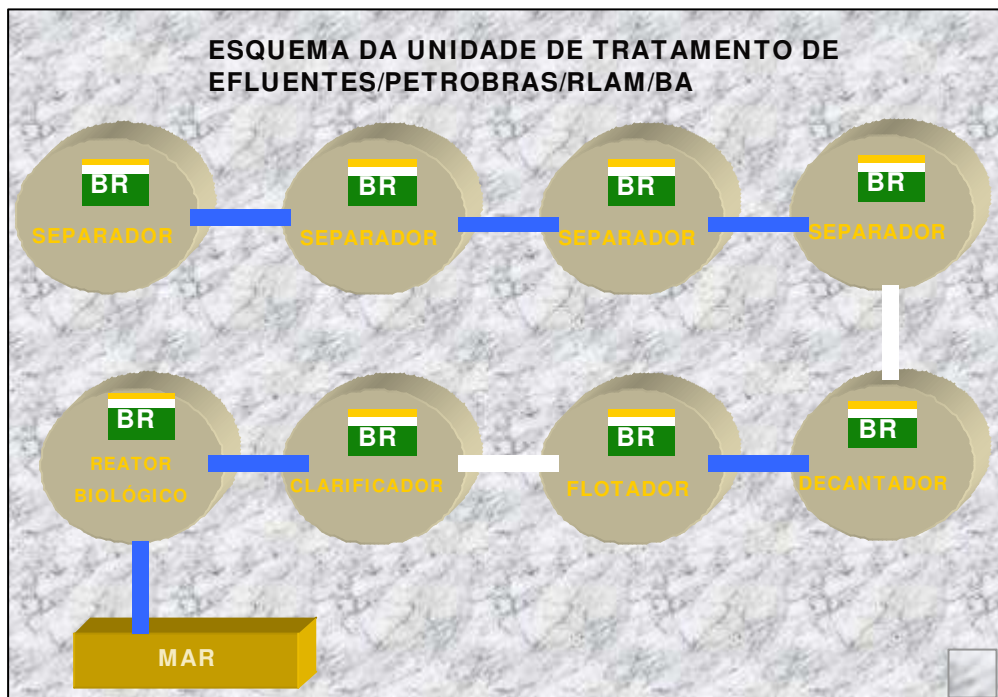


Figura 14: Esquema da unidade de tratamento de efluentes da Petrobrás/RELAN-BA

O processo de tratamento de efluentes utilizado pela unidade da RELAN/BA, consta de oito operações. Inicialmente o efluente oleoso é encaminhado para 4 separadores (tanques 1,2,3,4) , em seguida, é direcionado para um decantador (tanque 5), seguindo para um flotador (tanque 6), clarificador (tanque 7) e por fim um tratamento biológico (tanque 8). A eficiência do processo de separação óleo/água atingida pela estação de tratamento de efluentes da unidade de RELAN/BA Petrobrás é de aproximadamente 4ppm, encontrando-se por tanto dentro dos valores exigidos pela legislação ambiental para descarte ao meio ambiente.

2.5.6. IMPORTÂNCIA DO USO DE ARGILAS ORGANOFÍLICAS NO PROCESSO DE SEPARAÇÃO ÓLEO/ÁGUA

Como anteriormente mencionado, as argilas organofílicas são materiais de grande interesse industrial (17), sendo utilizadas como espessantes de líquidos orgânicos nas indústrias de tintas, cosméticos, adesivos e outras. Nas indústrias do petróleo e petroquímica elas são utilizadas, por exemplo, como componentes de

fluídos de perfuração à base de óleo e na obtenção de lubrificantes para altas temperaturas.

Ultimamente as argilas organofílicas têm apresentado destaque nos principais centros mundiais de pesquisa por serem usadas como cargas nos nanocompósitos argila/polímeros, materiais com expectativa de crescimento de consumo exponencial nos próximos anos (62).

Devido às argilas organofílicas possuírem uma grande afinidade por compostos orgânicos elas estão sendo largamente estudadas na adsorção e retenção de resíduos industriais perigosos e contaminantes orgânicos (63). Elas são utilizadas no tratamento de águas contaminadas, tratamento de efluentes industriais, no revestimento de tanques de óleo ou gasolina e em revestimentos de aterros (64). É, também, muito grande o número de sítios contaminados com petróleo e seus derivados, tendo-se, assim, diversos estudos sobre o uso de argilas organofílicas na remediação desses sítios (65). Dada a dificuldade na separação de óleo de correntes ou corpos de água as argilas organofílicas também são usadas, geralmente em conjunto com carvões ativados, no refino dessas separações.

Alther (66), mostra que em sistemas comerciais de remoção de óleo o uso de argilas organofílicas pode levar a reduções de 50% nos custos. Em artigo mais recente, Alther (35), cita que o uso das argilas organofílicas vem aumentando como pre-tratamento (anterior à passagem em colunas contendo carvão ativado), nas separações óleo/ água.

Atualmente praticamente não se produzem argilas organofílicas no Brasil e não existem, do nosso conhecimento, estudos, no Brasil, sobre a preparação e uso de argilas organofílicas na separação óleo/água.

A crescente necessidade de eficientes processos de separação óleo/água, por exemplo, nos processos de reinjeção, gerada principalmente pelas legislações ambientais cada vez mais rígidas, tem voltado a atenção para uso de argilas organofílicas no processo de tratamento de efluentes oleosos. O processo de separação de óleo da água com argilas organofílicas poderá oferecer às indústrias petrolíferas, uma nova opção de tratamento de efluentes oleosos antes da sua disposição ao meio ambiente.

CAPÍTULO III

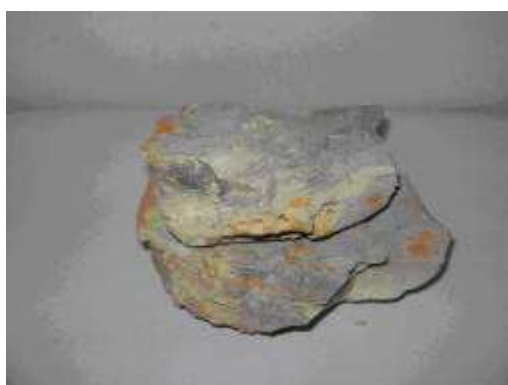
3.0 - PARTE EXPERIMENTAL

3.1 - MATERIAIS

3.1.1- ARGILAS ESMECTÍICAS

Para a realização desse trabalho foram utilizados vários tipos de argilas esmectíticas:

- ? Uma argila esmectítica nacional sem tratamento proveniente do município Boa Vista, Estado da Paraíba, denominada de Chocolate, fornecida pela empresa DOLOMIL Industrial Ltda (descrita na Tabela 04) na sua forma bruta. A mesma passou por um processo de moagem no LMPSol/PMT/USP (Laboratório de Matérias-Primas Particuladas e Sólidos Não-Metálicos do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da EPUSP), utilizando um moinho de facas da marca *Thomas Wiley modelo 4*, até atingir granulometria #200 (Figura 15).



(a)



(b)

Figura 15: Amostras da argila esmectítica Chocolate. (a) na forma bruta e (b) na forma moída (#200).

- ? Uma argila esmectítica sódica comercial nacional, também fornecida pela empresa DOLOMIL Industrial Ltda, denominada por Fluid gel (descrita na Tabela 5).

Os dados sobre as amostras nacionais podem ser observados conforme Tabela 5 abaixo:

Tabela 5: Descrição das amostras de argilas esmectíticas fornecidas pela empresa DOLOMIL Industrial Ltda

AMOSTRAS	MINA	LOCAL	DESCRIÇÃO DA AMOSTRA	DATA DA AQUISIÇÃO
Chocolate	Juá	Boa Vista-PB	Sem tratamento	03/01/2005
Fluid gel	-	Boa Vista-PB	Comercial (Chocolate tratada com carbonato de sódio)	07/01/2005

? Uma argila esmectítica sódica comercial importada (norte-americana) denominada de Sigma, fornecida pela Sigma-Aldrich Chemical Corporation, descrita na referência (19).

? Uma argila esmectítica comercial importada organofílica denominada de Spectrogel , fornecida pela empresa Spectrochem .

3.1.1.1 – A EMPRESA FORNECEDORA DAS ARGILAS ESMECTÍTICAS NACIONAIS

Este estudo contou com o apoio da empresa DOLOMIL Industrial Ltda, situada no município de Campina Grande (Paraíba), que nos forneceu amostras de argilas esmectíticas (naturais e comerciais).

A referida empresa, possui um amplo complexo industrial no setor de mineração (Figura 16).



Figura 16: Complexo Industrial Tecnológico da Empresa DOLOMIL Industrial Ltda.

A DOLOMIL Industrial Ltda, teve início das suas atividades em 1966, tendo tido um investimento contínuo em tecnologia nos processos de mineração, moagem e controle de qualidade. Cumprindo uma extensa trajetória de consolidação técnica e comercial, atingiu-se um elevado de qualidade em todo processo, desenvolvendo políticas organizacionais que fazem hoje com que a empresa usufrua de parcerias constantes com seus clientes, buscando identificar soluções para as necessidades específicas de cada setor.

A empresa conta com o apoio de um laboratório interno de alto padrão técnico-laboratorial apresentando equipamentos específicos e de tecnologia avançada. Durante todo o processo de produção, são realizadas análises sistemáticas nas matérias-primas processadas, bem como nos lotes produzidos. Garantindo desse modo, a monitorização permanente dos elevados níveis de qualidade.

Com relação a extração de minérios a Dolomil extrai 10.000 t/ mês de calcário e 4.500 t/ mês de bentonita. Com relação ao beneficiamento de minérios a Dolomil beneficia 4.000 t/ mês de cal, 4.500 t/ mês de calcário e 3.500 t/ mês de bentonita (16).

3.1.2 – SAIS QUATERNÁRIOS DE AMÔNIO

Com base em trabalhos realizados por José (19) e Pereira (18), utilizou-se dois tipos de sais quaternários de amônio comerciais denominados: Cloreto de Hexadecil Trimetil Amônio (GENAMIN-CTAC50) e Cloreto de Alquil Dimetil Benzil Amônio (DODIGEN-2808) fornecidos pela empresa Clariant, com duas relações argila/sal: 1,0meq/g de argila e 0,8meq/g de argila, respectivamente.

As amostras estudadas nesse trabalho, após passarem pelo tratamento com o sal quaternário de amônio são denominadas da seguintes forma:

- ? as argilas que foram tratadas com o sal GENAMIN-CTAC50 utilizando a relação 1,0meq/100g de argila são chamadas de *nome da argila 100 G* (100 indica a relação argila/sal e o G indica o sal GENAMIN-CTAC50), por exemplo Chocolate 100G .
- ? as argilas tratadas com o sal GENAMIN-CTAC50 utilizando a relação 0,8meq/100g de argila são chamadas de *nome da argila 80 G* (80 indica a relação argila/sal e o G indica o sal GENAMIN-CTAC50), por exemplo Chocolate 80G.
- ? de forma análoga, foi dado à nomenclatura para as amostras que forem tratadas com o sal DODIGEN-2808, por exemplo Chocolate 100D e Chocolate 80D.

Especificações dos sais:

GENAMIN-CTAC50 - Cloreto de Hexadecil Trimetil Amônio

Solução em etanol a 50%

Fórmula: 94% de C₁₆, 5% de C₁₄ e 1% de C₁₂

Fornecedor: Clariant

DODIGEN-2808 - Cloreto de Alquil Dimetil Benzil Amônio

Solução em etanol a 80%

Fórmula: 4% de C₁₆, 26% de C₁₄ e 70% de C₁₂

Fornecedor: Clariant

3.1.3 – CARVÃO ATIVADO

O carvão ativado é uma forma de carbono especificamente tratada para aumentar significativamente as suas propriedades de adsorção. Este material poroso é importante devido às propriedades adsorptivas, sendo sua característica mais importante a estrutura porosa bem desenvolvida, com conseqüente área específica elevada (67). Devido ao alto custo dos processos de fabricação do carvão ativado e às baixas resistências mecânicas que os mesmos apresentam, diversos materiais adsorventes de baixo custo tem sido objetivo de estudos para remoção de contaminantes orgânicos em soluções aquosas.

O carvão ativado utilizado nesse trabalho foi fornecido pela empresa Quimesp Comercial Ltda, lote 18303 e encontrou-se na forma granulada Figura 17. O mesmo foi utilizado nesse trabalho como material de comparação durante o ensaio de remoção do óleo da água.

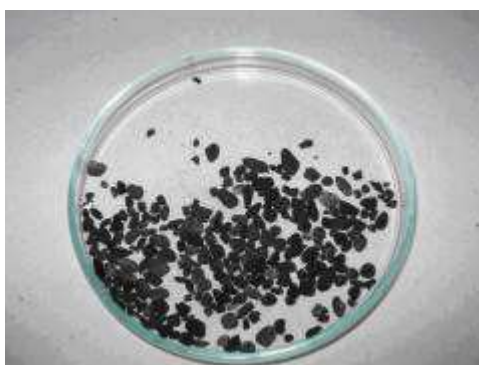


Figura 17: Amostra do carvão ativado na sua forma granulada.

3.2 - METODOLOGIA

A metodologia desse trabalho descreve o processo de preparação das argilas organofílicas, realizada no laboratório do LMPSOL/PMT/EPUSP (Laboratório de Matérias-Primas Particuladas e Sólidos Não Metálicos do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo), bem como, os primeiros testes em escala de laboratório realizados no sistema de separação óleo/água desenvolvidos para este estudo.

3.2.1- ETAPA 1

3.2.1.1- MÉTODO PARA A PREPARAÇÃO DAS ARGILAS ORGANOFÍLICAS

De uma forma geral, o método para a preparação das argilas organofílicas utilizado nesse trabalho consiste basicamente das seguintes etapas:

- a) desagregação da argila em almofariz,
- b) dispersão da argila em água com aquecimento e agitação mecânica concomitantes,
- c) transformação da argila natural em sódica (as comerciais não passaram por esta etapa),
- d) adição, após resfriamento natural, dos sais quaternários de amônio nas proporções de 0,8 meq/g de argila e 1,0 meq/g de argila,
- e) filtração,
- f) secagem e
- g) desagregação.

Os Fluxogramas 01 (Figura 18) e 02 (Figura 19) descrevem de forma resumida os dois métodos de preparação das argilas organofílicas.

No Fluxograma 01 (Figura 18) está descrita a metodologia de preparação de argilas organofílicas a partir argilas policatiônicas (Chocolate sem tratamento). Por se tratarem de amostras policatiônicas, torna-se necessário antes de serem transformadas em organofílicas, as mesmas passem primeiramente por um tratamento com Na_2CO_3 a quente, tornando-se sódicas e em seguida organofílicas.



Figura 18: Fluxograma 01 - Preparação de argilas organofílicas na sua forma natural.

Segundo metodologia desenvolvida por Pereira, 2003 (18), podemos verificar através do Fluxograma 01 que a preparação da argila organofílica dar-se seguindo a seguinte metodologia: inicialmente prepara-se uma dispersão aquosa à concentração de 4% em peso de argila desagregada e moída (47). A dispersão foi preparada adicionando-se a argila, aos poucos e com agitação mecânica constante, em recipiente de vidro contendo água destilada e após adição da amostra a agitação foi permanecida por 30 minutos. Acrescentou-se à dispersão aquosa uma solução de carbonato de sódio concentrado, sob agitação constante e aquecimento até 95°C por mais 30 minutos. Adicionou-se, então, a solução de sal quaternário de amônio a 25% e após adição completa do sal à agitação por 30 minutos. Em seguida, a dispersão foi filtrada em funil de Büchner acoplado a bomba de vácuo, utilizando-se um papel de filtro comum. O material foi lavado com 4L de água destilada. Ao término da filtração, o material obtido foi seco em estufa a 60°C ± 5°C por 24 horas e caracterizado (18).

O Fluxograma 02 (Figura 19) descreve a metodologia de preparação de argilas organofílicas a partir das argilas sódicas comerciais (Fluid Gel e Sigma), segundo metodologia desenvolvida por Pereira, 2003 (18).

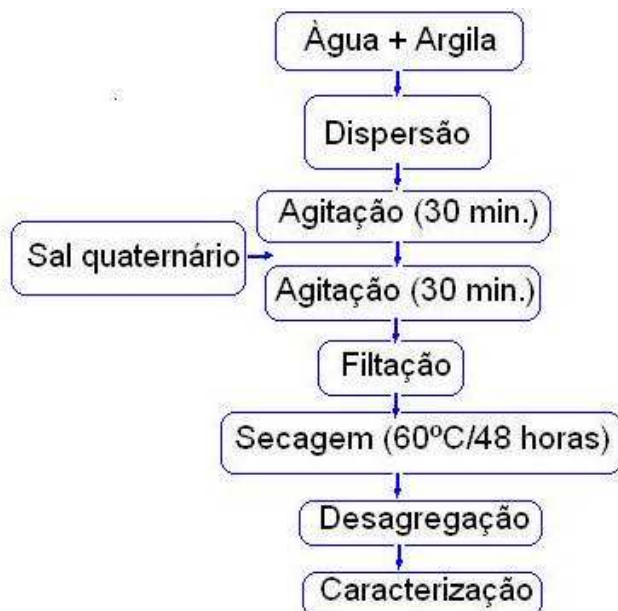


Figura 19: Fluxograma 02 - Preparação de argilas organofílicas utilizando argilas sódica comerciais

Analisando o Fluxograma 02 (Figura 19) percebe-se que por se tratarem de amostras de argilas comerciais já previamente sódicas, torna-se desnecessário a realização primeira etapa (tratamento com Na_2CO_3 a quente) descrita pelo Fluxograma 01.

Então, para a obtenção de argilas organofílicas partindo das argilas sódicas comerciais, seguiu-se a mesma metodologia ilustrada através do Fluxograma 01, exceto a etapa de ativação com o carbonato de sódio.

Ao término da preparação da argila organofílica podemos observar o seguinte comportamento (Figura 20): a argila esmectítica deixou de ser hidrofílica e passou a ser organofílica.



Figura 20: Comportamento das argilas.

3.2.1.2- CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

As caracterizações das argilas nacionais e importadas (sem tratamento, comerciais e organofílicas) foi efetuada utilizando as seguintes técnicas de caracterização :

- ? Difração de raios-X (DRX).
- ? Análises térmicas: Análise Térmica Diferencial (ATD) e Análise Termogravimétrica (TG).
- ? Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).
- ? Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS).
- ? Capacidade de adsorção em etanol, xileno, querosene, óleo lubrificante, tolueno, gasolina e óleo diesel.

3.2.1.3- TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

A) DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

Foi utilizado o método de varredura, que consiste na incidência dos raios-X sobre uma amostra em forma de pó, compactado sobre um suporte. O aparelho utilizado é da marca Shimadzu, modelo XDR 6000 com radiação K α do cobre, tensão de 40KV, corrente de 40mA, tamanho do passo de 0,020 2 θ e tempo por passo de 1,000s. Estas análises foram realizadas no Laboratório de Química da Universidade Federal de Goiás (UFG).

B) ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL E ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

As análises térmicas foram realizadas no laboratório do Centro de Ciências e Tecnologia do Gás (CTgás/Natal/RN), em um equipamento simultâneo de termogravimetria (TG) e de análise térmica diferencial (ATD) da Shimadzu, com uso de vazão de 100ml/min. de ar, desde da temperatura ambiente até 1000°C, utilizando uma razão de aquecimento de 10°C/min. Alfa alumina foi utilizada como material de referência para as análises de ATD.

C) MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) / ESPECTROSCOPIA POR ENERGIA DISPERSIVA (EDS)

O aparelho utilizado foi um microscópio eletrônico de varredura da marca Philips, modelo XL30. As amostras receberam recobrimento em ouro "SPUTTERING". Esta análise foi realizada no Laboratório de Microscopia Eletrônica do Departamento de Engenharia Metalúrgica e Materiais –PMT da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo – EPUSP, e foram tiradas 3 micrografias com aumento de 50X, 500X e 1000X para cada amostra.

D) CAPACIDADE DE ADSORÇÃO EM SOLVENTES ORGÂNICOS

O teste de avaliação da capacidade de adsorção em solventes orgânicos foi baseado no método “Standard Methods of Testing Sorbent Performance of Adsorbents” utilizando a norma ASTM F 726 –99 (68). Este teste constou do seguinte procedimento: em vasilha de Pyrex colocou-se o solvente a ser testado até uma altura de 2 cm. Em uma cesta (fabricada manualmente a partir de tela de Aço Inoxidável com abertura de 0,044mm) colocou-se 1,00 g do material adsorvente (argila ou argila organofílica) a ser testado. Esse conjunto é pesado e colocado na vasilha com o solvente, onde permanece por 15 minutos (Figura 21). Após esse tempo, deixou-se escorrer o excesso por 15 segundos e realizou-se uma nova pesagem. A quantidade de solvente adsorvido foi calculado a partir da seguinte equação:

$$Ad = [(P_1 - P_2)/P_1] * 100$$

Sendo:

P_1 =peso do material adsorvido;

P_2 =peso do material adsorvente seco;

Ad= eficiência da adsorção para o fluído e o adsorvente testados

Os solventes utilizados nesse trabalho foram: óleo diesel, gasolina, etanol, tolueno, xileno, querosene e óleo lubrificante. Os resultados da capacidade de adsorção foram apresentados em gramas de solvente adsorvido por grama de complexo.



Figura 21: Ilustração do teste da cesta.

Dentre os solventes utilizados para essa análise, optou-se por utilizar o óleo lubrificante para simulação das emulsões em laboratório. Logo, após a realização do

ensaio da capacidade de adsorção em óleo lubrificante, foram selecionadas três amostras principais (Sigma 80G, Chocolate 80G e Fluid gel 100G), ou seja, aquelas que apresentaram uma maior capacidade de adsorção em óleo lubrificante. As mesmas foram caracterizadas e submetidas aos testes de separação óleo/água.

3.2.2- ETAPA 2

3.2.2.1- SISTEMA DE SEPARAÇÃO ÓLEO/ÁGUA

O sistema em escala de bancada desenvolvido para esse projeto foi baseado nos estudos realizados por Novickis (69). Esse sistema foi projetado para realizar o ensaio de separação óleo/água, mantendo o fluxo de água contínuo e constante durante todo o experimento.

Com o objetivo de simular, em escala de laboratório, uma coluna de separação, utilizou-se pipetas plásticas transparentes, descartáveis, de 25 mL, contendo cada qual quantidades iguais a 5,0 g de amostras das argilas organofílicas selecionadas (Sigma 80G, Chocolate 80G e Fluid gel 100G). Foi utilizada a lã de vidro como material inerte para sustentação das amostras, ou seja, para que durante a realização do experimento, com um fluxo de água contínuo, não houvesse perda de amostra (22).

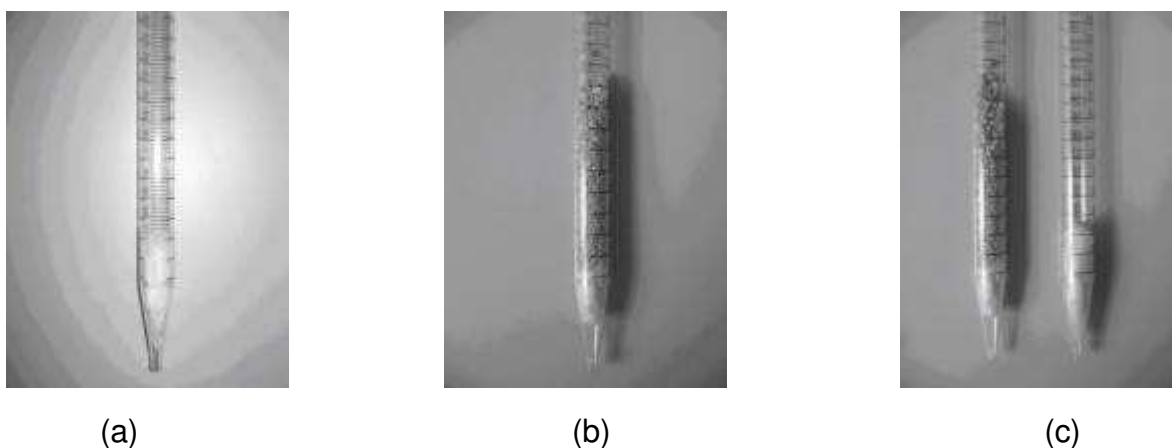


Figura 22: (a) pipeta de plástico com lã de vidro; (b) pipeta de plástico com lã de vidro e amostra ;(c) detalhamento da pipeta de plástico com lã de vidro

Na Figura 23 pode-se verificar o sistema de separação óleo/água durante a realização do experimento com maiores detalhes.



Figura 23: Visão geral do sistema de separação óleo/água

A bomba utilizada nesse experimento foi do tipo submersa da marca Sarlo Better 500, a mesma permitiu que a vazão fosse constante durante todo o experimento (aproximadamente 21,11 L/h).

3.2.2.2- TESTE EM ESCALA DE LABORATÓRIO REALIZADOS NO SISTEMA DE SEPARAÇÃO ÓLEO/ÁGUA

Os testes, em escala de laboratório, de desempenho do sistema de separação óleo/água, desenvolvido para esse estudo, foram realizados no laboratório do LMPSOL/PMT/EPUSP .

Baseados em trabalhos realizados por Silva (1), preparou-se emulsões com concentrações de 50 ppm, 100ppm, 500ppm e 1000ppm (Figura 24). As emulsões foram agitadas durante 5min, a temperatura ambiente, com uma velocidade de aproximadamente 1000rpm.



Figura 24: Preparação da emulsão

Em seguida, com a ajuda de uma bomba submersa a emulsão foi lançada na pipeta e coletou-se o permeado em dois pontos do sistema (Figura 25). No primeiro ponto foi verificado a concentração de óleo/água inicial e no segundo ponto, a concentração de óleo/água final, ou seja, foi coletado o permeado após passar através das amostras.

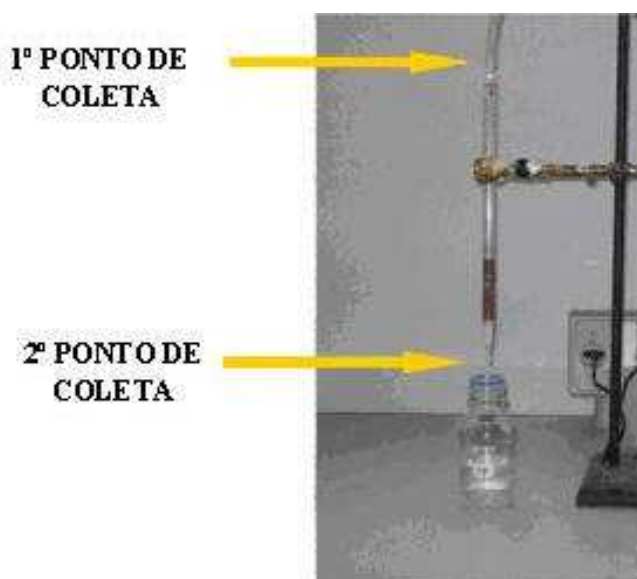


Figura 25: Ilustração dos pontos de coleta das amostras no sistema de separação óleo/água

A Figura 26 detalha a coluna de separação, evidenciando a coleta da água após separação óleo/água.



Figura 26: Ilustração detalhada da coleta da água.

Ao final do experimento, obtivemos 20 amostras que foram encaminhadas para análise no laboratório da empresa acqualab em Jundiaí SP (Figura 27).



Figura 27: Ilustração detalhada das vinte amostras coletadas para análise

CAPÍTULO IV

4.0 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 – CARACTERIZAÇÃO DAS ARGILAS HIDROFÍLICAS E ORGANOFÍLICAS

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados das caracterizações das argilas esmectíticas hidrofílicas (sem tratamento com o sal quaternário de amônio – HDTMA-Cl – cloreto de hexadeciltrimetilamônio-GENAMIN CTAC50) e organofílicas (com tratamento com o sal quaternário de amônio HDTMA-Cl – cloreto de hexadeciltrimetilamônio-GENAMIN CTAC50).

4.1.1 – DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

A caracterização das amostras por difração de raios-X, visa verificar a existência de minerais acessórios e de argilominerais.

Com a troca do cátion sódio pelo cátion do sal quaternário HDTMA -Cl (cloreto hexadeciltrimetilamônio–GENAMIN CTAC50), a expansão da camada da argila montmorilonita ocorre. Esta expansão é medida por difração de raios-x (76).

Os difratogramas das argilas: Chocolate, Fluidgel e Sigma sem tratamento estão apresentados nas Figuras 28 a 33. As amostras apresentam reflexão do grupo esmectítica que correspondem a distâncias basais (d_{001}) a 12,6?, 15,8? e 14,8?, para as amostras Chocolate, Fluidgel e Sigma sem tratamento, respectivamente. Observa-se também, o seguinte pico principal que corresponde ao mineral não esmectítico: quartzo (Q) (70-73).

Quando as argilas: Chocolate, Fluidgel, e Sigma são tratadas com o sal HDTMA-Cl (cloreto de hexadeciltrimetilamônio – GENAMIN CTAC50), ocorre modificações nos espaçamentos basais das argilas. Na Figura 28, são apresentados os DRX da argila esmectítica Chocolate sem tratamento e esmectítica Chocolate com o surfactante a diferentes concentrações.

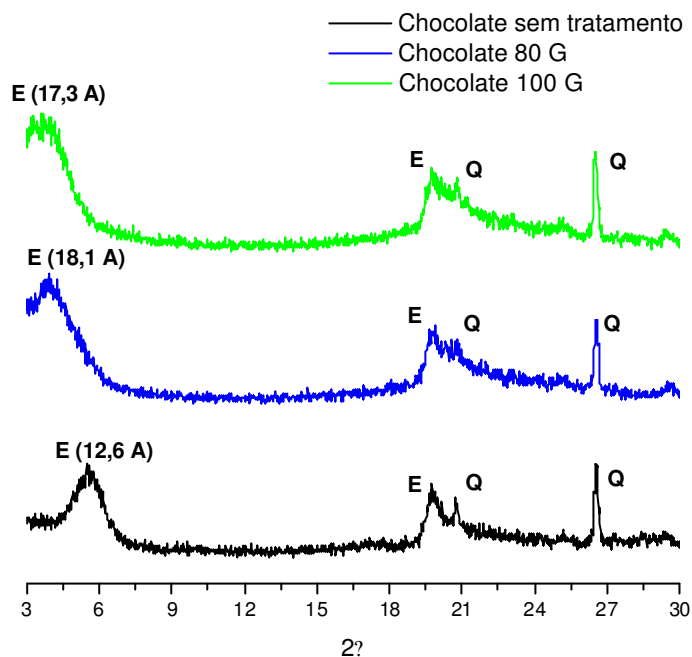


Figura 28: Difratoogramas da argila Chocolate sem tratamento e Chocolate modificada com o sal HDTMA-Cl (cloreto de haxadeciltrimetilamônio – GENAMIN-CTAC50) com diferentes concentrações.

A argila Chocolate apresenta uma distância basal de 12,6 \AA , e é modificada com a incorporação do HDTMA-Cl, o valor da distância basal aumenta para 18,1 \AA , quando a concentração do HDTMA-Cl é de 0,8meq/g (80G) e 17,3 \AA quando a concentração do HDTMA-Cl é de 1,0meq/g (100G). Estes resultados confirmam nossa hipótese de que o HDTMA-Cl foi intercalado nos espaços lamelares da argila Chocolate (74 e 75).

A Figura 29, mostra claramente o aumento da distância basal de 12,6 \AA a 18,1 \AA para a argila Chocolate sem tratamento e com o aumento da concentração do sal HDTMA-Cl (cloreto de haxadeciltrimetilamônio – GENAMIN-CTAC50).

Para a argila: Chocolate 80G (0,8meq/g) e Chocolate 100G (1,0meq/g), os valores são de 18,1 \AA e 17,3 \AA , respectivamente, que reflete uma organização bicamada. (77-79).

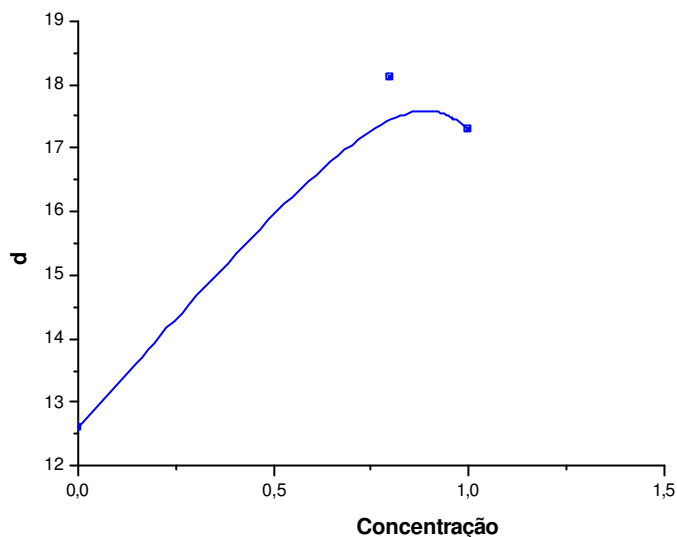


Figura 29: Distância basal d(001) das argila esmectítica Chocolate e as argilas com tratamento sal HDTMA-Cl (cloreto de haxadeciltrimetilamônio – GENAMIN-CTAC50), com diferentes concentrações.

Observa-se a partir da Figura 30, os DRX da argila Fluidgel sem tratamento e esmectítica Fluidgel com o surfactante a diferentes concentrações.

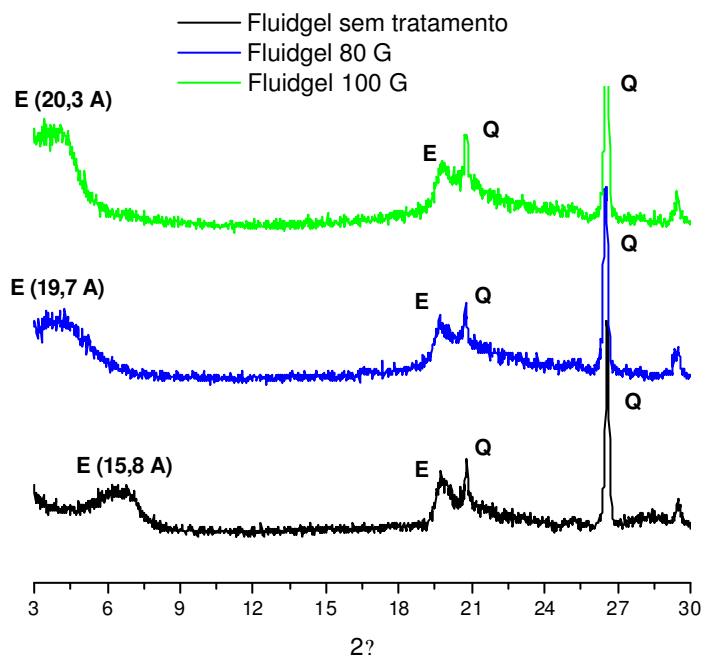


Figura 30: Difratogramas da argila Fluidgel sem tratamento e Fluidgel modificada com o sal HDTMA-Cl (cloreto de haxadeciltrimetilamônio – GENAMIN-CTAC50) com diferentes concentrações.

A argila Fluidgel apresenta uma distância basal de 15,8 Å, e é modificada com a incorporação do HDTMA-Cl, o valor da distância basal aumenta para 19,7 Å,

quando a concentração do HDTMA-Cl é de 0,8meq/g (80G) e 20,3? quando a concentração do HDTMA-Cl é de 1,0meq/g (100G). Estes resultados podem ser atribuídos à introdução dos cátions quaternários na estrutura da argila Fluidgel (74 e 75).

A Figura 31, apresenta claramente o aumento da distância basal de 15,8? a 20,3? para a argila Fluidgel sem tratamento e com o aumento da concentração do sal HDTMA-Cl (cloreto de haxadeciltrimetilamônio – GENAMIN-CTAC50).

Para as argilas: Fluidgel 80G (0,8meq/g) e Fluidgel 100G (1,0meq/g), os valores são de 19,7? e 20,3?, respectivamente. Isto significa que a organização do sal HDTMA-Cl (cloreto de haxadeciltrimetilamônio – GENAMIN-CTAC50), está entre bicamada e estrutura com camada pseudotrimolecular. (77-79).

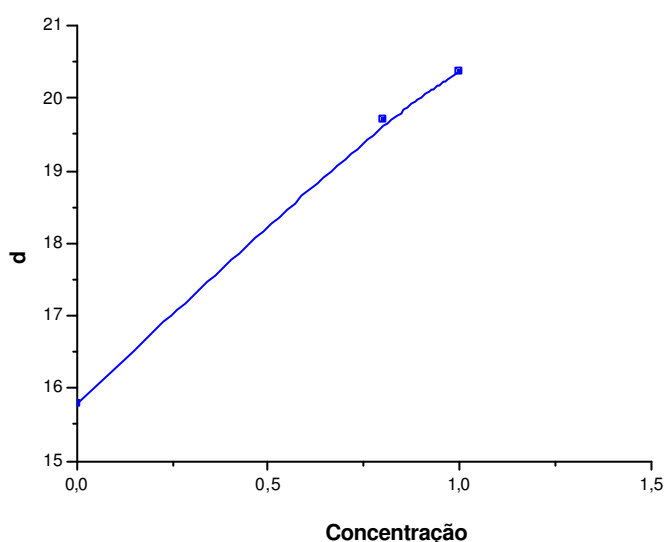


Figura 31: Distância basal d(001) das argila Fluidgel e as argilas com tratamento sal HDTMA-Cl - cloreto de haxadeciltrimetilamônio – GENAMIN-CTAC50), com diferentes concentrações.

São apresentados a partir da Figura 32, os DRX da argila Sigma sem tratamento e argila Sigma com o surfactante a diferentes concentrações.

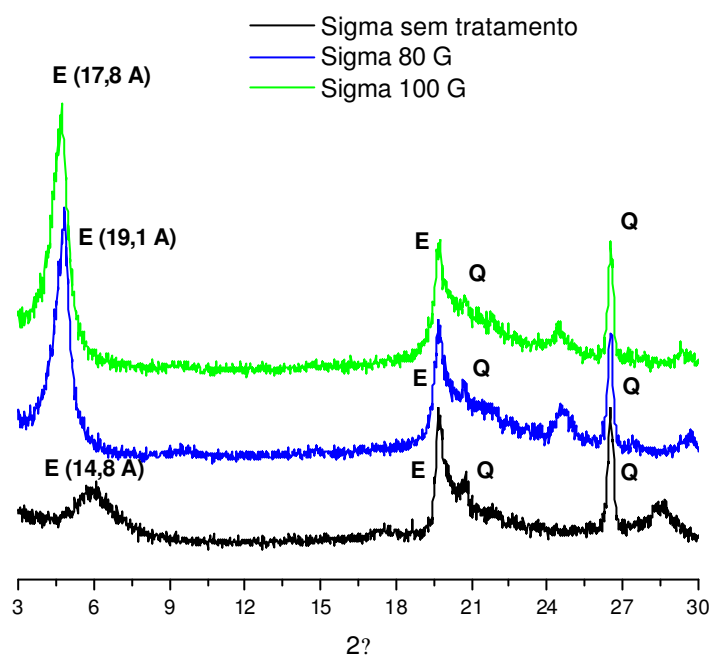


Figura 32: Difratomogramas da argila Sigma sem tratamento e Sigma modificada com o sal HDTMA-Cl (cloreto de haxadeciltrimetilamônio – GENAMIN-CTAC50) com diferentes concentrações.

A argila Sigma apresenta uma distância basal de 14,8 \AA , e é modificada com a incorporação do HDTMA-Cl, o valor da distância basal aumenta para 19,1 \AA , quando a concentração do HDTMA-Cl é de 0,8meq/g (80G) e 17,8 \AA quando a concentração do HDTMA-Cl é de 1,0meq/g (100G). Isto indica a incorporação do HDTMA-Cl nos espaços lamelares da argila Sigma (74 e 75).

A Figura 33, apresenta claramente o aumento da distância basal de 14,8 \AA a 19,1 \AA para a argila Sigma sem tratamento e com o aumento da concentração do sal HDTMA-Cl (cloreto de haxadeciltrimetilamônio – GENAMIN-CTAC50).

Para as argilas: Sigma 80G (0,8meq/g) e Sigma 100G (1,0meq/g), os valores são de 19,1 \AA e 17,8 \AA , respectivamente. Este comportamento pode ser atribuído às organizações do sal entre bicamada e estrutura com camada pseudotrimolecular (77-79).

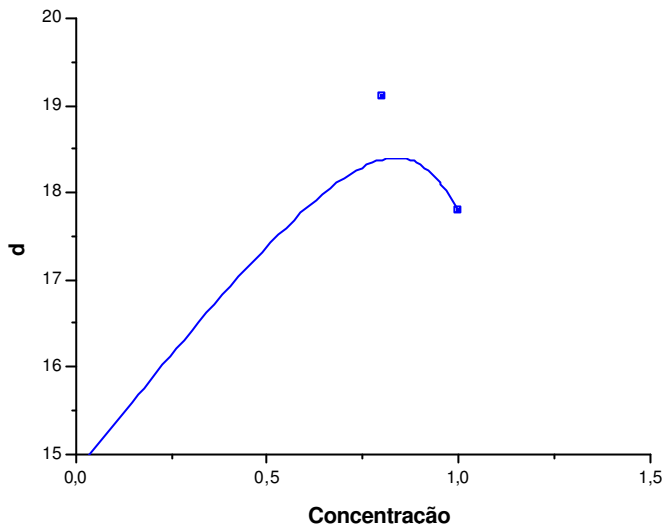


Figura 33: Distância basal d(001) das argila Sigma e as argilas com tratamento sal HDTMA-Cl - cloreto de hexadeciltrimetilamônio – GENAMIN-CTAC50), com diferentes concentrações.

É apresentado a partir da Figura 34, o DRX da argila organofílica Spectrogel.

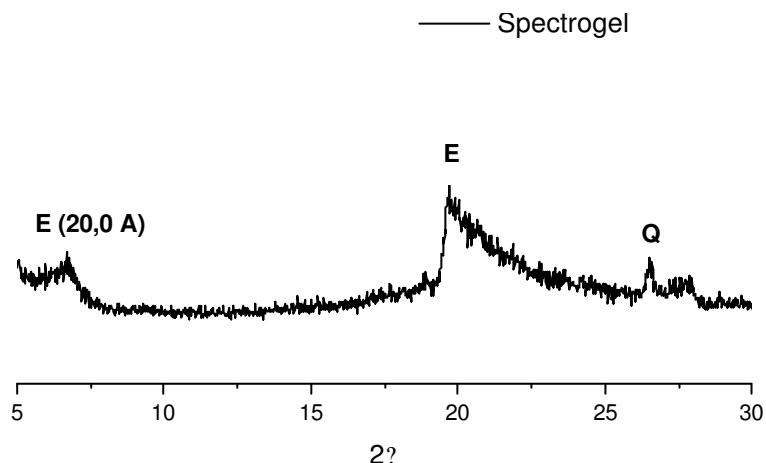


Figura 34: Difratograma da argila Spectrogel organofílica.

A argila organofílica comercial Spectrogel (Figura 34), apresentou uma distância interlamelar (20,0?), mostrando que todas as amostras de argilas que foram tratadas com o sal quaternário de amônio apresentaram uma distância interlamelar compatível com a amostra organofílica comercial.

4.1.2 – ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TG) E ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL (ATD)

As Figuras de 35 a 38 mostram as curvas ATD (análise térmica diferencial) e TG (termogravimétrica) das amostras Chocolate, Fluidgel e Sigma sem e com tratamento com o HDTMA-Cl (cloreto de haxadeciltrimetilamônio – GENAMIN-CTAC50), e a argila organofílica Spectrogel

As análises térmicas das curvas das argilas Chocolate sem tratamento e modificada com o sal HDTMA-Cl (cloreto de haxadeciltrimetilamônio – GENAMIN-CTAC50), estão apresentadas na Figura 35.

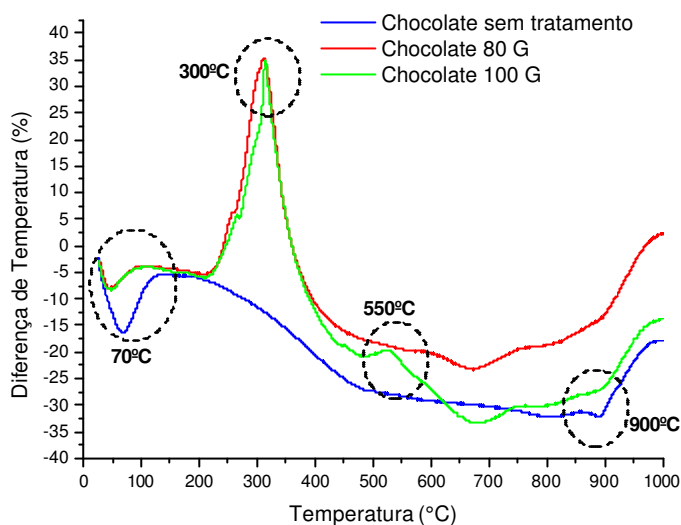
A análise térmica diferencial para a argila Chocolate sem tratamento na Figura 35a exibe um pico endotérmico que ocorre entre 30°C e 140°C, acompanhado pela perda de água livre e um pico endotérmico entre 490°C e 550°C causado pela perda de hidroxila estrutural. O pico exotérmico a 850°C é estrutural. Este comportamento exotérmico pode ser atribuído à destruição da estrutura da montmorilonita.

A curva de análise térmica diferencial obtida para a argila Chocolate tratada com o sal HDTMA-Cl (cloreto de haxadeciltrimetilamônio – GENAMIN-CTAC50), com concentração de 0,8meq/g revela um pico endotérmico que ocorre entre 20°C e 100°C, acompanhado pela perda de água livre, um pico exotérmico que ocorre entre 200°C e 400°C, atribuído à decomposição do sal quaternário HDTMA-Cl (cloreto de haxadeciltrimetilamônio – GENAMIN-CTAC50). Após a etapa de liberação da água residual e combustão da parte orgânica proveniente do sal quaternário de amônio, ocorrem dois picos superpostos, o primeiro, deve-se à desidroxilação da argila organofílica, e o segundo, à combustão do resíduo carbonoso da queima anterior, caracterizada pelo largo pico de ATD exotérmico (80).

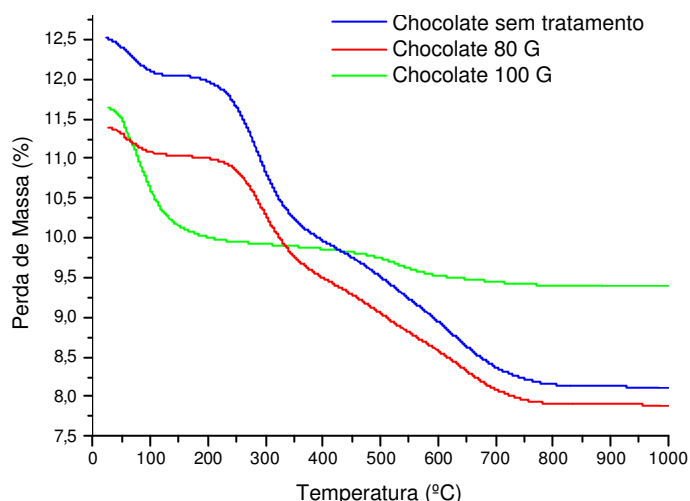
A análise termogravimétrica para a argila Chocolate sem tratamento e modificada com o sal quaternário HDTMA-Cl (cloreto de haxadeciltrimetilamônio – GENAMIN-CTAC50) está apresentada na Figura 35b.

O teor de água livre perdida é bem maior para a argila Chocolate sem tratamento (aproximadamente 12,5%). Para a argila Chocolate 80G a perda de massa é de aproximadamente 11,4% e para a argila Chocolate 100G a perda de massa é de aproximadamente 11,7%. Podemos observar claramente que com o tratamento das argilas com o sal a perda de massa é afetada no sentido de sua

redução. De modo geral, o comportamento das curvas de TG serem tendências negativas deve-se ao fato de que a queima dos radicais orgânicos fazem a amostra diminuir a massa e, portanto, há uma variação negativa da massa na curva de TG.



(a)



(b)

Figura 35: Curvas de análises térmicas, (a)ATD e (b)TG, da amostra Chocolate modificada com o sal HDTMA-Cl (cloreto de hexa deciltrimetilamônio) – GENAMIM CTAC50) com diferentes concentrações.

As análises térmicas das curvas das argilas Fluidgel sem tratamento e modificada com o sal HDTMA-Cl (cloreto de haxadeciltrimetilamônio – GENAMIN-CTAC50), estão apresentadas na Figura 36.

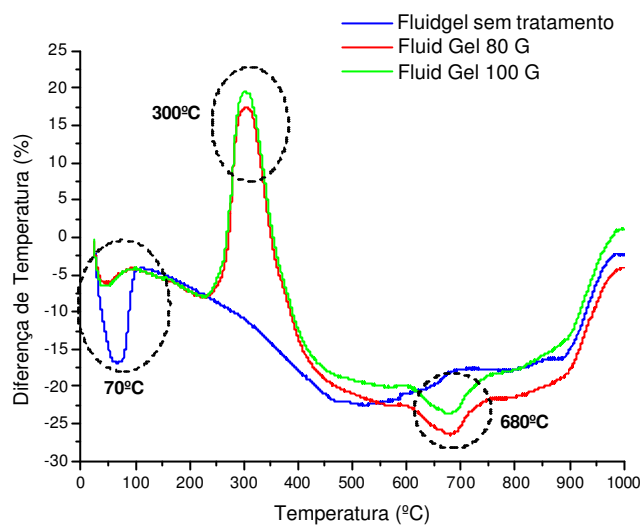
A análise térmica diferencial para a argila Fluidgel sem tratamento encontra-se apresentada na Figura 36a e mostra claramente que há um pico endotérmico que

ocorre entre 40°C e 150°C, acompanhado pela perda de água livre e um pico endotérmico entre 500°C e 550°C causado pela perda de hidroxila estrutural. O pico exotérmico a 800°C é estrutural. Este comportamento exotérmico é devido provavelmente à destruição da estrutura da montmorilonita.

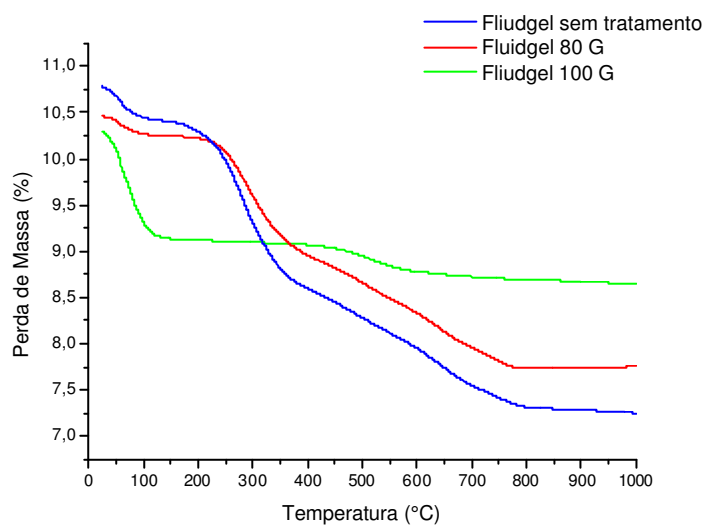
A curva de análise térmica diferencial obtida para a argila Fluidgel tratada com o sal HDTMA-Cl (cloreto de haxadeciltrimetilamônio – GENAMIN-CTAC50), com concentração de 0,8meq/g revela um pico endotérmico que ocorre entre 30°C e 100°C, acompanhado pela perda de água livre, um pico exotérmico que ocorre entre 230°C e 410°C, atribuído à decomposição do sal quaternário HDTMA-Cl (cloreto de haxadeciltrimetilamônio – GENAMIN-CTAC50). Após a etapa de liberação da água residual e combustão da parte orgânica devida à presença do sal quaternário de amônio, ocorrem dois picos superpostos, o primeiro, refere-se à desidroxilação da argila organofílica, e o segundo, à combustão do resíduo carbonoso da queima anterior, caracterizada pelo largo pico de ATD exotérmico (80).

A análise térmogravimétrica para a argila Fluidgel sem tratamento e modificada com o sal quaternário HDTMA-Cl (cloreto de haxadeciltrimetilamônio – GENAMIN-CTAC50) está apresentada na Figura 36b.

O teor de água livre perdida é ligeiramente maior para a argila Fluidgel sem tratamento com perda de massa de aproximadamente 10,7%. Para a argila Fluidgel 80G a perda de massa é de aproximadamente 10,5% e para a argila Fluidgel 100G a perda de massa é de aproximadamente 10,3%. Podemos observar que com o tratamento das argilas com o sal, a perda de massa foi ligeiramente afetada no sentido de sua redução, assim como também com o aumento da concentração do sal. De modo geral, o comportamento das curvas de TG apresenta-se negativamente, isto devido ao fato de que a queima dos radicais orgânicos fazem a amostra diminuir a massa e, portanto, há uma variação negativa da massa na curva de TG.



(a)



(b)

Figura 36: Curvas de análises térmicas, (a)ATD e (b)TG, da amostra Fluidgel modificada com o sal HDTMA-Cl (cloreto de hexa deciltrimetilamônio) – GENAMIM CTAC50) com diferentes concentrações.

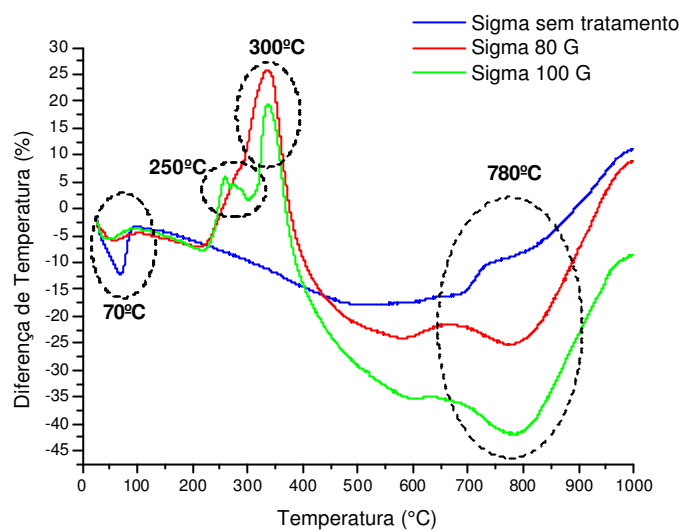
As análises térmicas das curvas das argilas Sigma sem tratamento e modificada com o sal HDTMA-Cl (cloreto de haxadeciltrimetilamônio – GENAMIN-CTAC50), estão apresentadas na Figura 37.

A análise térmica diferencial para a argila Sigma sem tratamento encontra-se apresentada na Figura 37a e demonstra que há um pico endotérmico que ocorre entre 50°C e 150°C, acompanhado pela perda de água livre e um pico endotérmico entre 450°C e 550°C devido à perda de hidroxila estrutural. Ocorre ainda um pico exotérmico a 830°C que é estrutural. Este comportamento exotérmico refere-se à destruição estrutural da montmorilonita.

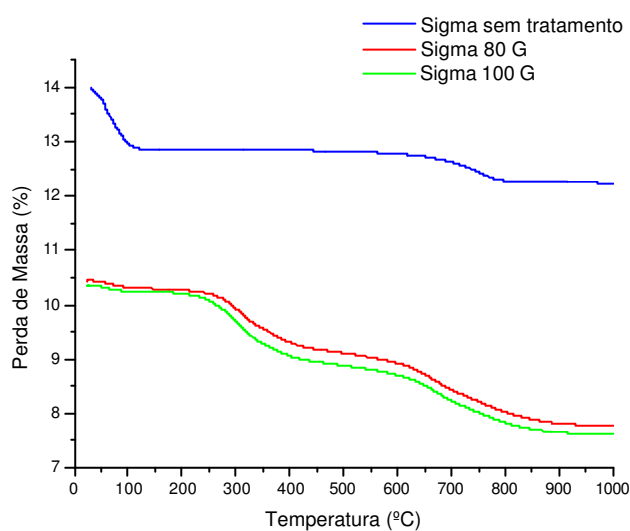
A curva de análise térmica diferencial obtida para a argila Sigma modificada com o sal HDTMA-Cl (cloreto de haxadeciltrimetilamônio – GENAMIN-CTAC50), com concentração de 0,8meq/g revela um pico endotérmico que ocorre entre 30°C e 100°C, acompanhado pela perda de água livre, um pico exotérmico que ocorre entre 230°C e 410°C, atribuído à decomposição do sal quaternário HDTMA-Cl (cloreto de haxadeciltrimetilamônio – GENAMIN-CTAC50). Após a etapa de liberação da água residual e combustão da parte orgânica devida à presença do sal quaternário de amônio, ocorrem dois picos superpostos, o primeiro, refere-se à desidroxilação da argila organofílica, e o segundo, à combustão do resíduo carbonoso da queima anterior, caracterizada pelo largo pico de ATD exotérmico (80).

A análise termogravimétrica para a argila Sigma sem tratamento e modificada com o sal quaternário HDTMA-Cl (cloreto de haxadeciltrimetilamônio – GENAMIN-CTAC50) está apresentada na Figura 37b.

O teor de água livre perdida é significativamente maior para a argila Sigma sem tratamento com perda de massa em torno de 14,0%. Para a argila Sigma 80G a perda de massa é de aproximadamente 10,5% assim como também para a argila Sigma 100G. Podemos observar que com o tratamento das argilas com o sal, a perda de massa foi afetada no sentido de sua redução, já com o aumento da concentração do sal esta mesma tendência não foi verificada. Mais uma vez, o comportamento das curvas de TG apresenta-se negativamente, isto devido ao fato de que a queima dos radicais orgânicos fazem a amostra diminuir a massa e, portanto, há uma variação negativa da massa na curva de TG.



(a)



(b)

Figura 37: Curvas de análises térmicas, (a)ATD e (b)TG, da amostra Sigma modificada com o sal HDTMA-Cl (cloreto de hexa deciltrimetilamônio) – GENAMIM CTAC50) com diferentes concentrações.

A análise térmica da curva da argila Spectrogel está apresentada na Figura 38.

A análise térmica diferencial para a argila Spectrogel encontra-se apresentada na Figura 38a e revela um pico endotérmico que ocorre entre 40°C e 110°C, acompanhado pela perda de água livre e um pico endotérmico entre 250°C e 400°C devido à perda de hidroxila estrutural. Ocorre ainda um pico exotérmico a 730°C que é estrutural. Este comportamento exotérmico refere-se à destruição estrutural da montmorilonita.

A análise térmogravimétrica para a argila Spectrogel está apresentada na Figura 38b. O teor de água livre perdida é em torno de 10,5%. Novamente, o comportamento da curva de TG apresenta-se negativamente, isto devido ao fato de que a queima dos radicais orgânicos fazem a amostra diminuir a massa e, portanto, há uma variação negativa da massa na curva de TG.

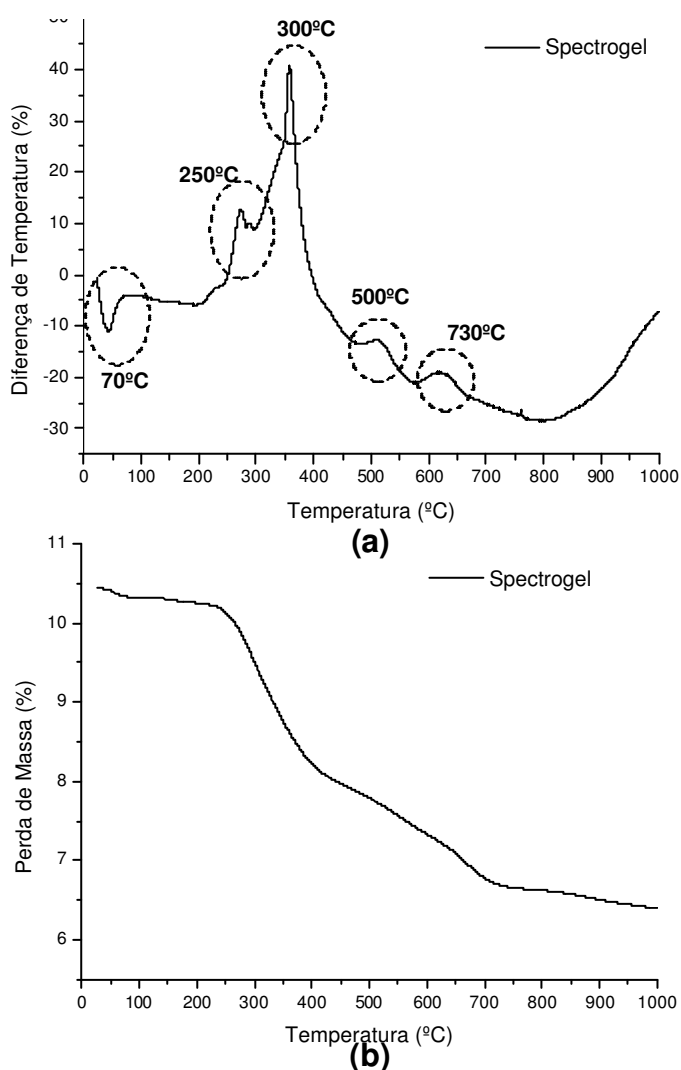


Figura 38: Curvas de análises térmicas, (a)ATD e (b)TG, da amostra Spectrogel.

4.1.3 – MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

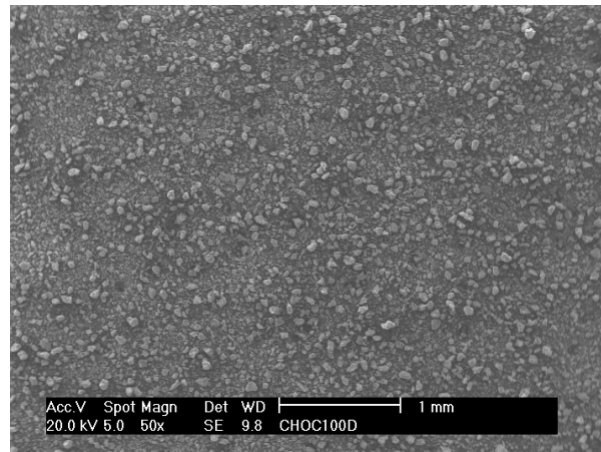
Foram realizadas análises das imagens de microscopia eletrônica de varredura nas amostras de argilas esmectíticas com e sem tratamento com o sal quaternário de amônio HDTMA-Cl (cloreto de hexadeciltrimetilamônio): Chocolate, Fluidgel e Sigma, e da argila organofílica Spectrogel. A morfologia das argilas pode ser vista através das Figuras de 39 a 48.

Segundo Neaman *et. al.* (2003) (82) , uma argila lamelar seca pode ser descrita por três unidades estruturais e pelo arranjo dessas unidades no espaço:

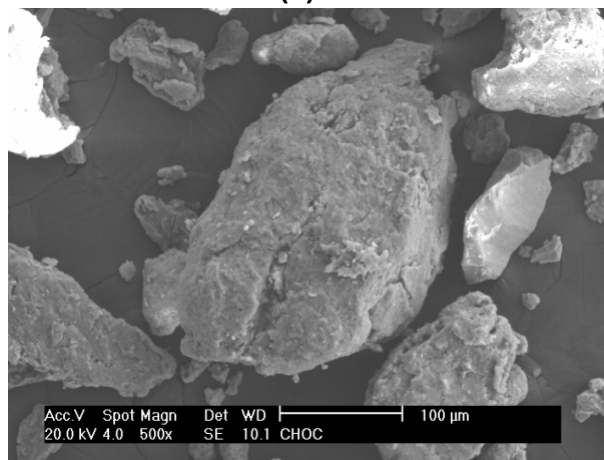
- ? A primeira unidade é a camada (partícula cristalina elementar), no caso das esmectitas de espessura de 10² e de diâmetro entre 1 e 2 μm .
- ? A segunda unidade é o tactóide que é constituído pelo empilhamento das camadas elementares.
- ? A terceira unidade é o aglomerado, constituído por vários tactóides. Os aglomerados se organizam em “cachos” (clusters).

Para cada tipo de unidade estrutural existe um tipo correspondente de porosidade. De acordo com Teixeira (2001) (83), existem os microporos correspondentes ao empilhamento das camadas elementares, com diâmetro de até 20². Há também , os mesoporos (20 a 400²), correspondentes aos poros intertactóides, causados pelo arranjo das partículas dos tactóides. E finalmente os macroporos (>500²), poros interaglomerados que podem existir nos “cachos”, correspondentes aos espaços vazios deixados pelos aglomerados.

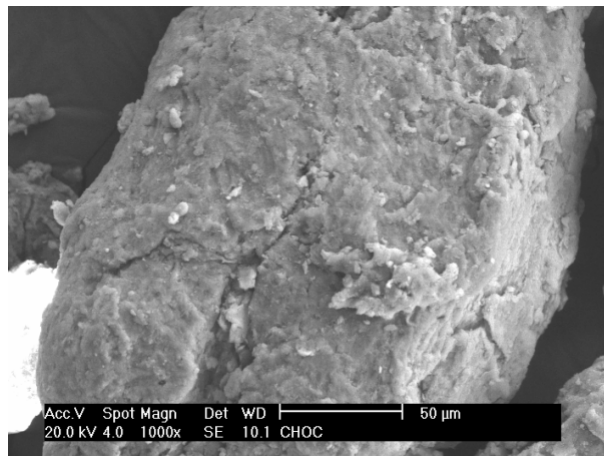
As micrografias eletrônicas de varredura para a amostra Chocolate sem tratamento e Chocolate modificada com o sal HDTMA-Cl (cloreto de hexadeciltrimetilamônio), estão apresentadas nas Figuras 39 a 41.



(a)

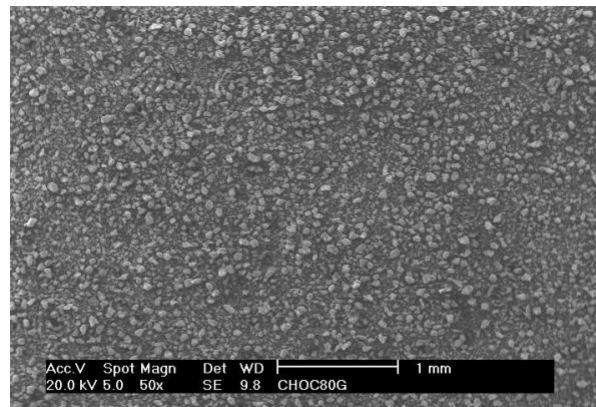


(b)

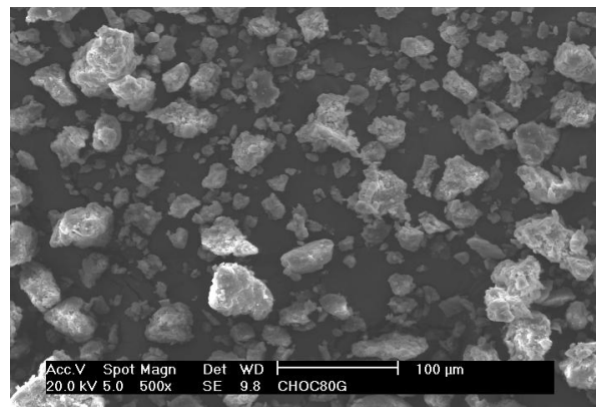


(c)

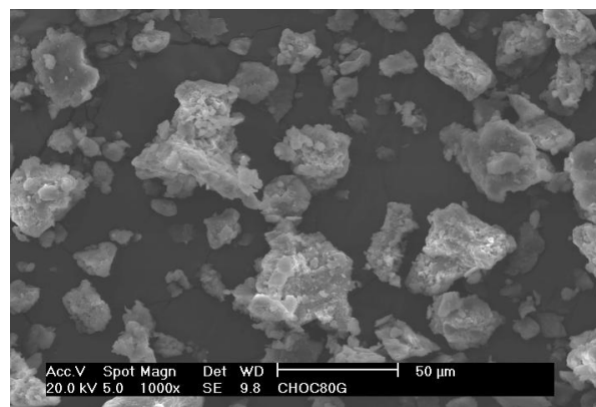
Figura 39: Microscopia eletrônica de varreduras para a amostra Chocolate sem tratamento, com aumentos de: (a) x 50, (b) x 500 e (c) x 1000.



(a)

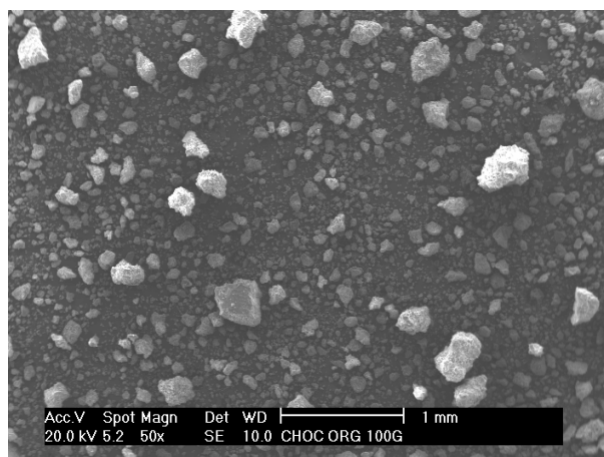


(b)

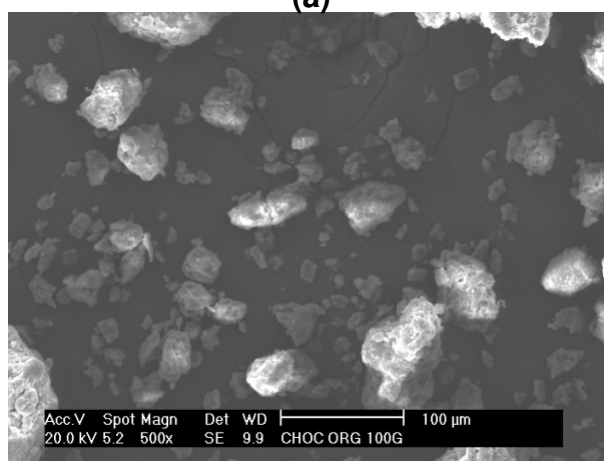


(c)

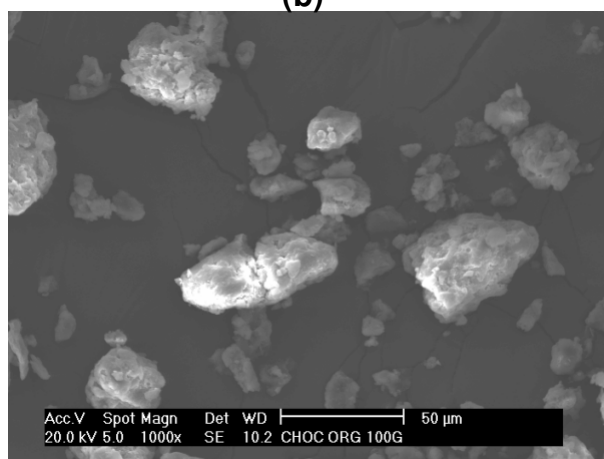
Figura 40: Microscopia eletrônica de varreduras para a amostra Chocolate modificada com o sal HDTMA-Cl (cloreto de hexadeciltrimetilamônio na concentração 0,8meq/g de argila (80G), com aumentos de: (a) x 50, (b) x 500 e (c) x 1000.



(a)



(b)



(c)

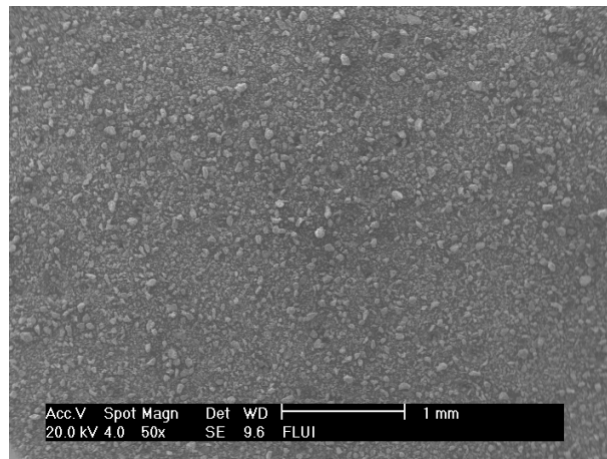
Figura 41: Microscopia eletrônica de varreduras para a amostra Chocolate modificada com o sal HDTMA-Cl (cloreto de hexadeciltrimetilamônio na concentração 1,0meq/g de argila (100G), com aumentos de: (a) x 50, (b) x 500 e (c) x 1000.

De forma geral, a partir de observações diretas das microscopias eletrônicas de varredura (Figuras 39 a 41), é possível verificar que todas as amostras de argila esmectítica Chocolate com e sem tratamento, por serem bentonitas, apresentam morfologias similares. Portanto, observa-se que não há uma distribuição muito homogênea de partículas, pois apresentam grãos de diversos tamanhos, ocasionando, portanto, uma distribuição de partículas irregular. Observa-se ainda que essas amostras são constituídas por aglomerados de perfil irregular (77-79).

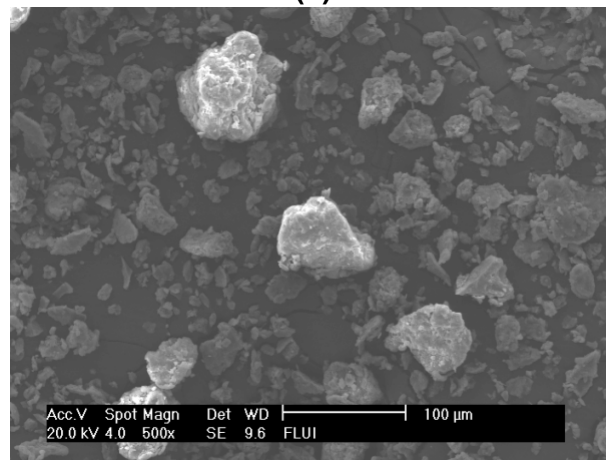
Verifica-se a morfologia lamelar das camadas que formam as partículas elementares, assim como os tactóides (19), formados pelo empilhamento dessas partículas lamelares. Observam-se, também os tactóides ligados entre si, formando aglomerados de diversas dimensões.

As microscopias eletrônicas de varredura para a amostra Fluidgel sem tratamento e Fluidgel modificada com o sal HDTMA-Cl (cloreto de hexadeciltrimetilamônio), estão apresentadas nas Figuras 42 a 44.

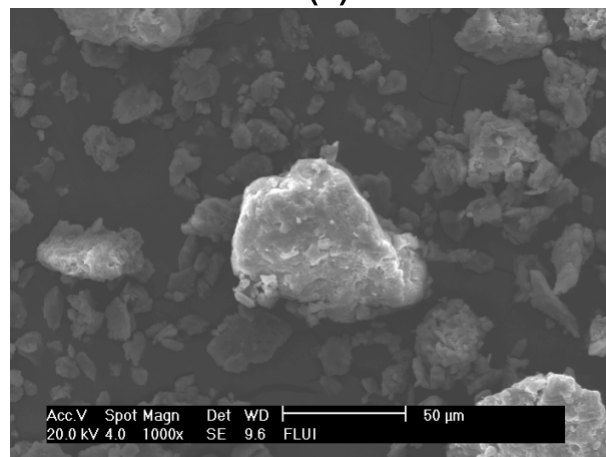
A partir das micrografias da amostra Fluidgel mostrada na Figura 42 (a), pode-se observar as partículas com diâmetros de aproximadamente 43,90 μm . Na Figura 42 (b), se observa um aglomerado com superfície mais ou menos lisa, onde não se distingue claramente a morfologia lamelar dos tactóides que o compõe. Também é possível observar nesta Figura tactóides soltos. Na imagem ampliada deste aglomerado ($\times 1000$), mostrada na Figura 42 (c), é possível distinguir os contornos lamelares de partículas elementares dos tactóides que estão ligados entre si (72).



(a)

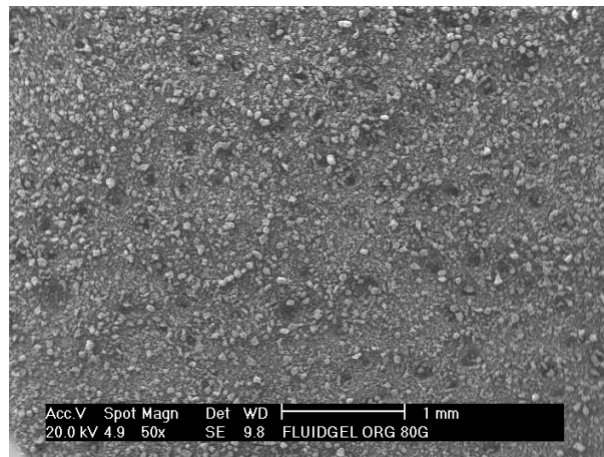


(b)

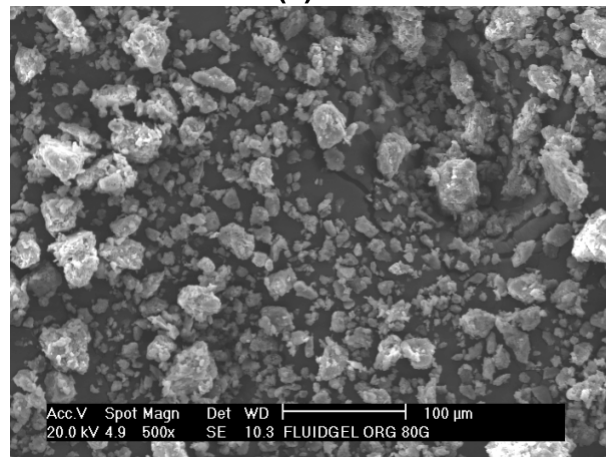


(c)

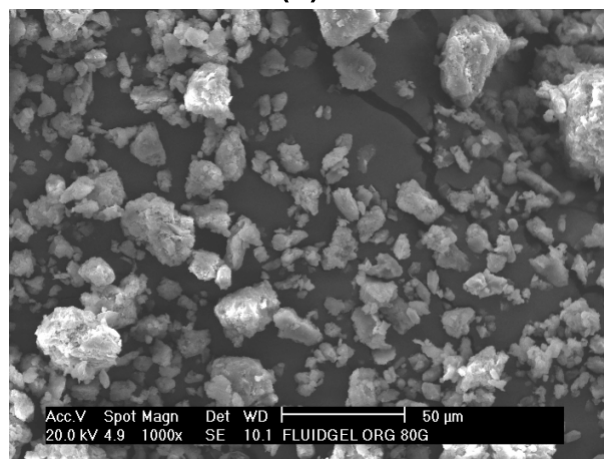
Figura 42: Microscopia eletrônica de varreduras para a amostra Fluidgel sem tratamento, com aumentos de: (a) x 50, (b) x 500 e (c) x 1000.



(a)

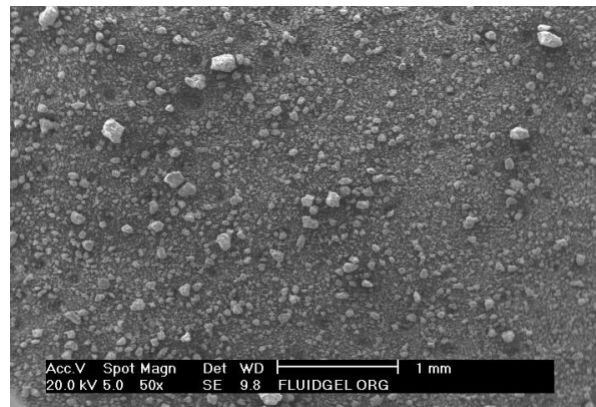


(b)

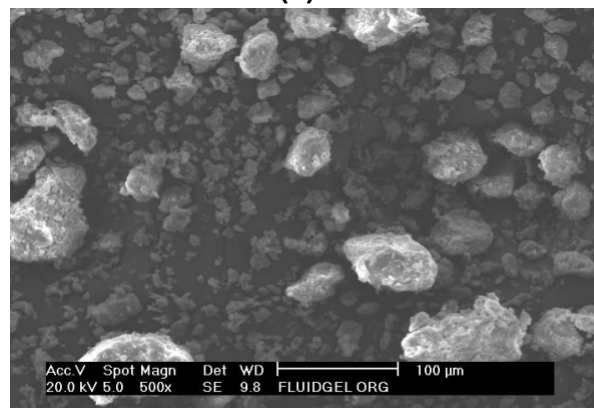


(c)

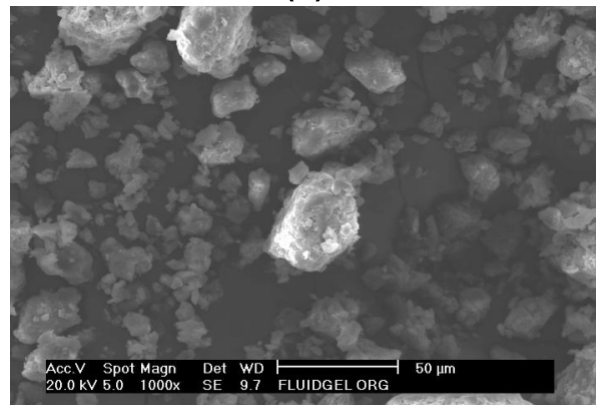
Figura 43: Microscopia eletrônica de varreduras para a amostra Fluidgel modificada com o sal HDTMA-Cl (cloreto de hexadeciltrimetilamônio na concentração 0,8meq/g de argila (80G), com aumentos de: (a) x 50, (b) x 500 e (c) x 1000.



(a)



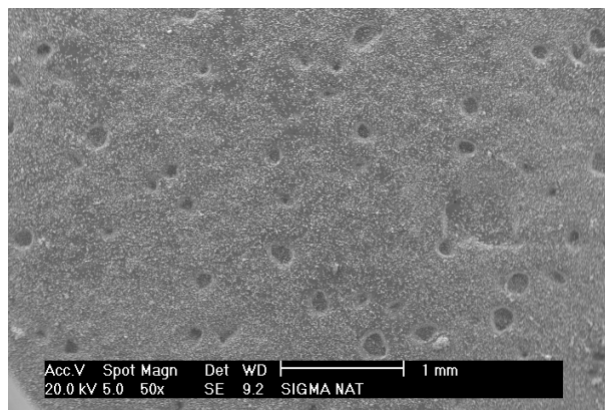
(b)



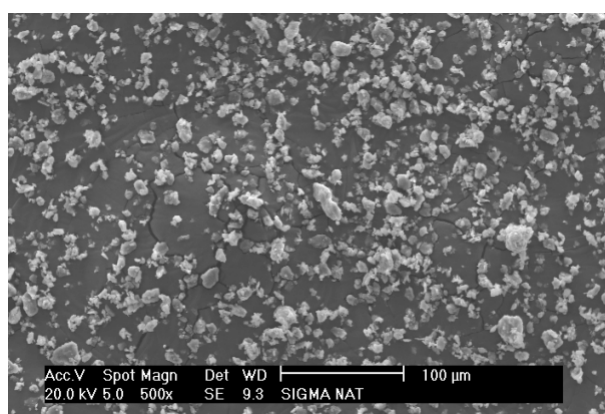
(c)

Figura 44: Microscopia eletrônica de varreduras para a amostra Fluidigel modificada com o sal HDTMA-Cl (cloreto de hexadeciltrimetilamônio na concentração 1,0meq/g de argila (100G), com aumentos de: (a) x 50, (b) x 500 e (c) x 1000.

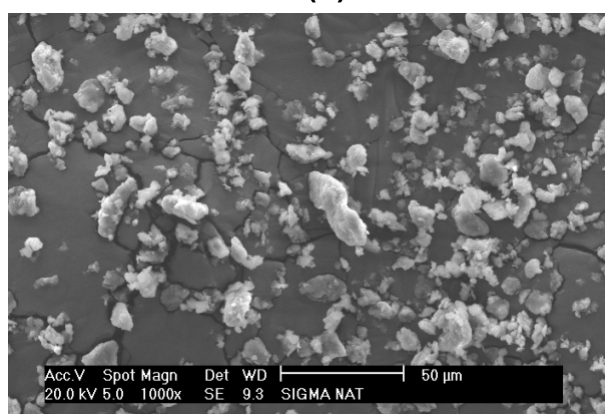
As microscopias eletrônicas de varredura para a amostra Sigma sem tratamento e Sigma modificada com o sal HDTMA-Cl (cloreto de hexadeciltrimetilamônio), estão apresentadas nas Figuras 45 a 47.



(a)

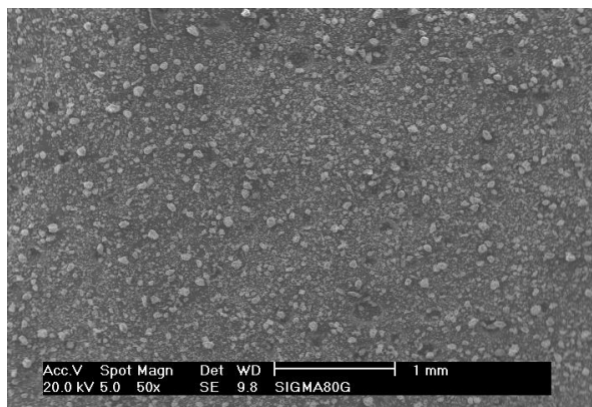


(b)

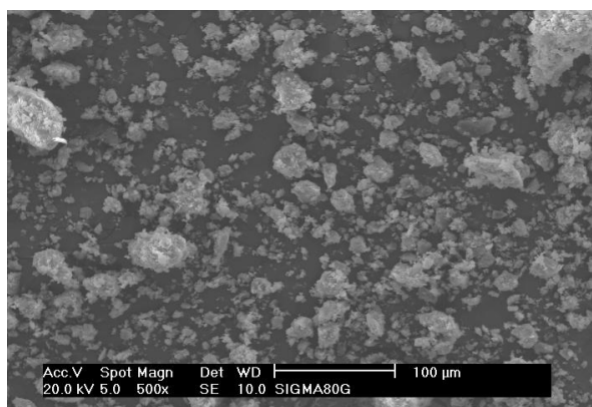


(c)

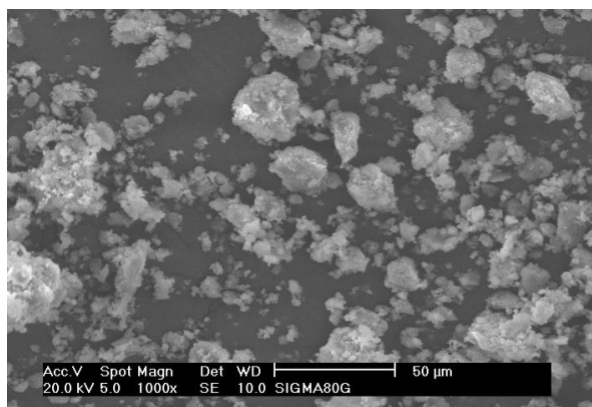
Figura 45: Microscopia eletrônica de varreduras para a amostra Sigma sem tratamento, com aumentos de: (a) x 50, (b) x 500 e (c) x 1000.



(a)

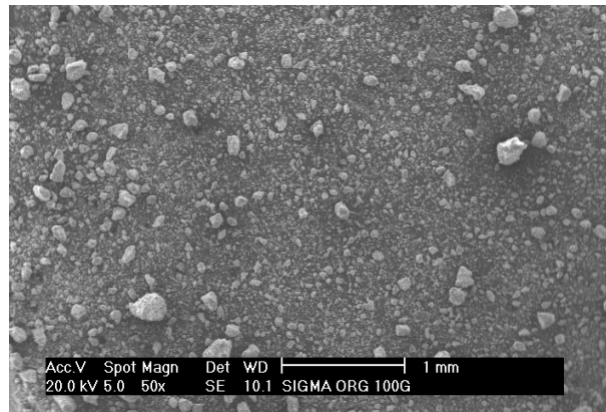


(b)

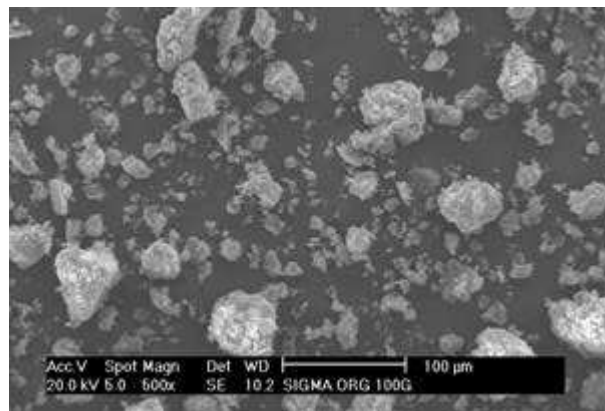


(c)

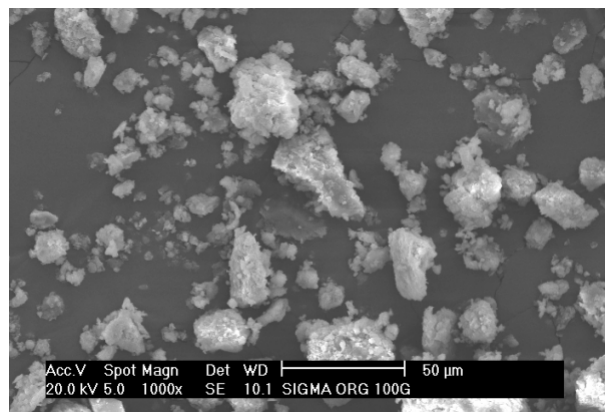
Figura 46: Microscopia eletrônica de varreduras para a amostra Sigma modificada com o sal HDTMA-Cl (cloreto de hexadeciltrimetilamônio na concentração 0,8meq/g de argila (80G), com aumentos de: (a) x 50, (b) x 500 e (c) x 1000.



(a)



(b)

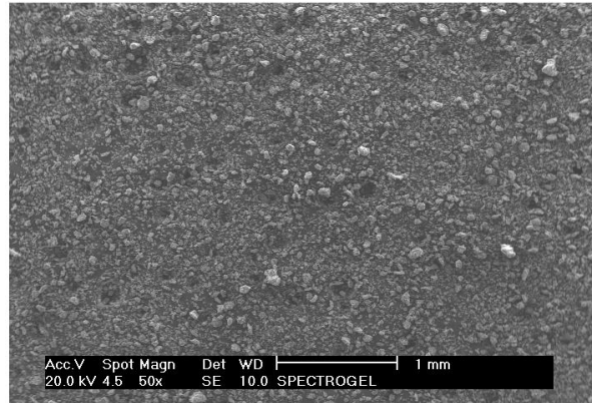


(c)

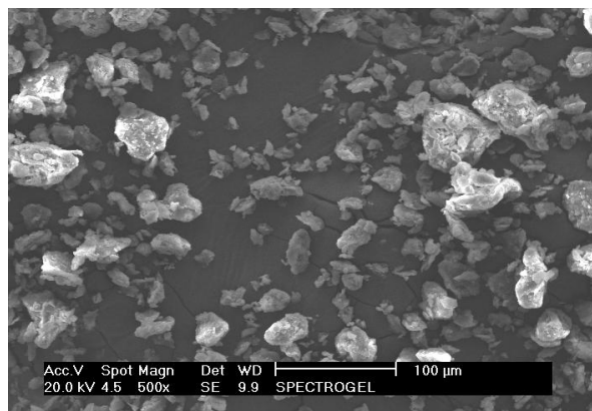
Figura 47: Microscopia eletrônica de varreduras para a amostra Sigma modificada com o sal HDTMA-Cl (cloreto de hexadeciltrimetilamônio na concentração 1,0meq/g de argila (100G), com aumentos de: (a) x 50, (b) x 500 e (c) x 1000.

De forma resumida, a partir de observações diretas das microscopias eletrônicas de varredura da argila esmectítica Sigma sem tratamento Figura 45, Sigma com tratamento na concentração de 0,8meq/g de argila Figura 46 e Sigma com tratamento na concentração de 1,0meq/g de argila Figura 47, observa-se que o material é constituído de aglomerados de perfil irregular de contorno bem definido, com diâmetro em torno de 37,27 μm . Pode-se observar também, a morfologia lamelar das camadas 2:1 característica destes argilominerais (81).

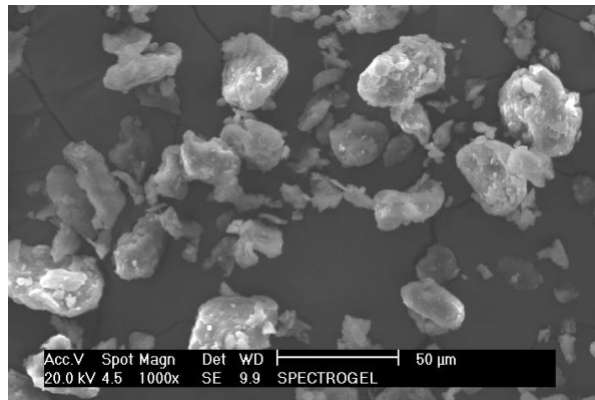
As micrografias eletrônicas de varredura para a amostra Spectrogel estão apresentadas na Figura 48.



(a)



(b)



(c)

Figura 48: Microscopia eletrônica de varreduras para a amostra Spectrogel, com aumentos de: (a) x 50, (b) x 500 e (c) x 1000.

A amostra de argila organofílica importada Spectrogel, mostrada na Figura 48 (b), apresentou morfologia irregular e dimensões variando em torno de 53,81 μm . A partir da Figura 48 (c), podem ser observados claramente a morfologia lamelar das camadas que os constituem, bem como aglomerados formados por tactóides (81).

De forma resumida a Tabela 6, mostra as dimensões das partículas para todas as amostras de argilas esmectíticas hidrofílicas e organofílicas estudadas.

Tabela 6: Variação das dimensões dos aglomerados de partículas das argilas hidrofílicas e organofílicas estudadas.

Amostra	Diâmetro médio das partículas (μm)			
	Sem tratamento	Com tratamento (Sal Genamim)		Com tratamento (Sal desconhecido*)
		0,8meq/g de argila (80G)	1,0meq/g de argila (100G)	
Chocolate	150,65	18,81	18,50	-
Fluidgel	43,90	15,83	15,50	-
Sigma	37,27	32,40	33,26	-
Spectrogel	-	-	-	53,81

*Por se tratar de uma amostra comercial, não foram fornecidos dados do sal quaternário de amônio utilizado para o tratamento da referida amostra.

Através da análise dos dados da Tabela 6, podemos verificar que todas as amostras de argilas esmectíticas sem tratamento com o sal quaternário de amônio apresentaram uma distribuição média de partículas superiores as das respectivas amostras tratadas com o sal quaternário de amônio. Este comportamento indica que o tratamento com o sal HDTMA-Cl (cloreto de hexadeciltrimetilamônio), provoca uma diminuição no tamanho das partículas.

Para concentrações do sal HDTMA-Cl (cloreto de hexadeciltrimetilamônio) 0,8meq/g e 1,0meq/g, verificou-se que não houve alteração significativa no tamanho das partículas.

As amostras de argilas organofílicas obtidas em laboratório (Chocolate, Fluidgel e Sigma) apresentaram tamanho de partícula inferior a amostra de argila organofílica importada (Spectrogel).

4.1.4 – ESPECTROSCOPIA POR ENERGIA DISPERSIVA (EDS)

No mesmo microscópio onde foram realizadas as microscopias eletrônicas de varredura para as amostras Chocolate, Fluidgel, Sigma e Spectrogel (com e sem tratamento), foram realizadas análises para a identificação dos elementos químicos presentes através do acessório de EDS anexado ao equipamento.

A Figura 49 apresenta os resultados obtidos para a amostra Chocolate: (a) sem tratamento, (b) com tratamento na concentração de 0,8meq/g de argila e (c) com tratamento na concentração de 1,0meq/g de argila.

Através da análise de EDS verificou-se que a amostra Chocolate sem tratamento apresenta em sua composição, basicamente, Si e Al, característico de argilas esmectíticas da Paraíba. Traços de Na, Mg e Ca. Apresenta, também em sua composição o Fe.

Ao observar as argilas Chocolate com tratamento com o sal HDTMA-Cl (cloreto de hexadeciltrimetilamônio), independente da concentração (0,8meq/g e 1,0meq/g), é possível identificar qualitativamente os mesmos compostos presentes na argila sem tratamento, além do Cl, O e C, provenientes da composição do sal HDTMA-Cl (cloreto de hexadeciltrimetilamônio).

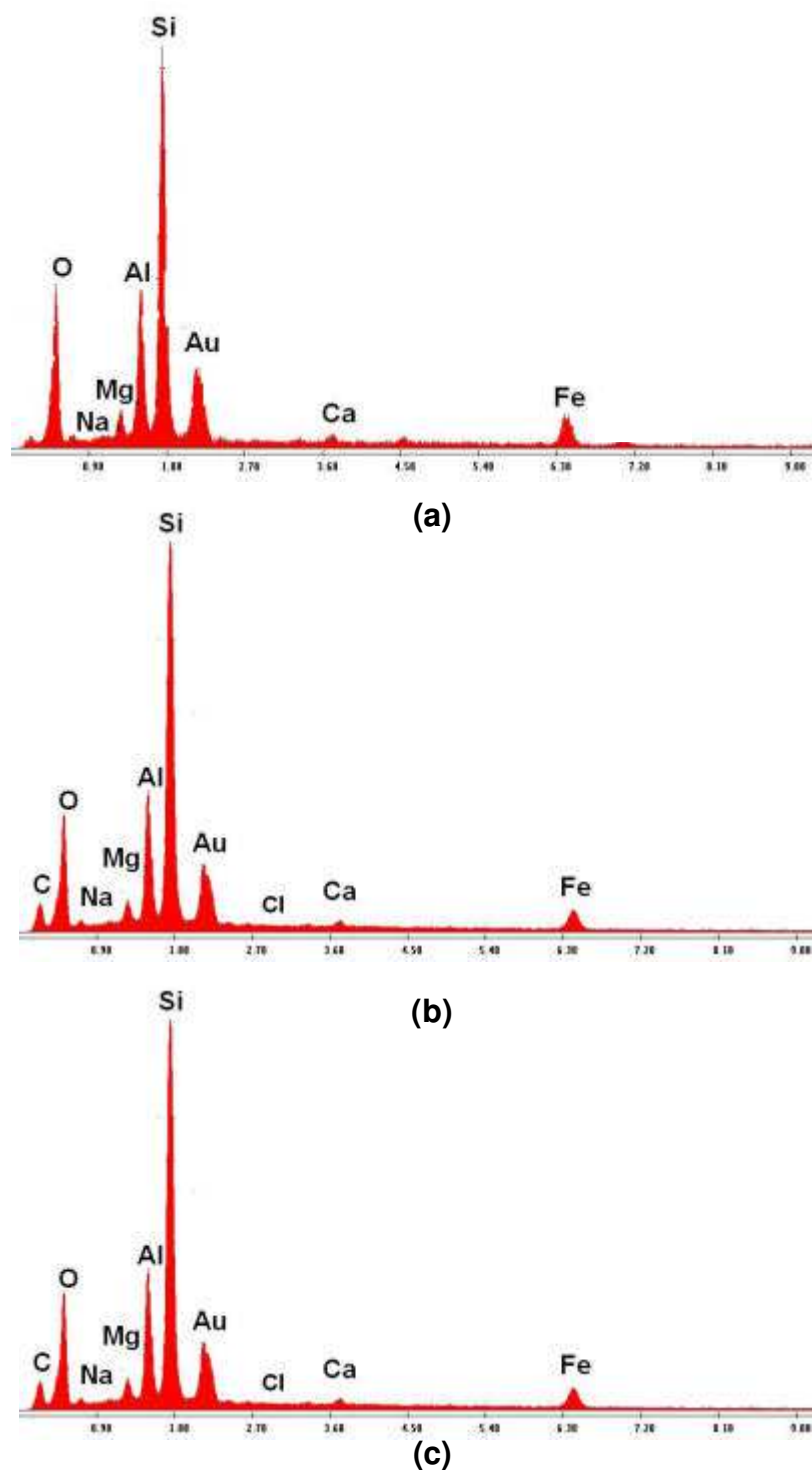


Figura 49: Espectroscopia por energia dispersiva das argila esmectítica Chocolate.

(a) sem tratamento, (b) com tratamento com o sal HDTMA-Cl (cloreto de hexadeciltrimetilamônio) na concentração de 0,8meq/g de argila e (c) com tratamento com o sal HDTMA-Cl (cloreto de hexadeciltrimetilamônio) na concentração de 1,0meq/g de argila

A Figura 50 apresenta os resultados obtidos para a amostra Fluidgel: (a) sem tratamento, (b) com tratamento na concentração de 0,8meq/g de argila e (c) com tratamento na concentração de 1,0meq/g de argila.

A Figura 51 apresenta os resultados obtidos para a amostra Sigma: (a) sem tratamento, (b) com tratamento na concentração de 0,8meq/g de argila e (c) com tratamento na concentração de 1,0meq/g de argila.

Comportamento análogo ao da argila Chocolate sem tratamento e com tratamento com o sal HDTMA-Cl (cloreto de hexadeciltrimetilamônio), pode ser verificado para as argilas Fluidgel e Sigma sem e com o tratamento com o sal HDTMA-Cl (cloreto de hexadeciltrimetilamônio) com diferentes concentrações (0,8meq/g e 1,0meq/g).

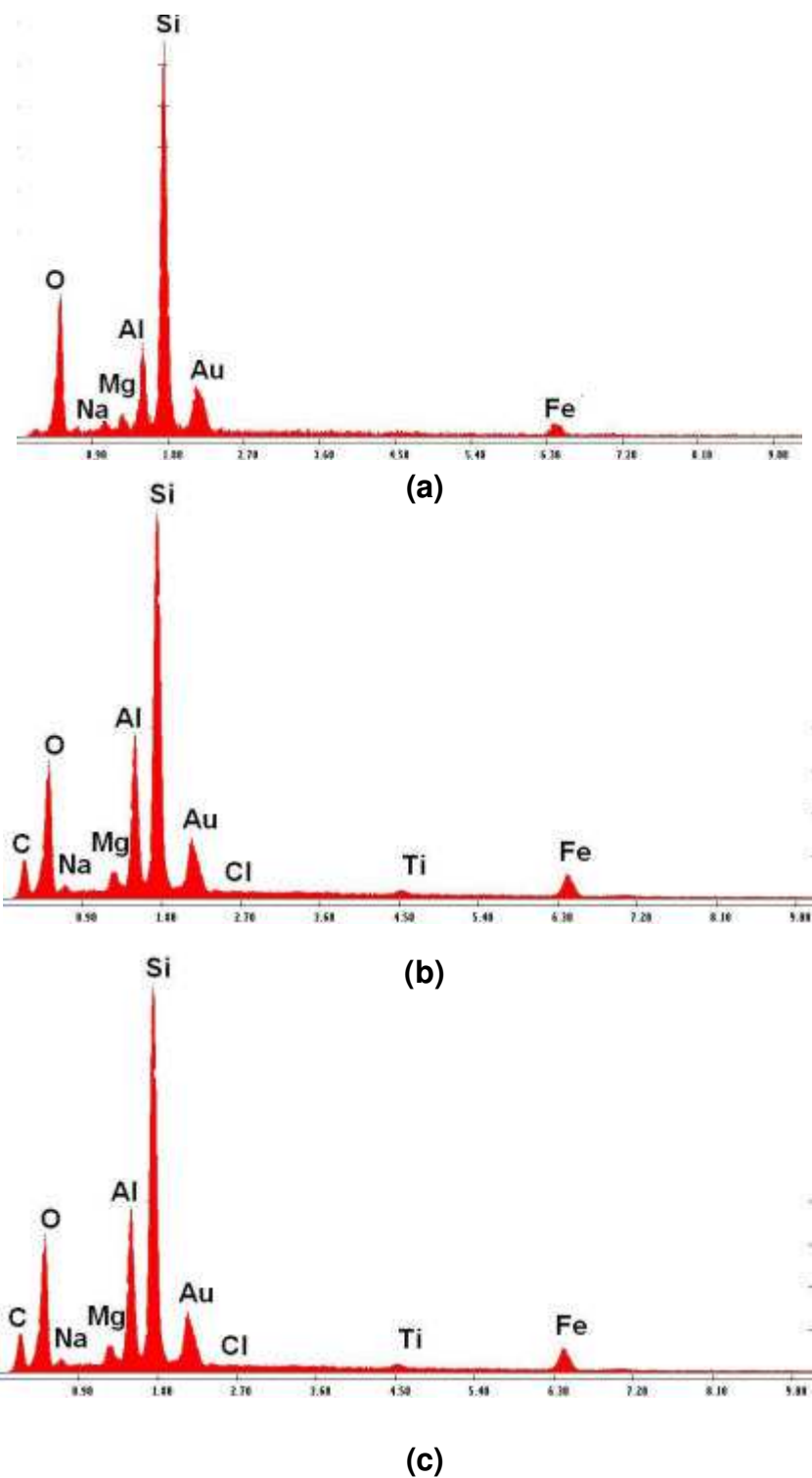


Figura 50: Espectroscopia por energia dispersiva das argila esmectítica Fluidgel. (a) sem tratamento, (b) com tratamento com o sal HDTMA-Cl (cloreto de hexadeciltrimetilamônio) na concentração de 0,8meq/g de argila e (c) com tratamento com o sal HDTMA-Cl (cloreto de hexadeciltrimetilamônio) na concentração de 1,0meq/g de argila

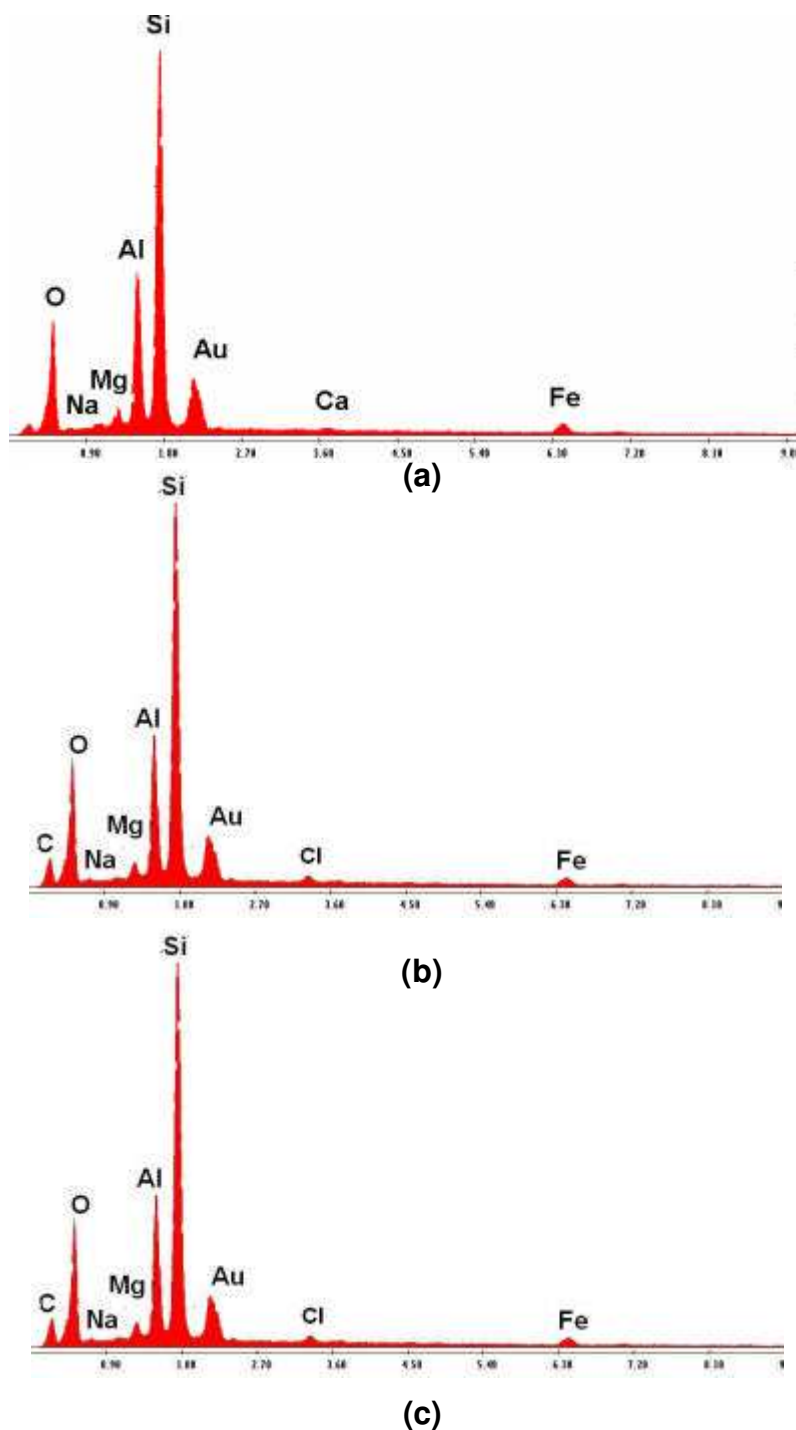


Figura 51: Espectroscopia por energia dispersiva das argila esmectítica Sigma. (a) sem tratamento, (b) com tratamento com o sal HDTMA-Cl (cloreto de hexadeciltrimetilamônio) na concentração de 0,8meq/g de argila e (c) com tratamento com o sal HDTMA-Cl (cloreto de hexadeciltrimetilamônio) na concentração de 1,0meq/g de argila

A Figura 52 apresenta os resultados para a argila esmectítica organofílica Spectrogel.

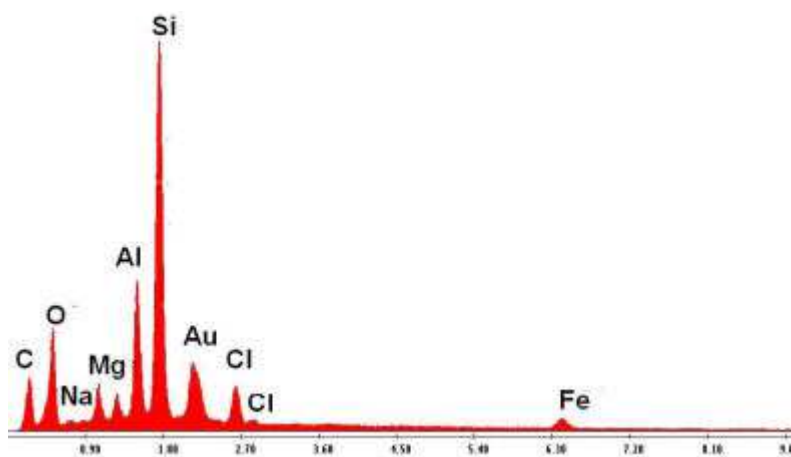


Figura 52: Espectroscopia por energia dispersiva das argila esmectítica organofílica Spectrogel.

Através do resultado de EDS , verifica-se a presença predominante do Si e Al, devido à natureza esmectítica. A presença do C, O e Cl, deve-se a esta ser uma argila organofílica. Percebe-se ainda a presença de Na, Mg e Fe em sua composição.

4.2 - CAPACIDADE DE ADSORÇÃO EM SOLVENTES ORGÂNICOS

Com o objetivo de fazer a medida da capacidade de adsorção dos materiais organofílicos, bem como, das cinco respectivas amostras naturais, utilizou-se a metodologia baseada na norma ASTM F 726 –99 (68).

Baseado nos trabalhos de Pereira (18), foram escolhidos os seguintes solventes orgânicos: óleo diesel, gasolina, etanol, tolueno, xileno, querosene e óleo lubrificante. Os resultados referentes a essas análises são apresentados através dos gráficos em anexo.

Analisando as Figuras de 53 a 59 é possível verificar amostras organofílicas apresentaram um melhor potencial de adsorção nos respectivos solventes. Fazendo uma análise desses dados foi possível destacar as seguintes amostras:

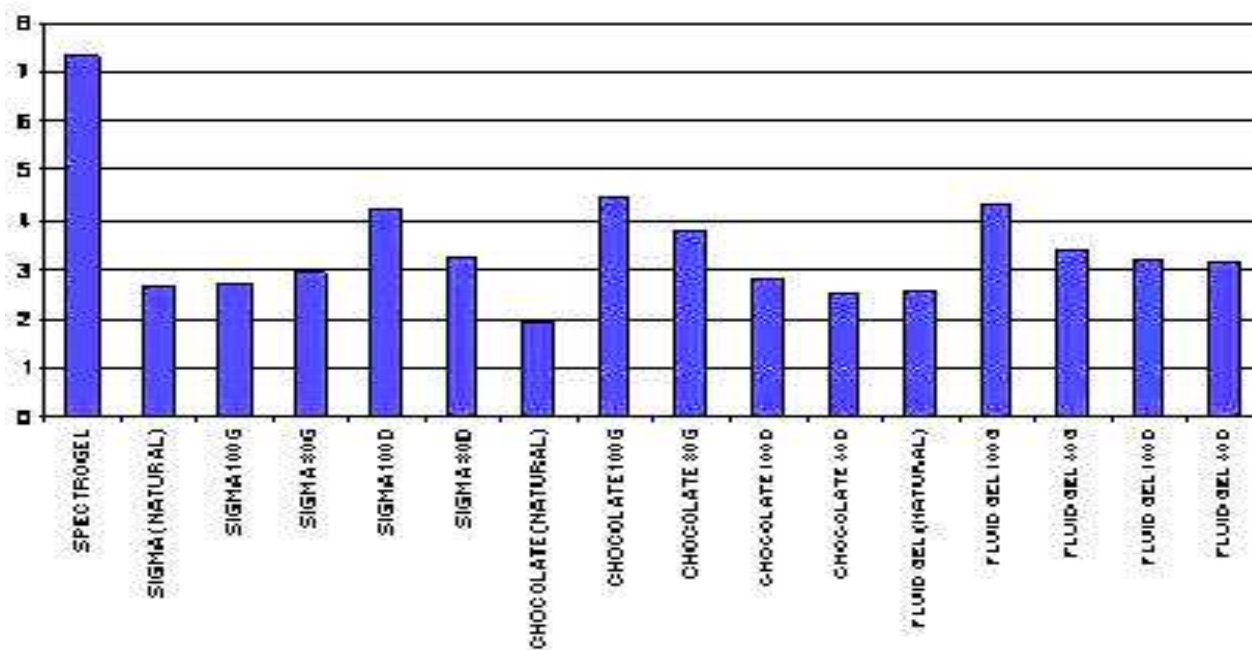


Figura 53: Capacidade de Adsorção em óleo diesel

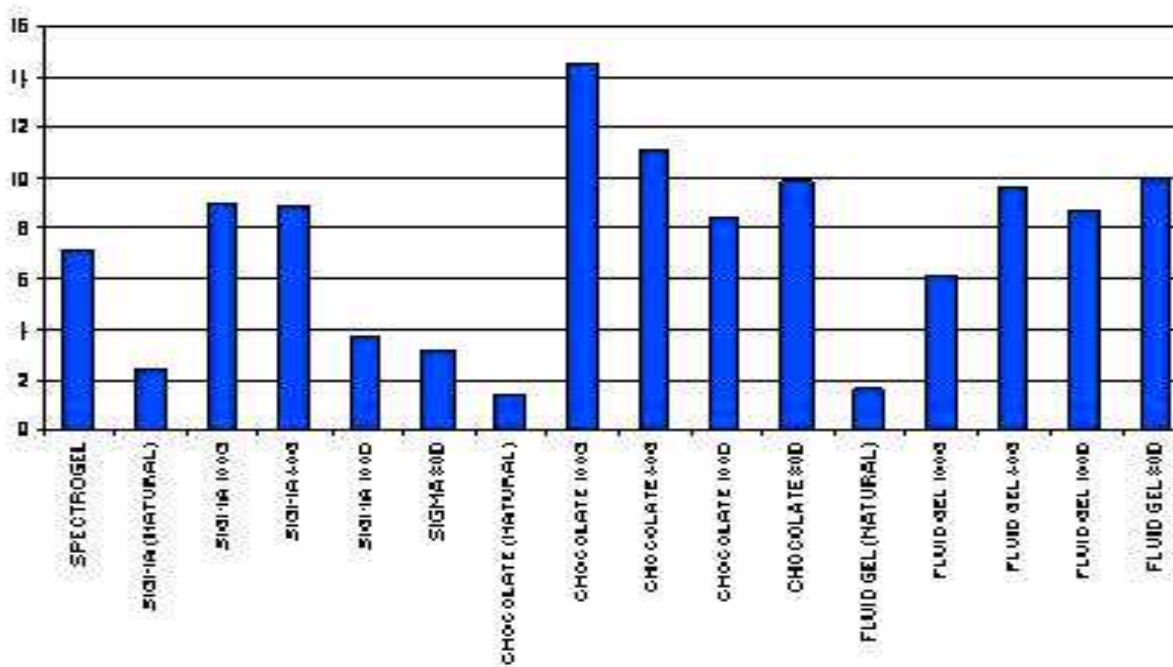


Figura 54: Capacidade de Adsorção em gasolina

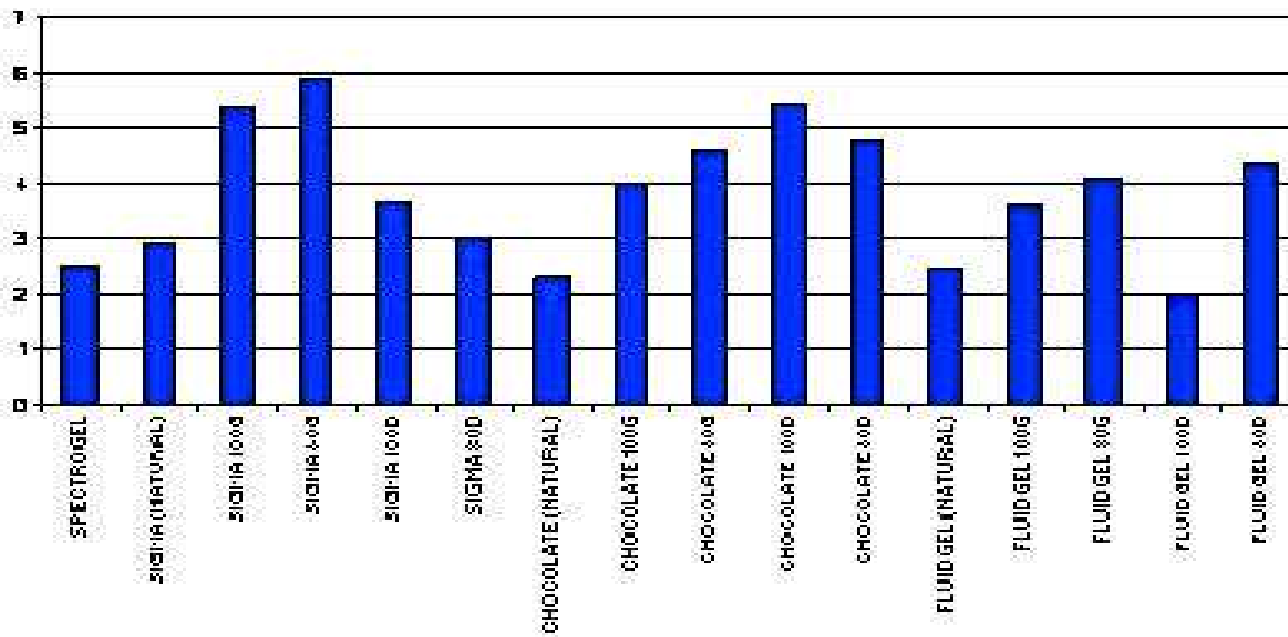


Figura 55: Capacidade de Adsorção em etanol

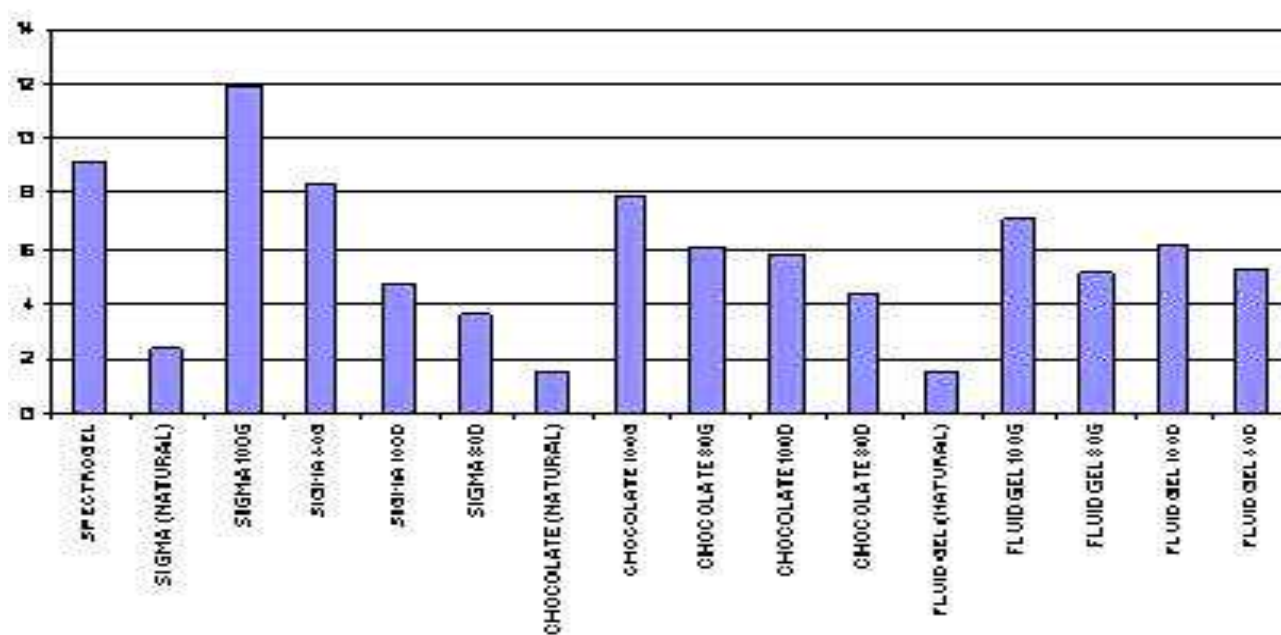


Figura 56: Capacidade de Adsorção em tolueno

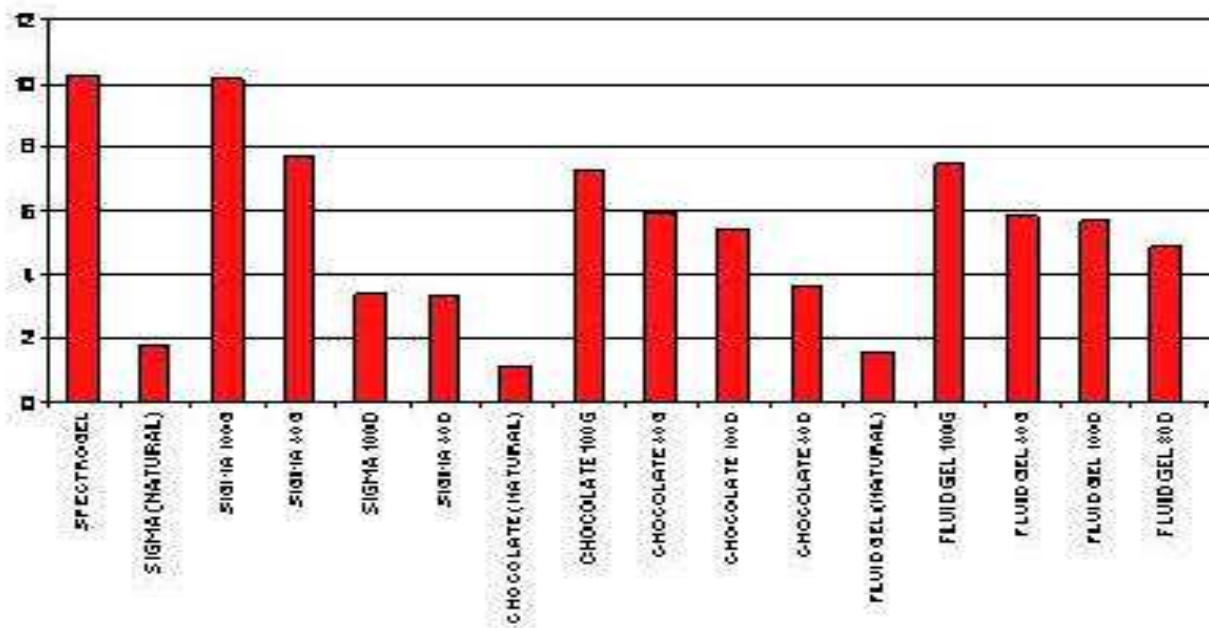


Figura 57: Capacidade de Adsorção em xileno

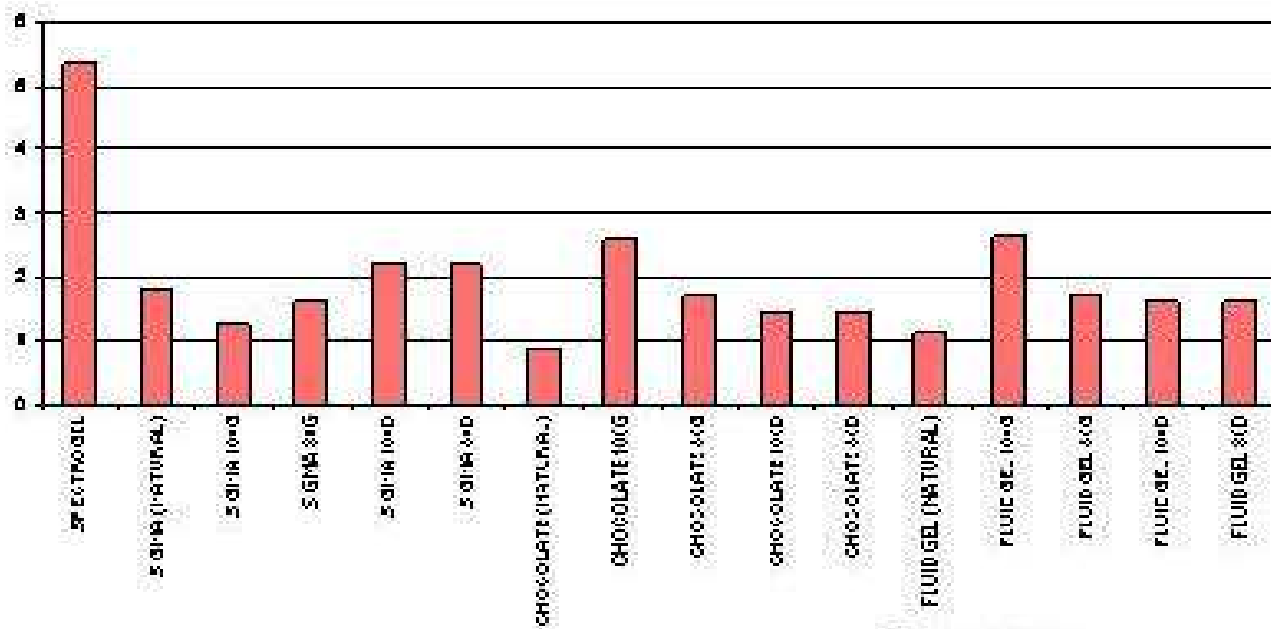


Figura 58: Capacidade de Adsorção em querosene

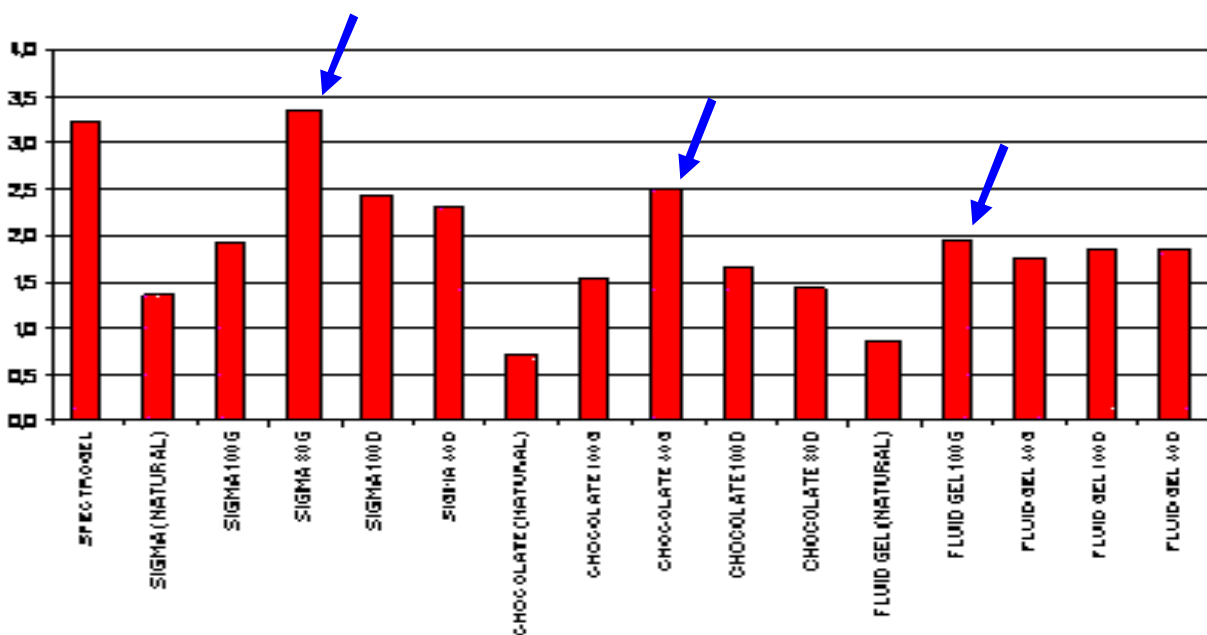


Figura 59: Capacidade de Adsorção em óleo lubrificante

- ? Para o **óleo diesel**: Spectrogel ($7,32 \pm 0,5\%$ g/g), Chocolate 100G ($4,46 \pm 0,5\%$ g/g).
- ? Para a **gasolina**: Chocolate 100G ($14,53 \pm 0,5\%$ g/g), Fluid gel 100G ($9,90 \pm 0,5\%$ g/g).
- ? Para a **etanol**: Sigma 80G ($5,89 \pm 0,5\%$ g/g), Chocolate 100D ($5,46 \pm 0,5\%$ g/g).
- ? Para a **tolueno**: Sigma 100G ($11,95 \pm 0,5\%$ g/g), Chocolate 100G ($7,90 \pm 0,5\%$ g/g),.
- ? Para o **xileno**: Spectrogel ($10,23 \pm 0,5\%$ g/g), Chocolate 100G ($7,32 \pm 0,5\%$ g/g),.
- ? Para o **querosene**: Spectrogel ($5,37 \pm 0,5\%$ g/g), Fluid gel 100G ($2,63 \pm 0,5\%$ g/g).
- ? Para o **óleo lubrificante**: Sigma 80G ($3,35 \pm 0,5\%$ /g), Chocolate 80G ($2,50 \pm 0,5\%$ g/g).

Tendo em vista que o solvente a ser utilizado no teste da separação óleo/água seria o óleo lubrificante, decidiu-se escolher para realização desse ensaio as três amostras que apresentou maior eficiência no teste de capacidade de

adsorção em solventes orgânicos. Foi então escolhida a melhor amostra dentre as sem tratamento, a melhor amostra dentre as comerciais e a melhor amostra dentre as importadas.

Portanto, fazendo uma análise geral da Figura 59 observa-se que as amostras que apresentaram um melhor potencial de adsorção foram: Chocolate 80G, Fluid gel 100G e Sigma 80G . Percebe-se ainda que todas as três amostras selecionadas foram tratadas com o sal quaternário de amônio Genamim CTAC-50.

A Figura 60 mostra uma comparação do potencial de adsorção das três amostras escolhidas:

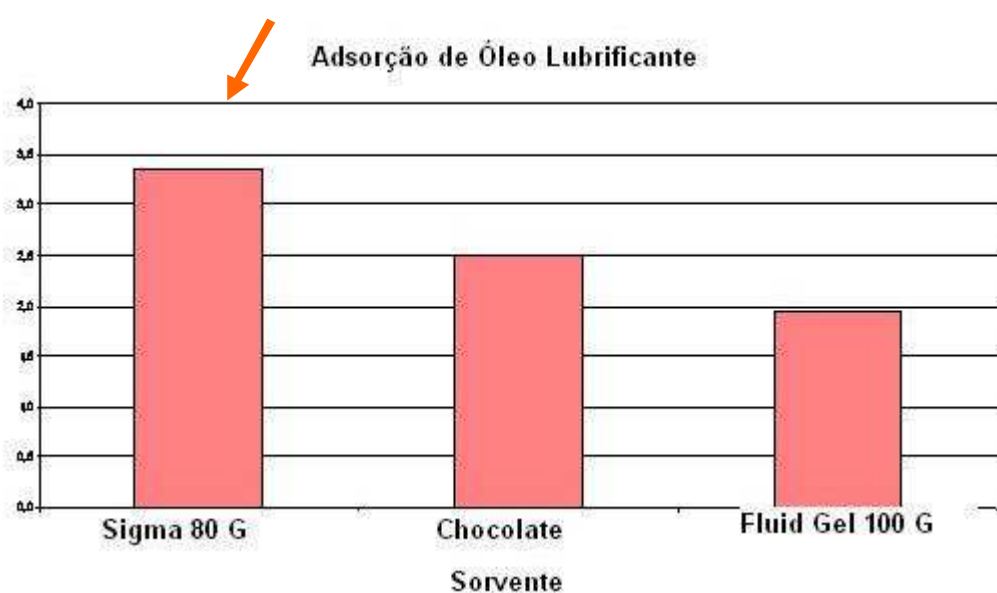


Figura 60: Capacidade de adsorção em óleo lubrificante (g/g) das amostras Sigma com tratamento com o sal HDTMA-Cl (cloreto de hexadeciltrimetilamônio) na concentração de 0,8meq/g, Chocolate sem tratamento e Fluid gel com tratamento com o sal HDTMA-Cl (cloreto de hexadeciltrimetilamônio) na concentração de 1,0meq/g.

Analisando a Figura 60 é possível observar que dentre as três amostras escolhidas (Chocolate 80G, Fluid gel 100G e Sigma 80G), a amostra que apresentou um melhor desempenho de adsorção em óleo lubrificante foi à amostra Sigma 80 G (3,35 g/g).

4.3. - ANÁLISE DO TEOR DE ÓLEO/ÁGUA

Visando realizar uma análise do teor de óleo/água foram realizadas testes, através de um sistema de separação óleo/água em escala de laboratório, com as amostras, Chocolate 80 G, Fluid gel 100 G e Sigma 80 G e Carvão ativado.

Preparou-se emulsões com concentrações de 50 ppm, 100ppm, 500ppm e 1000ppm, de óleo em água.

Para avaliação da eficiência de separação foram coletadas em frascos Pirex, 200 mL da concentração de óleo no permeado e levadas para análise. Esses resultados encontram-se descritos através da Tabela 11.

Através da análise da Tabela 11 é possível verificar que as amostras (Chocolate, Fluidgel, Sigma e Carvão ativado) apresentaram um comportamento similar, pois as mesmas evidenciaram uma concentração de óleo no permeado inferior a $0,01 \text{ ppm} \pm 1\%$. Observa-se ainda que mesmo variando as concentrações (50 ppm, 100ppm, 500ppm e 1000ppm) as amostras permaneceram na mesma faixa de concentração (inferior a $0,01 \text{ ppm}$) apresentando, portanto um desempenho satisfatório de adsorção de óleo e sugerindo que o processo é eficiente para separação óleo/água dentro das condições utilizadas. Esses valores encontram-se de acordo com o exigido pelo CONAMA (2).

O carvão ativado foi utilizado como referência, uma vez que é utilizado na separação óleo/água (35).

Tabela 7: Resultados da separação óleo/água.

Amostras	Concentração de óleo inicial da emulsão (ppm)	Concentração de óleo no permeado (ppm)
CHOCOLATE 80G	50	Inferior a 0,01
	100	Inferior a 0,01
	500	Inferior a 0,01
	1000	Inferior a 0,01
FLUID GEL 100 G	50	Inferior a 0,01
	100	Inferior a 0,01
	500	Inferior a 0,01
	1000	Inferior a 0,01
SIGMA 80G	50	Inferior a 0,01
	100	Inferior a 0,01
	500	Inferior a 0,01
	1000	Inferior a 0,01
CARVÃO ATIVADO	50	Inferior a 0,01
	100	Inferior a 0,01
	500	Inferior a 0,01
	1000	Inferior a 0,01

As Figuras 61 e 62 abaixo mostram as coletas do permeado realizadas antes e após o experimento de separação óleo/água.

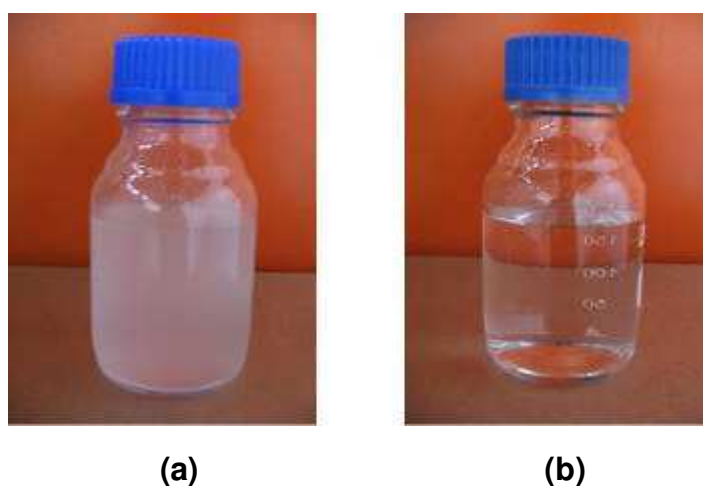


Figura 61: Ilustração das amostras coletadas através do sistema de separação óleo/água (a) amostra coletada antes de passar pela argila organofílica; (b) amostra coletada após ter passado pela argila organofílica

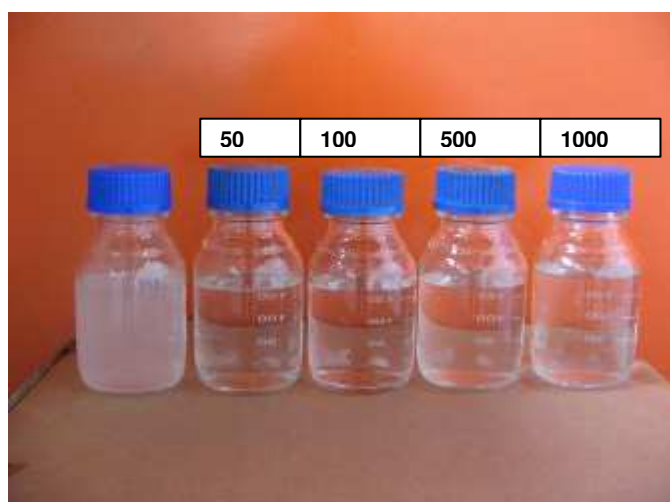


Figura 62: Ilustração do conjunto de amostras coletadas através do sistema de separação óleo/água.

Através das Figuras 61 e 62, é possível verificar (visualmente) que realmente ocorreu uma redução da concentração do teor de óleo na água. A variação das concentrações de óleo em água de 50 ppm, 100ppm, 500ppm e 1000ppm não

afetou o desempenho de adsorção de óleo das argilas organofílicas, confirmando a eficiência do sistema e do material utilizado para separação óleo/água.

CAPÍTULO V

5.0 – CONCLUSÕES

5.1 – CARACTERIZAÇÃO

Argila Chocolate

- ? As mudanças na distância basal sugerem a formação de bicamadas de sais quaternários (HDTMA-Cl) nos espaços interlamelares. A argila Chocolate sem tratamento apresenta uma distância basal de 12,6?, e é modificada com a incorporação do HDTMA-Cl, o valor da distância basal aumenta para 18,1?, quando a concentração do HDTMA-Cl é de 0,8meq/g (80G) e 17,3? quando a concentração do HDTMA-Cl é de 1,0meq/g (100G).
- ? A presença do sal quaternário de amônio (HDTMA-Cl) nos espaços interlamelares foi confirmada por Análise Térmica Diferencial, independente da concentração do sal.
- ? O processo de intercalação não causou modificações substanciais na morfologia das partículas da montmorilonita, independente da concentração do sal.

Argila Fluidgel

- ? As modificações na distância basal sugerem a formação de bicamadas de sais quaternário de amônio (HDTMA-Cl) nos espaços lamelares e estrutura com camada pseudotrimolecular. A argila Fluidgel sem tratamento apresenta uma distância basal de 15,8?, e é modificada com a incorporação do HDTMA-Cl, o valor da distância basal aumenta para 19,7?, quando a concentração do HDTMA-Cl é de 0,8meq/g

(80G) e 20,3? quando a concentração do HDTMA-Cl é de 1,0meq/g (100G).

- ? A presença do sal quaternário de amônio (HDTMA-Cl) nos espaços interlamelares foi confirmada por Análise Térmica Diferencial independente da concentração do sal.
- ? O processo de organofilização não causou modificações substanciais na morfologia das partículas da montmorilonita, independente da concentração do sal.

Argila Sigma

- ? As modificações na distância basal confirmam a formação de bicamadas de sais quaternário de amônio (HDTMA-Cl) nos espaços lamelares e estrutura com camada pseudotrimolecular. A argila Sigma sem tratamento apresenta uma distancia basal de 14,8?, e é modificada com a incorporação do HDTMA-Cl, o valor da distancia basal aumenta para 19,1?, quando a concentração do HDTMA-Cl é de 0,8meq/g (80G) e 17,8? quando a concentração do HDTMA-Cl é de 1,0meq/g (100G).
- ? A presença do sal quaternário de amônio (HDTMA-Cl) nos espaços interlamelares foi evidenciada por Análise Térmica Diferencial, independente da concentração do sal.
- ? O processo de organofilização não causou modificações significativas na morfologia das partículas da montmorilonita, independente da concentração do sal.

5.2 – CAPACIDADE DE ADSORÇÃO

- ? Através da análise da capacidade de adsorção, verificou-se que as amostras organofílicas: Sigma 80G (0,8meq/g), Chocolate 80G (0,8meq/g) e Fluid Gel 100G (1,0meq/g) apresentaram uma maior capacidade de adsorção quando comparadas as demais amostras.

5.3 – ANÁLISE DO TEOR DE ÓLEO/ÁGUA

- ? Através da análise do teor de óleo/água verificou-se que as amostras apresentaram um comportamento similar, pois as mesmas evidenciaram uma concentração de óleo no permeado inferior a 0,01 ppm \pm 1%. Observa-se ainda que mesmo variando as concentrações (50 ppm, 100ppm, 500ppm e 1000ppm) as amostras permaneceram na mesma faixa de concentração (inferior a 0,01 ppm) apresentando, portanto um desempenho satisfatório de adsorção de óleo e comprovando a eficiência do processo de separação óleo/água, pois esses valores encontram-se de acordo com o exigido pelo CONAMA .

5.4 – CONCLUSÃO FINAL

As argilas organofílicas Chocolate (sal HDTMA-Cl com concentração 0,8 meq/g) (sal HDTMA-Cl com concentração 0,8 meq/g), Fluid Gel (sal HDTMA-Cl com concentração 1,0 meq/g) e Sigma ((sal HDTMA-Cl com concentração 0,8 meq/g) são materiais promissores para separação óleo/água.

PERSPECTIVAS PARA NOVOS TRABALHOS

1. Utilizar as amostras deste estudo na obtenção de argilas organofílicas a partir de outros sais quaternário de amônio, realizando o teste de adsorção nos mesmos solventes.
2. Testar todas as amostras obtidas, no sistema de separação óleo/água.
3. Verificar o tempo de vida útil das argilas organofílicas.
4. Verificar o tempo de saturação dessas argilas
5. Estudar métodos potenciais de regeneração das argilas saturadas.
6. Estudar o efeito de diferentes tempos e temperaturas de reação nas propriedades dos materiais organofílicos obtidos.
7. Ampliar a gama de dados passíveis de serem obtidos com o sistema de mini coluna, assim como implementar o aumento de escala utilizando-se colunas de maior capacidade.
8. Verificar a intercalação destes sais quaternários em outras amostras de argila esmectíticas.
9. Realizar estudos sobre a adsorção de outros derivados do petróleo que não tenham sido utilizados na presente pesquisa.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) SILVA, A.A, H.L.LIRA, **Estudo de Membranas Cerâmicas na Separação de Água/Óleo** , Monografia UFCG/ANP/PRH-25, Campina Grande- PB, Julho de 2003.
- (2) PINTO, W. D.; Resoluções do CONAMA, 2000.
- (3) ABREU, S. F. **Recursos minerais do Brasil**, Ed. Edgard Blücher, 2ª ed., V. 1, São Paulo-SP, 324p., 1973.
- (4) SOUZA SANTOS, P. – **Tecnologia de Argilas**, Vol. 1 - fundamentos, Ed. da USP - Ed. Edgard Blücher Ltda 1975.
- (5) GOMES, C. F. **Argilas: o que são e para que servem**. 1ª edição, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 457p., 1988.
- (6) FREIRE, W. A., COSTA, A. C. F. M., NEVES, G.A., **Preparação de Argilas Organofílicas para serem usadas como cargas em Matrizes Poliméricas de Polipropileno, PET, Poliéster e Poliuretano** Relatório parcial de iniciação científica , Campina Grande- PB, Fevereiro de 2003.
- (7) SOUZA SANTOS, P.; VIEIRA COELHO, A. C. – **Argilas como catalisadores industriais** - uma revisão – 1ª parte - Revista Brasileira de Eng. Química, 11, (2), 35-44 1988ª.
- (8) DANA, J. D. **Manual de mineralogia**. Livros Técnicos e Científicos, Rio de Janeiro, 642p., 1969.
- (9) BAILEY, S.W, BRINDLEY, G.W.; JOHNS, W.D.; MARTIN, R.T, ROSS, M. **Summary of national and international recommendations on clay mineral nomenclature**, Clays and clay minerals nº 19, 129, 1971.
- (10) VALENZUELA-DÍAZ, F. R.; SOUZA SANTOS, P. de. **Studies on the acid activation of Brazilian smectitic clays**. Química Nova, v. 24, n.º 3, p. 345-353, 2001.

- (11) GRIM, R. E. **Clay mineralogy**. McGraw-Hill Book Co., New York, 2nd ed., 1968.
- (12) MOORE, D. M.; REYNOLDS Jr., R. C. **X-ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals**. Oxford University Press, 332p., 1989.
- (13) MACKENZIE, R. C. **The classification and nomenclature of clay minerals**. Clays Min. Bull. v. 4, p. 52, 1959.
- (14) NEUMANN, M.G.; GESSNER, F.; CIONE, A.P.P.; ARTORI, R.A. CAVALHEIRO, C.C. S. **Interações entre corantes e argilas em suspensão aquosa**, Química nova 23(6)2000.
- (15) VALENZUELA-DÍAZ, F. R.; SOUZA SANTOS, P. de; SOUZA SANTOS, H. **A importância das argilas industriais brasileiras**. Química Industrial, v. 42, p. 33-37, 1992.
- (16) Material explicativo fornecido pela empresa DOLOMIL INDUSTRIAL Ltda. 2005.
- (17) SOUZA SANTOS, P. **Ciência e tecnologia de argilas**. São Paulo, Edar Blucher, v.3, 2^a Ed., 1992b.
- (18) PEREIRA, K. R. O, RODRIGUES, M.G.F. **Ativação ácida e preparação de argilas organofílicas partindo-se de argila esmectítica proveniente do Estado da Paraíba**., Dissertação de Mestrado, Orientadora: Meiry Gláucia Freire Rodrigues, Campina Grande- PB, Março de 2003.
- (19) JOSÉ, C. V., **Obtenção e caracterização de argilas organofílicas preparadas em laboratório para adsorção de compostos fenólicos visando seu uso no controle ambiental de poluentes industriais**, Tese de Doutorado apresentada ao Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Orientador Prof. Dr. Pedro M. Buchler. São Paulo, 2003.

- (20) Material explicativo fornecido pela empresa BENTONIT UNIÃO NORDESTE S/A 2004.
- (21) Sumário Mineral Brasileiro, Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM). **Bentonita**. 2001.
- (22) Anuário Mineral Brasileiro. **Bentonita e argilas descorantes**. Departamento Nacional de Produção Mineral, p. 190-191, 2001.
- (23) BARAÚNA, O. S. **Argilas esmectíticas do nordeste brasileiro**. Anais do II Congresso Brasileiro de Engenharia de Minas, 2, 667-698, 1993.
- (24) LUZ, A. B. SAMPAIO, J.A. ARAÚJO NETO, M.A. UBM. – **União Brasileira de Mineração** . In.: Usinas de beneficiamento de Minérios do Brasil. Sampaio , J. ^a ; Luz, A.B. da ; Lins , F.A.F. (EDITORES) , CETEM-MCT, 371-376, 2001.
- (25) TRINDADE, M. H. P. A. **Bentonita** . In: Sumário Mineral 2000. Departamento Nacional de Produção Mineral, Brasília .p. 31-32, 2000.
- (26) JUNIOR, M.M.A., SANTANA, L.N.L.; NEVES, G.A., **Transformação de argilas esmectíticas em argilas organofílicas para uso em matrizes de poliestireno(PS), poliamida 6 (PA6), Poli (metacrilato de metila) (PMMA), PVA e poli (acrilamida)**, relatório final de iniciação científica PIBIC/CNPq, Campina Grande- PB , Setembro de 2003.
- (27) BRAZ, E. **Análise da adequação do mercado produtor de barita e de bentonita para perfuração de poços de petróleo**. In: XIX Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa, Anais. Volume 2. BALTAR, C.A.M.; OLIVEIRA, J.C.S.; BARBOSA, J.P. (Editores). Recife, p. 10-17, 2002.
- (28) SILVA, A.A, RODRIGUES, M.G.F., SILVA, M.C., **Craqueamento do N-Heptano sobre Catalisadores**, Relatório final de iniciação científica PIBIC/CNPq, Campina Grande- PB, Agosto de 2001.

(29) SANTOS, S.P. ,PÁDUA , A. A.R. ALMEIDA , M.M. **Estudos de Propriedades de argilas esmectíticas de Campina Grande, Paraíba III. O Ensaio de Greenekelly em esmectitas de diversas cores das localidades de Bravo, Lages e Juá.** Revista cerâmica, 27 (137) Maio de 1981.

(30) GOPINATH,T.R., CRUZ, V.C.A., FREIRE, J.A.- **Estudo comparativo da composição química e as variedades de argilas bentoníticas da região de Boa Vista, Paraíba.** Revista de Geologia , vol.16 nº 1,35-48, 2003.

(31) SOUZA SANTOS , P – **Estudo tecnológico de argilas montmoriloníticas do Distrito de Boa Vista, Campina Grande, Paraíba-** Tese para concurso à cátedra de Química Industrial, Depto. De Engenharia Química EPUSP, São Paulo, (Publicação IPT nº 862, São Paulo), 1976

(32) SANTOS, S.P., SANTOS, S.H., KIYOHARA, P.K., ZANDONADI, A.R.. **Estudos de Propriedades de argilas esmectíticas (montmoriloníticas) de Campina Grande, Paraíba I. Argilas de diferentes cores das localidades de Bravo.** Revista cerâmica, 26 (131) Novembro de 1980.

(33) SANTOS, S.P., SANTOS, S.H., BARAÚNA,O.S., A.R.. **Estudos de Propriedades de argilas esmectíticas de Campina Grande, Paraíba II.** Morfologia de emectitas de diversas cores das localidades de Bravo , Lages e Juá. Revista cerâmica, 26 (131) Novembro de 1980.

(34) SILVA, A.A, RODRIGUES,M.G.F., SILVA, M.C., **Caracterização de Argilas de Boa Vista- PB Pilarizadas,** Relatório final de iniciação científica PIBIC/CNPq, Campina Grande- PB, Agosto de 2000.

(35) ALTHER, G. R. –**Using organoclays to enhance carbon filtration,** Waste Management, 22 (5), 507-513, 2002..

(36) SILVA, A. A., KOZIEVITCH, V. F. J., TOFFOLI, S. M., FERREIRA, M.S., RODRIGUES, M. G. F., LIRA, H. L., VALENZUELA-DÍAZ, F. R. **Preparação e**

análise do inchamento de argilas organofílicas em tolueno, óleo diesel e etanol partindo-se de bentonitas da Paraíba, Univap,2002.

(37) SILVA, A. A.; KOZIEVITCH, V. F. J.; JOSÉ, C. L. V.; TOFFOLI, S. M.; RODRIGUES, M. G. F.; LIRA, H. L.; FERREIRA, H. C.; VALENZUELA-DÍAZ, F. R. **Preparação de argilas organofílicas partindo-se de bentonitas de Campina Grande, Paraíba.** Anais do 46º Congresso Brasileiro de Cerâmica (CD-Rom), São Paulo-SP, 2002.

(38) SHARMASARKAR, S.; JAYNES, W. F.; VANCE, G. F. **BTEX sorption by montmorillonite organo-clays: TMPA, ADAM, HDTMA.** Water air and soil pollution, v. 119, n. 1-4, p. 257-273, 2000.

(39) LABA, D. **Rheological properties of cosmetics and toiletries.** New York: Editora Marcel Dekker, 1993.

(40) JOSÉ, C. L. V.; PINTO, C. A.; VALENZUELA DÍAZ, F. R.; BÜCHLER, P. M. **Sintetização de argilas organofílicas visando seu uso no controle ambiental de resíduos de fenol.** Anais do 46º Congresso Brasileiro de Cerâmica (CD-Rom), São Paulo-SP, p. 1685-1695, 2002.

(41) VIANNA, M. M. G. R.; JOSÉ, C. L. V.; PINTO, C. A.; BÜCHLER, P. M.; VALENZUELA-DÍAZ, F. R. **Preparação de duas argilas organofílicas visando seu uso como sorventes de hidrocarbonetos.** Anais do 46º Congresso Brasileiro de Cerâmica (CD-Rom), São Paulo-SP, p. 1860-1871, 2002.

(42) SHENG, G. Y.; BOYD, S. A. **Relation of water and neutral organic compounds in the interlayers of mixed Ca/trimethylphenylammonium-smectites.** Clays and Clay Minerals, v. 46, p. 10-17, 1998.

(43) ZHANG, Z. Z.; SPARKS, D. L.; SCRIRNER, N. C. **Sorption and desorption of quaternary amine cations on clays.** Environmental Science & Technology, v. 27, n. 8, p. 1625-1631, 1993.

- (44) REIS, M. **Química integral** ed. FTD, SP 624p. 1998.
- (45) RECK, R.A **Quaternary ammonium compounds- kirk/ othmer's** encyclopedia of chemical technology 3rd ed. Vol.13 ,p.233, vol 19 p.521; Wiley New York, 1985.
- (46) HERGA. **Quaternários de amônio Herga**, Herga ind. Quim, RJ 1985.
- (47) VALENZUELA-DÍAZ, **Preparação, a nível de laboratório de algumas argilas esmectíticas organofílicas**, Tese de Doutorado apresentada ao Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 1994.
- (48) BARRETO, E. P. **Caracterização de argilas organofílicas por análises térmicas**. Dissertação apresentada à EPUSP. São Paulo 2003.
- (49) VAN OLPHEN, H. **An introduction to clay colloid chemistry** , 2nd ed. Krieger publishing company, Malabar , Florida 1991.
- (50) VALENZUELA-DÍAZ, F. R. **Preparation of organophilic clays from a Brazilian smectitic clay**. Key Engineering Materials, v. 189-191, p. 203-207, 2001.
- (51) VALENZUELA-DÍAZ, F. R.; MOURÃO, W. S. B.; VIEIRA COELHO, A. C.; SOUZA SANTOS, P. de. **Obtenção de algumas argilas organofílicas; influência da concentração das dispersões aquosas de partida**. Anais do 12^o Congresso Brasileiro de Engenharia Química (CD-Rom), Porto Alegre-RS, 1998.
- (52) VALENZUELA-DÍAZ, F. R. **Obtenção de argilas organofílicas partindo-se de argila esmectítica e do sal quaternário de amônio "ARQUAD 2HT-75"**, Anais do 43^o Congresso Brasileiro de Cerâmica (CD-Rom), Florianópolis-SC, p. 43201-43213, 1999.
- (53) PINNAVAIA, T. J. **Polymer-Clay Nanocomposites**. John Wiley, New York, 2001.

(54) GOMIDE, L., Princípios da Operações Unitárias, Editora LTC, Rio de Janeiro, 1988

(55) PENA, R.S. **Contribuição ao estudo da adsorção de cátions por alumina ativada**. Texto extaído do Exame de qualificação apresentado ao Departamento de Engenharia Química Da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo,1999.

(56) SHWINDT,R.**Arcilas organofílicas modernas para el contrl reologico de pinturs**. Química e Industria, v.34, n.5, p. 465-469, 1988.

(57) SENG,G.;XU,S. BOYD,S. **Cosorption of organic contaminants from water by hexadecyltrimethylammonium-exchaged clays**. Wat. Res. Vol.30, n.6, p. 1483-1489,1996.

(58) ZHU,L.;LI,Y;ZHANG,H. **Sorption og organobentonites to some organic pollutants in water**. Environmental Science e Technology, V.31, N.5, 1997.

(59) HARADA, F.H. **Produção mais limpa e estação de tratamento de efluentes industriais**. Exame de qualificação EPUSP. 2004;

(60) REED,M.; JOHANSEN, O.; BRANDVIK, P. J.; DALING, P.; LEWIS, A.; FIOCCO, R.;MACKAY, D.; PRENTKI, R.; **Oil Spill Modeling Towards the Close 20th Century: Overview of the State of the Art**; Spill Science & Technology Bulletin, Vol. 5 n^o 1, pp 3-16, 1999

(61) SAWAMURA, M.Y. **Desemuslificação de águas residuárias de indústrias de refino de óleo lubrificante: 2000**

(62) PINNAVAIA, T. J., BEALL, G. W. (Editores) –**Polymer-clay nanocomposites**, Wiley, Chichester, Inglaterra, 2000.

(63) KOH, S-M, DIXON, J. B. –***Preparation and application of organo-minerals as sorbents of phenol, benzene and toluene***, Applied Clay Science, 18, 111-122, 2001.

(64) KOCH, D. –***Bentonites as a basic material for trechnical base liners and site encapsulation cut-off walls***, Applied Clay Science, 21, 1-11, 2002.

(65) COLE, G. M. –***Assessment and Remediation of Petroleum Contaminated Sites***, Lewis Publishers, Boca Raton, EUA, 1994.

(66) ALTHER, G. R. –***Organically modified clay removes oil from water***, Waste Management, 15(8), 623-628, 1995.

(67) CABONADO-Produtos Químicos . Inforamtivo técnico. São Paulo, 2004;

(68) Standard Methods of Testing Sorbent Performance of Adsorbents” utilizando a norma ASTM F 726 –99

(69) NOVICKIS, R. W..***Síntese de Material Carbonoso Nanoestruturado e Aplicações deste em Tratamento de Água como uma Alternativa Econômica***, monografia EPUSP 2005.

(70) WANG, C. C.; JUANG, L. C.; LEE, C. K.; HSU, T. C.; LEE, J. F.; CHAO, H. P. – ***The effects of exchanged cation, compression, heating and hydration on textural properties of bulk bentonite and its corresponding purified montmorillonite*** Journal of Colloid and Science, 280, 27-35, 2004.

(71) XI, Y.; DING, Z.; HE, H.; FROST, R. L. ***Structure of organoclays—an X-ray diffraction and thermogravimetric analysis study*** – Journal of Colloid and Interface Science, 277, 116-120, 2004.

(72) SHEM, Y. H. ***Preparations of organobentonite using nonionic surfactants*** – Chemosphere, 44, 989-995, 2001.

(73) CHOY, J. H.; KWAK, S. Y.; HAN, Y. S.; KIM, B. W. – **New organo-montmorillonite complexes with hydrophobic and hydrophilic functions**

Materials Letters, 33, 143-147, 1997.

(74) KOZAK, M.; DOMDA, L. – **Adsorption of the quaternary ammonium salts on montmorillonite** Journal of Physics and Chemistry of Solids, 65, 441-445, 2004.

(75) TAHANI, A.; KARROMA, M.; DAMME, H. V.; LEVITZ, P.; BERGAYA, F. - **Adsorption of a Cationic Surfactant on Na-Montmorillonite: Inspection of Adsorption Layer by X-Ray and Fluorescence Spectroscopies** - Journal of Colloid and Interface Science, 216, 242-249, 1999.

(76) XI, Y.; DING, Z.; HE, H.; FROST, R. L. **Structure of organoclays—an X-ray diffraction and thermogravimetric analysis study** – Journal of Colloid and Interface Science, 277, 116-120, 2004.

(77) BOREZEK, J. L.; HARRIS, W. G.; KIZZA, P. N. – Clays and Clay Minerals, 50, 11, (2002).

(78) JAYNES, W. F.; BOYOL, S. A.; - Sal Science of American Journal, 55, 43-48, 1991a.

(79) LOGALY, G. - Clays and Clay Minerals, 30, 215-222, 1982.

(80) SORA, I. N., ZAMPORI, L., PELOSATO, R., BOTTA, D. DOTELLI, G. and VITELLI, M. – **Matrix optimization for hazardous organic waste sorption**, Applied Clay Science, 28, 43-54, 2005.

(81) REHAB, A. And SALAHUDDIN, N. – **Nanocomposite materials based on polyurethane intercalated into montmorillonite clay**, Materials Science and Engineering A, 399, 368-376, 2005.

(82) NEAMAN, A., PELLETIER, M., VILLIERAS, F., *Applied Clay Science*, 22, 153-168, 2003.

(83) TEIXEIRA, V. G., *Química Nova*, 24, 808-8018, 2001.

ANEXOS

Legislação Ambiental

Segundo o Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA (2), em sua resolução nº20, de 18 de julho de 1986, as águas doces, salobras e salinas do Território Nacional são classificadas de acordo com os seus usos preponderantes, da seguinte forma:

A) Águas Doces

I – Classe Especial – águas destinadas :

- a) abastecimento doméstico sem prévia ou com simples desinfecção;
- b) à prevenção do equilíbrio natural das comunidades aquáticas;

II – Classe 1 – águas destinadas :

- a) ao abastecimento doméstico após tratamento simplificado;
- b) à proteção das comunidades aquáticas;
- c) à recreação de contato primário;
- d) à irrigação de hortaliças que são consumidas cruas e as frutas que se desenvolvem em solo e que sejam ingeridas cruas sem remoção de película;
- e) à criação animal ou intensiva de espécies destinadas a alimentação;

III – Classe 2– águas destinadas :

- a) ao abastecimento doméstico após tratamento convencional;
- b) à proteção das comunidades aquáticas;
- c) à recreação de contato primário;
- d) à irrigação de hortaliças e plantas frutíferas;
- e) à criação animal ou intensiva de espécies destinadas a alimentação;

IV – Classe 3– águas destinadas :

- a) ao abastecimento doméstico após tratamento convencional;
- b) à irrigação de culturas arbóreas, cerealíferas e forrageiras;
- c) à dessedentação de animais;

V – Classe 4 – águas destinadas :

- a) à navegação;
- b) à harmonia paisagística;
- c) aos usos menos exigentes;

B) Águas Salinas

V I– Classe 5 – águas destinadas :

- a) à recreação de contato primário;
- b) à proteção das comunidades aquáticas;
- c) à criação animal ou intensiva de espécies destinadas a alimentação;

VII– Classe 6 – águas destinadas :

- a) à navegação;
- b) à harmonia paisagística;
- c) à contatos secundários;

C) Águas Salobras

VIII– Classe 7 – águas destinadas :

- a) à recreação de contato primário;
- b) à proteção das comunidades aquáticas;
- c) à criação animal ou intensiva de espécies destinadas a alimentação;

IX– Classe 8 – águas destinadas :

- a) à navegação;
- b) à harmonia paisagística;
- c) à contatos secundários;

No artigo 21 desta mesma resolução, o CONAMA ainda estabelece que: os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados, diretos ou indiretamente, nos corpos de água desde que obedeça a seguinte condição:

- a) pH entre 5 a 9;
- b) temperatura inferior a 40°C;
- c) materiais sedimentáveis até 1 ml/litro;
- d) vazão máxima de lançamento de até 1,5 vezes a vazão média do agente poluidor;
- e) óleos e graxas
 - minerais, até 20 mg/L;
 - vegetais e gorduras animais, até 50 mg/L;
- e) ausência de materiais flutuantes.