



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



**SÍNTESE DE ARGILAS ORGANOFÍLICAS COM DIFERENTES SAIS
ORGÂNICOS.**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Aluna: Mariaugusta Ferreira Mota

CAMPINA GRANDE
2010

MARIAUGUSTA FERREIRA MOTA

SÍNTESE DE ARGILAS ORGANOFÍLICAS COM DIFERENTES SAIS
ORGÂNICOS.

Área de Concentração: Recursos Naturais e Meio Ambiente

Orientadores: Prof^a. Dr^a. Meiry Gláucia Freire Rodrigues (UAEQ/CCT/UFCG)

Prof. Dr. Fabricio Machado Silva

CAMPINA GRANDE – PB
2010

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCC

M917s Mota, Mariaugusta Ferreira.
Síntese de argilas organofílicas com diferentes sais orgânicos /
Mariaugusta Ferreira Mota. — Campina Grande, 2010.
76f.: il. col.

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

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Meiry Gláucia Freire Rodrigues.

Referências.

1. Argilas Bentonitas. 2. Organofilização. 3. Emulsão Óleo/Água. I.
Título.

CDU 666.322(043)

UFCC - BIBLIOTECA - CAMPUS I	
AS-12-11	4374-11
deacas	

MARIAUGUSTA FERREIRA MOTA

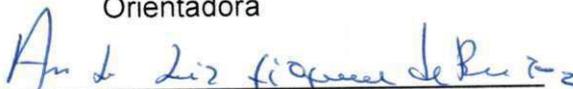
SÍNTESE DE ARGILAS ORGANOFÍLICAS COM DIFERENTES SAIS
ORGÂNICOS.

DISSERTAÇÃO AVALIADA EM: 09 / 11 / 2010

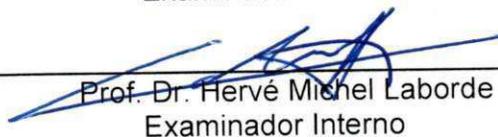
EXAMINADORES:



Prof^ª. Dr^ª. Meiry Gláucia Freire Rodrigues
Orientadora



Prof. Dr. André Luiz Fiquene de Brito
Examinador Interno



Prof. Dr. Hervé Michel Laborde
Examinador Interno

CAMPINA GRANDE – PB
2010

*À minha filha Mariah que hoje é e sempre
será a razão da minha vida.*

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela fortaleza que Ele é na minha vida, por me guiar, me iluminar e me proporcionar forças para enfrentar todas as etapas.

À minha família, pelo que ela representa, meu pai Lourivaldo Mota e minha mãe Miraneide Ferreira por sempre apoiarem as minhas decisões, pelo incentivo de continuar crescendo e por toda dedicação e amor ao longo da minha vida, meus irmãos Mariana Ferreira e João Victor Ferreira que torcem pelas minhas conquistas, à minha tia Miramar Ferreira que sempre mostrou preocupação com meu futuro e à Derek Queiroz por todo o amor, atenção e cuidado.

À Prof^ª. Dr^ª. Meiry Gláucia Freire Rodrigues pela orientação, compreensão e presença em todas as etapas do trabalho.

Aos professores Fabricio Machado, André Fiquene e Hervé Laborde por todas as sugestões, apoio e disponibilidade para a construção deste trabalho.

À Simone Cristiane e Kleberson Pereira pelos ensinamentos, pelo auxílio nos experimentos, por estarem sempre dispostos a ensinar.

À Juliana, por todo apoio e auxílio sempre que precisei.

Aos Professores da Unidade Acadêmica de Engenharia Química e a coordenação do programa de Pós-graduação em Engenharia Química, pelos ensinamentos e pelo apoio.

Ao meu amigo Marcelo Queiroz, por tantos anos de amizade, pela confiança e por todos os momentos compartilhados.

Aos amigos, Wellington Siqueira, Lilliane Andrade, Everton Ranny, Janaelson Abílio, Antonielly Barbosa, Antusia Barbosa, Valmir José, Vinícius Mousinho, Savana Lellis, Ângela Nogueira, Aline Cadigena, Rômulo Charles, Ana Paula

Araújo, Marcílio Máximo, Jocielys Rodrigues, Solange Freire e a todos que compõem o Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais, por fazer de cada dia de trabalho o mais especial possível.

Ao CNPq pela concessão da bolsa de mestrado.

"Embora ninguém possa voltar atrás e fazer um novo começo, qualquer um pode começar agora e fazer um novo fim."

Francisco Cândido Xavier

RESUMO

Este trabalho investigou o potencial da argila nacional Verde-Lodo como adsorvente no processo de remoção de óleo num sistema de emulsão óleo/água, utilizando-se sistema de banho finito. O trabalho foi dividido em duas partes. A **1ª. Parte** descreve a preparação e caracterização da argila Verde-Lodo modificada com sais quaternários de amônio (Praepagen, Dodigen e a mistura dos sais) visando avaliar o efeito da estrutura do sal nas propriedades da argila. A técnica utilizada para organofilização foi a troca de cátions, na qual consiste em trocar cátions interlamelares (Na^+) presentes na estrutura da argila por cátions do sal quaternário de amônio. A caracterização para avaliar a entrada dos cátions do sal quaternário entre as camadas da argila tornando-a organofílica foi feita através das técnicas de Difração de Raios X, Espectroscopia de Infravermelho, Análises Térmicas Diferencial e Gravimétrica e ensaios de expansão (Capacidade de Adsorção e Inchamento de Foster) para avaliar a afinidade pelos derivados de petróleo: gasolina, querosene e óleo diesel. Ensaios de Difração de Raios X mostraram que a distância basal da argila Verde-Lodo antes da modificação foi de 15,57 Å e após o tratamento com o sal Praepagen 19,62 Å, com o sal Dodigen 22,49 Å e com a mistura dos sais (Praepagen + Dodigen) 19,62 Å. Os resultados de Infravermelho mostram que os sais foram incorporados à estrutura da argila, evidenciando assim o processo de organofilização. As presenças dos sais nos espaços interlamelares foram confirmadas por Análise Térmica Diferencial. Os testes de Capacidades de Adsorção comprovaram as melhores eficiências das argilas Verde-Lodo organofilizadas com os sais quaternários de amônio em relação à argila na sua forma natural independente do solvente utilizado. Os resultados dos testes de Inchamentos de Foster indicaram que as afinidades dos sais ocorreram nas argilas organofílicas avaliadas em todos os solventes orgânicos. Na **2ª. Parte**, as argilas organofilizadas foram avaliadas para o processo de remoção de óleo num sistema de emulsão óleo/água, utilizando-se sistema de banho finito, os quais comprovaram que as argilas organofílicas preparadas têm grande potencial na separação emulsão óleo/água.

Palavras-Chave: Argilas Organofílicas, estrutura de sais quaternários de amônio, remoção emulsão óleo/água.

ABSTRACT

This study investigated the natural green mud clay potential as adsorbent in the process of removing oil in an emulsion oil/water system, using a finite bath. The work was divided into two parts. The **1st. Part**, describes the preparation and characterization of green mud clay modified with quaternary ammonium salts (Praepagen, Dodigen and the mixture of both) to evaluate the effect of the salt structure on clay's properties. The technique used for the organophilization was the cation exchange, which consists by replacing interlayer cations (Na^+) present in the clay structure by quaternary ammonium salt's cations. The characterization to evaluate the quaternary ammonium salt cations entries between clay layers making it the organoclay was made through X-ray Diffraction techniques, Infrared Spectroscopy, Differential Thermal Analysis and Gravimetric and expansion tests (adsorption capacity and Foster swelling) to evaluate affinity with petroleum products: gasoline, kerosene and diesel. X-ray diffraction essays showed that the basal spacing of green mud clay before change was from 15.57 Å and after treatment with Praepagen salt 19.62 Å, with Dodigen salt 22.49 Å, and a salts mixture (Praepagen + Dodigen) 19.62 Å. The infrared results show that the salts were added in the clay structure, thus revealing the organophilization process. The presence of salts in the interlamellar spaces were confirmed by Differential Thermal Analysis. Adsorption capacity tests proved the best efficiency of the organophilized green mud clay with quaternary ammonium salts related to the clay in its natural form independent of the used solvent. Foster swells test results indicated that salts affinities occurred in organoclays evaluated in all organic solvents. In **2nd. Part**, the organoclays were evaluated for the removal process in a emulsion system of oil/water using finite bath, which proved that the prepared organoclays have great potential in oil/water emulsions separating.

Keywords: Organoclays, structure of quaternary ammonium salts, removing oil emulsion / water.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	10
LISTA DE GRÁFICOS.....	11
LISTA TABELAS	12
LISTA DE QUADROS	13
1. INTRODUÇÃO	14
1.1. Justificativa.....	16
1.2. Objetivos	18
1.1.1. Objetivo Geral.....	18
1.1.2. Objetivos Específicos	18
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	19
2.1. Argilas	19
2.1.1. Argilas Bentonitas	20
2.1.1.1. Classificação das Bentonitas.....	21
2.1.2. Argilas Organofílicas.....	22
2.1.2.1. Sais Quaternários de Amônio.....	24
2.2. Efluentes oleosos e os impactos ambientais causados	25
2.2.1. Óleos	25
2.2.2. Água Produzida	27
2.3. Utilização das Argilas Organofílicas como Adsorventes de Óleo e Sua Importância na Separação Óleo/Água.....	30
3. MATERIAIS E MÉTODOS	34
3.1. Materiais.....	34
3.2. Métodos	35
3.2.1. Preparação das Argilas Organofílicas.	35
3.2.1.1. Argila Verde-Lodo	35
3.2.2. Caracterização das Argilas	38
3.2.2.1. Difração de Raios X (DRX).....	39
3.2.2.2. Espectroscopia na Região do Infravermelho (IV)	40
3.2.2.3. Análise Térmica Diferencial e Análise Termogravimétrica (ATD/TG)	40
3.2.2.4. Capacidade de Adsorção	40

3.2.2.5. Inchamento de Foster.....	41
3.2.3. Preparação das Emulsões Óleo/Água	42
3.2.4. Planejamento Experimental.....	44
3.2.5. Preparação e Realização de Ensaios de Banho Finito (Teste de Adsorção).....	46
3.2.6. Determinação das Concentrações de óleo e graxa	46
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	49
4.1. Caracterização da Argila Verde-Lodo	49
4.1.1. Difração de Raios X.....	49
4.1.2. Espectroscopia na Região do Infravermelho	51
4.1.3. Análise Térmica Diferencial e Análise Termogravimétrica (ATD/TG)	54
4.1.4. Capacidade de Adsorção	60
4.1.5. Inchamento de Foster.....	61
4.1.6. Percentual e Capacidade de Remoção de Óleo	63
5. CONCLUSÕES	67
6. REFERÊNCIAS.....	69

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura dos filossilicatos 2:1	21
Figura 2 - Representação do processo de organofilização.....	23
Figura 3 - Representação da reação de troca iônica na argila.....	25
Figura 4 – Ilustração das diferentes formas de óleo presente na água.....	26
Figura 5 - Esquema das etapas de preparação das argilas organofílicas.	36
Figura 6 – Comportamento da argila Verde-Lodo: (a)Hidrofílica e (b) Organofílica.	38
Figura 7 - Ilustração do teste de Inchamento de Foster.....	42
Figura 8 - (a) Agitador de alta rotação e (b) emulsões de 100, 300 e 500 ppm...	43

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 - Difratograma da argila Verde-Lodo Natural.	50
Gráfico 2 - Espectro na região do infravermelho da argila Verde-Lodo natural..	52
Gráfico 3 - Espectro na região do infravermelho da argila Verde-Lodo Organofílica (Praepagen).	52
Gráfico 4 - Espectro na região do infravermelho da argila Verde-Lodo Organofílica (Dodigen).	53
Gráfico 5 - Espectro na região do infravermelho da argila Verde-Lodo Organofílica (Praepagen + Dodigen).	53
Gráfico 6- Curvas de análises térmicas das argilas Verde-Lodo: natural e organofílica 1 (Praepagen): (a) Diferencial e (b) Gravimétrica.	55
Gráfico 7 - Curvas de análises térmicas das argilas Verde-Lodo: natural e organofílica 2 (Dodigen): (a) Diferencial e (b) Gravimétrica.	57
Gráfico 8- Curvas de análises térmicas das argilas Verde-Lodo: natural e organofílica 3 (Praepagen + Dodigen): (a) Diferencial e (b) Gravimétrica.	59
Gráfico 9 Capacidade de adsorção em gasolina, diesel e querosene.	60
Gráfico 9 - Inchamento de Foster utilizando as argilas Verde-Lodo organofílicas 1, 2 e 3 (sem e com agitação) em solventes orgânicos.	62

LISTA TABELAS

Tabela 1 – Análise físico-química da água produzida coletada na Petrobrás, Unidade Sergipe /Alagoas.....	29
Tabela 2 – Considerações adotadas pelo LMPSol para o teste do Inchamento de Foster.	42
Tabela 3 - Níveis reais e codificados das variáveis do planejamento fatorial 2 ² . .	45
Tabela 4 - Matriz de ensaios do planejamento fatorial 2 ² incluindo o ponto central.	46
Tabela 5 – Resultados das análises de DRX referentes às argilas Verde-Lodo: natural, organofílicas 1, 2 e 3.	49
Tabela 6 - Resultados de Análise Termodiferencial da argila natural e organofílicas.	59
Tabela 7 – Resultados obtidos a partir do Planejamento Fatorial 2 ² para argila Verde-Lodo Organofílica 1 (Praepagen).	64
Tabela 8 - Resultados obtidos a partir do Planejamento Fatorial 2 ² para argila Verde-Lodo Organofílica 2 (Dodigen).....	65
Tabela 9 - Resultados obtidos a partir do Planejamento Fatorial 2 ² para argila Verde-Lodo Organofílica 3 (Praepagen + Dodigen).	66

LISTA DE QUADROS

QUADRO 1 – Trabalhos desenvolvidos no LABNOV ao longo dos anos. 30

CAPÍTULO 1

1. INTRODUÇÃO

As argilas têm sido usadas pela humanidade desde a antiguidade para vários fins: fabricação de objetos cerâmicos, como tijolos e telhas e, mais recentemente, em diversas aplicações tecnológicas. São usadas como adsorventes em processos de clareamento na indústria têxtil e de alimentos, em processos de remediação de solos e em aterros sanitários, são também utilizadas para ajustar as propriedades reológicas de fluidos de perfuração de petróleo e de tintas, como carreadoras de moléculas orgânicas em cosméticos e fármacos e como suporte para catalisadores. O interesse em seu uso vem ganhando força devido à busca por materiais que não agredem o meio ambiente quando descartados, à abundância das reservas mundiais e ao seu baixo preço. A possibilidade de modificação química das argilas permite o desenvolvimento do seu uso para diversos tipos de aplicações tecnológicas, agregando valor a esse abundante recurso natural (LAGALY *et al.*, 2006).

A preservação das reservas mundiais de água é uma preocupação gerada pelas previsões de mudanças climáticas drásticas para um futuro próximo. A população mundial já enfrenta escassez de água e muitas pessoas morrem a cada ano por ingerirem água contaminada. Os limites para descarte de vários poluentes denominados prioritários já estão estabelecidos pelos órgãos fiscalizadores e reguladores. No Brasil, apesar da fiscalização ter sido intensificada, ao longo dos anos, o número de áreas contaminadas tem aumentado segundo os relatórios anuais de qualidade da água do Estado de São Paulo (CETESB, 2008).

A importância do petróleo e gás natural na civilização moderna é bem conhecida. No entanto, a maioria das atividades, como a produção de petróleo e processos de produção de gás geram grandes volumes de resíduos líquidos. O efluente de emulsões do tipo óleo/água é encontrado na indústria de petróleo

durante sua produção, refinamento e ao longo de todo o processo e é chamado de água de produção ou água produzida, e nelas, contém vários componentes orgânicos e inorgânicos e a descarga dessa água produzida pode poluir águas superficiais e subterrâneas, e o solo (AHMADUN *et al.*, 2009).

Os processos industriais que utilizam grandes volumes de água contribuem significativamente com a contaminação dos corpos d'água, principalmente pela ausência de sistemas de tratamento. Uma importante parcela do processo de contaminação pode ser atribuída às atividades das refinarias de petróleo (FREIRE *et al.*, 2000).

A presença de compostos orgânicos como contaminantes no meio ambiente é de grande preocupação (YURI *et al.*, 2010). A água contaminada com o óleo é prejudicial à vida aquática, e por esse motivo, remover o óleo da água apresenta um aspecto importante no controle da poluição em diversos campos da indústria (REED *et al.*, 1999).

A água produzida pode ser descartada em corpos receptores ou ser utilizada na injeção em poços de petróleo. Porém, para essa disposição, faz-se necessário o adequado tratamento dessa corrente líquida. No caso de descarte em corpos receptores, o limite é de até 20 mg/L de óleos e graxas na água produzida, segundo a Resolução 357 / 2005 do Conselho Nacional do Meio Ambiente. Especificamente para descarte em plataformas marítimas de petróleo, aplica-se a Resolução 393 / 2007 do Conselho Nacional do Meio Ambiente, que estabelece a média aritmética simples mensal do teor de óleos e graxas de até 29 mg/L, com valor máximo diário de 42 mg/L (CONAMA, 2009). Para injeção em poços de petróleo, a água deverá ter no máximo 5 mg/L de TOG (Petrobras, 2009).

Dos materiais que estão disponíveis para a remoção de contaminantes da água, os adsorventes eficazes e econômicos têm sido investigados e dentre eles, as argilas tem chamado a atenção como materiais adequados para a remoção de produtos químicos tóxicos e produtos oleosos (ALTHER, 2008).

A argila modificada por sais quaternários de amônio remove de maneira eficiente compostos orgânicos de baixa solubilidade da água, como óleos. Apesar de existirem outros tipos de adsorventes para removerem a maioria dos poluentes, alguns são suscetíveis à obstrução dos poros na sua estrutura gerada por hidrocarbonetos grandes. Por esse motivo, as argilas modificadas quimicamente são utilizadas para remoção de óleo (ALTHER, 2002).

1.1. Justificativa

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 (SILVA, 2005).

Em estudo mais recente, ALTHER, (2008) cita que o uso das argilas organofílicas vem aumentando como pré-tratamento (anterior à passagem em colunas contendo carvão ativo), nas separações óleo/água.

A produção de argila organofílica no Brasil ainda é bastante restrita, e praticamente não se conhecem estudos desse material na separação emulsão óleo/água.

O desenvolvimento e aperfeiçoamento de uma rota alternativa que possibilite o tratamento de águas produzidas contendo óleo na forma emulsionada e economicamente viável é foco de um projeto da equipe do LABNOV. Portanto,

este estudo, diferentemente dos apresentados anteriormente, propõe sintetizar argilas organofílicas com 3 diferentes sais quaternários de amônio, avaliar suas propriedades e avaliar seu potencial no processo de remoção de óleo num sistema de emulsão óleo/água, utilizando-se sistema de banho finito, em escala de laboratório.

1.2. Objetivos

1.1.1. Objetivo Geral

O objetivo deste trabalho é sintetizar argilas organofílicas, a partir de argilas esmectíticas sódicas e avaliar, em experimento em escala de laboratório, o comportamento e o desempenho das argilas quimicamente modificadas como adsorventes em sistemas de separação emulsão óleo/água.

1.1.2. Objetivos Específicos

- Avaliar o comportamento da mesma argila, com diferentes sais quaternários de amônio (surfactante) e a mistura de sais quaternários de amônio.
- Avaliar a expansão das argilas através do teste de Inchamento de Foster em diferentes solventes, tais como, gasolina, querosene e diesel.
- Caracterizar as argilas “*in natura*” e organofilizadas através das técnicas: Espectroscopia Difração de raios X (DRX), Espectroscopia na Região do Infravermelho (IV), Análise Térmica Diferencial e Análise Termogravimétrica (ATD/TG), Capacidade de adsorção.
- Testar a eficiência de adsorção das argilas organofílicas em ensaios de banho finito em emulsões óleo/água sintéticas preparadas em laboratório de 100 ppm, 300 ppm e 500 ppm de concentrações teóricas e determinar o teor de óleo das soluções após o contato com as argilas modificadas.

CAPÍTULO 2

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Argilas

De acordo com Souza Santos (1989), as argilas são materiais provenientes geralmente da decomposição de rochas feldspáticas, num processo de milhões de anos e são abundantes na superfície da terra. A argila é uma rocha constituída de minerais finamente divididos. Elas contêm uma classe de minerais característicos chamados de argilominerais, mas podem conter outros minerais, matéria orgânica ou impurezas. Elas geralmente adquirem plasticidade quando umedecidas com água, possuem capacidade de troca de cátions entre 3 e 150 meq/100g, são duras quando secas e se queimadas a temperaturas acima de 1000°C podem adquirir dureza comparável a do aço.

As argilas se tornaram indispensáveis à vida moderna. É o material de vários tipos de cerâmica, tais como porcelana, tijolos, telhas e louça sanitária, bem como um componente essencial de plásticos, tintas, papel, borracha e cosméticos. Pode ser usada como agente de despoluição, na dispersão como partículas de dimensões nanométricas, formando os nanocompósitos, com propriedades termomecânicas superiores (LAGALY *et al.*, 2006).

Os argilominerais são responsáveis pelas propriedades de interesse dentro das argilas. Ou seja, o termo argilomineral designa um componente da argila. Segundo a definição da Associação Internacional para o Estudo de Argilas (AIPEA), argilominerais são silicatos hidratados com a estrutura cristalina em camadas (filossilicatos), constituídos por folhas contínuas de tetraedros (SiO_4), ordenados de forma hexagonal, condensados com folhas octaédricas de hidróxidos de metais di e trivalentes; os argilominerais são essencialmente constituídos por partículas (cristais) de pequenas dimensões, geralmente abaixo de 2mm (VOSSSEN, 2009).

Segundo o Comitê Internacional para o Estudo de Argilas, os argilominerais podem ser divididos em duas classes gerais: 1) silicatos cristalinos com estrutura em camadas ou lamelas e 2) silicatos cristalinos com estrutura fibrosa. Os silicatos cristalinos com estrutura lamelar podem ainda ser divididos em dois grupos ou famílias: a) camadas 1:1 ou difórmicos ou b) 2:1 ou trifórmicos.

2.1.1. Argilas Bentonitas

As argilas do grupo das esmectitas, do qual a montmorilonita faz parte, exibem uma alta capacidade de troca de cátions. Isto é, os cátions dentro das lamelas cristalinas e, principalmente, os cátions interlamelares podem ser trocados por outros cátions presentes em uma solução aquosa sem que isso modifique a estrutura cristalina das argilas. A capacidade de troca catiônica é uma propriedade importante das argilas, pois pela troca de cátions pode-se modificá-las quimicamente influenciando diretamente sobre suas propriedades físico-químicas e possíveis aplicações tecnológicas. Os cátions trocáveis podem ser orgânicos ou inorgânicos. Adicionalmente, a hidratação dos cátions interlamelares causa o acúmulo de moléculas de água no espaço interlamelar das argilas e seu consequente inchamento ou expansão aumentando as distâncias interlamelares.

Argilas montmoriloníticas ou esmectíticas são constituídas de partículas cristalinas de argilominerais de granulometria fina, grande parte dela com dimensões coloidais, que podem adsorver água e algumas moléculas orgânicas na sua estrutura tornando-a expansível (SOUZA SANTOS, 1992).

As argilas montmorilonitas pertencem ao grupo estrutural dos filossilicatos 2:1, e conforme mostrado na Figura 1, são compostas por estruturas constituídas por duas folhas de silicato tetraédricas, com uma folha central octaédrica na qual se mantém unidas por átomos de oxigênio comuns a ambas as folhas (SOUZA SANTOS, 1989).

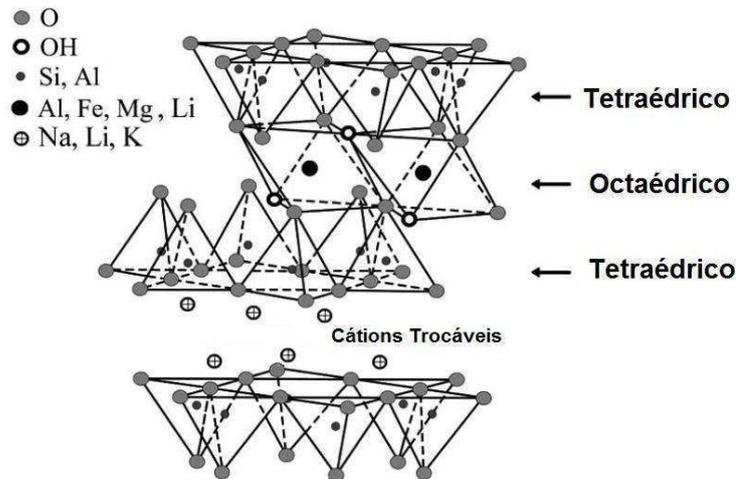


Figura 1 - Estrutura dos filossilicatos 2:1

Fonte: Adaptado de NAVEAU *et al.*, 2009.

2.1.1.1. Classificação das Bentonitas

Um dos métodos para classificar as bentonitas é baseado na capacidade de expansão do mineral pela absorção de água. Bentonitas sódicas expandem mais e apresentam um aspecto de gel, enquanto que as bentonitas cálcicas expandem menos ou simplesmente não expandem (MORGADO, 1998).

Díaz *et al.*, (1992) classifica as bentonitas segundo seus cátions trocáveis presentes:

- ✓ Homocatiônica: quando há predominância de um tipo de cátion trocável como sódio ou cálcio, sendo chamadas de bentonitas sódicas ou cálcicas, respectivamente;
- ✓ Policatiônica: quando não há predominância de um tipo de cátion trocável, cátions como sódio, cálcio, potássio e outros podem estar presentes neste tipo de bentonita em teores equiparados.

De acordo com o cátion trocável fixado às camadas do argilomineral esmectítico, moléculas de água podem penetrar entre elas, até separá-las completamente ($d_{001} > 4,0$ nm), dando a algumas bentonitas a capacidade de

aumentar o volume quando imersas em água. Assim, de acordo com o tipo de cátion trocável essas argilas podem ser divididas em (DÍAZ *et al.*, 1992):

- ✓ Bentonitas que incham: quando o cátion trocável predominante é o sódio, ele se hidrata causando contínua absorção de água e aumentando a distância basal entre os planos em até vinte vezes o volume de argila seca quando imersa em água. Nestas condições ele é susceptível de ser trocado reversivelmente por outro cátion.
- ✓ Bentonitas que não incham: quando o cátion predominante é o cálcio, o magnésio ou não há predominância de um tipo de cátion trocável. Neste tipo de argila, o aumento na distância basal das partículas dos argilominerais pela inserção de moléculas de água não é suficiente para acarretar em um aumento considerável no volume de bentonita quando imersa em água. Elas podem ser tratadas por ácidos inorgânicos tornando-se “argilas ativadas” para descoramento de óleos minerais, animais e vegetais.

2.1.2. Argilas Organofílicas

Dentre o grande número de compostos “argilas + substâncias orgânicas” pesquisados, os de maior importância industrial são as argilas organofílicas obtidas a partir de argilas esmectitas sódicas (com alto grau de inchamento em água) e sais quaternários de amônio (DÍAZ, 1994).

A síntese das argilas organofílicas baseia-se nas interações que os minerais de argila podem ter com os compostos orgânicos (PAIVA *et al.*, 2008) e pode ser feita pela adição de sais quaternários de amônio (com ao menos uma cadeia contendo 12 ou mais átomos de carbono) em dispersões aquosas de argilas esmectíticas sódicas, que são altamente hidrofílicas. Nestas dispersões aquosas, as partículas da argila encontram-se em elevado grau de delaminação, isto é, as partículas elementares da argila, que são lamelas, devem encontrar-se (em maior ou menor grau) umas separadas das outras (e não empilhadas),

facilitando a introdução dos compostos orgânicos, que irão torná-las organofílicas (DÍAZ, 2001; REDDING *et al.*, 2002).

As argilas do grupo esmectita, principalmente a montmorilonita (que compõem a bentonita) são muito utilizadas na preparação das argilas organofílicas devido às pequenas dimensões dos cristais, a elevada capacidade de troca de cátions e a capacidade de inchamento em água que fazem com que a intercalação de compostos orgânicos utilizados na síntese seja rápida e 100% completa, mas, no entanto, outras argilas também são utilizadas na síntese de argilas organofílicas (PAIVA *et al.*, 2008).

Na Figura 2 temos a representação esquemática de uma argila organofílica, em que moléculas de sal quaternário foram introduzidas nas camadas interlamelares de uma argila bentonítica sódica, pode-se perceber ainda que quando dispersa em água, as argilas naturais possuem o poder de inchar, quando as moléculas de água são inseridas entre as camadas interlamelares e essas camadas ficam distantes o máximo possível uma das outras (por serem hidrofílicas), em torno de 42 Å, e após a intercalação do sal quaternário de amônio, a argila organofílica, após secagem, pode-se perceber que a distancia basal pode variar de 15 a 35 Å

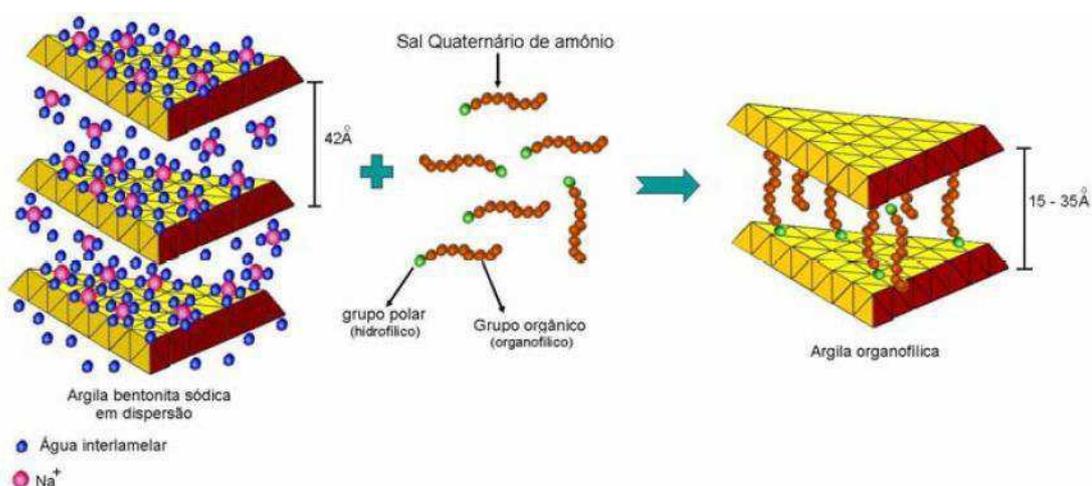


Figura 2 - Representação do processo de organofilização.

Fonte: MARTINS *et al.*, (2007).

As argilas organofílicas são amplamente investigadas por uma grande variedade de aplicações ambientais devido a sua exclusiva capacidade de adsorção. Em particular, as organofílicas hidrofóbicas possuem o caráter de remover poluentes orgânicos. Vários estudos são desenvolvidos sobre adsorção e aplicações das argilas organofílicas para tratamento de efluentes, remediações de águas subterrâneas e encapsulamento de resíduos sólidos. Além disso, as argilas organofílicas são aplicadas para remover vários poluentes da água, tais como compostos orgânicos, pesticidas e herbicidas, contaminantes aniônicos, metais pesados e de produtos farmacêuticos na água (YURI et al., 2010).

2.1.2.1. Sais Quaternários de Amônio

O principal método usado para modificar o espaço interlamelar de esmectitas baseia-se na troca de cátions com íons quaternários de amônio (LAGALY *et al.*, 2006).

Os compostos orgânicos mais utilizados na preparação de argilas organofílicas são os sais quaternários de amônio de cadeias longas (PAIVA et al, 2008). Os sais são os responsáveis pela transformação das argilas esmectíticas que são hidrofílicas em argilas com caráter hidrofóbico, ou seja, as argilas possuem afinidade com água e após o tratamento com o sal quaternário amônio caracteriza fobia ao meio aquoso (RODRIGUES, 2009).

A Figura 3 representa a reação de troca iônica, onde as camadas estão mais próximas, apenas com os cátions de sódio, que são substituídos pela cadeia longa orgânica. Essa troca iônica tem duas consequências: a distância entre as folhas individuais é ampliada permitindo que as cadeias poliméricas se movimentem entre elas e as propriedades de superfície de cada folha são alteradas de hidrofílica para hidrofóbica.

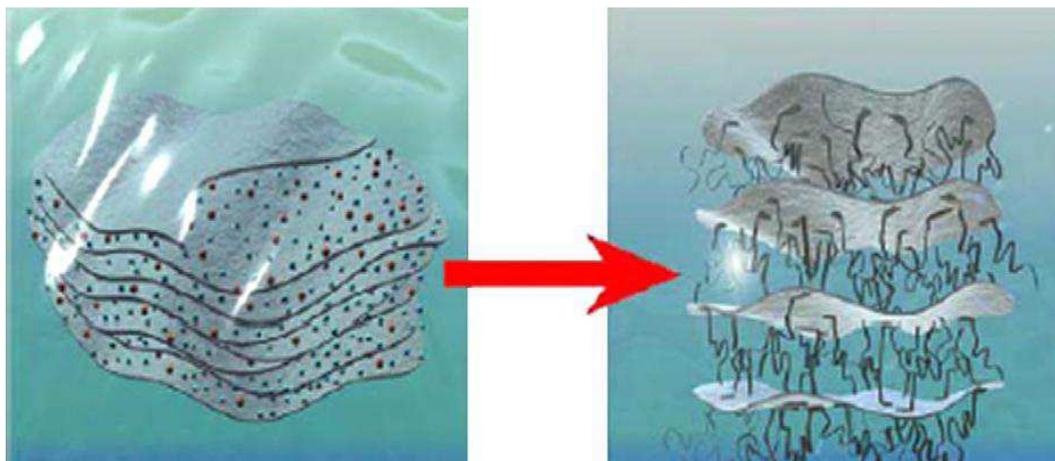


Figura 3 - Representação da reação de troca iônica na argila.

Fonte: FISCHER, 2003.

Existem hoje muitos sais quaternários de amônio para preparação de argilas organofílicas, a sua seleção se dá em função do tamanho de suas cadeias, morfologia que influenciam o espaçamento basal obtido da argila organofilizada: a polaridade e quantidade em massa influenciam na compatibilidade com o polímero e facilidade de intercalação deste com a argila. A quantidade de intercalantes ligados a superfície das camadas de argila é limitada pela capacidade de troca de cátions da argila (VOSSEM, 2009).

Os sais quaternários de amônio representam o estado final na aquilação do nitrogênio de aminas, onde quatro grupos orgânicos se encontram covalentemente ligados ao átomo de nitrogênio e, a carga positiva deste átomo é neutralizada por um ânion, geralmente um íon haleto (SILVA *et al.*, 2007).

2.2. Efluentes oleosos e os impactos ambientais causados

2.2.1. Óleos

Óleo é uma definição geral para as substâncias líquidas, viscosas, não solúveis em água (hidrofóbicas), mas solúveis em outros óleos (lipofílicas), entretanto, quimicamente, a definição de “óleo” é um tanto quanto abrangente e pouco específica. Segundo Ekins *et al.* (2007), óleo é composto por um número

de diferentes hidrocarbonetos, incluindo benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno, naftaleno, poliaromáticos, entre outros.

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 é aquele que corresponde a uma fase visivelmente distinta da fase aquosa, ou seja, ele não se mistura com a água, e pela sua densidade aparece flutuando na superfície da água como gotículas em suspensão, sendo facilmente identificável na água oleosa. Já o óleo emulsionado se encontra tão “intimidamente” misturado e estabilizado na água que a sua presença não pode ser distinguida a olho nu. Na Figura 4 temos a ilustração das diferentes formas de óleo presente na água (RODRIGUES, 2009).

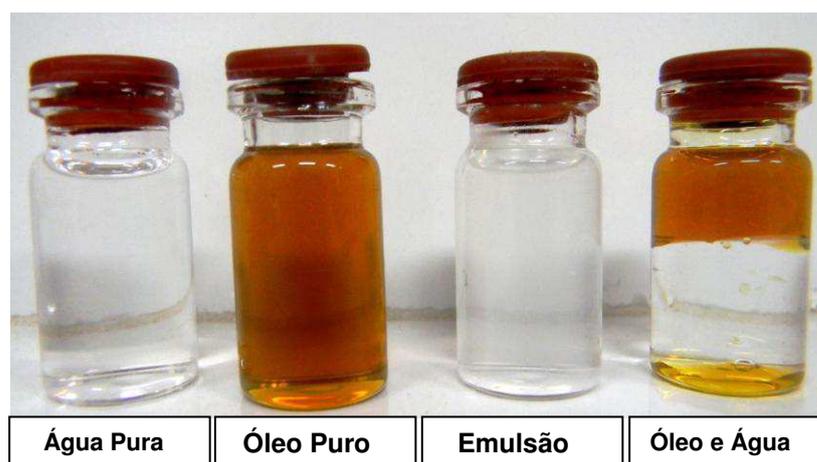


Figura 4 – Ilustração das diferentes formas de óleo presente na água.

Emulsão será formada uma vez que o óleo entra em contato com a água devido à presença de agentes emulsificantes que facilitam a sua estabilização. Grandes quantidades de tais resíduos líquidos na forma de óleo em água são gerados em emulsões industriais de processo, como petroquímica, metalurgia e transportes industriais e são introduzidos de forma indevida nos corpos d’água (ZHOU *et al.*, 2008).

O óleo encontrado em águas contaminadas pode ser subdividido em 5 formas (ALTHER, 2008):

- 1) Óleo Livre – que rapidamente flota para a superfície em condições calmas;
- 2) Óleo mecanicamente emulsificado, que consiste de finas gotículas de óleo, variando no seu tamanho entre microns até milímetros. Estas gotículas são estabilizadas eletrostaticamente sem a influência de surfactantes;
- 3) Emulsões quimicamente estabilizadas possuem agentes superficiais ativos que aumentam a estabilidade da emulsão devido á interação entre a superfície água-óleo;
- 4) Óleos quimicamente emulsificados ou dissolvidos que incluem óleos de gotículas muito finas (0,5 micron de diâmetro), benzeno e fenóis;
- 5) Sólidos “oil-wet” (embebidos em óleo), que consistem de óleos que aderem a sedimentos, metais ou outro tipo de material particulado presente no efluente.

A poluição por petróleo, por exemplo, deixa um impacto indesejável sobre o meio ambiente. A presença de óleo na água, não só induz efeito prejudicial para a vida aquática, mas também causa sérios problemas para estações de tratamento residuais. Geralmente, o petróleo contamina a água de duas formas: como óleo e como óleo emulsionado. O óleo livre não é grande problema, no entanto, o óleo emulsionado coloca uma problemática real, devido a sua estabilidade na fase aquosa (IBRAHIM *et al.*, 2010).

2.2.2. Água Produzida

As concentrações de óleo variam de forma significativa de uma fonte para outra e mesmo entre diferentes plantas na mesma indústria (ROSA, 2003). Por exemplo, a água produzida, assim chamada por estar associada à produção de petróleo, é um subproduto indesejável, que está sempre presente nas extrações

de petróleo. Ela é gerada quando grandes quantidades de água contidas nas rochas subterrâneas são produzidas junto com o petróleo. Ao efetuar o tratamento do óleo produzido, reduzindo o teor de água a valores na ordem de 1% em volume, é separada uma grande quantidade de água, contendo óleo e outros contaminantes (MORAES *et al.*, 2004).

A água produzida é o maior fluxo de resíduos gerados nas indústrias de petróleo e gás. É uma mistura de diferentes compostos orgânicos e inorgânicos. Devido ao volume crescente de resíduos em todo o mundo na década atual, o resultado e o efeito de descarga de água produzida no ambiente tem tornado, ultimamente, um problema significativo de preocupação ambiental. A água produzida é tratada de forma convencional através de métodos físicos, químicos, biológicos (Ahmadun *et al.*, 2009).

A água produzida apresenta composição variada, com diversos valores de salinidade, que dependem das características e profundidade do campo produtor de óleo. Apresenta ainda diversos outros poluentes ,como mostra a Tabela 1.

Tabela 1 – Análise físico-química da água produzida coletada na Petrobrás, Unidade Sergipe /Alagoas.

Característica	Faixa de Resultado (mg/L)	
	Mínimo	Máximo
Salinidade	28.445	142.914
Densidade a 20/4	1,020	1,125
pH	6,4	7,2
Bário	10	868
Alcalinidade Total	72	638
Dureza Total	5.240	50.336
Cloretos	17.240	86.614
Ferro Total	0,2	46,2
Cálcio	1.318	17.808
Magnésio	459	1.440
Estrôncio	25	846
Sódio	13.009	60.348
Potássio	245	1.149
Bicarbonatos	88	684
Sulfatos	5	227
Alumínio Total	3,2	7,7
Cromo Total	<0,01	0,1
Manganês Total	0,6	20,5
Cádmio	<0,01	0,01
Chumbo	<0,01	0,07
Cobre Total	<0,01	0,20
Níquel	<0,01	0,04
Zinco	<0,01	2,42
TOG	100	500

2.3. Utilização das Argilas Organofílicas como Adsorventes de Óleo e Sua Importância na Separação Óleo/Água

Os minerais de argilas modificadas com íons orgânicos, também conhecidos como argilas organofílicas, têm encontrado amplas aplicações em uma série de campos de controle de poluição orgânica devido à sua excelente capacidade de adsorção de poluentes orgânicos (ZHU et al., 2009).

Muitas argilas organofílicas têm demonstrado ótima eficiência na remoção de vários contaminantes orgânicos neutros da água (MORTLAND *et al.*, 1986; BOYD *et al.*, 1988; JAYNES, BOYD, 1990, 1991; JAYNES, VANCE, 1996) podendo ser usadas no tratamento de águas contaminadas, sendo ainda indicadas para revestimentos de reservatórios de disposição de resíduos (SHENG; BOYD, 1998), tratamentos de efluente, em tanques de óleo ou gasolina e em revestimentos de aterros (ZHANG *et al.*, 1993).

Alther et al., (2008) mostra que o uso das argilas organofílicas se torna viável como pré-tratamento (anterior à passagem em colunas contendo carvão ativado), esse uso vem aumentando nas separações óleo/água.

O Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais (LABNOV), localizado na Universidade Federal de Campina Grande (UFCG), pertencente à Unidade Acadêmica de Engenharia Química, no Centro de Ciências e Tecnologia, vem desenvolvendo uma série de pesquisas na obtenção de argilas organofílicas visando seu uso na indústria petrolífera, no tratamento de substâncias contaminantes, seu potencial como adsorvente de compostos orgânicos e na obtenção de nanocompósitos. No Quadro 1 são apresentados alguns trabalhos:

QUADRO 1 – Trabalhos desenvolvidos no LABNOV ao longo dos anos.

Título do Trabalho	Autor (es)	Ano
Ativação ácida e preparação de argilas organofílicas partindo-se de argila esmectítica proveniente do estado da Paraíba.	PEREIRA, K. R. O.	2003

Estudo de argilas organofílicas destinadas a separação óleo /água.	SILVA, A. A.	2005
Estudo de argilas organofílicas destinadas a adsorção de óleo.	ALMEIDA NETO <i>et al.</i>	2006
Estudo comparativo de argilas organofílicas destinadas a indústria de petróleo e gás.	CABRAL <i>et al.</i>	2008
Preparação e caracterização de argilas organofílicas em escala de laboratório visando seu uso em sistema de separação emulsão óleo/água.	RODRIGUES, S. C. G.	2009
Síntese e caracterização de argila organofílica a partir da argila Verde-Lodo in natura.	MOTA, M.F. <i>et al.</i>	2010 a
Estudo do efeito de sais quaternários de amônio no processo de organofilização de argila esmectítica.	MOTA, M.F. <i>et al.</i>	2010 b
Utilização de argilas organofílicas nacionais em sistemas de separações emulsão óleo/água.	SILVA, J.A.	2010

Em Pereira (2003) foram obtidas argilas organofílicas e testadas como sorventes de hidrocarbonetos, e os resultados demonstraram a eficiência das argilas organofílicas obtidas na adsorção de hidrocarbonetos derivados de petróleo principalmente nos solventes gasolina e tolueno. Outro objetivo do trabalho foi a preparação das argilas organofílicas por uma nova metodologia, que fez com que o tempo de preparação diminuísse de três dias (método convencional) para um dia.

Silva (2005) obteve argilas organofílicas, a partir de matérias-primas nacionais e importadas e realizou testes, em escala de laboratório em mini-colunas de separação para avaliar o desempenho de adsorção destas argilas e verificou um desempenho satisfatório de adsorção de óleo e uma eficiência de

separação óleo/água que garante uma concentração de óleo no permeado inferior ao exigido pelo CONAMA para descarte de água no meio ambiente.

Almeida Neto *et al.* (2006) estudou a argila Fluidgel organofilizada com o sal Cloreto de Alquil Dimetil Benzil Amônio, em diferentes concentrações, destinada à adsorção de óleos, e verificou que as amostras organofílicas apresentaram uma maior capacidade de adsorção quando comparadas à amostra sem tratamento.

Cabral *et al.* (2008) avaliou a capacidade de adsorção e fez estudos comparativos das argilas organofílicas Verde - Lodo e Brasgel, através do teste de inchamento de Foster e verificou que as amostras organofílicas apresentaram inchamentos similares nos solventes utilizados, mostrando-se promissoras no processo de separação água e óleo.

Rodrigues (2009) investigou, em escala de laboratório, o desempenho de argilas organofílicas (Brasgel e Cinza), modificadas com o sal quaternário de amônio (Brometo de Cetil Trimetil Amônio) como adsorventes em sistema de separação emulsão óleo/água e verificou que as argilas organofílicas usadas são promissoras no processo de adsorção, com remoção e capacidade de remoção com valores satisfatórios.

Mota *et al.*, (2010a) preparou argilas organofílicas, a partir de uma esmectita natural e diferentes sais quaternários de amônio e verificou o efeito dos sais no processo de organofilização. Através do Inchamento de Foster foi possível verificar a afinidade das argilas com os compostos orgânicos.

Mota *et al.*, (2010b) preparou e caracterizou argila organofílica a partir de argila *in natura* Verde-Lodo e do sal quaternário de amônio cloreto de estearil dimetil amônio (Praepagen WB). Os resultados mostraram condições adequadas do processo de organofilização. Através do DRX comprovou-se o aumento na distância basal para a argila modificada em relação à argila *in natura*.

Silva (2010) preparou argilas organofílicas através da introdução do sal quaternário de amônio (Cloreto de Alquil Dimetil Benzil Amônio) na estrutura da argila “in natura” com a finalidade de utilizar na remoção óleo/água, a partir da preparação de emulsões sintéticas. De acordo com os resultados obtidos, pode-se concluir que as argilas organofílicas tem grande potencial no processo de remoção de óleo em sistemas de banho finito.

CAPÍTULO 3

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Este trabalho de dissertação foi desenvolvido no Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais (LABNOV), pertencente à Unidade Acadêmica de Engenharia Química, localizado no Centro de Ciências e Tecnologia da Universidade Federal de Campina Grande (UAEQ/CCT/UFCG).

Neste capítulo serão mostrados os materiais e métodos utilizados para obtenção das argilas organofílicas e caracterização para futura utilização na obtenção dos nanocompósitos poliméricos.

3.1. Materiais

- Argila de cor Verde-Lodo, fornecida pela DOLOMIL Industrial Ltda., empresa localizada no distrito industrial da cidade de Campina Grande/PB, fornecida na forma de aglomerados.
- Sais quaternários de amônio:
 - Cloreto de estearil dimetil amônio (Praepagen WB), Clariant.
 - Cloreto de alquil dimetil benzil amônio (Dodigen), Clariant
- Carbonato de Sódio PA (Na_2CO_3). (Synth).
- Cloreto de Sódio (NaCl), (Chemco).
- Clorofórmio P.A. (Synth)
- Solventes Utilizados: Gasolina comercial, Diesel comercial, Querosene comercial e Óleo Lubrificante, marca Lubrax.
- Vidrarias: becker, bureta, balão volumétrico, erlenmeyer, kitassato, pipeta graduada, proveta graduada.
- Peneira, (200 *mesh*),
- Tela de Aço inoxidável com malha ABNT 200, abertura de 0,005 mm.
- Agitador mecânico, (Marconi MA 147).
- Agitador mecânico (Fisaton, 713D)

- Agitador magnético, shaker (Biotech International)
- Balança analítica, (Marte – AI 200 C).
- Agitador/Aquecedor – IKA.
- Bomba a vácuo, (Quimis – O 355 B).
- Estufa (Fanem – 315 SE).
- Espectrofotômetro de UV – Visível, (Shimadzu , UV 1800).

3.2. Métodos

3.2.1. Preparação das Argilas Organofílicas.

Para a obtenção das argilas organofílicas, a argila Verde-Lodo foi submetida ao procedimento de troca catiônica com os sais quaternário de amônio Cloreto: de estearil dimetil amônio, de alquil dimetil benzil amônio e com a mistura dos dois sais através do método direto (PEREIRA *et al.*, 2007).

A amostra com mistura de sais é composta, em base mássica, por 50% da quantidade do sal Cloreto de Estearil Dimetil Amônio e 50% do sal Cloreto de Alquil Dimetil Benzil Amônio.

3.2.1.1. Argila Verde-Lodo

O diagrama esquemático apresentado na Figura 5 representa as etapas de preparação das argilas organofílicas.

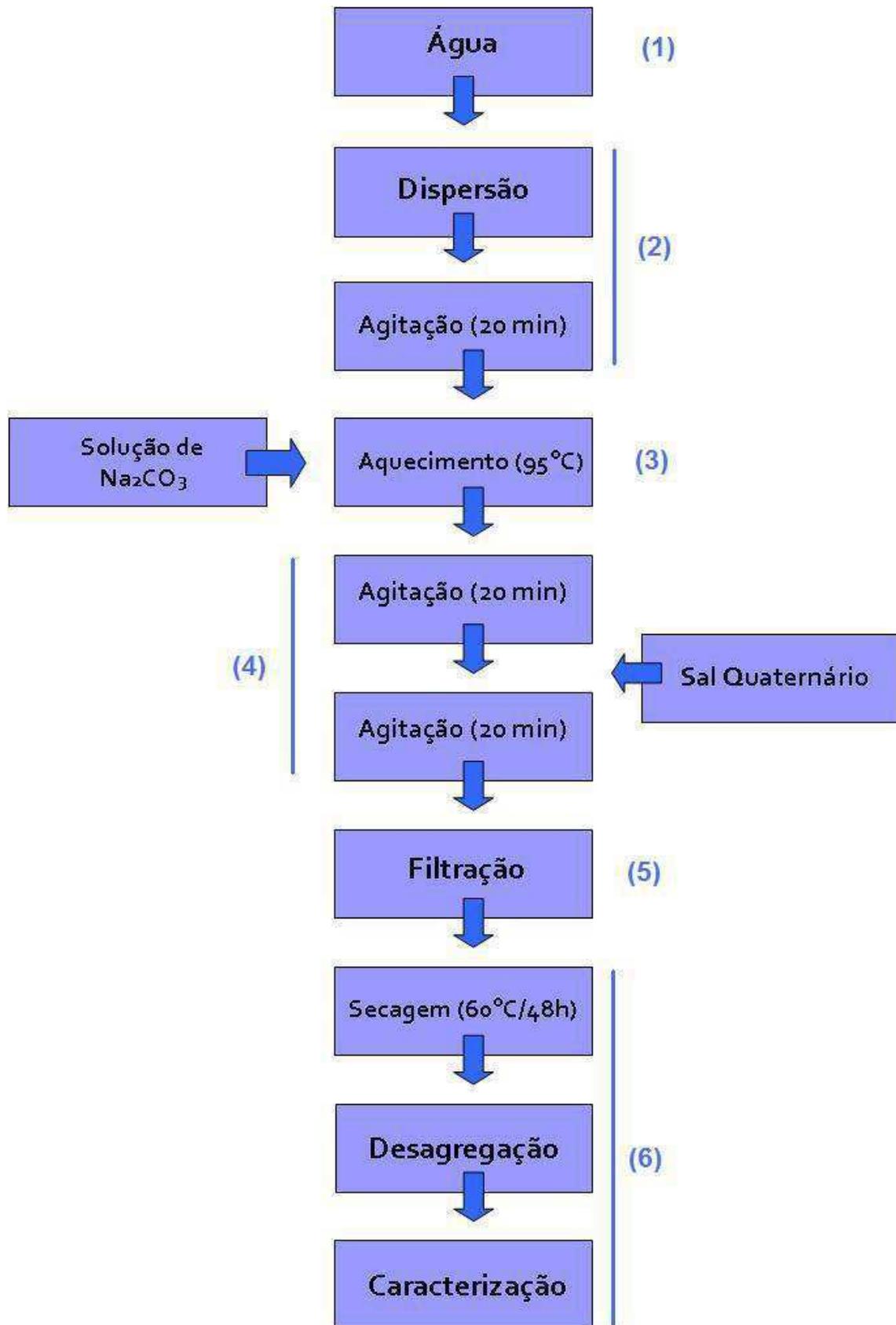


Figura 5 - Esquema das etapas de preparação das argilas organofílicas.

- 1) Inicialmente a argila foi desagregada, moída e passada em peneira malha 200 *mesh*, em seguida preparou-se uma dispersão aquosa à concentração de 4% em peso de argila (32 g).
- 2) Essa dispersão foi preparada com agitação mecânica constante, adicionando-se aos poucos a argila em um recipiente com água destilada, após a adição continuou-se a agitação por 20 minutos.
- 3) Para transformar a argila policatiônica na forma mais sódica possível foi necessário um tratamento com carbonato de sódio, adicionou-se uma solução concentrada de carbonato de sódio sob agitação constante, aqueceu até 95°C.
- 4) Após o tratamento o sal quaternário de amônio foi acrescentado na proporção de 100 meq/100g de argila, agitou-se por 30 minutos.
- 5) Depois da agitação a dispersão foi filtrada em funil de Büchner acoplado a bomba à vácuo, usando-se papel de filtro comum. O material foi lavado sucessivamente com 4L de água destilada.
- 6) Ao término da filtração, o material obtido foi seco em estufa a 60°C ± 5°C por 48 horas e em seguida foi caracterizado.

Após ser submetida a modificação química, a argila torna-se hidrofóbica, pode-se observar visualmente a mudança através da Figura 6:

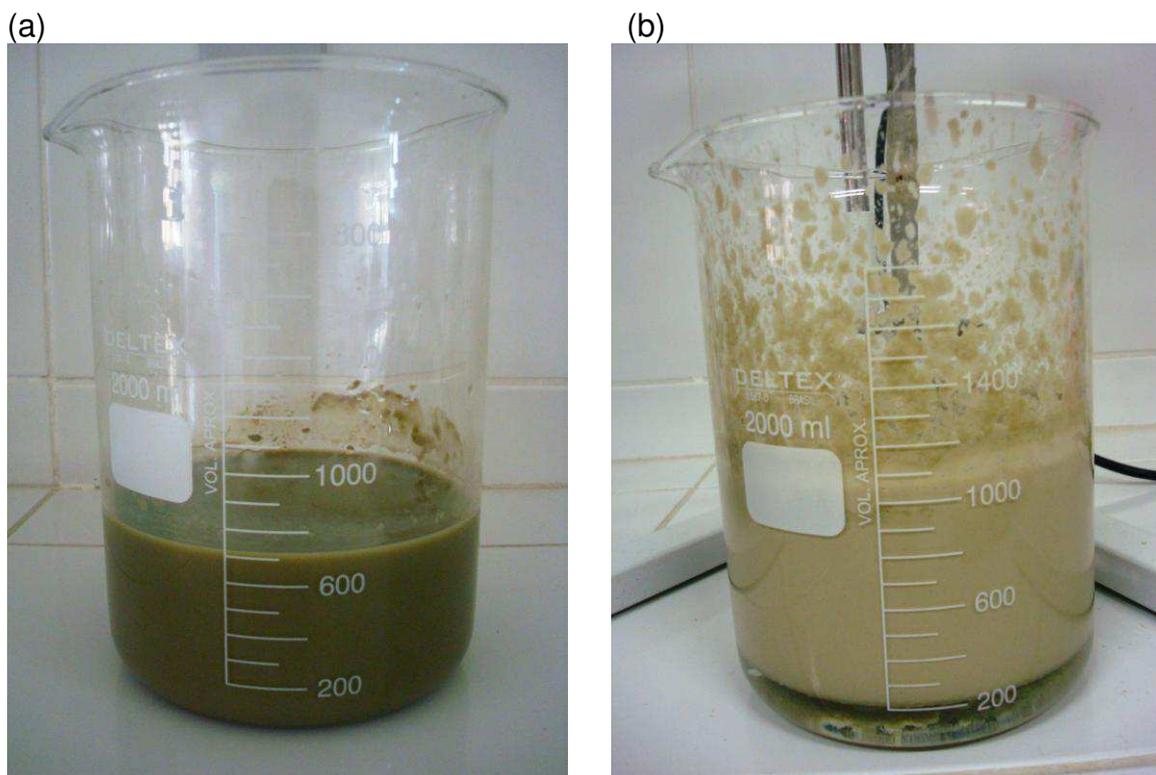


Figura 6 – Comportamento da argila Verde-Lodo: (a)Hidrofílica e (b) Organofílica.

3.2.2. Caracterização das Argilas

As argilas (naturais e organofílicas) foram caracterizadas pelas seguintes técnicas de caracterização:

- Difração de Raios-X (DRX)
- Espectroscopia na Região do Infravermelho (IV)
- Análise Térmica Diferencial e Análise Termogravimétrica (ATD/TG)
- Capacidade de Adsorção
- Inchamento de Foster

As amostras foram denominadas com as seguintes nomenclaturas:

- Argila Verde-Lodo Natural

- Argila Verde-Lodo Organofílica 1: Argila tratada com o Sal Praepagen (Cloreto de estearil dimetil amônio)
- Argila Verde-Lodo Organofílica 2: Argila tratada com o Sal Dodigen (Cloreto de alquil dimetil benzil amônio)
- Argila Verde-Lodo Organofílica 3: Argila tratada com a mistura de Sais (Praepagen + Dodigen)

3.2.2.1. Difração de Raios X (DRX)

No presente trabalho foi utilizado o método de varredura que consiste na incidência dos raios X sobre a amostra em forma de pó, compactada sobre um suporte. O aparelho utilizado é da marca Shimadzu XRD-6000 com radiação $\text{CuK}\alpha$, tensão de 40 KV, corrente de 30 mA, tamanho do passo de 0,020 2θ e tempo por passo de 1,000 s, com velocidade de varredura de $2^\circ(2\theta)/\text{min}$, com ângulo 2θ percorrido de 2 a 50° , pertencente ao Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais - LABNOV da Unidade Acadêmica de Engenharia Química (UAEQ) da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG).

O método de DRX é descrito pela relação entre a radiação utilizada com comprimento de onda λ e o material composto de átomos com distribuição própria, cujos planos cristalinos com distância d funcionam como rede de difração produzindo máximos de interferência de ordem n para os ângulos de Bragg θ que satisfaçam a Lei de Bragg (CULLITY, 1978):

$$n\lambda = 2d_{(hkl)}\text{sen}\theta \quad (1)$$

Em um padrão de DRX a partir de uma rede cristalina, um número de reflexões é gerado e cada um associado a um plano de rede (identificado pelos índices de Miller h, k, l) e ocorrendo a uma posição angular 2θ , dependendo dos espaçamentos interplanares ($d_{(hkl)}$) e em um comprimento de onda λ (PEREGO e VILLA, 1998).

3.2.2.2. Espectroscopia na Região do Infravermelho (IV)

As amostras foram analisadas em comprimento de onda na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} através de analisador Espectrômetro FTIR MAGNA 560 ESPS Nicolet, do Laboratório de Caracterização da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande.

3.2.2.3. Análise Térmica Diferencial e Análise Termogravimétrica (ATD/TG)

As curvas térmicas foram obtidas por meio de um sistema de Análises Térmicas Shimadzu TA 60H com razão de aquecimento de $12,5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ e atmosfera de nitrogênio. A temperatura máxima para ambos os casos será de 1000°C e o padrão utilizado na ATD será o óxido de alumínio (Al_2O_3) calcinado. Os ensaios foram realizados no Laboratório de Resíduos Sólidos da Universidade Federal de Campina Grande.

3.2.2.4. Capacidade de Adsorção

O teste de avaliação da capacidade de adsorção em solventes orgânicos foi baseado no método “Standard Methods of Testing Sorbent Performance of Adsorbents” baseado nas normas ASTM F716–82 e ASTM F726–99. Este teste constou do seguinte procedimento: em um recipiente Pyrex colocou-se o solvente a ser testado até uma altura de 2cm. Em uma cesta (fabricada de tela de Aço Inoxidável com malha ABNT 200, abertura de 0,075 mm) colocou-se 1,00g do material adsorvente (argila natural ou argila organofílica) a ser testado. Esse conjunto é pesado e colocado na vasilha com o solvente, onde permanece por 15 minutos. Após esse tempo, deixou-se escorrer o excesso por 15 segundos e realizou-se uma nova pesagem.

A quantidade de solvente adsorvida foi calculada a partir da equação (1):

$$Ad = \left(\frac{P_1 - P_2}{P_2} \right) * 100 \quad (2)$$

Onde:

*P*₁: peso do material após adsorção;

*P*₂: peso do material adsorvente seco;

Ad: eficiência da adsorção para o fluido e o adsorvente testado, em porcentagem.

Os resultados da capacidade de adsorção foram apresentados em gramas de solvente adsorvido por grama de argila.

3.2.2.5. Inchamento de Foster

O teste de inchamento de Foster é utilizado para verificar a afinidade do sal quaternário com as moléculas orgânicas dos solventes (DÍAZ, 1994).

Em uma proveta de 100mL de capacidade, foi adicionado lentamente 1g de argila organofílica a 50mL do dispersante a ser estudado. Essa adição foi realizada lentamente, aguardando até que a argila organofílica fique úmida e sedimente. O sistema foi deixado em repouso por 24h e então foi efetuada a leitura do inchamento sem agitação. Depois foi manualmente agitada, com bastão de vidro, durante 5 minutos, em seguida o sistema foi novamente deixado em repouso por mais 24 horas e então efetuada a leitura do inchamento com agitação. Os líquidos testados foram: diesel, gasolina e querosene.

No Laboratório de Matérias-Primas Particuladas e Sólidos Não Metálicos (LMPSol) da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (EPUSP), foram adotadas as avaliações apresentadas na Tabela 2 para o teste de Inchamento de Foster.

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

Inchamento	Faixa
Não - Inchamento	Igual ou inferior a 2 mL/g
Baixo	3 a 5 mL/g
Médio	6 a 8 mL/g
Alto	Acima de 8 mL/g

Fonte: Vianna *et al*, 2002.

Na Figura 7 estão ilustrados exemplos de testes de inchamento de Foster após 24 horas de adição do solvente.

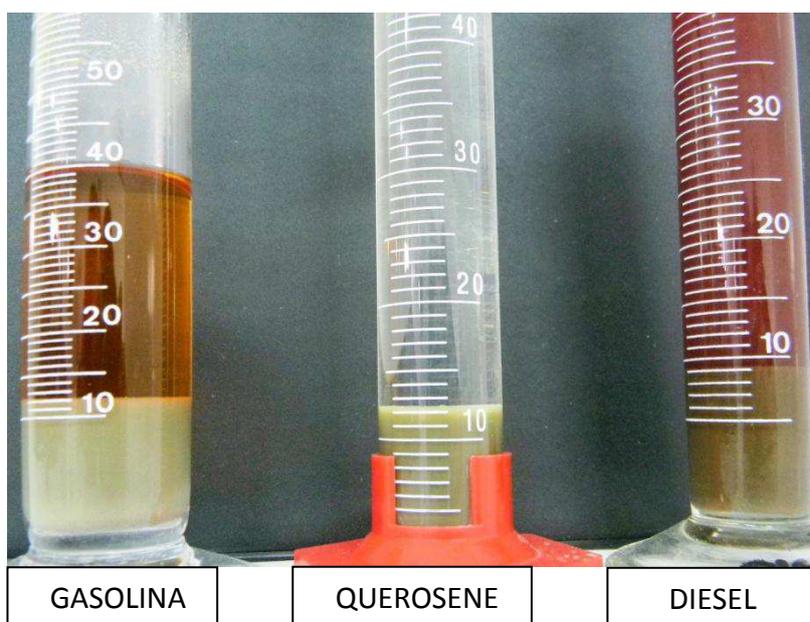


Figura 7 - Ilustração do teste de Inchamento de Foster.

3.2.3. Preparação das Emulsões Óleo/Água

Para a realização dos ensaios de banho finito, foram produzidas emulsões óleo/água com concentrações de 100 ppm, 300 ppm e 500 ppm. Através de cálculos, foi obtida a quantidade de óleo para ser adicionada a água referente às concentrações desejadas, onde essa concentração inicial é uma das variáveis da matriz de ensaio. O óleo utilizado foi o óleo lubrificante, da marca Lubrax. Foi

adicionado às emulsões cloreto de sódio na concentração de 5000 ppm para simular a salinidade da água do mar. As emulsões são preparadas sob agitação intensa, 17000 rpm, rotação suficiente para a formação das emulsões, durante 20 minutos.

Na Figura 8 (a e b) se encontram ilustrações do agitador de alta rotação (a) e as emulsões de 100, 300 e 500 ppm (b) preparadas, comparadas com água pura para melhor visualização.

(a)



(b)

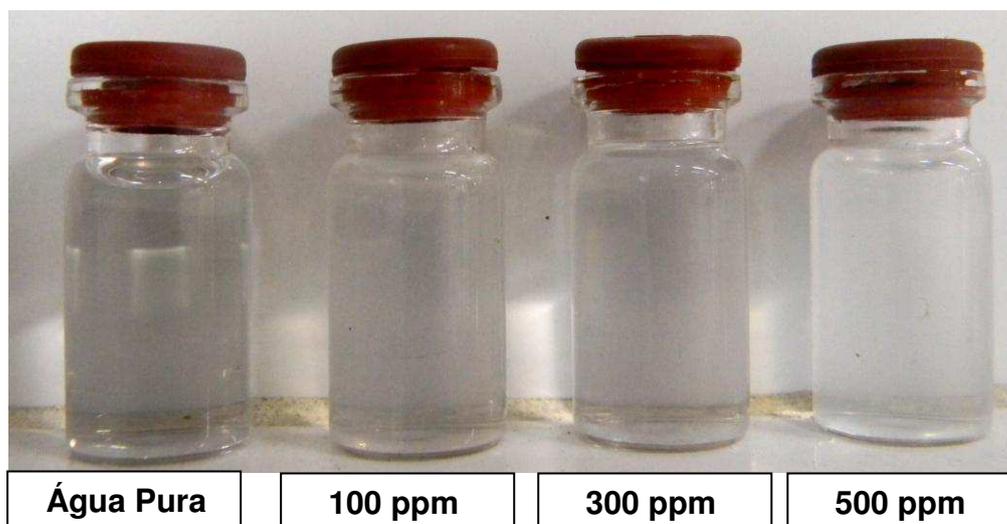


Figura 8 - (a) Agitador de alta rotação e (b) emulsões de 100, 300 e 500 ppm.

3.2.4. Planejamento Experimental

Planejar experimentos é definir uma seqüência de coletas de dados experimentais para atingir certos objetivos. Dentre os métodos de planejamento experimental disponíveis na literatura, o planejamento fatorial é o mais indicado quando se deseja estudar os efeitos de duas ou mais variáveis de influência, sendo que em cada tentativa ou réplica, todas as combinações possíveis dos níveis de cada variável são investigadas (BARROS NETO *et al.*, 1996).

De acordo com NEVES *et al.* (2002), este tipo de planejamento normalmente é representado por b^k , sendo que k representa o número de fatores e “ b ” o número de níveis escolhidos. Para estes autores o caso mais simples de planejamento fatorial é aquele em que cada fator k está presente em apenas dois níveis (experimento fatorial 2^k), ou seja, em um experimento com k fatores (ou variáveis) e dois níveis, são realizadas $2 \times 2 \times \dots \times 2$ (k vezes) = 2^k observações da variável resposta.

Neste tipo de planejamento fatorial, no qual os níveis são costumeiramente codificados com os sinais (+) e (-), a atribuição aos níveis superiores ou inferiores se dá de forma arbitrária e não interfere na realização dos experimentos ou interpretação dos resultados. Estes sinais também permitem esquematizar estas variáveis na forma de matrizes de planejamento, assim como determinar, por meio de cálculos, a influência das mesmas e das suas interações no sistema (BRASIL *et al.*, 2007).

Dentre as diversas vantagens da utilização do planejamento fatorial, destacam-se As seguintes (BUTTON, 2005):

- redução do número de ensaios sem prejuízo da qualidade da informação;
- estudo simultâneo de diversas variáveis, separando seus efeitos;
- determinação da confiabilidade dos resultados;

- realização da pesquisa em etapas, num processo iterativo de acréscimo de novos ensaios;
- seleção das variáveis que influenciam um processo com número reduzido de ensaios;
- representação do processo estudado através de expressões matemáticas;
- elaboração de conclusões a partir de resultados qualitativos.

Neste trabalho foi adotado o planejamento fatorial, na qual são levadas em consideração 2 variáveis quantitativas (concentração e agitação) e como a influência de cada variável é estudada entre dois limites, a matriz corresponde a um planejamento fatorial 2^2 , no qual apenas 4 ensaios são necessários para avaliar todas as combinações possíveis, porém, para verificar a tendência de linearidade e cálculo do erro experimental, um ponto central ensaiado em triplicata foi incluído neste estudo, tendo como finalidade avaliar a influência de dois fatores sobre as respostas : porcentagem de remoção (% Rem) e capacidade de remoção total (q_{eq}).

A Tabela 3 apresenta a matriz das variáveis de entrada utilizadas no planejamento fatorial, suas codificações e os níveis reais para cada variável do sistema de adsorção em banho finito, para o óleo sobre a argila organofílica.

Tabela 3 - Níveis reais e codificados das variáveis do planejamento fatorial 2^2 .

Variáveis	Níveis
Concentração de óleo em solução (ppm)	(-1) = 100
	(0) = 300
	(+1) = 500
Agitação da solução	(-1) = 0
	(0) = 100
	(+1) = 200

Tabela 4 - Matriz de ensaios do planejamento fatorial 2^2 incluindo o ponto central.

Variáveis	Co	A
1	-	-
2	+	-
3	-	+
4	+	+
5	0	0
6	0	0
7	0	0

3.2.5. Preparação e Realização de Ensaios de Banho Finito (Teste de Adsorção)

Os ensaios de banho finito foram preparados de acordo com a matriz de planejamento. Adicionou-se 0.5 g de argila organofílica a 50 ml das emulsões com concentrações de 100, 300 e 500 ppm. Após adicionar, levou-se o conjunto (emulsão óleo/água + argila organofílica) para a agitação mecânica, variando entre 100 e 200 rpm durante 6 horas, de forma a garantir o equilíbrio do sistema (CURBELO, 2002). O mesmo procedimento foi realizado para as amostras sem agitação.

3.2.6. Determinação das Concentrações de óleo e graxa

3.2.6.1. Método do Clorofórmio

A concentração de óleo presente na fase aquosa do conjunto (emulsões óleo/água + água) após o tempo determinado (6 horas) foi determinada através de análises de absorvância utilizando o Espectrofotômetro de UV – Visível. Inicialmente foi preparada uma curva de calibração de absorvância versus concentração utilizando concentrações diferentes de óleo conhecidas. A curva foi feita variando as concentrações de 0 a 100 ppm e o solvente utilizado foi o

clorofórmio, o qual possui um pico significativo no comprimento de onda de 262 nm nas amostras avaliadas. A absorvância neste comprimento de onda é usualmente utilizada para estimar a concentração de óleo em amostras de água (APHA, 1985; HENDERSON *et al.*, 1999) e de águas produzidas. Este comprimento de onda mede as faixas de C-H de aromáticos presentes no meio. Levando em consideração essas informações as análises de absorvância foram lidas neste comprimento de onda. Este procedimento de execução teve como finalidade padronizar a determinação do teor de óleo e graxa.

3.2.6.1.1. Procedimento da Técnica

No processo de extração do óleo remanescente existem algumas variáveis importantes, assim como: quantidade de solvente, tempo de agitação e o número de etapas de extração. De acordo com Curbelo (2002), esse método foi padronizado e verificou-se que a relação solvente/volume da amostra foi de 1:1, tempo de agitação de 5 minutos e uma única etapa de extração foi suficiente para extrair o óleo da amostra.

Para determinar a quantidade de óleo presente na água a técnica consistiu em coletar 5 ml da amostra a ser analisada e adicionou-se 5 ml de clorofórmio. Agitou-se por 5 minutos e após a separação da fase, foi feita a coleta da fase solvente (clorofórmio + óleo) com o auxílio de uma seringa. Foi realizada a leitura da absorvância, em 262 nm no espectrofotômetro. E através da curva de calibração foi possível determinar a concentração de óleo na amostra.

3.2.6.1.2. Percentual de Remoção (% Rem) e Capacidade de Remoção (qeq)

A espectrofotometria de UV – Visível foi utilizada para a determinação de teor de óleo e graxa presente na fase líquida das soluções preparadas e submetidas aos respectivos experimentos

A percentagem de remoção (%Rem), bem como a capacidade de remoção (q_{eq}) foram obtidas através das equações 3 e 4 respectivamente:

$$\%Rem = \left(\frac{C_o - C}{C_o} \right) * 100 \quad (3)$$

Onde:

%Rem: porcentagem de remoção

C_o : concentração inicial (ppm)

C : concentração final (ppm)

$$q_{eq} = \frac{V}{m} (C_o - C_{eq}) \quad \dots\dots\dots(4)$$

Onde:

q_{eq} : capacidade de remoção (mg de óleo/g do adsorvente)

V : volume de solução (mL).

m : massa de adsorvente (g)

C_o : concentração inicial (ppm).

C_{eq} : concentração no equilíbrio (ppm).

CAPÍTULO 4

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. Caracterização da Argila Verde-Lodo

4.1.1. Difração de Raios X

Na Tabela 5 estão apresentados os resultados referentes às análises de difratograma de raios X das argilas: Natural, Organofílica 1, Organofílica 2 e Organofílica 3.

Tabela 5 – Resultados das análises de DRX referentes às argilas Verde-Lodo: natural, organofílicas 1, 2 e 3.

Amostra	2θ	Espaçamento Basal (nm)	Abertura da camada
Verde-Lodo Natural	5,7°	1,56	
Verde-Lodo Organofílica 1 (Praepagen)	4,5°	1,96	0,40
Verde-Lodo Organofílica 2 (Dodigen)	3,9°	2,25	0,69
Verde-Lodo Organofílica 3 (Praepagen + Dodigen)	4,5°	1,96	0,40

O Gráfico 1 apresenta os difratogramas das argilas Verde-Lodo: natural e organofílicas 1, 2 e 3.

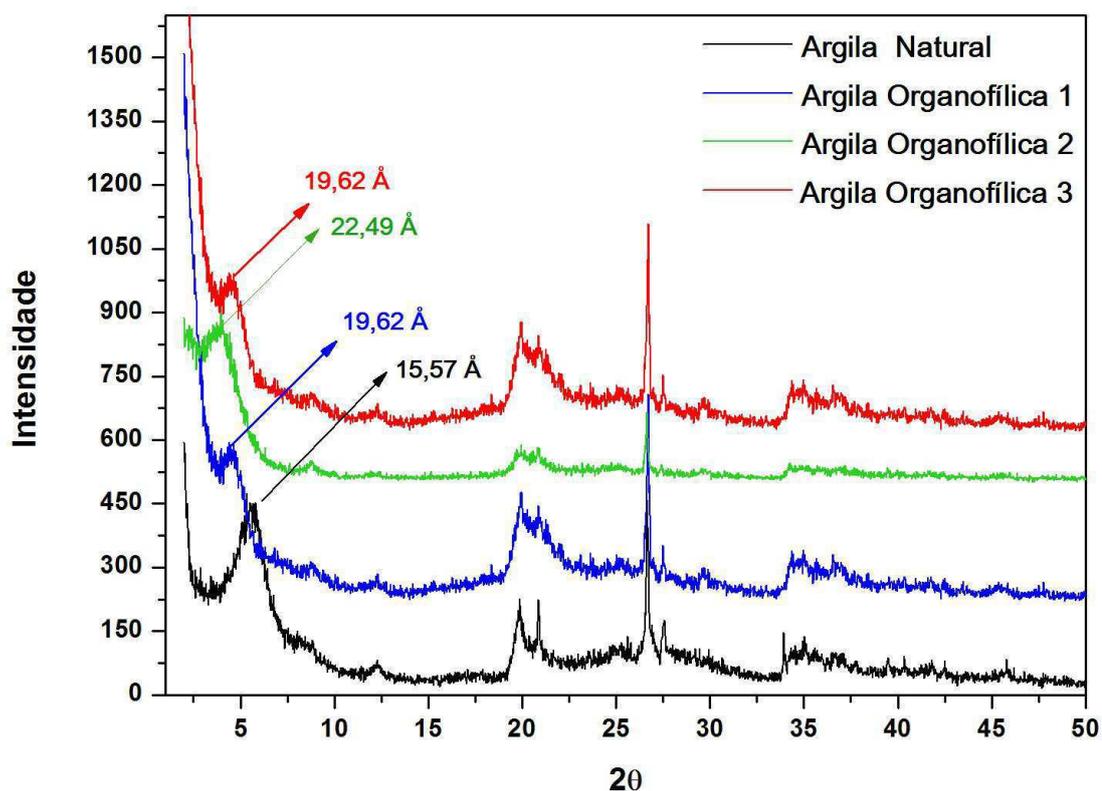


Gráfico 1 - Difratoograma da argila Verde-Lodo Natural.

A técnica de difração de raios X permite avaliar a obtenção de uma argila organofílica através da comparação da medida dos espaçamentos basais, a variação do pico característico da argila natural e da argila modificada quimicamente. O valor do espaçamento basal adquirido varia de acordo com o tipo, concentração e orientação do sal quaternário de amônio empregado na metodologia de preparação (PAIVA *et al.*, 2008).

O pico característico para o plano (001) da argila natural aparece em aproximadamente $8,4^\circ$ e corresponde ao espaçamento basal (d_{001}) de $15,57\text{Å}$.

No Gráfico 1 estão apresentados os valores dos espaçamentos basais referentes às argilas Verde-Lodo: Natural, Organofílica 1, Organofílica 2 e Organofílica 3. A Tabela 5 também apresenta as aberturas das camadas das argilas após a intercalação dos cátions orgânicos, que é a diferença entre o valor do espaçamento basal da argila natural e organofílica. O valor da distância basal da argila Verde-Lodo natural foi encontrado $1,56\text{ nm}$, que é característico de uma

montmorilonita hidratada. Os padrões de DRX apresentados no Gráfico 1 mostram que após a modificação da argila Verde-Lodo natural com sais quaternários de amônio, o deslocamento dos picos de difração para valores de menores ângulo comprovando a intercalação dos cátions orgânicos entre as camadas de silicato. Isto pode ser visto no Gráfico 1 e Tabela 5, que as argilas organofílicas preparadas com os sais (Praepagen, Dodigen e Dodigen + Praepagen) apresentam valores de espaçamento basal entre 19,62 e 22,49 Å, indicando que os íons amônio estão dispostos em camadas pseudo-trimolecular (grupo surfactante na qual é anexado sobre as camadas de silicato e na cadeia de alquila, assumindo um arranjo trimolecular pela formação de dobras) (LAGALY *et al.*, 2006).

Ainda de acordo com os resultados de DRX é possível fazer uma correlação entre a estrutura química do sal e o aumento da distância basal da argila, pois quando se comparam às estruturas moleculares dos sais Praepagen e Dodigen, ambas são diferentes e conseqüentemente as distâncias interplanares basais foram diferentes sendo 19,62 Å para a argila Praepagen e 22,49 Å para a argila tratada com o Dodigen.

Foram identificadas diferenças significativas nos espaçamentos basais das diferentes argilas organofílicas 1, 2 e 3. Os resultados mostram que as argilas organofílicas são diferentes do ponto de vista de estrutura química e essa pode ser uma justificativa para as distâncias basais serem diferentes.

4.1.2. Espectroscopia na Região do Infravermelho

Os espectros na região do infravermelho das amostras de argila Verde-Lodo natural e organofílicas 1, 2 e 3 estão apresentados nos Gráficos 2, 3, 4 e 5 respectivamente.

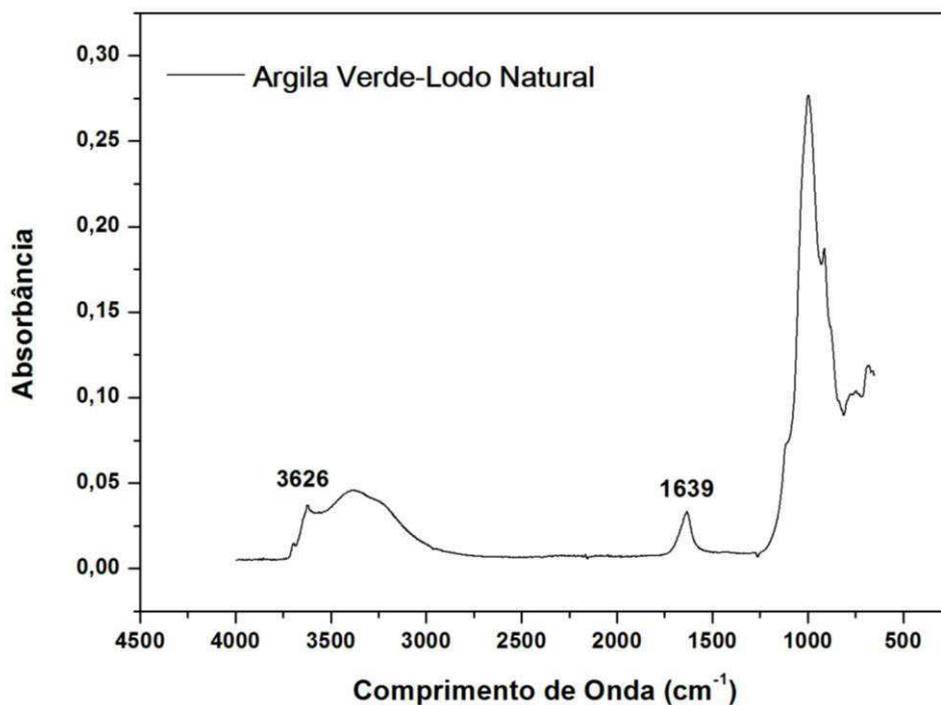


Gráfico 2 - Espectro na região do infravermelho da argila Verde-Lodo natural.

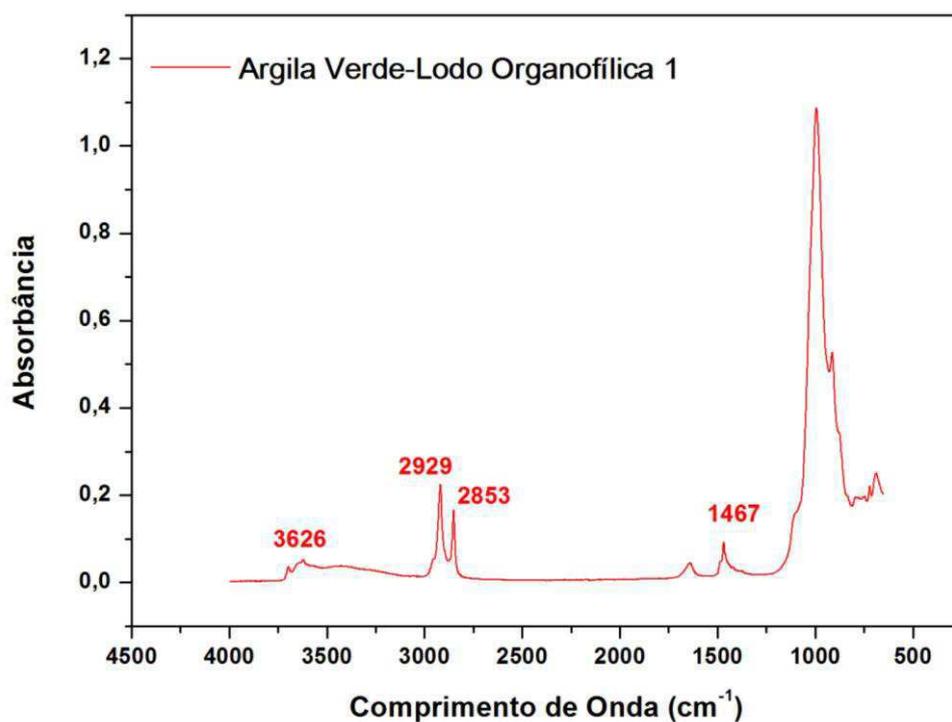


Gráfico 3 - Espectro na região do infravermelho da argila Verde-Lodo Organofílica (Praepagen).

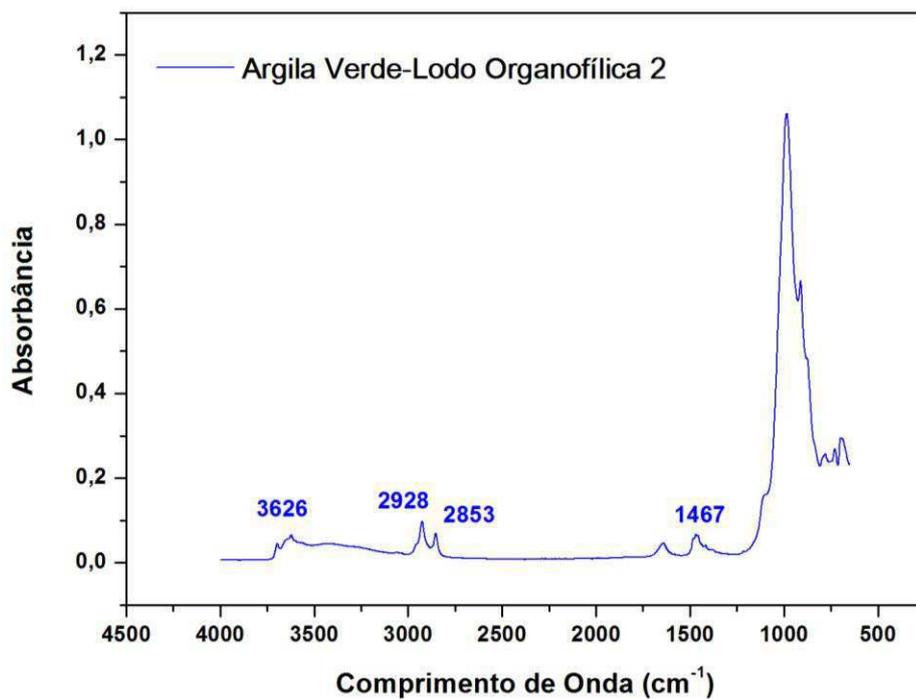


Gráfico 4 - Espectro na região do infravermelho da argila Verde-Lodo Organofílica (Dodigen).

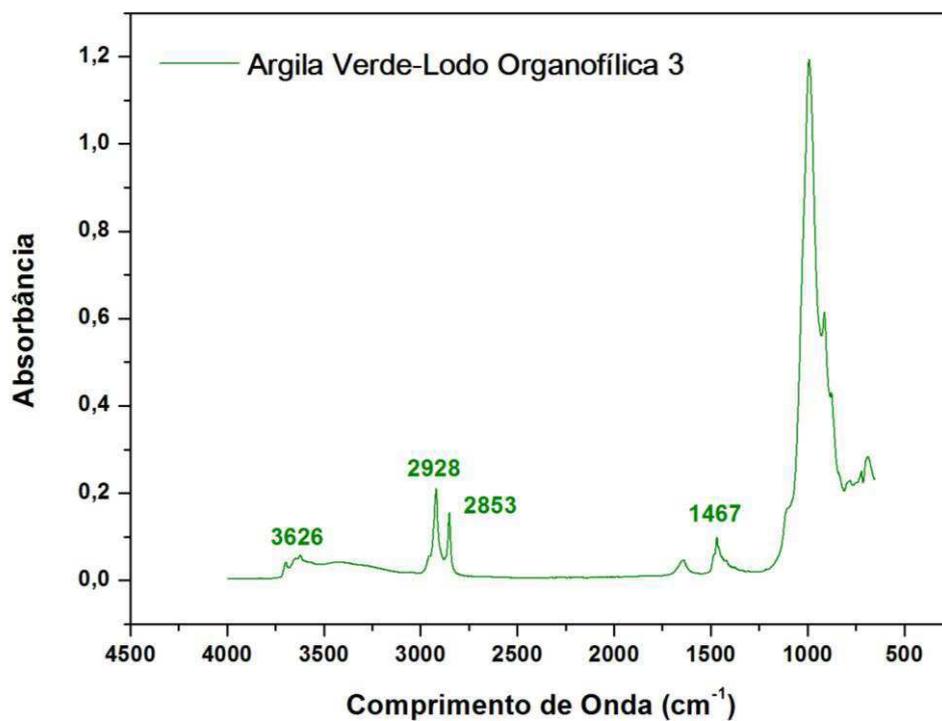


Gráfico 5 - Espectro na região do infravermelho da argila Verde-Lodo Organofílica (Praepagen + Dodigen).

Os resultados obtidos para argila Verde-Lodo natural mostram que existem bandas na faixa de 3626 cm^{-1} referente à frequência de vibração dos grupos OH da montmorilonita. A banda a 1639 cm^{-1} está provavelmente relacionada com as vibrações de grupos Si-O. Na faixa de 915 cm^{-1} , observa-se as bandas características das camadas octaédricas (KOZAC e DONKA, 2004).

Analisando os espectros de infravermelho da argila Verde-Lodo natural com os das argilas tratadas com os sais quaternários de amônio, verifica-se que nas argilas tratadas há presença de novas bandas correspondentes aos sais alquil amônio. Uma banda na faixa de 2928 cm^{-1} correspondente as vibrações de estiramento assimétrico do grupo CH_2 ; uma banda na faixa de 2848 cm^{-1} correspondente as vibrações de estiramento simétrico do grupo CH_2 e uma banda na faixa de 1467 cm^{-1} corresponde as vibrações de flexão do grupo CH_3 .

A presença das bandas devido aos grupos CH_2 e CH_3 nos espectros de infravermelho das argilas tratadas com os sais evidenciam a intercalação do cátion quaternário de amônio nos espaços interlamelares da argila utilizada (HERMOSIN e CORNEJO, 1993).

Independente do sal utilizado (Praepagen, Dodigen ou Dodigen + Praepagen) com estrutura química diferente é possível verificar que não há mudanças significativas nos espectros.

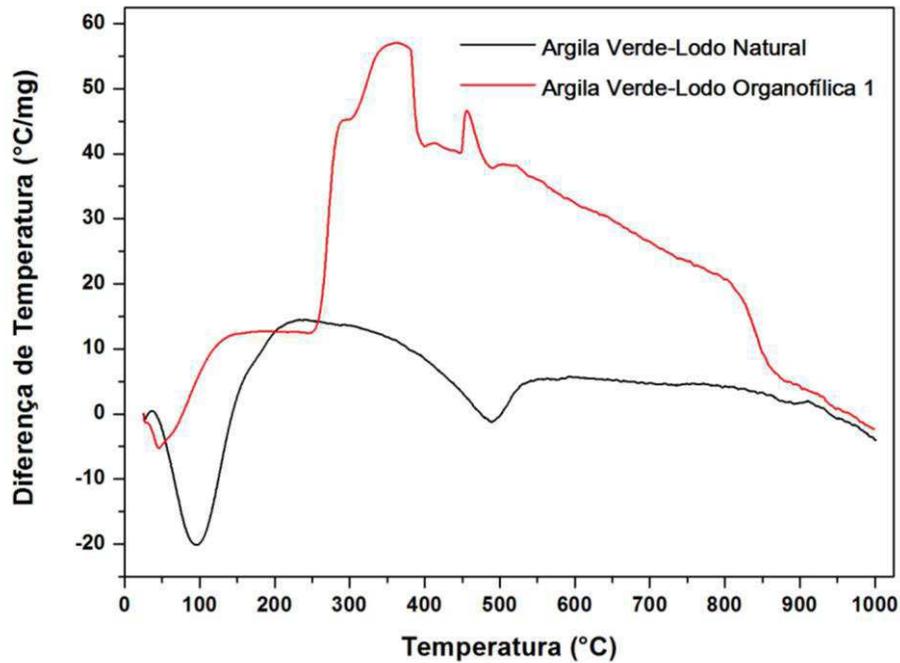
4.1.3. Análise Térmica Diferencial e Análise Termogravimétrica (ATD/TG)

Nos Gráficos 6, 7 e 8 apresentam-se as curvas de análise térmica diferencial (ATD) e análise termogravimétrica (TG) das argilas Verde-Lodo natural e organofílicas 1, 2 e 3 respectivamente.

Os efeitos térmicos observados sobre estas curvas tem sido interpretados a partir da literatura (GRIM, 1963; SOUZA SANTOS, 1992).

O tamanho, a forma e a temperatura deles dependem do cátion de intercalação (saturating). Isto é uma consequência natural das diferentes energias de hidratação dos diferentes cátions. (MACKENZIE e CAILLÈRE, 1975).

(a)



(b)

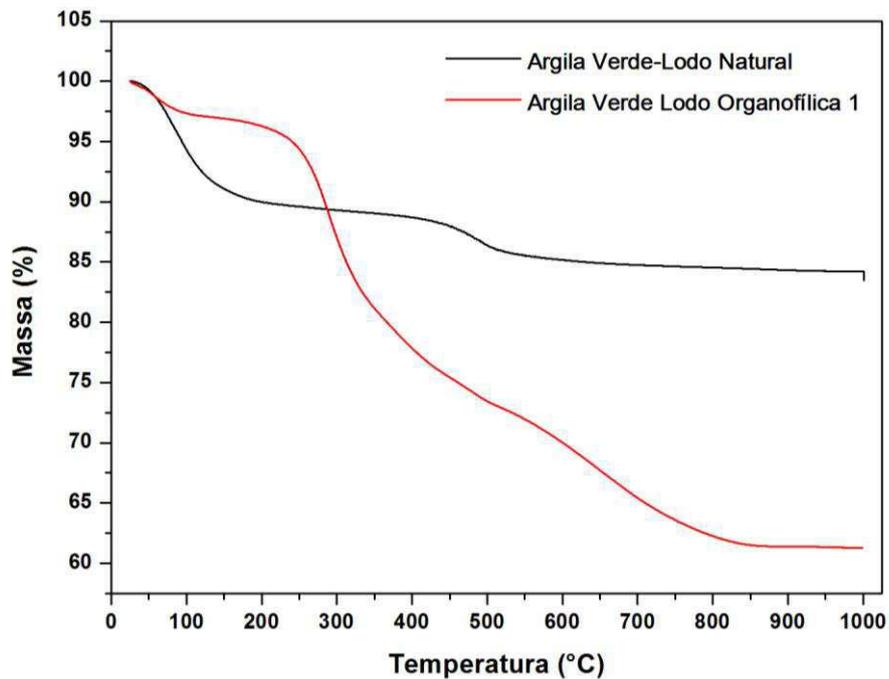


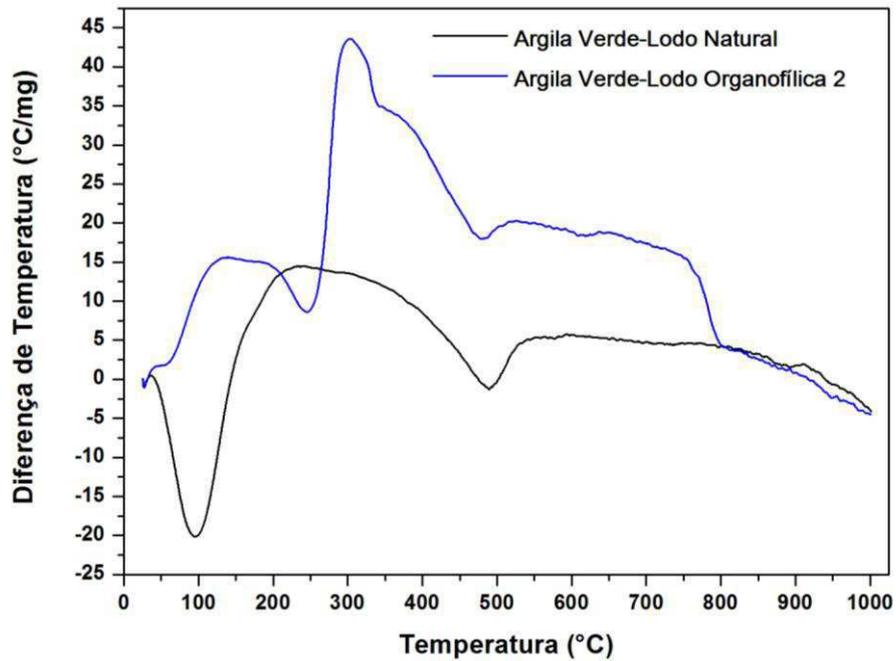
Gráfico 6- Curvas de análises térmicas das argilas Verde-Lodo: natural e organofílica 1 (Praepagen): (a) Diferencial e (b) Gravimétrica.

A interpretação das curvas ATD das argilas Verde-Lodo natural (Gráfico 6(a)) e organofílica 1 conduz aos seguintes resultados:

- (i) Observa-se pico endotérmico ocorrendo entre 34 °C e 140 °C, acompanhado pela perda de água livre. Estas transformações são devidas a água intercalada e adsorvida do argilomineral.
- (ii) Verifica-se a presença de um pico endotérmico entre 250°C e 400°C, o qual deve-se ao fato da água coordenada aos cátions desidratando-se para a formação do cátion anidro.
- (iii) A curva de análise térmica diferencial obtida para a argila organofílica 1 (Praepagen) revela um pico endotérmico que ocorre entre 25°C e 76°C,

No Gráfico 6(a) é apresentada a análise termogravimétrica para a argila Verde-Lodo natural e organofílica 1, a perda de massa foi de aproximadamente 15,37% para a argila natural e para a argila Verde-Lodo Organofílica 1 (Praepagen) foi de aproximadamente 38,35%, acompanhado pela perda de água livre, um pico exotérmico que ocorre entre 250°C e 400°C, atribuído à decomposição do sal quaternário de amônio. Após a etapa de liberação da água residual e combustão da parte orgânica devido 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 (SORA et al., 2005).

(a)



(b)

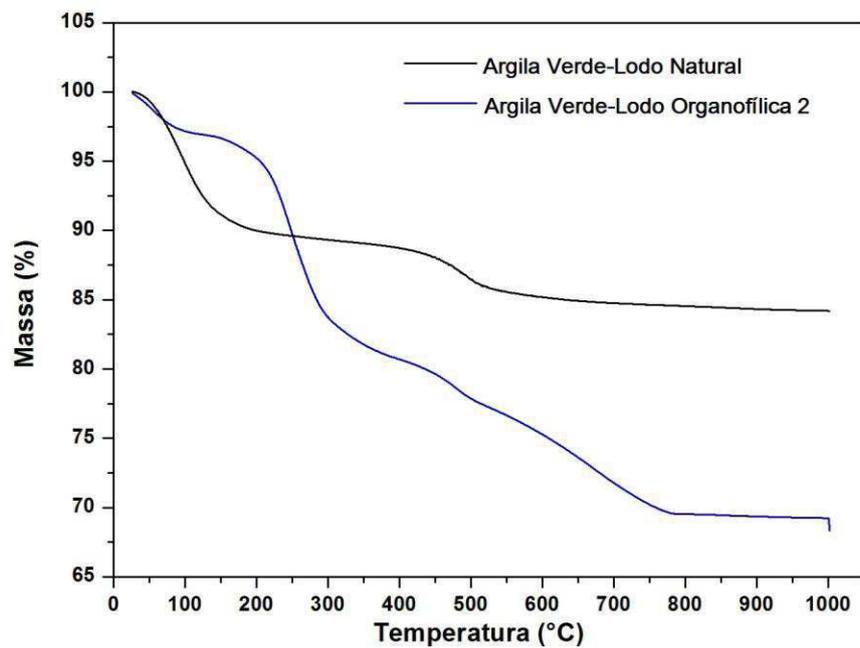


Gráfico 7 - Curvas de análises térmicas das argilas Verde-Lodo: natural e organofílica 2 (Dodigen): (a) Diferencial e (b) Gravimétrica.

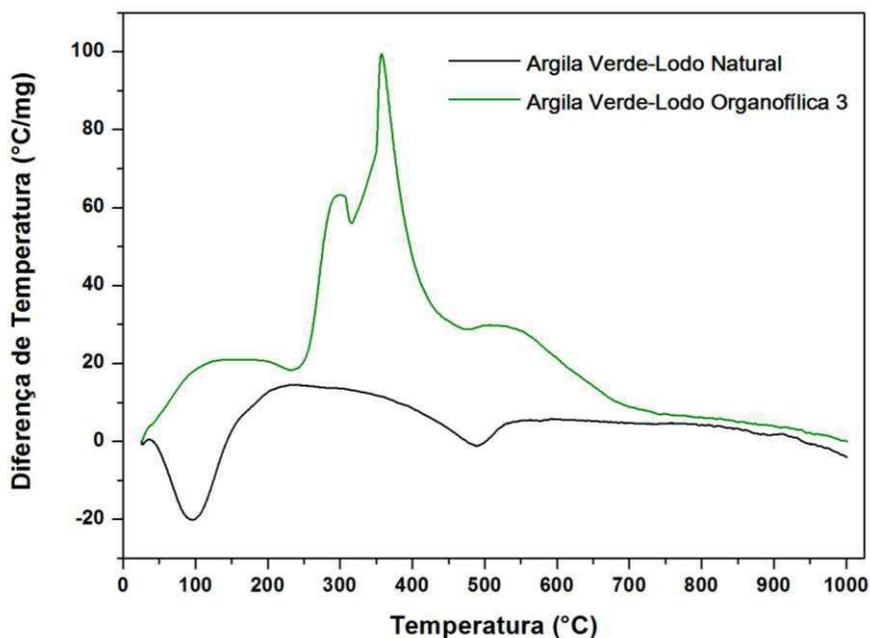
No Gráfico 6(b) é apresentada a análise termogravimétrica para a argila Verde-Lodo natural e organofílica 1.

É possível identificar que a perda de massa foi de aproximadamente 15,37% para a argila Verde-Lodo natural e para a argila Verde-Lodo Organofílica 1 (Praepagen) foi de aproximadamente 38,35%, evidenciando que a perda de massa para a argila organofílica é bem maior do que para a argila Verde-Lodo natural

A análise térmica diferencial para a argila Organofílica 2 (Dodigen) encontra-se apresentada no Gráfico 7(a) e mostra claramente que há um pico exotérmico na faixa de 272°C e 330°C causado pela decomposição inicial do sal quaternário de amônio. Na faixa entre 410 e 800 ocorrem dois picos superpostos, exo-endotérmico, o primeiro deve-se a decomposição final dos sal orgânico e o segundo a combustão do resíduo carbonoso da queima anterior caracterizado pelo largo pico de ATD exotérmico (SORA et al., 2005).

Na análise termogravimétrica apresentada no Gráfico 7(b) referente à argila Verde-Lodo Organofílica 2 (Dodigen) mostra uma perda de massa de 30,37%

(a)



(b)

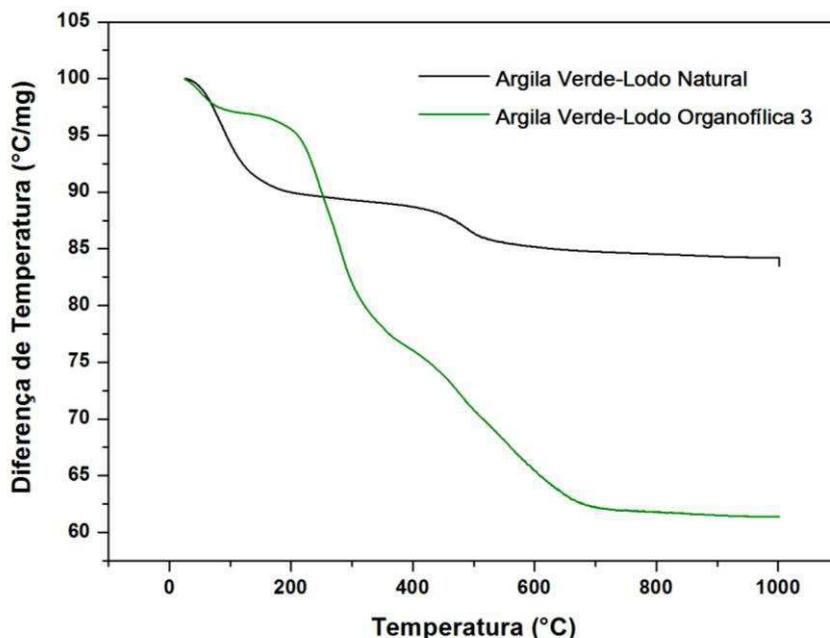


Gráfico 8- Curvas de análises térmicas das argilas Verde-Lodo: natural e organofílica 3 (Praepagen + Dodigen): (a) Diferencial e (b) Gravimétrica.

A análise térmica diferencial para a argila organofílica 3 (Praepagen + Dodigen) encontra-se apresentada no Gráfico 8 (a) revela dois picos exotérmicos, o primeiro ocorre entre 275 °C e 315°C e o segundo entre 315°C 385°C, atribuídos às decomposições dos sais quaternários. (SORA, 2005).

Tabela 6 - Resultados de Análise Termodiferencial da argila natural e organofílicas.

Argila Verde-Lodo	DTA (°C)		
	Pico 1	Pico 2	Pico 3
Natural	34	250	-
Organofílica 1	25	250	400
Organofílica 2		272	410
Organofílica 3		275	385

No Gráfico 8(b) é apresentada a análise termogravimétrica para a argila Verde-Lodo Organofílica 3 (Praepagen + Dodigen) que mostra que a perda de massa foi de 38,07%.

4.1.4. Capacidade de Adsorção

Os resultados referentes às análises de capacidade de adsorção para as amostras de argila Verde-Lodo natural, organofílica 1, 2 e 3 são apresentados no Gráfico 9.

Esse teste tem como finalidade avaliar o potencial de adsorção das argilas natural e organofílicas em solventes orgânicos (gasolina, querosene e diesel).

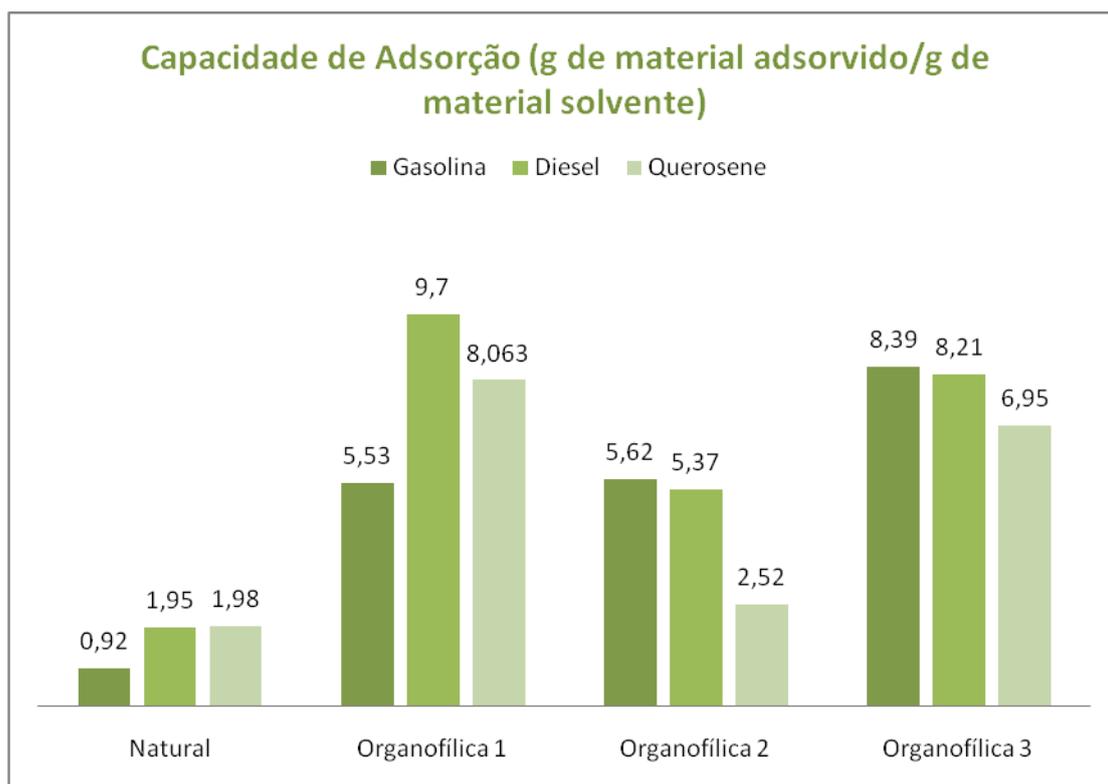


Gráfico 9 Capacidade de adsorção em gasolina, diesel e querosene.

Os resultados para a argila organofílica 1, tratada com o sal quaternário Praepagen, sugerem maior capacidade de adsorção nos solventes diesel, querosene e gasolina respectivamente.

Os resultados obtidos para argila organofílica 2, tratada com o sal quaternário Dodigen, apontam maior adsorção da gasolina, em seguida, diesel e querosene.

Os resultados de capacidade de adsorção para a argila organofílica 3, tratada com a mistura de sais (Praepagen + Dodigen) indicaram maior adsorção para gasolina, diesel e querosene.

De acordo com o Gráfico 9, é possível observar a maior afinidade do sal quaternário de amônio Praepagen (Organofílica 1) com o solvente diesel e maior afinidade da mistura de sais (Praepagen + Dodigen) com gasolina e diesel.

Dentre as três amostras de argilas organofílicas, a que foi tratada com o sal Praepagen (organofílica 1) mostrou melhores resultados, ou seja, melhor capacidade de adsorver, independente do solvente utilizado, a argila tratada com o sal Dodigen (organofílica 2) não apresentou capacidades de adsorção altas quando comparadas com a argila organofílica 1, já a argila tratada com a mistura dos dois sais (organofílica 3) há uma melhora nos resultados e a capacidade de adsorver foi bem maior que a da organofílica 2.

De acordo com o Gráfico 3, pode-se verificar um melhor desempenho das capacidades de adsorção em todos os solventes orgânicos estudados (gasolina, diesel e querosente) das argilas organofílicas em relação à argila Verde-Lodo natural.

4.1.5. Inchamento de Foster

O teste de Inchamento de Foster tem como finalidade avaliar a organofilização da argila, ou seja, o quanto ela se dispersa e incha em compostos orgânicos. Os resultados apresentados no Gráfico 10 indicam a afinidade das argilas organofílicas tratadas com os sais quaternários de amônio em solventes orgânicos. Conseqüentemente, um alto resultado de inchamento, além da

dispersabilidade mostra a afinidade da argila em compostos orgânicos (BOTELHO, 2006).

Os resultados do teste de Inchamento de Foster utilizando as argilas Verde-Lodo Organofílicas 1, 2 e 3 como adsorvente nos solventes orgânicos: Gasolina, Querosene e Diesel estão apresentados no Gráfico 9.

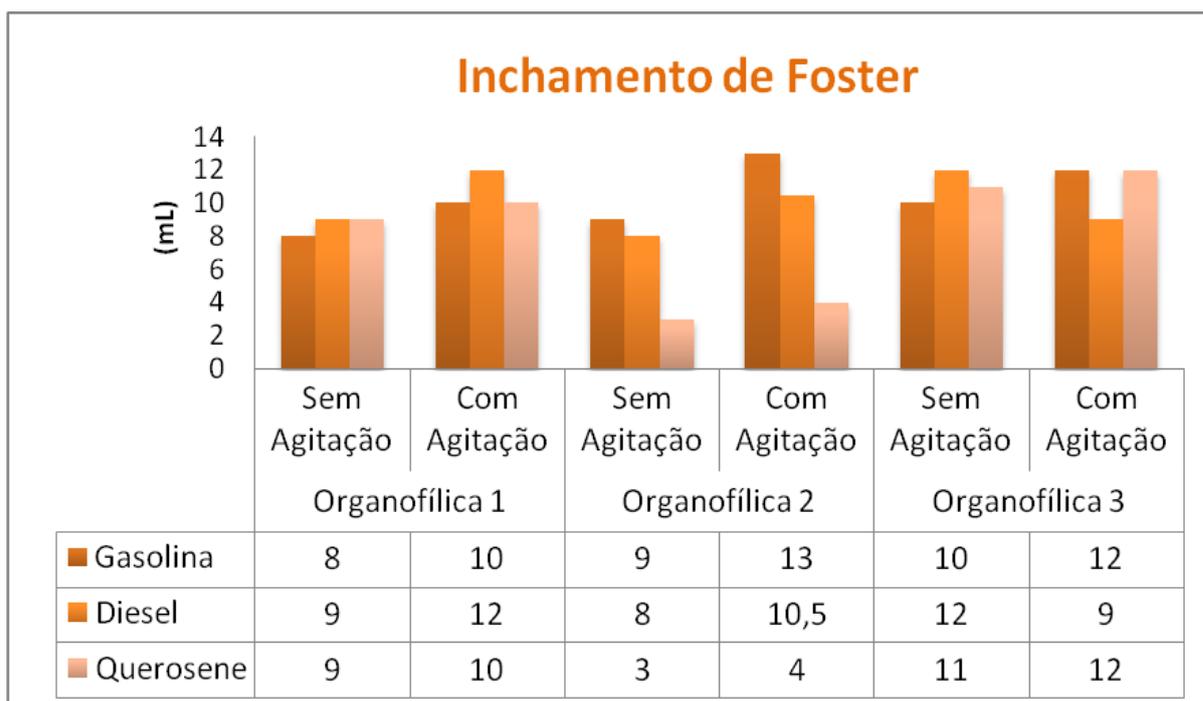


Gráfico 9 - Inchamento de Foster utilizando as argilas Verde-Lodo organofílicas 1, 2 e 3 (sem e com agitação) em solventes orgânicos.

A modificação da superfície de argilas brasileiras foi avaliada pelo grau de expansão em solventes (expansão das galerias da argila para acomodar o solvente intercalado). O Gráfico 9 apresenta o grau de expansão das argilas organofílicas em solventes (gasolina, querosene e diesel). O grau de afinidade para todas as argilas para os compostos orgânicos aumentou quando comparada a argila Verde-Lodo natural.

Pode ser observado no Gráfico 9 os seguintes comportamentos:

- i) A argila Organofílica 1 (tratada com o sal quaternário de amônio Praepagen) apresentou altos inchamentos nos solventes utilizados gasolina, diesel e querosene, com e sem agitação.
- ii) A argila Organofílica 2 (tratada com o sal quaternário de amônio Dodigen) mostrou alto inchamento nos solventes gasolina e diesel, com e sem agitação e baixo inchamento em querosene, com e sem agitação.
- iii) A argila Organofílica 3 (tratada com a mistura de sais Praepagen + Dodigen) indicou alto inchamento nos solventes gasolina, diesel e querosene, com e sem agitação.

Isto pode ser explicado pela configuração dos sais dentro das plaquetas das argilas. Os resultados de Difração de Raios X indicaram que as argilas organofilizadas exibiram arranjo pseudo-trimolecular.

A camada pseudotrimolecular é uma estrutura mais densa do que o regime de tipo de parafina, que resulta em um menor volume acessível dentro das galerias, ou seja, os espaços vazios entre os íons. Os valores elevado do inchamento de argilas em compostos orgânicos indicam que eles podem absorver quantidades significativas de fluidos orgânicos, incluindo benzeno, tolueno, diesel, querosene, gasolina e outros.

4.1.6. Percentual e Capacidade de Remoção de Óleo

Nas Tabelas 7, 8 e 9 estão apresentados os resultados referentes a percentagem de remoção de óleo e a capacidade de remoção no equilíbrio, de acordo com o planejamento fatorial 2^2 com três pontos centrais para o sistema de remoção de óleo de emulsões óleo/água pelas argilas Verde-Lodo Organofílicas modificadas com os sais quaternários de amônio: Praepagen, Dodigen e a mistura dos sais (Praepagen + Dodigen) respectivamente.

Tabela 7 – Resultados obtidos a partir do Planejamento Fatorial 2² para argila Verde-Lodo Organofílica 1 (Praepagen).

Argila Organofílica 1 (Praepagen – Cloreto de Estearil Dimetil Amônio)						
Ensaio	C ₀ (ppm) Teórica	C ₀ (ppm) Real	Agitação	Óleo (ppm)	% Rem	q _{eq} (mg/g)
1	100	98	0	27,93	71,50	7,01
2	500	512	0	38,47	92,49	47,35
3	500	512	200	31,34	93,88	48,07
4	100	98	200	24,46	75,04	7,35
5	300	368	100	31,13	91,54	33,69
6	300	368	100	24,74	93,28	34,33
7	300	368	100	24,46	93,35	34,35

Onde:

$C_{0\ teórica}$: Concentração inicial teórica (ppm);

$C_{0\ real}$: Concentração inicial real (ppm);

%Rem: porcentagem de remoção total de óleo;

q_{eq} : Capacidade de remoção do óleo no equilíbrio (mg de óleo/g do adsorvente).

A interpretação dos resultados apresentados na Tabela 7 conduz aos seguintes resultados:

- i) o melhor resultado em relação à porcentagem de remoção total de óleo foi observado no ensaio 3 (512 ppm e 100 rpm) com 93,88 %.
- ii) verificou-se também que para a capacidade de remoção de óleo no equilíbrio, o melhor resultado foi obtido no ensaio 3, onde 48,07 mg de óleo são removidos para cada grama de argila organofílica.

Tabela 8 - Resultados obtidos a partir do Planejamento Fatorial 2² para argila Verde-Lodo Organofílica 2 (Dodigen).

Argila Organofílica 2 (Dodigen– Cloreto de Alquil Dimetil Benzil Amônio)						
Ensaio	C_o(ppm) Teórica	C_o (ppm) Real	Agitação	Óleo (ppm)	% Rem	q_{eq}(mg/g)
1	100	98	0	33,82	65,49	6,42
2	500	512	0	25,44	95,03	48,65
3	500	512	200	26,72	94,78	48,53
4	100	98	200	30,27	69,11	6,77
5	300	368	100	27,77	92,45	34,02
6	300	368	100	26,29	92,86	34,17
7	300	368	100	26,54	92,79	34,14

A interpretação dos resultados apresentados na Tabela 8 conduz aos seguintes resultados:

- iii) o melhor resultado em relação à porcentagem de remoção total de óleo foi observado no ensaio 2 (512 ppm e 0 rpm) com 95,03 %.
- iv) verificou-se também que para a capacidade de remoção de óleo no equilíbrio, o melhor resultado foi obtido no ensaio 2, onde 48,65 mg de óleo são removidos para cada grama de argila organofílica.

Tabela 9 - Resultados obtidos a partir do Planejamento Fatorial 2² para argila Verde-Lodo Organofílica 3 (Praepagen + Dodigen).

Argila Organofílica 3 (Praepagen + Dodigen)						
Ensaio	C _o (ppm) Teórica	C _o (ppm) Real	Agitação	Óleo (ppm)	% Rem	q _{eq} (mg/g)
1	100	98	0	26,38	73,08	7,16
2	500	512	0	23,77	95,36	48,82
3	500	512	200	25,50	95,02	48,65
4	100	98	200	25,56	73,92	7,24
5	300	368	100	25,64	93,03	34,23
6	300	368	100	27,81	92,44	34,02
7	300	368	100	25,09	93,18	34,29

A interpretação dos resultados apresentados na Tabela 9 conduz aos seguintes resultados:

- v) o melhor resultado em relação à porcentagem de remoção total de óleo foi observado no ensaio 2 (512 ppm e 0 rpm) com 95,36 %.
- vi) verificou-se também que para a capacidade de remoção de óleo no equilíbrio, o melhor resultado foi obtido no ensaio 2, onde 48,82 mg de óleo são removidos para cada grama de argila organofílica.

De acordo com o planejamento experimental, verificou-se que todas as remoções apresentaram valores satisfatórios, comprovando a interação entre a argila e o óleo. Observou-se também que o fator Concentração Inicial de Óleo é mais significativo quando comparado com o fator Rotação.

Os resultados referentes à Argila Organofílica 3, mistura dos dois sais (Praepagen + Dodigen) apresentaram melhores percentuais de remoção quando comparados com os resultados individuais.

CAPÍTULO 5

5. CONCLUSÕES

As organofilizações à que a argila Verde-Lodo foi submetida provocaram:

- i) Mudanças significativas nos valores das distâncias interplanares da esmectita, observadas a partir da Difração de Raios X.
- ii) Surgimento de novas bandas referentes a CH_2 e CH_3 , independente do sal utilizado, identificadas a partir da Espectroscopia na Região do Infravermelho.
- iii) Modificações nos valores de perda de massa, onde foi possível verificar a eficiência da troca do íon Na^+ com o sal quaternário de amônio. As curvas mostraram 02 etapas de degradação que correspondem a degradação da água residual de adsorção e desidratação e seguida pela decomposição do sal quaternário de amônio. Estes dados foram obtidos por TG.
- iv) As melhores eficiências das argilas Verde-Lodo organofilizadas com os sais quaternários de amônio em relação à argila na sua forma natural independente do solvente utilizado, comprovadas pelos testes de Capacidades de Adsorção.
- v) As afinidades dos sais ocorreram nas argilas organofílicas avaliadas em todos os solventes orgânicos (gasolina, querosene e diesel), indicados através dos resultados dos testes de Inchamentos de Foster indicaram.

As argilas organofílicas foram sintetizadas com sucesso, independente do sal quaternário de amônio utilizado.

O maior valor da distância interplanar foi obtido para a amostra organofílica 2 (Dodigen), provavelmente devido a estrutura química do sal.

Dentre as três amostras de argilas organofílicas, a que foi tratada com o sal Praepagen (organofílica 1) mostrou melhores resultados, ou seja, melhor capacidade de adsorver, independente do solvente utilizado.

Remoção de óleo no processo emulsão óleo/água

Os resultados de percentual de remoção e capacidade de remoção em sistema de banho finito, apresentaram valores bastante satisfatórios para todas as argilas organofílicas (Organofílica 1 e 2), inclusive na mistura de sais (organofílica 3). Para a argila organofílica 1 obteve-se resultados no percentual de remoção de até 92,88% e capacidade de remoção de até 48,07mg/g (ensaio 3). Para a argila organofílica 2 obteve-se resultados no percentual de remoção de até 95,03% e capacidade de remoção de até 48,65mg/g (ensaio 2). Para a argila organofílica 3 obteve-se resultados no percentual de remoção de até 95,36% e capacidade de remoção de até 48,82mg/g (ensaio 2).

A mistura de sais apresentou resultados levemente superiores aos dos sais individualmente, o que justifica sua utilização em sistema de remoção óleo/água.

6. REFERÊNCIAS

ALMEIDA NETO, A. F.; PEREIRA, K. R. O.; DIAZ, F. R. V.; RODRIGUES, M. G. F. Estudo de Argilas Organofílicas Destinadas a Adsorção de Óleos. In: 6º Encontro Brasileiro sobre Adsorção – EBA, Maringá – PR, 2006.

ALTHER, G.; Using organoclays to enhance carbon filtration, *Waste Management*, 22, 507-513, 2002.

BOTELHO, K. T. Síntese de argilas organofílicas e sua incorporação em polimerização in situ para a obtenção de nanocompósitos antichamas de poliestireno. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis-SC, 81p., 2006.

CABRAL, A. M. V. Análise da Eficiência da Expansão e Esfoliação da Montmorilonita em Nanocompósitos PVC. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande – PB, 2009.

CABRAL, S. B.; RODRIGUES, S. C. G.; VILAR, W. C. T.; RODRIGUES, M. G. F. Preparação da argila organofílica verde-lodo visando sua aplicação na adsorção de derivados de petróleo. In: 7º Encontro Brasileiro sobre Adsorção – EBA, Campina Grande – PB, 159p., 2008.

CETESB – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (CETESB), Relatório de qualidade de águas interiores no estado de São Paulo, 2008, São Paulo.

CONAMA, Conselho Nacional do Meio Ambiente, Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes. Resolução n. 357, de 17 de março de 2005.

CULLITY, B. D., *Elements of X-ray Diffraction*. Addison-Wesley, London, 1978.

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

DÍAZ, F. R. V. Preparation of organophilic clays from a Brazilian smectitic clay. *Key Engineering Materials*, v. 189-191, p. 203 – 207, 2001.

DÍAZ, F. R. V.; SOUZA SANTOS, P.; SOUZA SANTOS, H. A importância das argilas industriais brasileiras. *Química Industrial*, 42, 33 – 37, 1992.

FISCHER, H. Polymer Nanocomposites: From Fundamental Research to Specific Applications. *Materials Science and Engineering*. C. 23, 763 – 772, 2003.

HERMOSIN, M. C. Conejo, J Binding mechanism of 2,4- dichlorophenoxyacetic acid by organoclays. *Journal of Environmental Quality*., 22, 325-331, 1993.

Kozak, M.; Domka, L. Adsorption of the quaternary ammonium salts on montmorillonite. *Journal of Physical and Chemistry Solids*, 65, 441-445, 2004.

LAGALY, G.; Bergaya, F.; Theng, B.K.G. Handbook of Clay Science. *Developments in Clay Science*, Vol. 1, Elsevier Science, Amsterdam, 2006.

LAN, T.; KAVIRATNA, P.D.; PINNAVAIA, T.J. Mechanism of Clay Tactoid Exfoliation in Epoxy – Clay Nanocomposites. *Chemistry of Materials*, 7, 2144 – 2150, 1995.

MARTINS, A.B.; FERREIRA, H.S; FERREIRA, H.C.; NEVES, G.A. Desenvolvimento de Argilas Bentoníticas Organofilizadas para Uso em Fluidos não Aquosos de Baixo Conteúdo Aromático. 4^o Congresso Brasileiro P & D em Petróleo e Gás, Campinas – SP, 2007.

MAYDAN, M., MARYUK, O., PIKUS, S., OLSZEWSKA, KXIATKOWSKI, R., SKRZYPEK, H., Equilibrium, FTIR, scanning electron microscopy and small wide

angle x-ray scattering studies of chromates adsorption on modified bentonita, Journal of Molecular Structure, 740, 1-3, 2005.

MORGADO, A.F. Caracterização e Propriedades Tecnológicas de uma Argila Esmectítica de Santa Catarina. Tese de Doutorado, Escola Politécnica de São Paulo – SP. 1998.

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

MOTA, M. F.; SILVA, J. A.; SILVA, V. J.; SILVA, F. M.; RODRIGUES, M. G. F. Síntese e Caracterização de Argila Organofílica a Partir da Argila Verde-Lodo In Natura. 54º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Foz do Iguaçu – PR, 2010 b.

NAVEAU, E.; DETREMBLEUS, C.; JÉRÔME, C.; ALEXANDRE, M. Patenting Activity in Manufacturing Organoclays for Nanocomposite Applications. Recent Patents on Materials Science, 2, 43 – 49, 2009.

PAIVA, L.B. Estudo das Propriedades de Nanocompósitos de Polipropileno/Polipropileno Grafitizado com Anidrido Maleico e Montmorilonita Organofílica. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, Campinas – SP, 2005.

PAIVA, L.B.; MORALES, A.R.; VALENZUELA-DIAZ, F.R. Organoclays: Properties, preparation and applications. Applied Clay Science, 42, 8 – 24, 2008.

PAVLIDOU, S.; PAPASPYRIDES, C.D. A review on polymer-layered silicate nanocomposites. Progress in Polymer Science, 33, 1119 – 1198, 2008.

PEREGO, C.; VILLA, P. Catalyst preparation methods. Catalysis Today, 34, 281 - 305, 1998.

PEREIRA, K. R. O. Ativação ácida e preparação de argilas organofílicas partindo-se de argila esmectítica proveniente do Estado da Paraíba. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Campina Grande - Campina Grande- PB, 95f, 2003.

PEREIRA, K. R. O.; RODRIGUES, M. G. F.; VALENZUELA-DIAZ, F. R. Síntese e caracterização de argilas organofílicas: comparação no uso de dois métodos Revista Eletrônica de Materiais e Processos, 2, 1-8, 2007.

QUISPE, N.B.P. Estudos de Nanocompósitos de Poli (Tereftalato de Butileno) Reciclado e Argila Montmorilonita Organicamente Modificada. Tese de Doutorado, Faculdade de Engenharia Química, Campinas – SP, 2007.

REDDING, A. Z.; BURNS, S. E.; UPSON, S. E.; ANDERSON, E. F. Organoclay sorption of benzene as a function of total organ carbon content. Journal of Colloid and Interface Science. 250, 261 – 264, 2002.

REED, M., JOHANSEN, O., BRANDVIK, P. J., LEWIS, A., FLOCCO, R., MACKAY, D. P., RENTKI, R, Oil Spile Modeling Towards the Close 20 Century: Overview of the State of the Art, Spile Science & Technology Bulletin, v.5, n 1, 1999.

RODRIGUES, S. C. G. Preparação e caracterização de argilas organofílicas, em escala de laboratório, visando seu uso em sistemas de separação emulsão óleo/água. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande-PB, 2009.

SANCHEZ, F. KONSTANTIN, S. Nanotechnology in Concrete – A Review. Construction and Building Materials. 24, 2060 – 2071, 2010.

SILVA, A. A., Estudo de argilas organofílicas destinadas à separação óleo/água. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Campina Grande- PB, 137f, 2005.

SILVA, A.; VALENZUELA-DIAZ, F.R.; MARTINS, G. S. V.; RODRIGUES, M. G. F. Preparação de argilas organofílicas usando diferentes concentrações de sal quaternário de amônia. *Cerâmica*, 53, 417 – 422, 2007.

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.

SOUZA SANTOS, P. *Ciência e Tecnologia de Argilas*, v. 1, 2a Ed., Ed. Edgard Blücher Ltda, 1989.

SOUZA SANTOS, P. *Ciência e Tecnologia de Argilas*. 2a Ed; São Paulo: Edgard Blücher. Vol. 2, 3, 1992.

TZAVALAS, S.; GREGORIOU, V. G. Infrared Spectroscopy as a tool to monitor the extent of intercalation and exfoliation in polymer clay nanocomposites. *Vibrational Spectroscopy*, 51, 39 – 43, 2009.

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, 1860 – 1871, 2002.

VIDOTTI, S. E.; CHINELLATO, A. C.; HU, G. H.; PESSAN, L.A. Preparation of poly(ethylene terephthalate)/Organoclay nanocomposites using a polyester lonorner as a compatibilizer *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physic*, 45, 3084 – 3091, 2007.

VOSEN, C.A. *Nanocompósitos de ABS/PA e Argilas Organofílicas*. Dissertação de Mestrado, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, SP. 2009.

YURI, P., GODWIN, A., AYOKO, R. L. F, Application of organoclays for the adsorption of recalcitrant organic molecules from aqueous media, Journal of Colloid and Interface Science, IN PRESS, 2010.