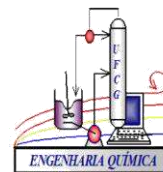




Universidade Federal de Campina Grande
Centro de Ciências e Tecnologia
Unidade Acadêmica de Engenharia Química
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química



DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**UTILIZAÇÃO DE ADSORVENTES (CARVÃO ATIVADO E ARGILAS
ORGANOFÍLICAS) NO PROCESSO DE SEPARAÇÃO DE EMULSÕES
ÓLEO/ÁGUA**

GUILHERME COSTA DE OLIVEIRA

CAMPINA GRANDE - PB
FEVEREIRO/2012

GUILHERME COSTA DE OLIVEIRA

**UTILIZAÇÃO DE ADSORVENTES (CARVÃO ATIVADO E ARGILAS
ORGANOFÍLICAS) NO PROCESSO DE SEPARAÇÃO DE EMULSÕES
ÓLEO/ÁGUA**

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

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

CAMPINA GRANDE – PB
FEVEREIRO/2012

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

O48u Oliveira , Guilherme Costa de.
Utilização de adsorventes (Carvão ativado e argilas organofílicas) no
Processo de separação de emulsões óleo/água / Guilherme Costa de Oliveira. -
Campina Grande, 2012.
83 f.: il.

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

Orientadora: Profa. Dra. Meiry Gláucia Freire Rodrigues.

Referências.

1. Argilas Organofílicas. 2. Carvão Ativado. 3. Remoção Óleo/Água.
I. Título.

CDU 679.861(043)

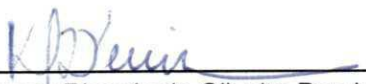
GUILHERME COSTA DE OLIVEIRA

**UTILIZAÇÃO DE ADSORVENTES (CARVÃO ATIVADO E ARGILAS ORGANOFÍLICAS)
NO PROCESSO DE SEPARAÇÃO DE EMULSÕES ÓLEO/ÁGUA**

DISSERTAÇÃO APRESENTADA EM: 16 / 02 / 2012

EXAMINADORES:

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


Dr. Kleberson Ricardo de Oliveira Pereira
Examinador Externo

Prof^a. Dr^a. Marta Lígia Pereira da Silva
Examinador Externo

CAMPINA GRANDE – PB
FEVEREIRO/2012

A aquele que infelizmente não esteve presente para comemorar todas as minhas vitórias, mas me preparou para alcançar o sucesso.

AGRADECIMENTOS

A Deus por mostrar os melhores caminhos e clarear minha mente nos momentos de indecisão.

À minha avó e mãe pelo apoio, ajuda e força para que eu em momento algum olhasse para trás e pensasse em desistir. Aos meus amigos que são minha família, e em especial a Joacy Barros por me ajudar nos momentos difíceis.

À minha orientadora, Prof^a. Dr^a. Meiry Gláucia Freire Rodrigues, por me receber de braços abertos em sua equipe e acreditar no meu potencial. Agradeço pelo constante ensinamento, por toda a disponibilidade para que eu concluísse a minha pesquisa, pela motivação e incentivo.

À Mariaugusta Mota por tantos anos de amizade, compreensão, confiança e pela indispensável ajuda durante a realização do meu trabalho. Agradeço por trocar seus dias de férias para me acompanhar e me ajudar na conclusão do trabalho.

A Marcelo Queiroz que me encorajou a dar o primeiro passo.

A Marcílio, Karoline e Solange pela disponibilidade a ajudar, a ensinar e pela amizade.

Aos amigos de curso e companheiros de trabalhos: Janaína, Simone, Rochélia, Joseane, Walmir, Wellington, Ângela, Aline, Jocielys, Antoniely, Antusia, Vanderlei e toda a equipe do LABNOV.

Aos pesquisadores Herve Laborde, Genaro Clericuzi, Kleberon Pereira e Marta Lígia pelas sugestões no desenvolvimento do projeto.

A CAPES, pela concessão da bolsa de mestrado.

A todos que contribuíram de forma direta ou indiretamente para a realização desse trabalho.

RESUMO

Este estudo se propõe caracterizar e avaliar o uso de adsorventes (carvão ativado e argilas organofílicas) no processo de separação de óleo emulsionado em água. Um dos objetivos deste trabalho foi a preparação e caracterização dos adsorventes (argilas organofílicas). O método de preparação das argilas organofílicas foi realizado através da substituição dos cátions (Na^+) interlamelares da argila por cátions quaternários de amônio. As caracterizações utilizadas foram: Difração de Raios X, Capacidade de Troca Catiônica, Adsorção Física de Nitrogênio, Espectroscopia na Região do Infravermelho, Capacidade de Adsorção em Solventes Orgânicos e Testes de Inchamento de Foster. De acordo com ensaios de Difração de Raios X verificou-se a obtenção de argilas organofílicas, pois as distâncias basais das argilas BSN-03 e BSN-04 foram modificadas, evidenciando que o sal quaternário de amônio foi intercalado. Os testes de Capacidade de Adsorção comprovaram as melhores eficiências das argilas organofílicas em relação às argilas na sua forma *in natura* e ao carvão ativado, independente do solvente utilizado. Os resultados dos testes de Inchamento de Foster indicaram que a afinidade do sal quaternário de amônio ocorreu nas argilas organofílicas avaliadas em todos os solventes orgânicos, apresentando comportamento superior ao carvão ativado. O outro objetivo do trabalho visou avaliar os adsorventes (argilas organofílicas e carvão ativado) e comparar quanto as suas Capacidades de Remoção (Q_{eq}) e seus Percentuais de Remoção de Óleo (%Rem) presentes num efluente sintético, através de um sistema de banho finito. Foi utilizado um planejamento fatorial 2^2 com 3 Pontos Centrais avaliando duas variáveis: Concentração Inicial de óleo (100, 300 e 500 ppm) e Agitação Mecânica do Banho Finito (0, 100 e 200 rpm). Quanto à eficiência no processo de remoção óleo/água, as argilas organofílicas e o carvão ativado apresentaram altos valores de porcentagem de remoção e capacidade de remoção de óleo: os adsorventes removeram em média 99 % do óleo emulsionado a uma capacidade de 49 mg de óleo por grama de adsorvente. As argilas organofílicas mostraram-se tão eficiente quanto o carvão ativado, sendo uma alternativa economicamente viável devido ao seu baixo custo quando comparado com o carvão, sendo o seu valor aproximadamente 70% menor do que o do carvão ativado.

Palavras-chave: argilas organofílicas; carvão ativado; remoção óleo/água.

ABSTRACT

This study aims to characterize and evaluate the use of adsorbents (activated carbon and organoclay) in the process of separation of emulsified oil in water. One goal of this work was the preparation and characterization of adsorbents (organoclays). The method of preparation of organoclays was by replacing the cations (Na^+) interlayer of clay by quaternary ammonia cation. Characterizations were performed using the following techniques: X-Ray Diffraction, Cation Exchange Capacity, Physical Adsorption of Nitrogen, Infrared Spectroscopy, Adsorption Capacity in Organic Solvents and for Foster Swelling Test. Tests showed X-ray diffraction to obtain organoclays, since showed that the distances of the basal clays BSN-03 and BSN-04 were modified, indicating that the quaternary ammonium salt was intercalated. Tests proved the adsorption capacity of organoclay improved efficiencies in relation to the clay in its raw and with activated charcoal regardless of solvent used. Test results of swells Foster indicated that the affinity of the quaternary ammonium salt in organoclays was evaluated in all organic solvents, showing better performance with activated charcoal. The other objective of this study aimed to evaluate adsorbents (organoclays and activated carbon) and compare their Removal Capacity (Q_{eq}) and their Percentage of Removal Oil (% Rem) present in a synthetic effluent through a finite bath system. We used a factorial design 22 with 3 Points Central evaluating two variables: Initial Concentration of oil (100, 300 and 500ppm) and Mechanical Stirring the Finite Bath (0, 100 and 200rpm). Relation to efficiency in the process of removing oil / water, the three adsorbents showed high values Percentage removal and oil removal capacity, the three adsorbents removed on average 99% of emulsified oil to a capacity of 49 mg of oil per gram of adsorbent. The organoclays were as efficient as activated carbon, with an economically viable alternative due to its low cost compared with coal, its value being approximately 70% lower than that of activated carbon.

Keywords: organoclays, activated carbon, removing oil/water

LISTA DE FIGURA

Figura 1 - Folhas tetraédricas compostas de tetraedros individuais compartilhados por três ou quatro oxigênios.	24
Figura 2 - Folhas de octaedros compostas de octaedros individuais que compartilham lados compostos de oxigênio e ânions hidroxila.....	25
Figura 3 - Estrutura dos argilominerais com camadas (a) 1:1 e (b) 2:1.....	25
Figura 4 - Estrutura 2:1 das argilas esmectíticas.....	26
Figura 5 - Esquema do procedimento de obtenção de argilas organofílicas: (a) estrutura de argila policatiônica; (b) estrutura de argila monocatiônica; e (c) estrutura de argila organofílica.....	29
Figura 6 - Esquema das etapas de preparação das argilas organofílicas.....	34
Figura 7 - Comportamento das argilas em água antes (a) e após (b) o tratamento com o sal quaternário.....	35
Figura 8 - (a) Agitador de alta rotação e (b) emulsões de 100, 300 e 500 ppm.....	41
Figura 9 - Equipamento <i>shake</i> com controle de agitação.....	43
Figura 10 - Isoterma de fisissorção de N ₂ da Argila BSN-03 <i>in natura</i>	47
Figura 11 - Isoterma de fisissorção de N ₂ da Argila BSN-04 <i>in natura</i>	47
Figura 12 - Isoterma de fisissorção de N ₂ do carvão ativado.....	48
Figura 13 - Difrátogramas das Argilas BSN-03: <i>in natura</i> e organofilizada.....	50
Figura 14 - Difrátogramas das Argilas BSN-04: <i>in natura</i> e organofilizada.....	51
Figura 15 - Difrátograma do Carvão Ativado.	52
Figura 16 - Espectros na região do infravermelho das argilas BSN-03 <i>in natura</i> e organofilizada.....	53
Figura 17 - Espectros na região do infravermelho das argilas BSN-04 <i>in natura</i> e organofilizada.....	53
Figura 18 - Espectro na região do infravermelho do carvão ativado.....	54

Figura 19 - Inchamento de Foster das argilas organofílicas e do carvão ativado 24 horas após a agitação.	60
Figura 20 - Superfície de Resposta (%Rem) para a interação $C_o \times A_m$ do carvão ativado.	65
Figura 21 - Superfície de Resposta (Q_{eq}) para a interação $C_o \times A_m$ do carvão ativado.	66
Figura 22 - Superfície de Resposta (%Rem) para a interação $C_o \times A_m$ da argila BSN-03 Organofílica.	67
Figura 23 - Superfície de Resposta (Q_{eq}) para a interação $C_o \times A_m$ da argila BSN-03 Organofílica.	68
Figura 24 - Superfície de Resposta (%Rem) para a interação $C_o \times A_m$ da argila BSN-04 Organofílica.....	70
Figura 25 - Superfície de Resposta (Q_{eq}) para a interação $C_o \times A_m$ da argila BSN-04 Organofílica.....	71
Figura 26 - Curva de calibração de <i>concentração versus absorbância</i>	82

LISTA DE TABELA

Tabela 1 - Considerações adotadas pelo LMPSol para o teste do Inchamento de Foster.....	40
Tabela 2 - Matriz dos experimentos do banho finito.....	42
Tabela 3 - Medidas de superfície dos adsorventes.....	46
Tabela 4 - Capacidade de Troca de Cátions das Argilas.....	49
Tabela 5 – Resultados das análises de DRX das Argilas BSN-03 e BSN-04 <i>in natura</i> e organofilizadas.....	51
Tabela 6 - Resultados obtidos a partir do Planejamento Fatorial 2^2 com três ponto centrais para o carvão ativado.....	61
Tabela 7 - Resultados obtidos a partir do Planejamento Fatorial 2^2 com três ponto centrais para a argila organofílica BSN-03.....	62
Tabela 8 - Resultados obtidos a partir do Planejamento Fatorial 2^2 com três ponto centrais para a Argila Organofílica BSN-04.....	62
Tabela 9 - Comparativo dos resultados de porcentagem de remoção e capacidade de remoção de óleo dos adsorventes.....	63
Tabela 10 - Análise de Variância (ANOVA) para porcentagem de remoção de óleo referente ao carvão ativado.....	64
Tabela 11 - Análise de Variância (ANOVA) para capacidade de remoção de óleo referente ao carvão ativado.....	65
Tabela 12 - Análise de Variância (ANOVA) para porcentagem de remoção de óleo referente à BSN-03 Organofílica.....	66
Tabela 13 - Análise de Variância (ANOVA) para a capacidade de remoção de óleo referente à BSN-03 Organofílica.....	68
Tabela 14 - Análise de Variância (ANOVA) para a porcentagem de remoção de óleo referente à BSN-04 Organofílica.....	69
Tabela 15 - Análise de Variância (ANOVA) para a capacidade de remoção de óleo referente à BSN-04 Organofílica.....	70

LISTA DE GRÁFICO

Gráfico 1- Capacidade de Adsorção da BSN-03 <i>in natura</i> e organofílica.....	55
Gráfico 2 - Capacidade de Adsorção da BSN-04 <i>in natura</i> e organofílica.....	56
Gráfico 3 - Capacidade de Adsorção do Carvão Ativado e da BSN-03 Organofílica.....	57
Gráfico 4 - Capacidade de Adsorção do Carvão Ativado e da BSN-04 Organofílica.....	57
Gráfico 5 - Inchamento de Foster utilizando as argilas organofílicas e o carvão ativado.....	59

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	14
1.1 Objetivos.....	17
1.1.1 Objetivo Geral.....	17
1.1.2 Objetivos Específicos.....	17
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	18
2.1 Água Produzida.....	18
2.2 Uso de adsorventes no processo de separação óleo/água.....	19
2.3 Argilas e Argilominerais.....	23
2.4 Argila Bentoníticas.....	26
2.4.1 Classificação das Argilas Bentoníticas.....	27
2.5 Argilas Organofílicas.....	28
2.6 Carvão Ativado.....	30
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	32
3.1 Materiais.....	32
3.2 Métodos.....	32
3.2.1 Preparação dos Adsorventes.....	33
3.2.1.1 Preparação do Carvão Ativado.....	33
3.2.1.2 Preparação das Argilas Organofílicas.....	33
3.2.2 Caracterização dos Adsorventes.....	35
3.2.2.1 Área Superficial Específica (método BET).....	36
3.2.2.2 Capacidade de Troca de Cátions (CTC).....	36
3.2.2.3 Difração de Raios X (DRX).....	38
3.2.2.4 Espectroscopia na Região do Infravermelho (IV).....	38
3.2.2.5 Capacidade de Adsorção.....	39
3.2.2.6 Inchamento de Foster.....	39
3.2.3 Preparação das emulsões óleo/água.....	40
3.2.4 Planejamento Experimental: Banho Finito.....	41
3.2.4.1 Realização do Banho Finito.....	42
3.2.5 Determinação do teor de óleos e graxas.....	43
3.2.5.1 Método do Clorofórmio.....	43
3.2.5.1.1 Procedimento da Técnica.....	44

3.2.5.1.2 Percentual de Remoção (%Rem) e Capacidade de Remoção (Qeq).....	44
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	46
4.1 Caracterização dos Adsorventes.....	46
4.1.1 Área Superficial Específica (método BET).....	46
4.1.2 Capacidade de Troca de Cátions.....	49
4.1.3 Difração de Raios X.....	49
4.1.4 Espectroscopia na Região do Infravermelho(IV).....	52
4.1.5 Capacidade de Adsorção.....	55
4.1.6 Inchamento de Foster.....	59
4.1.7 Percentual e Capacidade de Remoção.....	61
4.1.7.1 Análise Estatística.....	64
4.1.7.1.1 Carvão Ativado.....	64
4.1.7.1.2 BSN-03 Organofílica.....	66
4.1.7.1.3 BSN-04 Organofílica.....	69
5. CONCLUSÕES.....	72
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	75

CAPÍTULO 1

1. INTRODUÇÃO

A poluição de óleos e graxas em corpos receptores de água, juntamente com outras substâncias orgânicas, é um problema que ocorre com efluentes lançados por várias indústrias tais como: refinarias de petróleo e alimentícias. 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. A produção global deste tipo de efluente é estimada por volta de 250 milhões de barris por dia, comparada com a produção de 80 milhões de barris de petróleo por dia, ou seja, a cada barril produzido de petróleo são gerados três barris de água de produção (AHMADUN *et al.*,2009).

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 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 dessas correntes líquidas. 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 430/2011 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, 2011).

Em função dos problemas oriundos do descarte de água em alto mar as indústrias do petróleo têm se esforçado para melhorar a qualidade da mesma a fim de enquadrá-las nas normas ambientais. Para isto, estão sendo utilizados diversos equipamentos e processos para a separação óleo/água: coalescedores, sedimentadores por gravidade, flotadores com ar dissolvido, dentre outros que visão reduzir as concentrações do óleo. Dentre estes, destacam-se os separadores que utilizam a força centrífuga. O desempenho deste tipo de separação depende de alguns fatores, tais como: capacidade de processamento, tamanho das gotas, temperatura, diferença de densidade, tensão interfacial e viscosidade, sendo esta última, um fator primordial para separação água/óleo (NORDVIK *et al.*, 1996). Mas, em alguns casos estas tentativas não reduzem suficientemente o teor de óleo.

A adsorção de óleos por carvão ativo é o método mais utilizado, pois apresentam uma habilidade perfeita para adsorver componentes orgânicos de baixo peso molecular. Além disso, o carvão possui uma alta heterogeneidade superficial e porosidade. Entretanto, um dos maiores empecilhos no uso do carvão ativado é o seu preço comercial (aproximadamente R\$ 50,00/kg). Existem atualmente muitos estudos que visam substituintes para o carvão ativado comercial, que objetivam também um fim para muitos materiais precursores (SRIVASTAVA, *et al.*, 2006).

Estudos vêm sendo desenvolvidos, usando como processo alternativo na separação óleo/água o uso de argilas, dentre estas as que vêm mostrando resultados promissores são as do grupo Esmeclita, que é o nome dado a um grupo de alumino-silicatos que possui como principal argilomineral a montmorilonita (DNPM, 2001).

Yuri (2011) informa que em muitos estudos têm sido investigado o aumento da capacidade de adsorção de compostos orgânicos das argilas, e esses estudos demonstram que a adsorção tem aumentado ao se trocar os cátions inorgânicos naturais, que estão localizados nas camadas interlamelares das argilas, por cátions orgânicos como os de amônia quaternária

A argila modificada por sais quaternários de amônio remove, de maneira eficiente, compostos orgânicos de baixa solubilidade em 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 causada por hidrocarbonetos grandes. Por esse motivo, as argilas modificadas quimicamente são utilizadas na remoção de óleo (ALTHER, 2002).

Portanto, este estudo se propõe a sintetizar argilas organofílicas, avaliar suas propriedades e seus potenciais, e comparar com a eficiência do carvão ativado no processo de remoção de óleo num sistema de emulsão óleo/água, utilizando-se sistema de banho finito, e em escala de laboratório.

1.1 Objetivos

1.1.1 Objetivo Geral

O objetivo deste trabalho é sintetizar argilas organofílicas a partir de argilas esmectíticas sódicas nacionais, e avaliar o seu desempenho com o adsorvente em sistemas de separação de emulsão óleo/água comparado ao uso de carvão ativado.

1.1.2 Objetivos Específicos

- Obter argilas organofílicas utilizando o sal quaternário de amônio (cloreto de cetil trimetil amônio (Genamin)).
- Caracterizar as argilas “*in natura*”, organofilizadas e o carvão ativado através das técnicas: Difração de Raios X (DRX), Espectroscopia na Região do Infravermelho (IV), Capacidade de Troca de Cátions e Área Superficial Específica (método BET).
- Avaliar a capacidade de adsorção das argilas e do carvão ativado, e o grau de expansão dos mesmos através do teste de Inchamento de Foster em diferentes solventes, tais como, gasolina, querosene e diesel.
- Testar a eficiência de adsorção das argilas organofílicas e do carvão ativado em ensaios de banho finito em emulsões óleo/água sintéticas (100, 300 e 500 ppm) preparadas em laboratório, e determinar o teor de óleo das soluções após o contato com os adsorventes.

CAPÍTULO 2

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Água Produzida

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).

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 da ordem de 1% em volume, é separada uma grande quantidade de água, contendo óleo e outros contaminantes (MORAES *et al.*, 2004).

O óleo presente em solução aquosa pode apresentar-se sob as formas: livre, disperso e emulsificado. O óleo livre representa as dispersões grosseiras, constituídas por gotas com diâmetro superior a 150 μm ; esse tipo de dispersão é facilmente removido por meio de processos convencionais de separação gravitacional. O óleo disperso, normalmente com diâmetros de gota entre 50 e 150 μm , também pode ser removido por processos gravitacionais, contudo, a eficiência de separação neste caso dependerá essencialmente da distribuição dos diâmetros das gotas e da presença ou não de agentes estabilizantes. No caso do óleo emulsificado, o diâmetro das gotas situa-se abaixo de 50 μm , o que dificulta a sua separação por meios gravitacionais (SILVA, 2010).

2.2 Uso de adsorventes no processo de separação óleo/água

A adsorção tem sido usada extensivamente para a remoção de micropoluentes orgânicos e inorgânicos solubilizados em água. Há muitos adsorventes em uso, sendo o carvão ativado o mais amplamente utilizado para a remoção de uma variedade de compostos orgânicos solubilizados em água (JUANG *et al.*, 2008).

O carvão ativado é o material mais utilizado devido à sua área superficial específica elevada, a sua estrutura porosa e a especial reatividade da superfície (ALTENOR *et al.*, 2009; HUANG *et al.*, 2007). A natureza porosa, inércia e estabilidade térmica do carvão ativado são propriedades favoráveis à adsorção (BABEL *et al.*, 2003; TERNES *et al.*, 2002). Embora esse material tenha uma grande capacidade de adsorção de poluentes da água, o seu uso é limitado devido ao seu alto custo (AHMARUZZAMAN, 2008).

Adsorventes de baixo custo têm sido desenvolvidos em laboratório. Pesquisas interessadas na produção de adsorventes alternativos para substituir o carvão ativado têm se intensificado nos últimos anos. A atenção tem sido voltada para diversos adsorventes que têm boas capacidades de absorção e são capazes de remover contaminantes da água a baixo custo. Devido a sua disponibilidade local, materiais naturais como o bagaço de vegetais, a lama vermelha, zeólitas, argila e determinados resíduos das operações industriais, como: cinzas, carvão e resíduos da indústria tem sido alvo de pesquisas com o objetivo de avaliar o potencial na separação óleo/água (AHMMARUZZAMAN e SHARMA, 2005; GUPTA *et al.*, 2004; JAIN *et al.*, 2004; SARKAR e ACHARYA, 2006; SRIVASTAVA *et al.*, 2006; TOR *et al.*, 2006;. WANG e JIANG, 2007).

Particularmente, as argilas (ALTHER, 2008; MOAZED *et al.*, 2005) têm chamado a atenção como materiais adequados para a remoção de óleos emulsificados em água.

A superfície mineral da argila é hidrofílica, tornando assim argilas naturais adsorventes ineficazes para adsorver compostos orgânicos (KIM *et al.*, 2003), o pré

tratamento das argilas com surfactantes catiônicos faz com que as argilas se tornem organofílicas, aumentando a sua capacidade de adsorção de poluentes orgânicos.

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 argila previne a incrustação do carvão ativado, reduzindo os custos do processo em 50 % ou mais. A combinação do uso das argilas organofílicas com o carvão pode reduzir à níveis indetectáveis a maioria dos compostos orgânicos.

Nos últimos anos o volume de pesquisas e desenvolvimento de argilas organofílicas tem crescido consideravelmente, e como resultado inevitável do seu processo de desenvolvimento, muitas idéias tem surgido quanto ao seu potencial de aplicação.

Este trabalho faz parte de uma série de estudos sobre obtenção e caracterização de argilas organofílicas, visando seu uso na indústria petrolífera. Levando-se em consideração que praticamente não se produzem argilas organofílicas no Brasil, o estudo proposto poderá ser considerado como uma continuação de pesquisas para essa finalidade que estão sendo desenvolvidos no Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais (LABNOV), localizado na Universidade Federal de Campina Grande (UFCG).

Vários estudos vêm sendo desenvolvidos no LABNOV com o objetivo de se obter argilas organofílicas para serem utilizadas como adsorventes, conforme é mostrado a seguir:

Cabral (2008) e Cabral *et al.* (2009) realizaram estudo referente a preparação da argila Verde-Lodo organofílica, partindo-se da argila Verde-lodo e do sal quaternário de amônio brometo de cetil trimetil amônio. Os materiais obtidos foram caracterizados por Difração de Raios-X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Análise Térmica Diferencial e Gravimétrica (ATD/ATG), teste de Inchamento de Foster e teste de Capacidade de Adsorção. Os resultados indicam que foram obtidos materiais organofílicos e que os mesmos apresentaram boa capacidade de adsorção nos solventes orgânicos testados, sendo que nos solventes gasolina e

diesel apresentaram maiores capacidades de adsorvê-los do que quando postos em contato com o tolueno e o p-xileno.

Rodrigues (2009) e Rodrigues et al., 2010, investigou, experimentalmente em escala de laboratório, o desempenho de argilas organofílicas como adsorventes em sistema de separação emulsão óleo/água. As argilas organofílicas foram preparadas partindo-se da argila Brasgel e Cinza e do sal quaternário de amônio (Brometo de Cetil Trimetil Amônio). Os materiais obtidos foram caracterizados através das técnicas: Difração de Raios-X (DRX), Análises Térmicas Diferencial e Termogravimétrica (ATD/TG), Espectroscopia na Região do Infravermelho (IV), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Capacidade de Troca de Cátions (CTC), Capacidade de Adsorção e Inchamento de Foster. Os resultados indicaram tratar-se de materiais organofílicos, com uma melhor eficiência da argila Brasgel nos solventes gasolina e diesel quando comparada a argila Cinza nos testes de capacidade de adsorção e inchamento de Foster, e resultados semelhantes nos solventes querosene e óleo lubrificante. Foi realizado planejamento fatorial 2² com três pontos centrais em sistema de banho finito (ensaios de adsorção) para determinar o percentual e a capacidade de remoção de óleo pelas argilas organofílicas. Para a argila Brasgel obteve-se resultados no percentual de remoção de até 98,52% e capacidade de remoção de até 31,89 mg/g. Para argila Cinza, valores de até 99,26% em percentual de remoção e 32,46 mg/g para a capacidade de remoção. Os ensaios de banho finito (adsorção) comprovaram que as argilas organofílicas preparadas (Brasgel e Cinza) têm grande potencial na separação emulsão óleo/água.

Silva (2010) conduziu uma investigação no desempenho da argila organofílica como adsorvente no processo de separação emulsão óleo/água. Para tal finalidade a argila organofílica foi sintetizada por meio do método de troca iônica, partindo da argila natural Verde-Lodo, usando para tal o sal quaternário de amônio, cloreto de alquil dimetil benzil amônio (Dodigen). As argilas sem tratamento e organofilizadas foram caracterizadas através das técnicas: Difração de Raios X (DRX), Espectroscopia na Região do Infravermelho (IV), Análise Termodiferencial e Análise Termogravimétrica (ATD/TG), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Teste de Capacidade de Adsorção. Além destas caracterizações a argila organofílica foi

avaliada no Teste de Inchamento de Foster. Foram realizados ensaios em um sistema de banho finito, de acordo com as condições fornecidas pelo planejamento experimental fatorial completo 2² com três experimentos no ponto central utilizando o software Minitab 15.0, avaliando-se a influência dos fatores escolhidos: agitação mecânica variando de 0 a 200 rpm e concentração de óleo em solução variando de 100 a 500 ppm, em relação as variáveis de respostas: porcentagem total de remoção de óleo (% Rem) e capacidade de remoção de óleo no equilíbrio (qeq). Os resultados de IV e DRX mostram que o sal foi incorporado a estrutura da argila confirmando assim a organofilização. Foi observado que o processo de intercalação não causou substanciais variações na morfologia das partículas da argila. Também verificou-se a presença do sal quaternário de amônio nos espaços interlamelares evidenciada por análise termodiferencial. Os resultados indicam que as argilas organofílicas apresentaram capacidade de adsorção nos solventes orgânicos testados. Os melhores resultados, obtidos através do banho finito foram: 94,54 % (porcentagem de remoção total de óleo) e 37,57 mg/g (capacidade de remoção do óleo no equilíbrio), indicando que o uso de argila organofílica tem grande potencial no processo de separação de emulsões óleo/água.

Mota (2010) e Mota et al., 2011 investigaram 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. Num primeiro momento é descrita 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. Ensaio 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. Num segundo momento, 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.

Queiroz (2010) investigou a expansão da argila Brasgel modificada pelo cloreto de estearil dimetil amônio (Praepagen) quando imersas em solventes orgânicos (gasolina, diesel, tolueno e p-xileno). A argila apresentou diferentes graus de expansão nos solventes orgânicos: quando imersa na gasolina, a argila apresentou um alto grau de expansão antes e após a agitação; no diesel, a argila após a agitação passou de baixa para alta expansão; apresentou média expansão no solvente tolueno antes e depois da agitação; e no solvente p-xileno antes da agitação apresentou uma baixa expansão, e média expansão, após agitação.

Silva (2011) preparou argilas organofílicas, a partir da argila Verde, a diferentes concentrações (80 e 100meq/100g de argila organofílica) do sal Cloreto de estearil dimetil amônio (Praepagen WB). Os resultados de DRX, IV e TG demonstraram a efetiva organofilização da argila.

2.3 Argilas e argilominerais

Souza Santos (1989) define as argilas como 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 03 e 150 meq/100g, são duras quando secas e se queimadas a temperaturas acima de 1000°C podem adquirir dureza comparável a do aço.

Uma argila pode ser composta por partículas de um argilomineral ou por uma mistura de vários argilominerais. Suas propriedades e características variam de acordo com seus componentes e tipo de formação (SOUZA SANTOS, 1989). Isto faz com que existam inúmeras denominações e nomenclaturas para as argilas de acordo com a região onde são encontradas e tipo de utilização a que são destinadas.

De acordo com o tipo de rocha mãe e as condições de decomposição, podem-se ter diferentes tipos de argilominerais. O que caracteriza um mineral, além da sua composição química, são sua estrutura molecular e suas cargas iônicas (RODRIGUES, 2009). Os argilominerais são geralmente cristalinos, quimicamente são silicatos de alumínio hidratados, podendo conter outros elementos dependendo do tipo de mineral. Após moagem, eles formam com água uma pasta mais ou menos plástica, que endurece após a secagem ou após a queima (SOUZA SANTOS, 1989).

Em um argilomineral os elementos que aparecem com mais freqüência são: oxigênio, silício, alumínio, ferro, magnésio, e sódio, no estado iônico assemelham-se a esferas que se arranjam em modelos tridimensionais. As camadas existentes nos argilominerais são constituídas por folhas que estruturalmente são de dois tipos: tetraédricas ou octaédricas (MOORE *et al.*, 1989). Nas tetraédricas o cátion principal é o Si^{4+} , podendo o Al^{3+} substituir com freqüência e também o Fe^{3+} mais raramente, como apresentado na Figura 1.

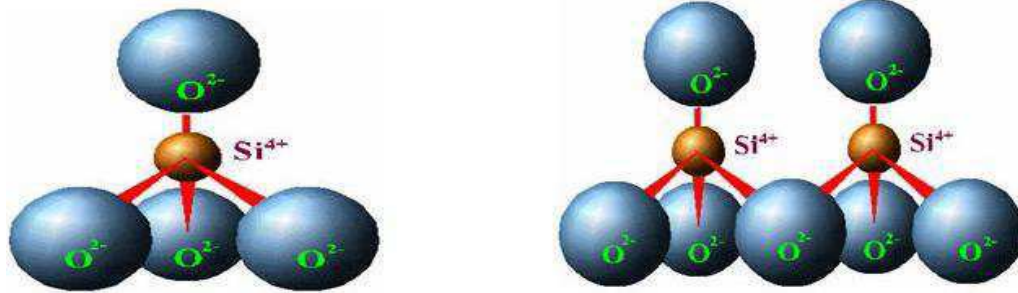


Figura 1 - Folhas tetraédricas compostas de tetraedros individuais compartilhados por três ou quatro oxigênios.

Fonte: MOORE *et al.*, 1989.

Já as folhas octaédricas, representadas na 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+} (MOORE *et al.*, 1989).

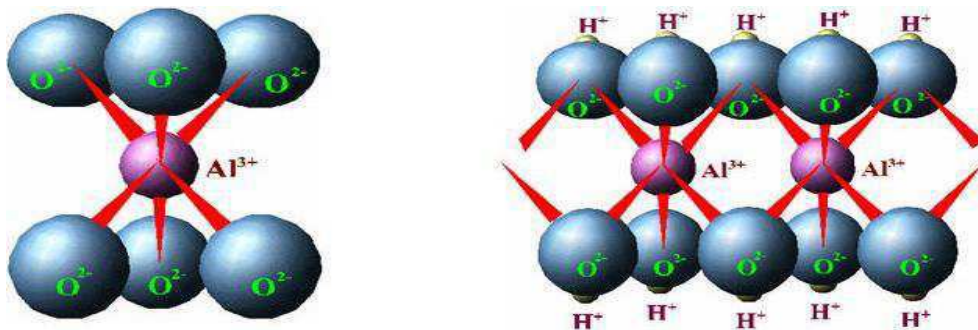


Figura 2 - Folhas de octaedros compostas de octaedros individuais que compartilham lados compostos de oxigênio e ânions hidroxila.

Fonte: MOORE *et al.*, 1989.

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. Um argilomineral com camada 1:1 simboliza que ele possui uma folha tetraédrica e uma octaédrica, já um argilomineral com camada 2:1 terá duas folhas tetraédricas e uma folha octaédrica, como mostra a Figura 3.

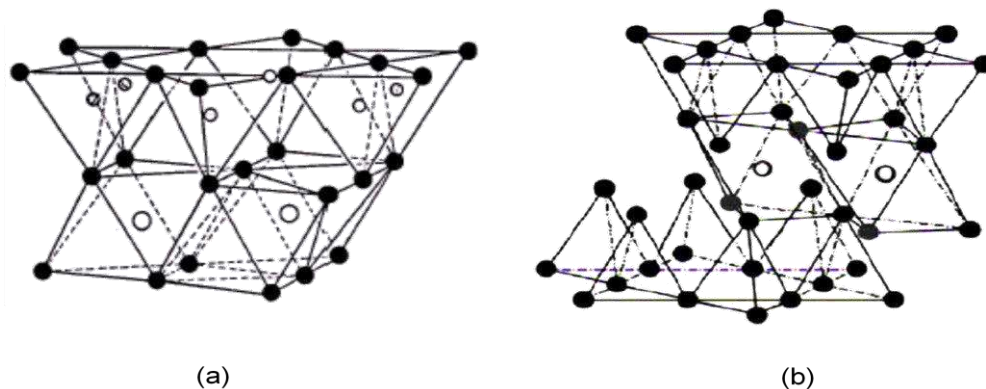


Figura 3 - Estrutura dos argilominerais com camadas (a) 1:1 e (b) 2:1
 Fonte: Adaptado de NAVEAU *et al.*, 2009.

2.4 Argilas Bentoníticas

Bentonitas são argilas compostas predominantemente por argilas esmectíticas, geralmente montmorilonitas, e caracterizadas por apresentarem cristais elementares com uma folha de octaedros, com alumínio no centro e oxigênios ou hidroxilas nos vértices, entre duas folhas de tetraedros, com silício no centro e oxigênios nos vértices, formando camadas denominadas de 2:1 (trifórmicas). Substituições isomórficas do Al^{3+} por Si^{4+} na folha de tetraedros e Mg^{2+} ou Fe^{2+} por Al^{3+} na folha de octaedros acontecem na formação geológica das argilas, resultando em carga negativa na superfície das mesmas. Essa carga negativa é compensada pela presença de cátions no espaço interlamelar (SHEM, 2001). Conforme mostrado na Figura 4.

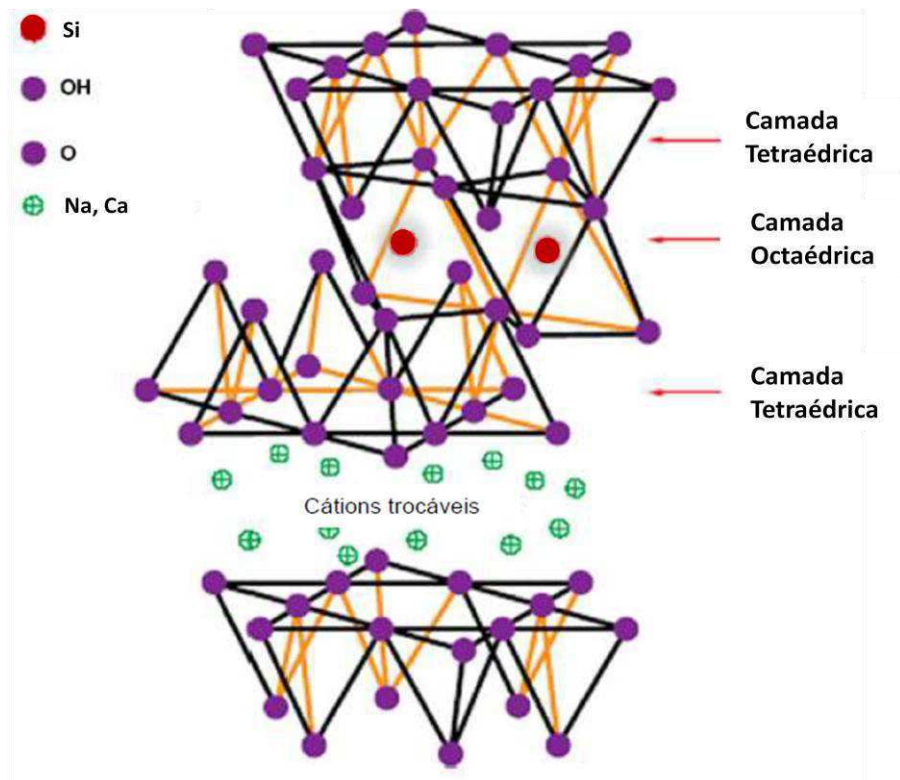


Figura 4 – Estrutura 2:1 das argilas esmectíticas.
 Fonte: Beyer, 2002.

A capacidade de troca catiônica é uma propriedade importante, pois pela troca de cátions pode-se modificar quimicamente as argilas 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 conseqüente inchamento ou expansão, aumentando as distâncias interlamelares (MOTA, 2010).

As argilas esmectíticas apresentam atualmente uso crescente em inúmeras aplicações como em fertilizantes, catalisadores, areias de fundição, tijolos refratários, cargas para polímeros, papel, etc. Isso ocorre devido à variedade de argilas existentes e também às interessantes propriedades que esses materiais apresentam, como: inchamento, adsorção, plasticidade, propriedades reológicas e coloidais, etc. No entanto, várias dessas aplicações só são melhoradas após a modificação superficial das argilas (PAIVA *et al.*, 2008).

Silva (2010) expõe que no Brasil, as bentonitas têm como principais aplicações o uso como aglomerante em areias de fundição, com 45% do consumo total, na pelotização de minério de ferro com 30% do consumo e os outros 25% do consumo estão distribuídos entre a perfuração de poços de petróleo e para captação de água, terra higiênica para gatos, indústria química e farmacêutica, e clarificantes. A bentonita tem sido ainda empregada em catálise, na remoção de poluentes de água, e em cosméticos.

2.4.1 Classificação das Argilas Bentoníticas

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.

Moléculas de água podem penetrar entre as camadas do argilomineral esmectítico, dependendo do cátion trocável fixado a elas, e 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 expandem*: 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 expandem*: 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.

2.5 Argilas Organofílicas

A superfície da argila mineral é hidrofílica e essa característica torna a argila natural um absorvente ineficaz na remoção de compostos orgânicos. Tal dificuldade tem sido superada pela introdução de moléculas de surfactante catiônico no espaço interlamelar, tornando assim a argila organofílica (PARK *et al.*, 2011).

A sua síntese pode ser feita pela adição de sais de amônio quaternários (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 se encontram 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).

Os cátions de amônio quaternário interagem com a argila e substituem os cátions inorgânicos trocáveis das suas superfícies, formando uma fase estável nas partículas do mineral. Além disso, como resultado do maior tamanho dos cátions quaternários, comparados aos cátions inorgânicos substituídos, a distância interlamelar do mineral aumenta, o que facilita a interação com outros compostos orgânicos (SUCIU e CAPRI, 2009).

Para a obtenção da argila organofílica é necessária a substituição dos cátions trocáveis, como o Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} localizados nas camadas interlamelares do mineral pelo íon Na^+ para facilitar a troca de cátions, uma vez que o íon monovalente

proporciona interações mais fracas em relação à argila na sua forma natural. A Figura 5 apresenta um esquema do procedimento de obtenção de argilas organofílicas, partindo-se de bentonita policatiônica, a qual é submetida a procedimento de troca catiônica por sódio.

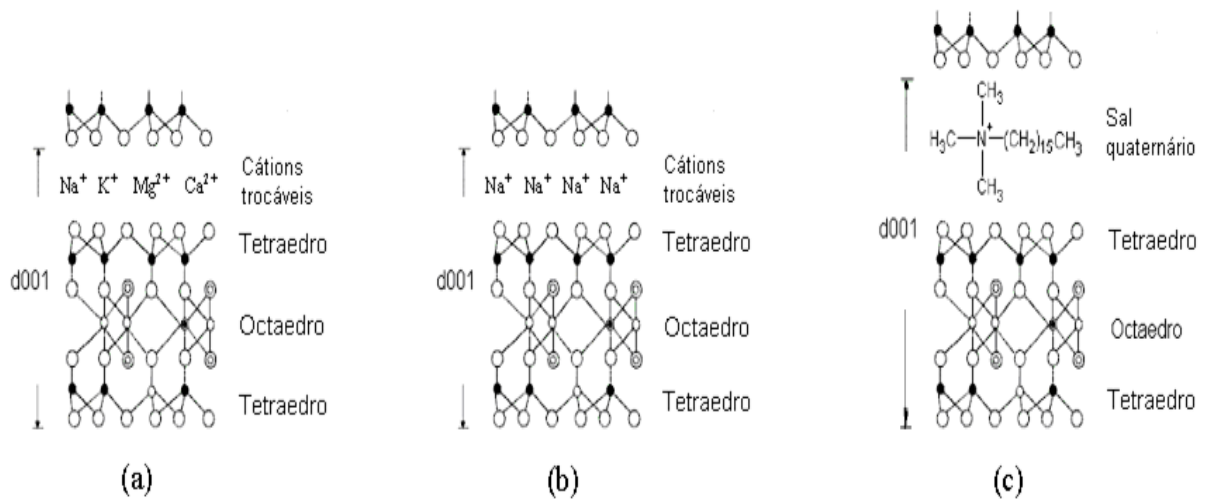


Figura 5 – Esquema do procedimento de obtenção de argilas organofílicas: (a) estrutura de argila policatiônica; (b) estrutura de argila monocatiônica; e (c) estrutura de argila organofílica.

Fonte: SILVA, 2010.

Yuri (2011) informa que há vários estudos sobre a adsorção e o uso de argilas organofílicas para tratamento de efluentes, águas subterrâneas e encapsulamento de resíduos sólidos. Além disso, elas são aplicadas na remoção de poluentes da água, como: pesticidas e herbicidas, contaminantes aniônicos, metais pesados, e produtos farmacêuticos.

2.6 Carvão Ativado

Carvões ativados são uns dos adsorventes mais antigos utilizados na indústria. Eles são largamente usados nos tratamentos de água residencial e de efluentes industriais, além de servirem como catalisadores e suporte de catalisadores (DALAI, *et al.*, 1993; RODRIGUEZ, 1995). Industrialmente, possuem um significativo interesse e são aplicados em diversos casos, como no tratamento de

poluentes atmosféricos e adsorção de compostos orgânicos. Além disso, podem ser utilizados na remoção de pesticidas e compostos orgânicos dissolvidos, e metais pesados (LEGROURI *et al.*, 2005).

O carvão ativado pode ser descrito como uma forma amorfa do grafite, com uma estrutura formada por placas desordenadas de carbono. Essa estrutura é, portanto, altamente porosa, com canais e poros que podem alcançar dimensões moleculares. As aberturas maiores têm função de transportar os contaminantes através dos poros até chegar aos sítios de adsorção. Esse fenômeno ocorre na superfície das pequenas aberturas das faixas, onde normalmente se encontram poucas moléculas.

O carvão ativado é produzido de forma que ele se torne extremamente poroso, sendo a área superficial destes poros muito grande, algo em torno de 500 a 1400 m² por grama de carbono.

Carvões ativados são obtidos através de duas etapas básicas: a carbonização pela pirólise da matéria precursora e a ativação propriamente dita.

Na ativação física o carvão é ativado mediante gaseificação parcial por CO₂ e/ou vapor de H₂O. Devido ao menor tamanho das moléculas de água em relação a das de gás carbônico, ocorre um acesso mais fácil aos microporos (diâmetro menor do que 2 nanômetros) e uma taxa de reação maior, o que faz com que a ativação física por vapor seja a preferida neste caso. Com a penetração das moléculas de vapor no interior dos microporos o volume dos mesmos aumenta, aumentando deste modo a área superficial do carvão (AZARGOHAR e DALAI, 2005).

Em relação à ativação química, o material a ser ativado é impregnado com substâncias químicas antes da pirólise, como o ácido fosfórico, hidróxido de potássio, cloreto de zinco. A ativação química pode alterar significativamente as características do carvão produzido. Este processo resulta em uma mudança na formação dos meso (com diâmetros entre 2 e 50 nanômetros) e macro-poros (diâmetro maior do que 50 nanômetros), sendo este tipo de ativação muito usada para a produção de carvões usados no tratamento de águas. Neste sentido, a ativação com cloreto de zinco é a que se tem mostrado mais eficaz, sendo a substância mais usada industrialmente (GÜRSES *et al.*, 2005). A partir da

impregnação do carvão, cada agente proporciona um determinado efeito na superfície do material durante a etapa de pirólise. O cloreto de zinco favorece o craqueamento na fase líquida, trabalhando como um agente desidratante que conduz à uma maior aromatização do material durante a pirólise. O ácido fosfórico afeta a decomposição pela pirólise desidratando o material e favorecendo a hidrólise ácida (ROZADA *et al.*, 2005).

De um modo geral, a ativação física produz uma estrutura de poro tipo fenda bastante fina, tornando os carvões assim obtidos apropriados para o uso em processo de adsorção de gases; enquanto a ativação química gera carvões com poros grandes, sendo mais apropriados a aplicações de adsorção em fase líquida.

CAPÍTULO 3

3. MATERIAL E MÉTODOS

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

Este capítulo descreve os materiais e métodos utilizado para obtenção de argilas organofílicas, caracterização e avaliação destas argilas no sistema de separação óleo/água.

3.1 Materiais

- Argilas Bentonitas Sódicas Naturais (BSN-03 e BSN-04) fornecidas pela Bentonisa.
- Carvão Ativado fornecido pela Norit.
- Cloreto de cetil trimetil amônio (Genamin), Clariant.
- 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 , vidro de relógio.
- Peneira (200 *mesh*), abertura de 0,005mm.
- Tela de Aço inoxidável com malha ABNT 200, abertura de 0,005mm.

- Agitador mecânico de alta velocidade (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 (Pró-análise, UV-1600)

3.2 Métodos

3.2.1 Preparação dos Adsorventes

3.2.1.1 Preparação do Carvão Ativado

O carvão ativado foi moído, passado em peneira malha 200 *mesh* e em seguida foi caracterizado.

3.2.1.2 Preparação das Argilas Organofílicas

As argilas foram preparadas seguindo o método direto utilizado por Silva (2005), tendo sido desenvolvido por Pereira (2003), realizando-se as trocas catiônicas com o sal cloreto de cetil trimetil amônio (Genamin), o procedimento é ilustrado a seguir na Figura 6.

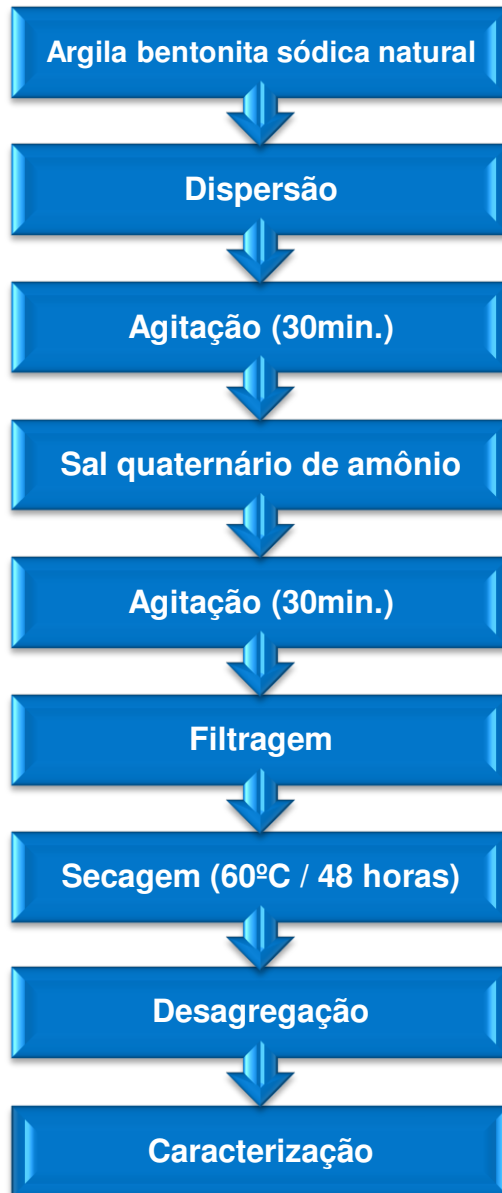


Figura 6 - Esquema das etapas de preparação das argilas organofílicas.

Inicialmente preparou-se uma dispersão aquosa à concentração de 4% em peso de argila (32g). Essa dispersão foi preparada sob agitação mecânica constante, adicionando-se aos poucos a argila a um Becker contendo 768ml de água destilada, após a adição continuou-se a agitação por 30 minutos. Não houve a necessidade de realizar a troca dos cátions interlamelares das argilas pelo sódio, uma vez que as mesmas eram sódicas. Após a agitação, o sal quaternário de amônio foi acrescentado na proporção de 100meq/100g de argila e agitou-se por 30 minutos. Ao término da agitação já se pôde notar que a argila sofreu modificação química tornando-se hidrofóbica, como pode ser visto na Figura 7.

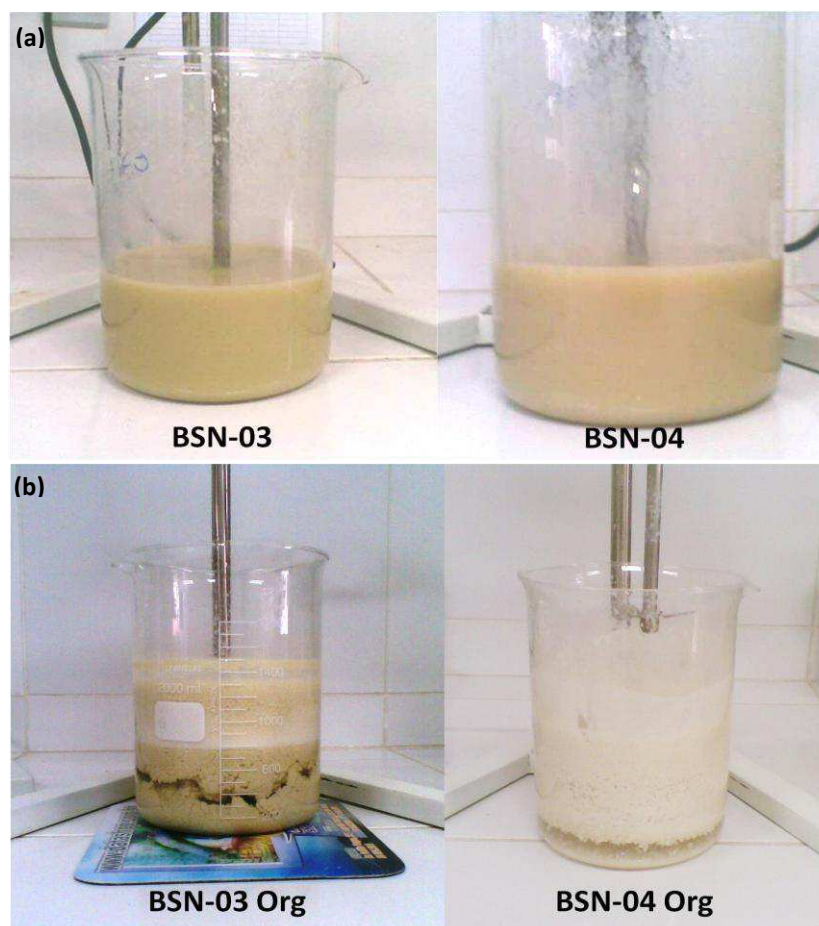


Figura 7 – Comportamento das argilas em água antes (a) e após (b) o tratamento com o sal quaternário.

Ao término da agitação, a dispersão foi filtrada em funil de Büchner acoplado a bomba à vácuo, utilizando papel de filtro comum. O material foi lavado sucessivamente com 4L de água destilada. O filtrado obtido foi seco em estufa a $60\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 48 horas, após a secagem o material foi desagregado, moído, passado em peneira malha 200 *mesh*, e caracterizado.

3.2.2 Caracterização dos Adsorventes

Os adsorventes: argilas (*in natura* e organofílicas) e o carvão ativado foram caracterizados pelas seguintes técnicas:

- Área Superficial Específica (BET);
- Capacidade de Troca de Cátions (CTC);
- Difração de Raios X (DRX);
- Espectroscopia na Região do Infravermelho (IV);

As argilas nas suas formas *in natura*, organofilizadas e o carvão ativado foram submetidos aos testes de:

- Capacidade de Adsorção;
- Inchamento de Foster.

3.2.2.1 Área Superficial Específica (método BET)

A área de superfície específica de um material sólido é a relação entre área superficial total (incluindo poros) e a massa do sólido, expressa geralmente em cm² ou m² por grama de sólido.

O método BET baseia-se no fenômeno de adsorção de um gás a uma dada pressão relativa P/P_0 formando uma monocamada de cobertura na superfície do material adsorvente. O método permite estabelecer uma relação entre energia de adsorção na primeira camada adsorvida e a magnitude das interações adsorvente/adsorbato. Assim, quanto maior a quantidade de gás adsorvido, maior será a área superficial do adsorvente sob análise. O valor da área de superfície específica foi determinado pelo método B.E.T. (Brunauer, Emmett, Teller) por adsorção de nitrogênio.

Considerando as isotermas de adsorção de BET, os volumes de microporos (V_{micro}) e mesoporos (V_{meso}) são obtidos através da leitura do volume adsorvido (V_{ads}) em $P/P_0 = 0,10$ e $0,95$ expressos pelas Equações (1) e (2):

$$V_{micro} = V_{ads}(P/P_0 = 0,10) \quad (1)$$

$$V_{meso} = V_{ads}(P/P_0 = 0,95) - V_{ads}(P/P_0 = 0,10) \quad (2)$$

A análise foi realizada no Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste.

3.2.2.2 Capacidade de Troca de Cátions (CTC)

A análise foi realizada seguindo a norma ASTM D 7503-10. O equipamento utilizado para determinação da Capacidade de Troca de Cátions (CTC) foi um destilador de nitrogênio da marca Logen.

Pesou-se em balança analítica, 5,0 gramas da amostra, que foi transferida para um erlenmeyer contendo 200 mL de acetato de amônio 3 M, em seguida manteve-se a solução sob agitação constante por 12 horas. Após este procedimento, centrifugou-se e coletou-se a amostra, que foi lavada com álcool etílico para retirar o excesso de acetato de amônio, em seguida centrifugou-a novamente.

O material recolhido foi transferido para um vidro de relógio e permaneceu em estufa à $60 \text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5 \text{ }^{\circ}\text{C}$ por 24 horas para secagem. Pesou-se em balança analítica 1,5 gramas do material seco, que foi desagregado manualmente em almofariz e transferido para um frasco de Kjeldahl adicionando-se 50 mL de água destilada e 3 gotas de fenolftaleína e acoplou-se o frasco ao aparelho.

Adicionou-se hidróxido de sódio a 50 % até que a solução contida no frasco de Kjeldahl tornou-se rósea. Após isto, injetou-se vapor ao tubo, ocorrendo a liberação da amônia. O NH_3 desprendido é passado por um destilador e é então recebido em um erlenmeyer contendo 50 mL de ácido bórico a 4 % com indicador misto (vermelho de metila a 0,50 % e verde de bromocresol a 0,75 % em álcool etílico). O tempo de destilação foi de aproximadamente 10 minutos, tempo necessário para receber $\frac{3}{4}$ do volume inicial do frasco receptor. O ácido bórico com indicador que, no início apresentava coloração vermelha, adquire cor verde à medida que vai recebendo NH_3 .

Encerrada a destilação, retirou-se o erlenmeyer do sistema e procedeu-se a titulação da solução com ácido clorídrico 0,1N até obter a coloração vermelha. O volume (em mL) gasto na titulação foi utilizado para determinar o valor da CTC utilizando-se a equação (3):

$$CTC = \frac{N \times f \times V_{HCl} \times 100}{m} \quad (3)$$

Sendo:

N : normalidade do HCl = 0,1N;

f : fator de correção do ácido

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

m : massa da amostra (g).

3.2.2.3 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 $CuK\alpha$, tensão de 40 KV, corrente de 30 mA, tamanho do passo de 0,020 2 θ e tempo por passo de 1,000 s, com velocidade de varredura de 2 °(2 θ)/min, com ângulo 2 θ 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):

$$n\lambda = 2d_{(hkl)}\text{sen}\theta \quad (4)$$

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 2 θ , dependendo dos

espaçamentos interplanares ($d(hkl)$) e em um comprimento de onda λ (PEREGO e VILLA, 1998).

3.2.2.4 Espectroscopia na Região do Infravermelho (IV)

A espectroscopia na região do infravermelho visa determinar as frequências de vibrações dos grupos funcionais presentes nos adsorventes. Este experimento foi realizado no Centro de Tecnologia Estratégica do Nordeste. Os adsorventes foram analisados em comprimento de onda na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} .

3.2.2.5 Capacidade de Adsorção

O teste de avaliação da capacidade de adsorção em solventes orgânicos foi 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 2 cm. Em uma cesta (fabricada de tela de Aço Inoxidável com malha ABNT 200, abertura de 0,075 mm) colocou-se 1,00 g do material adsorvente a ser testado. Esse conjunto foi pesado e colocado no recipiente 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 adsorvido foi calculado a partir da equação (5):

$$A_d = \left(\frac{P_1 - P_2}{P_2} \right) \times 100 \quad (5)$$

Onde:

P_1 : peso do material após adsorção;

P_2 : peso do material adsorvente seco;

A_d : eficiência de adsorção.

3.2.2.6 Inchamento de Foster

O teste de inchamento de Foster é utilizado para verificar a afinidade do sal quaternário com as moléculas orgânicas dos solventes e foi baseado na norma ASTM D 5860-65.

Em uma proveta de 100 mL de capacidade, foi adicionado lentamente 1 g do adsorvente a 50 mL do dispersante a ser estudado. Essa adição foi realizada lentamente, aguardando até que o adsorvente esteja úmido e sedimente. O sistema foi deixado em repouso por 24 h e então foi efetuada a leitura do inchamento sem agitação. Depois foi manualmente agitado, 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 1 para o teste de Inchamento de Foster.

Tabela 1 – Considerações adotadas pelo LMPSol para o teste do Inchamento de Foster.

Inchamento	Faixa
Não-Inchamento	≤ 2 mL/g
Baixo	3 a 5 mL/g
Médio	6 a 8 mL/g
Alto	> 8 mL/g

Fonte: Vianna *et al*, 2002.

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, onde essa concentração inicial será uma das variáveis da matriz de ensaio. O óleo utilizado na preparação das emulsões foi o óleo lubrificante, da marca Lubrax. Foi adicionado às emulsões cloreto de sódio na concentração de 5000 ppm para tornar as emulsões salinas, simulando a salinidade da água do mar. As emulsões foram 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 e as emulsões de 100, 300 e 500 ppm preparadas, comparadas com água pura para melhor visualização.

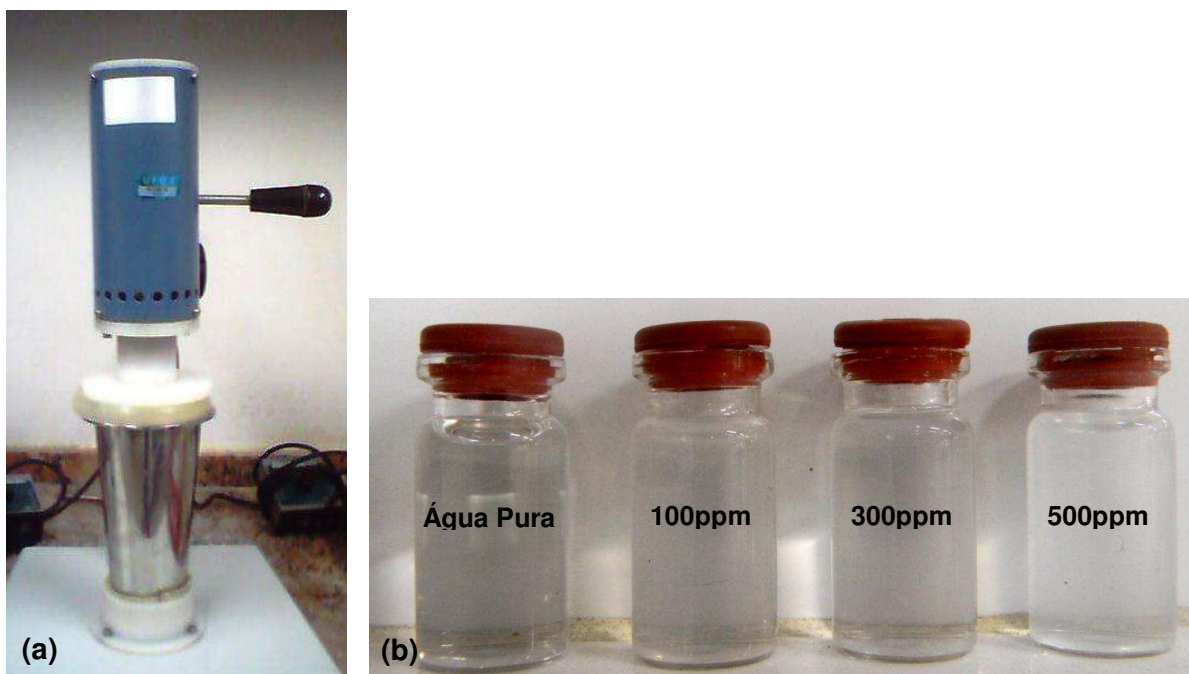


Figura 8 - (a) Agitador de alta rotação e (b) emulsões de 100, 300 e 500 ppm.

3.2.4 Planejamento Experimental: Banho Finito

Nesta etapa do trabalho foi adotado o planejamento experimental fatorial, pois possibilitou analisar os efeitos de dois tipos de fatores no experimento. O experimento teve como objetivo verificar se existe efeito significativo da concentração e agitação, além das interações entre estes fatores através da análise de variância – ANOVA utilizando o *Software Minitab 16.1*. Foi adotado um planejamento fatorial 2^2 com triplicata no ponto central. As variáveis estudadas foram: concentração inicial (100, 300 e 500 ppm) e agitação mecânica (0, 100 e 200 rpm). A matriz de entrada de dados e os sinais para os efeitos fatoriais estão apresentados na Tabela 2, totalizando 7 experimentos. A partir do planejamento, foi possível identificar as melhores respostas dos fatores.

Tabela 2 – Matriz dos experimentos do banho finito.

Ensaio	Concentração (ppm)	Agitação (rpm)	Fator Concentração (ppm)	Fator Agitação (rpm)	Variável Resposta
1	100	0	-1	-1	Y_1
2	500	0	+1	-1	Y_2
3	100	200	-1	+1	Y_3
4	500	200	+1	+1	Y_4
5	300	100	0	0	Y_5
6	300	100	0	0	Y_6
7	300	100	0	0	Y_7

3.2.4.1 Realização do Banho Finito

Os ensaios de banho finito foram preparados de acordo com a matriz de planejamento. Foi adicionado 0,5 g do adsorvente a 50 ml das emulsões com concentrações de 100, 300 e 500 ppm. Após a adição, o conjunto (emulsão óleo/água + adsorvente) foi levado para a agitação mecânica, variando entre 100 e 200 rpm durante 6 horas, de forma a garantir o equilíbrio do sistema (CURBELO,

2002). Após este período, as amostras foram analisadas quanto ao teor de óleo. O mesmo procedimento foi realizado para as amostras sem agitação. A Figura 9 apresenta o equipamento utilizado no ensaio.

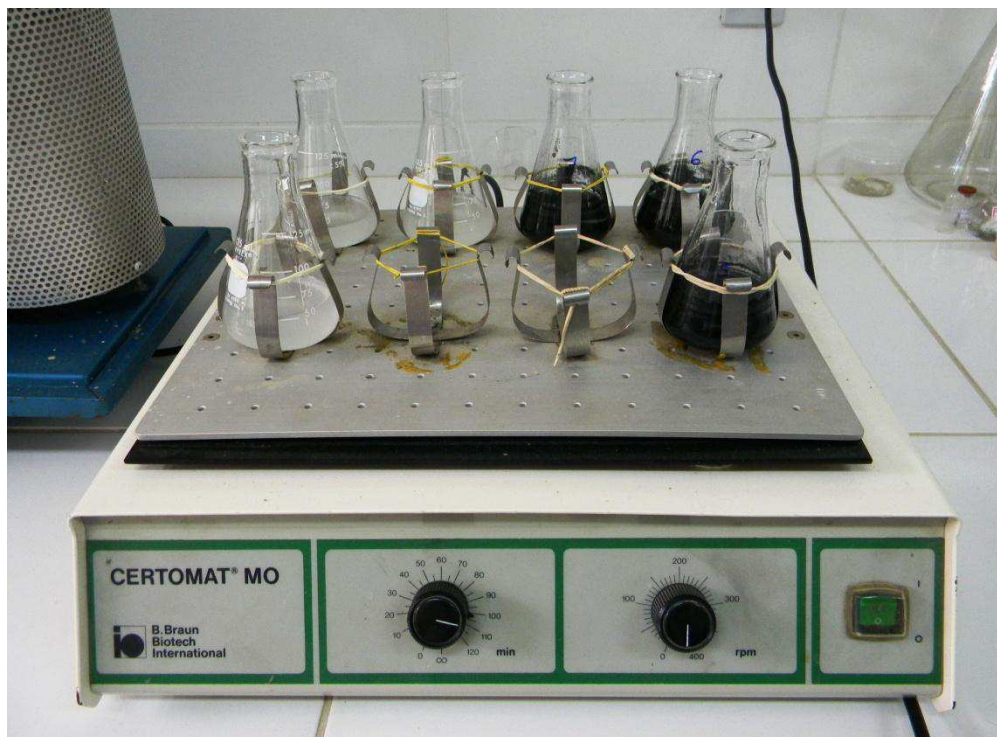


Figura 9 - Equipamento *shake* com controle de agitação.

3.2.5 Determinação do teor de óleos e graxas

3.2.5.1 Método do Clorofórmio

A concentração de óleo presente na fase aquosa (emulsões óleo/água) 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 de 0 a 100 (0, 10, 20, 30, 40, 60, 80 e 100) ppm de óleo. O solvente utilizado foi o clorofórmio, o qual possui um pico significativo no comprimento de onda de 262 nm nas amostras avaliadas. A

absorbância 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. Neste comprimento de onda são observadas as faixas referentes às ligações C-H de aromáticos presentes no meio. As análises de absorbância foram lidas neste comprimento de onda. Este procedimento de execução teve como finalidade padronizar a determinação do teor de óleo e graxa.

3.2.5.1.1 Procedimento da Técnica

No processo de extração do óleo remanescente existem algumas variáveis importantes, 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-se 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. Realizou-se a leitura da absorbância, em 262 nm no espectrofotômetro. E através da curva de calibração foi possível determinar a concentração de óleo na amostra.

3.2.5.1.2 Percentual de Remoção (%Rem) e Capacidade de Remoção (Qeq)

A espectrofotometria de UV – Visível é utilizada para a determinação de teor de óleos e graxas presentes na fase líquida das soluções preparadas e submetidas aos respectivos experimentos. A percentagem de remoção (%Rem), bem como a capacidade de remoção (Qeq) foram obtidas através das Equações (6) e (7) respectivamente:

$$\%Rem = \left(\frac{C_0 - C}{C_0} \right) \times 100 \quad (6)$$

Onde:

%Rem: porcentagem de remoção

C_o : concentração inicial (ppm)

C : concentração final (ppm)

$$Q_{eq} = \frac{V}{m} (C_o - C_{eq})$$

(7)

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 dos adsorventes

4.1.1 Área Superficial Específica (método BET)

Os resultados obtidos para as áreas específicas dos adsorventes encontram-se na Tabela 3.

Tabela 3 - Medidas da área superficial das amostras *in natura* e carvão ativado.

Amostras	Área BET (m ² /g)	Volume (m ³ /g)	
		Microporos	Mesoporos
BSN-03	120	1,1084x10 ⁻⁸	1,42651 x10 ⁻⁷
BSN-04	58	1,0789x10 ⁻⁸	1,02385 x10 ⁻⁷
Carvão Ativado	913	1,54251x10 ⁻⁷	3,53940 x10 ⁻⁷

As argilas *in natura* apresentaram área superficial específica inferior ao carvão ativado. A argila BSN-04 apresentou a menor área dentre as três amostras, 58 m²/g, esse valor assemelha-se ao valor obtido por Silva (2009) para a Argila de Toritama, 63 m²/g. A BSN-03 apresentou uma área de superfície específica de 120m²/g, valor esse próximo ao valor obtido por Rodrigues (2003) para a Argila Vermelha, 103 m²/g. Ambas as argilas apresentaram volumes de mesoporos superiores ao volume de microporos. O carvão ativado, como esperado apresentou um alto valor da sua área de superfície, 913 m²/g, a maior dentre as três amostras.

As isotermas de fisissorção de N_2 das argilas BSN-03 e BSN-04 *in natura* e do carvão ativado encontram-se apresentadas nas Figuras 10, 11 e 12, respectivamente.

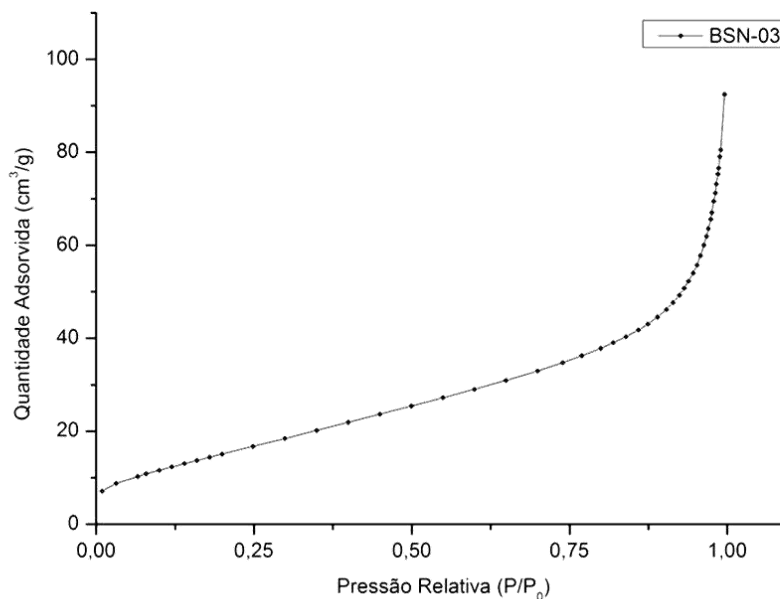


Figura 10 - Isotherma de fisissorção de N_2 da Argila BSN-03 *in natura*.

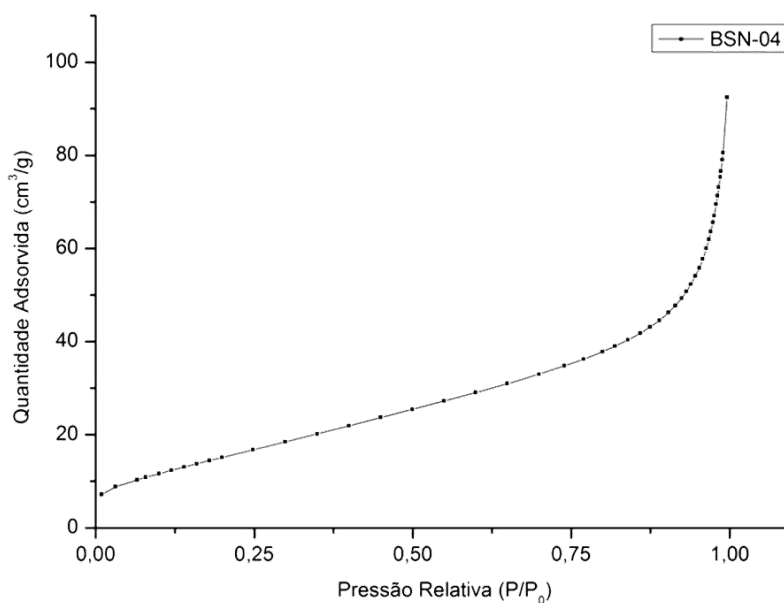


Figura 11 - Isotherma de fisissorção de N_2 da Argila BSN-04 *in natura*.

Ao analisar as isotermas apresentadas nas Figuras 10 e 11, estas podem ser classificadas como tipo II ou isotermas BET, característica da formação de múltiplas

camadas de moléculas adsorvidas na superfície sólida. Este tipo de isoterma sigmoidal (ou a forma 'S') é frequentemente encontradas em sólidos não porosos ou com poros maiores que microporos, o que explica os baixos valores de volume microporoso (VIEIRA *et al.*, 2007).

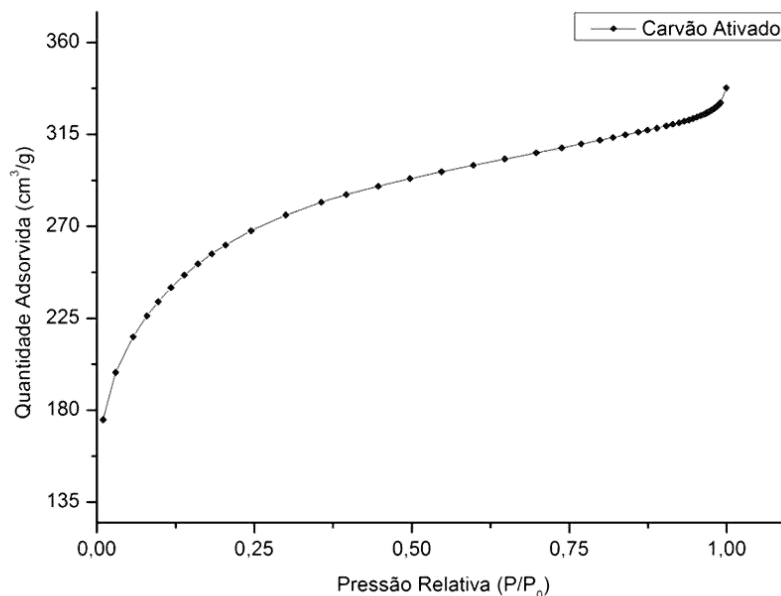


Figura 12 - Isoterma de fisissorção de N₂ do carvão ativado.

A isoterma apresentada na Figura 12 indica a elevada adsorção a baixas pressões, evidenciando a alta quantidade de microporos do adsorvente. Essa isoterma do tipo I é característica de sólidos microporosos, como o caso do carvão ativado. Após o preenchimento dos microporos, que acontece em ordem crescente de tamanho, praticamente não há outras regiões onde a adsorção seja significativa. A curva, portanto, mostra uma região quase constante que volta a crescer quando o fenômeno de condensação começa a ocorrer (TEIXEIRA *et al.*, 2001).

4.1.2 Capacidade de Troca de Cátions

Os resultados contidos na Tabela 4 foram obtidos pelo método do acetato de amônio realizado em aparelho Kjeldahl.

Tabela 4 – Capacidade de Troca de Cátions das Argilas

Argila	CTC (meq/100g de argila)
BSN 03	77
BSN 04	90

Lima (2011) afirma que valores de CTC situados entre 80 e 150 meq/100g de argila é o encontrado pela literatura para argilas esmectíticas e Pereira (2007) informa que esses altos valores indicam que a argila apresenta uma baixa quantidade de impurezas ou um alto nível de substituições isomórficas, sendo assim os valores das capacidades de troca catiônicas (77 e 90) estão de acordo com a faixa esperada para argilas esmectíticas.

4.1.3 Difração de Raios X

A técnica de difração de raios X permite avaliar a obtenção de uma argila organofílica através da comparação da medida dos espaçamentos basais 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).

A Figura 13 apresenta os difratogramas das argilas Bentonita Sódica Natural 03 *in natura* e organofilizada.

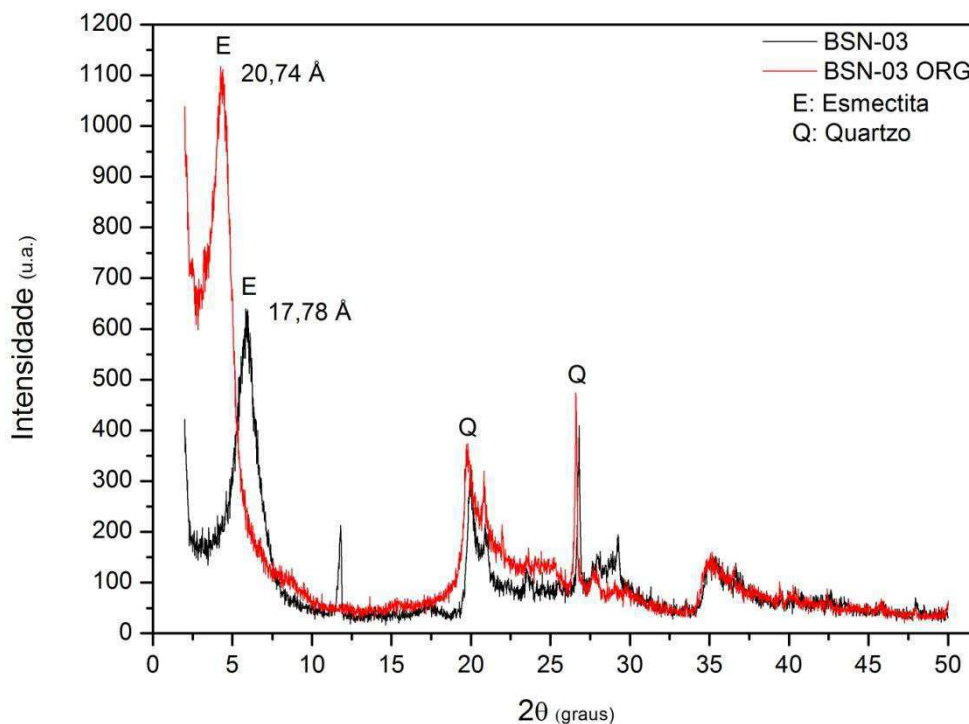


Figura 13 – Difratomogramas das Argilas BSN-03: *in natura* e organofilizada.

Na argila *in natura*, em $5,98^\circ$ é possível observar o pico referente ao plano (001), correspondente ao espaçamento basal de $14,78 \text{ \AA}$. Observam-se também outros picos que são referentes ao mineral não esmectítico quartzo (CHOY *et al.*, 1997; SHEM *et al.*, 2001; WANG *et al.*, 2004; XI *et al.*, 2004). Já na argila tratada, o espaçamento basal aumenta para $20,74 \text{ \AA}$, como pode ser visto em $4,26^\circ$. Verifica-se então um aumento de $5,96 \text{ \AA}$. Esse aumento expressivo na $d(001)$ das amostras obtidas com o sal quaternário evidencia a efetiva intercalação dos cátions quaternários de amônio nas camadas interlamelares da argila.

Na Figura 14 são apresentados os difratogramas das argilas Bentonita Sódica Natural 04 *in natura* e organofilizada.

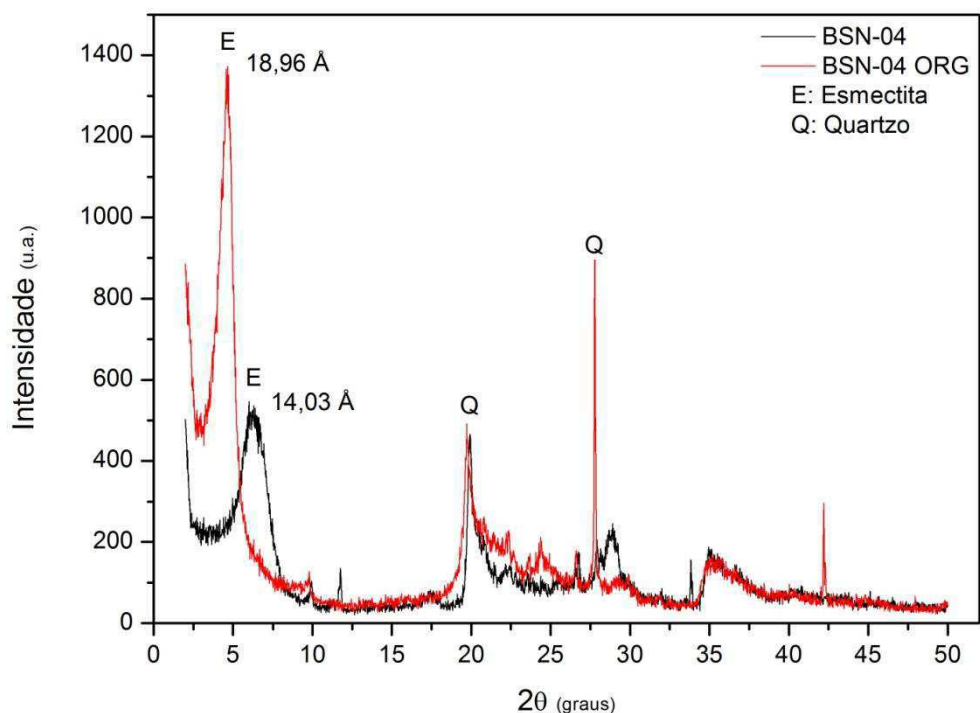


Figura 14 – Difractogramas das Argilas BSN-04: *in natura* e organofilizada.

Qualitativamente evidencia-se a eficiência no processo de organofilização da argila, pois nota-se o deslocamento dos picos de difração para valores de menores ângulos comprovando a intercalação dos cátions orgânicos entre as camadas de silicato. Na amostra *in natura*, em $6,30^\circ$ temos um espaçamento basal de $14,03 \text{ \AA}$, na amostra tratada com o sal quaternário verifica-se um aumento do espaçamento basal para $18,96 \text{ \AA}$, ou seja, um aumento de $4,93 \text{ \AA}$, o que ratifica a eficiência no processo de intercalação dos cátions do sal entre as lamelas da argila. Na Tabela 5 estão apresentados os resultados referentes às análises de DRX das argilas BSN-03, BSN-04 nas suas formas naturais e organofilizadas com o sal cloreto de cetil trimetil amônio.

Tabela 5 – Resultados das análises de DRX das Argilas BSN-03 e BSN-04 *in natura* e organofilizadas.

Amostra	2θ	Espaçamento basal (\AA)	Abertura da camada (\AA)
BSN-03	$5,98^\circ$	14,78	5,96
BSN-03 Organofilizada	$4,26^\circ$	20,74	
BSN-04	$6,30^\circ$	14,03	4,93
BSN-04 Organofilizada	$4,66^\circ$	18,96	

Na Figura 15 é apresentado o Difratoograma de Raios-X do carvão ativado. Neste difratograma foi possível a visualização dos picos principais de difração formados aproximadamente em 2θ igual a $22,4^\circ$ referentes aos planos cristalinos cujo índice de Miller é (002) e segundo a literatura são característicos do carvão ativado (QU, 2002)

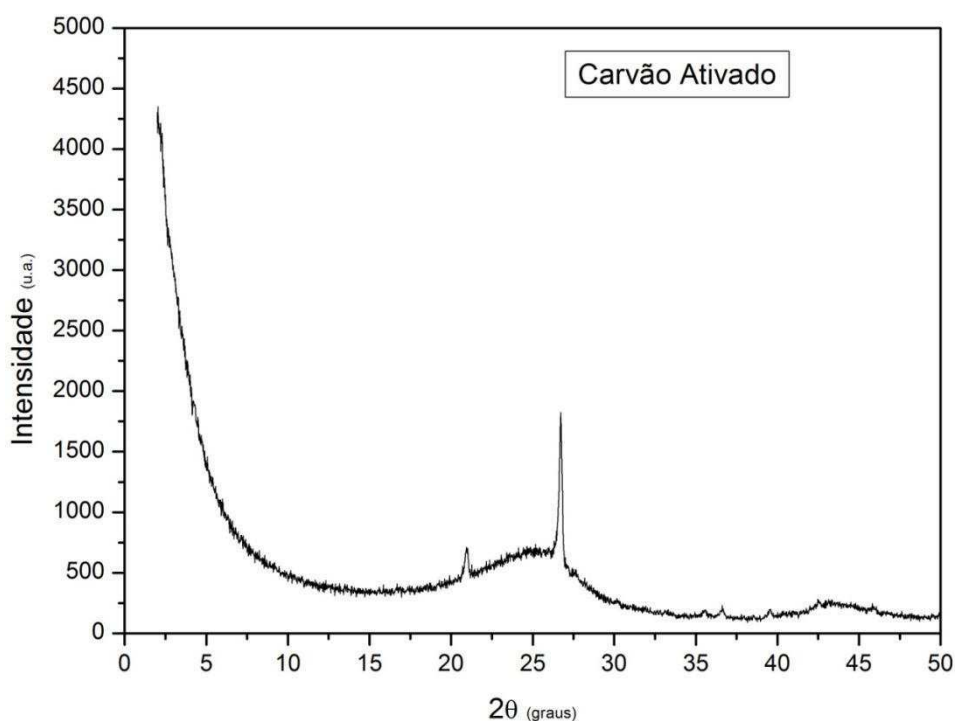


Figura 15 – Difratoograma do Carvão Ativado.

4.1.4 Espectroscopia na Região do Infravermelho (IV)

As Figuras 16, 17 e 18 apresentam os espectros das argilas em suas formas *in natura*, organofilizadas e do carvão ativado.

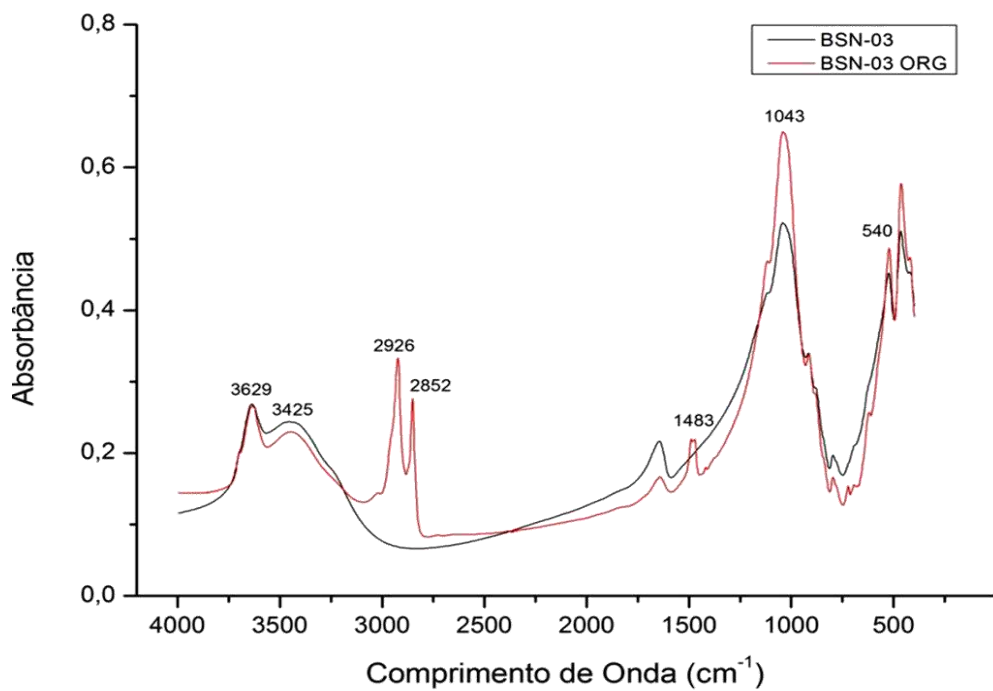


Figura 16 - Espectros na região do infravermelho das argilas BSN-03 *in natura* e organofilizada

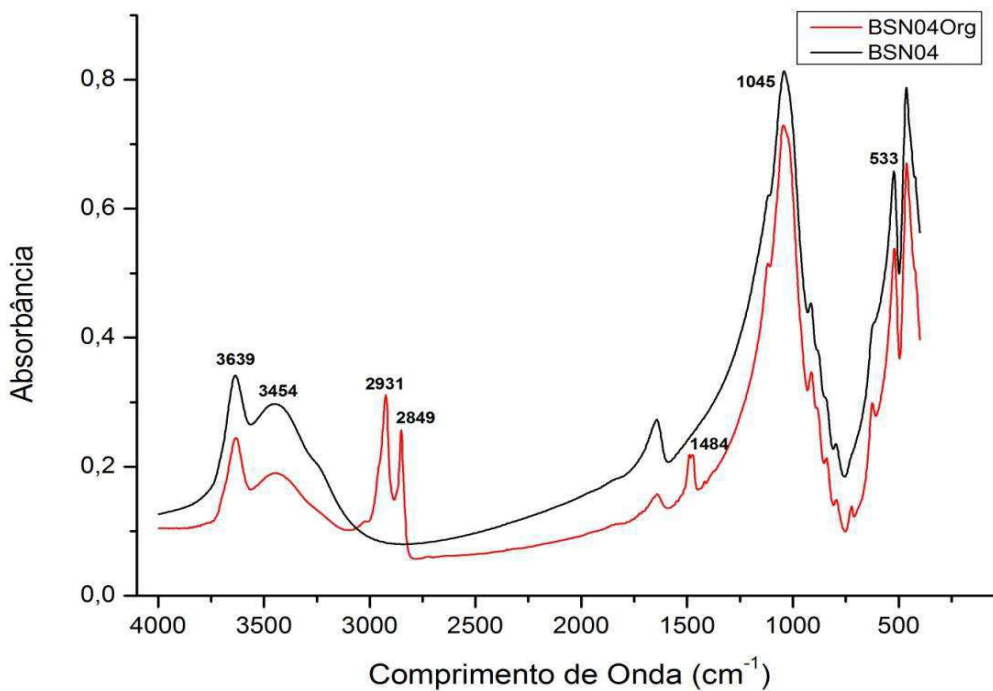


Figura 17 - Espectros na região do infravermelho das argilas BSN-04 *in natura* e organofilizada

Analisando as bandas apresentadas nos espectros para as argilas BSN-03 e BSN-04 in natura e organofilizadas verificamos a presença de bandas na região 3650 – 3400 cm^{-1} relativas aos grupos OH da água no interior das montmorilonitas. A diminuição na intensidade das banda referentes a esta mesma região para as argilas organofílicas reflete na mudança das características da superfície das mesmas, de hidrofílicas para organofílicas. Já as bandas que surgem após o processo de organofilização na região de 2950 – 2800 cm^{-1} são características dos estiramentos das ligações CH_2 . Sendo as bandas próximas as 2900 cm^{-1} relativas ao estiramento assimétrico, e as bandas próximas as 2800 cm^{-1} ao simétrico. Já as bandas próximas a 1480 cm^{-1} estão relacionadas à flexão do grupo CH_3 (ZHOU *et al.*,2008).

As bandas presentes na região 1045 cm^{-1} são características das ligações Si-O-Si e as próximas a região 530 cm^{-1} são correspondentes às camadas octaédricas do aluminossilicato Si-O-Al (KOZAC e DONKA, 2004).

A intercalação do sal cetil trimetil amônio nas camadas interlamelares das argilas pode ser confirmada através do surgimento das bandas referentes aos estiramentos do grupo CH_2 e da flexão do grupo CH_3 nos espectros das argilas organofilizadas.

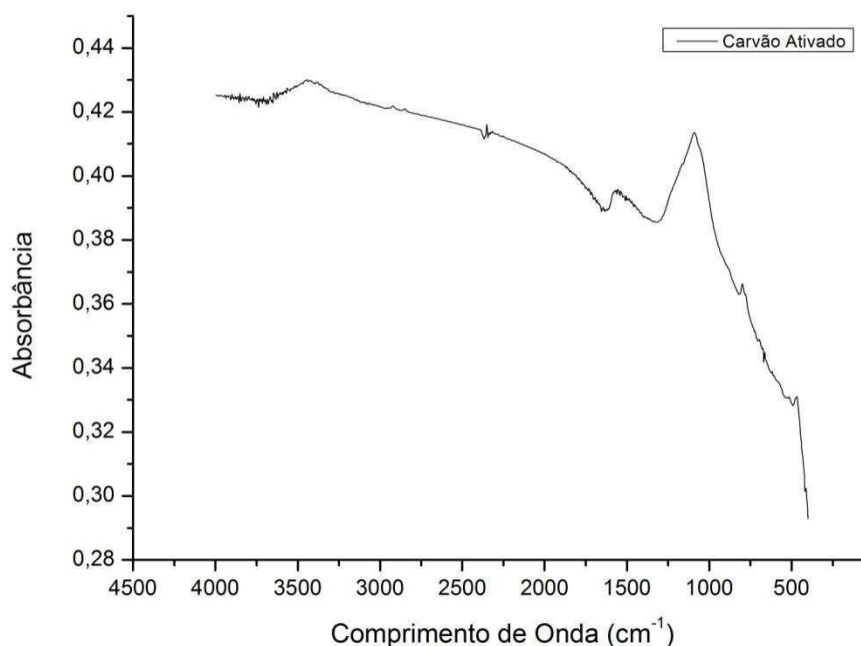


Figura 18 - Espectros na região do infravermelho do carvão ativado.

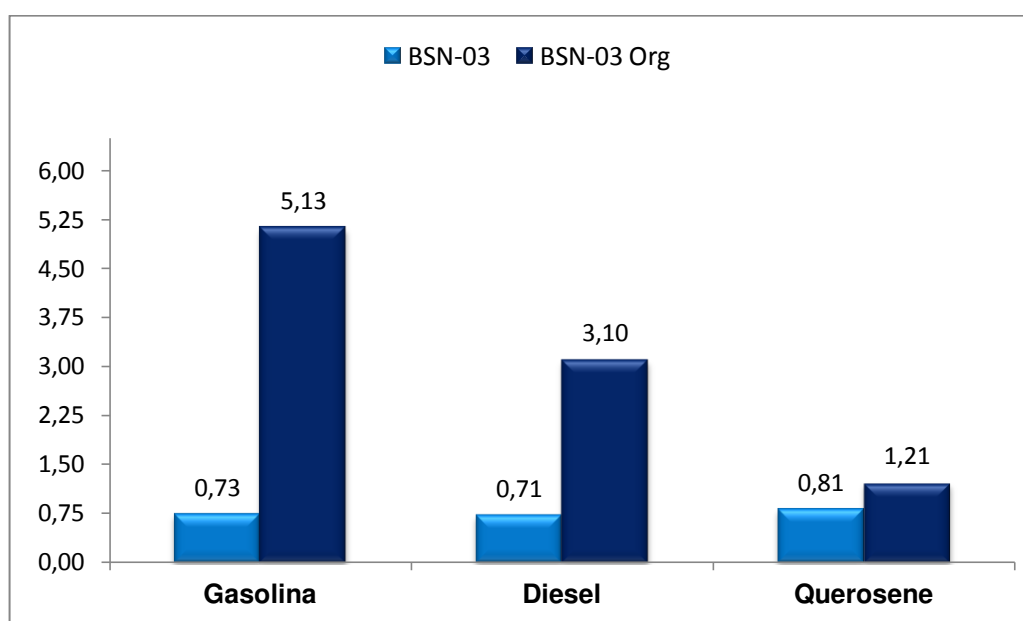
O espectro do carvão indica a existência de poucos picos, com diferentes intensidades, indicando a existência de poucos grupos superficiais.

4.1.5 Capacidade de Adsorção

Os resultados referentes às análises de Capacidade de Adsorção para os adsorventes são apresentados nos gráficos a seguir.

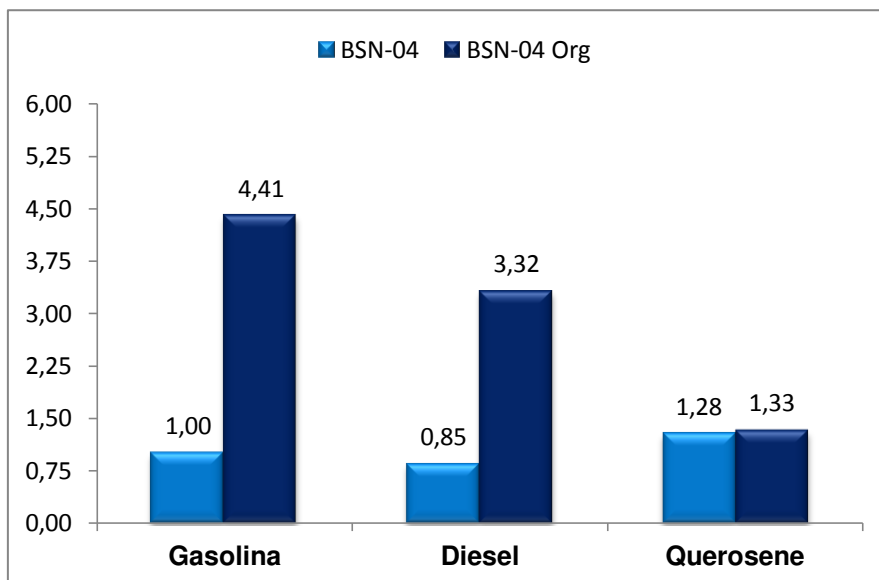
Nos Gráficos 1 e 2 encontram-se os resultados de Capacidade de Adsorção das argilas BSN-03 e BSN-04 *in natura* e organofilizada.

Gráfico 1– Capacidade de Adsorção da BSN-03 *in natura* e organofílica.



A argila BSN-03 após o processo de organofilização apresentou um aumento significativo nas quantidades de materiais adsorvidos. Com relação ao solvente gasolina, a argila organofilizada adsorveu 602 % a mais do que a argila *in natura*. No caso do diesel, houve um aumento de 336 % na quantidade de material adsorvido pela argila. O solvente querosene foi o que apresentou o menor aumento da capacidade de adsorção após a organofilização, em torno de 50 %.

Gráfico 2 – Capacidade de Adsorção da BSN-04 *in natura* e organofílica.

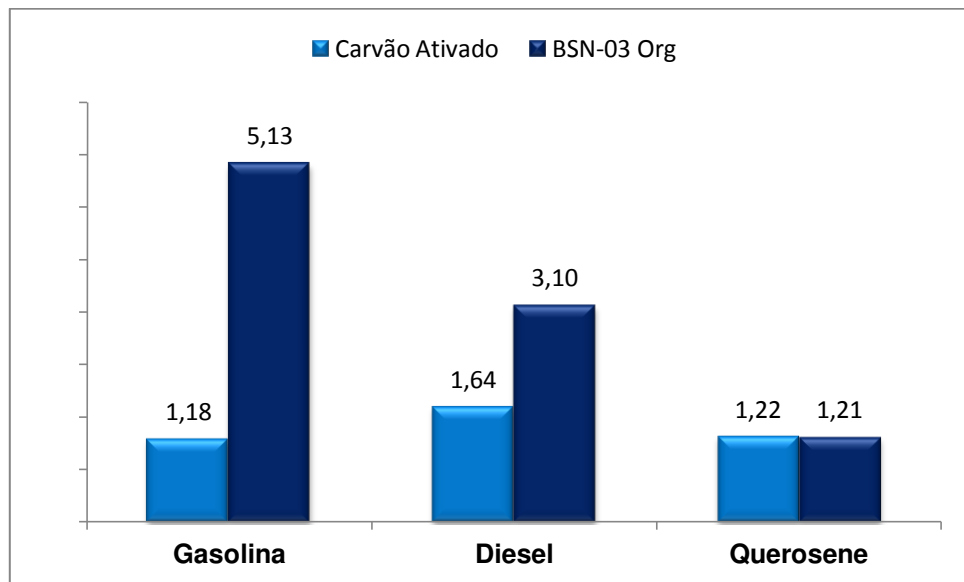


Após o processo de organofilização a argila BSN-04 aumentou consideravelmente a sua capacidade de adsorção com relação aos solventes gasolina e diesel. No caso do querosene, a argila organofilizada aumentou a sua capacidade de adsorção em apenas 4 %. O processo de organofilização aumentou a capacidade da argila em adsorver gasolina em aproximadamente 341 %, e do diesel em 290 %.

As argilas apresentaram uma melhor eficiência de adsorção dos compostos orgânicos após o processo de organofilização. Mota (2011) testou a capacidade de adsorção da argila Verde, e obteve resultados semelhantes: aumentos significativos na capacidade de adsorção de gasolina e diesel, e não no querosene após a organofilização das argilas.

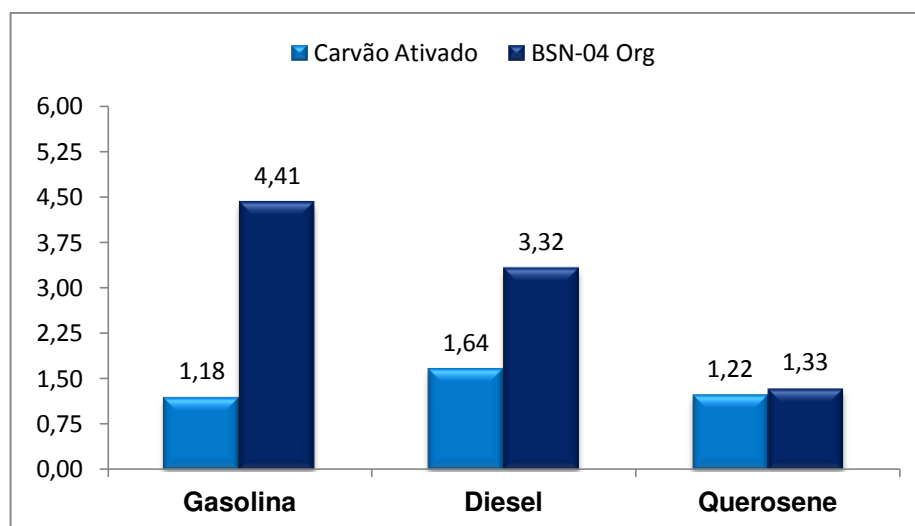
Nos Gráficos 3 e 4 encontram-se os resultados de Capacidade de Adsorção das argilas BSN-03 e BSN-04 organofilizadas comparados a do Carvão Ativado.

Gráfico 3 – Capacidade de Adsorção do Carvão Ativado e da BSN-03 Organofílica.



Ao avaliar os resultados do carvão ativado e comparar com a argila organofílica BSN-03, verifica-se uma maior capacidade de adsorção da argila organofílica. A argila adsorveu 334 % mais gasolina do que o carvão ativado, o mesmo pode ser observado pelo diesel, onde a argila apresentou uma adsorção superior ao carvão ativado, uma capacidade de remoção superior a do carvão em 89 %, já com relação ao querosene, a argila BSN-03 não apresentou eficiência na adsorção.

Gráfico 4 – Capacidade de Adsorção do Carvão Ativado e da BSN-04 Organofílica.



Ao ser submerso em solventes orgânicos (gasolina, diesel e querosene), o carvão ativado mostrou-se menos eficiente do que a argila organofílica. Na presença de gasolina a argila apresentou uma capacidade de adsorção 273% maior do que a mostrada pelo carvão ativado. A argila adsorveu 102 % mais diesel do que o carvão ativado. A adsorção de querosene pela argila não apresentou valor substancialmente maior do que a adsorção do carvão, a argila adsorveu apenas 9 % a mais do que o carvão.

Ao se comparar os valores da capacidade de adsorção do carvão ativado com as argilas *in natura*, de forma geral pode-se dizer que o carvão possui maior capacidade de adsorver os solventes do que as argilas, com destaque para o óleo diesel.

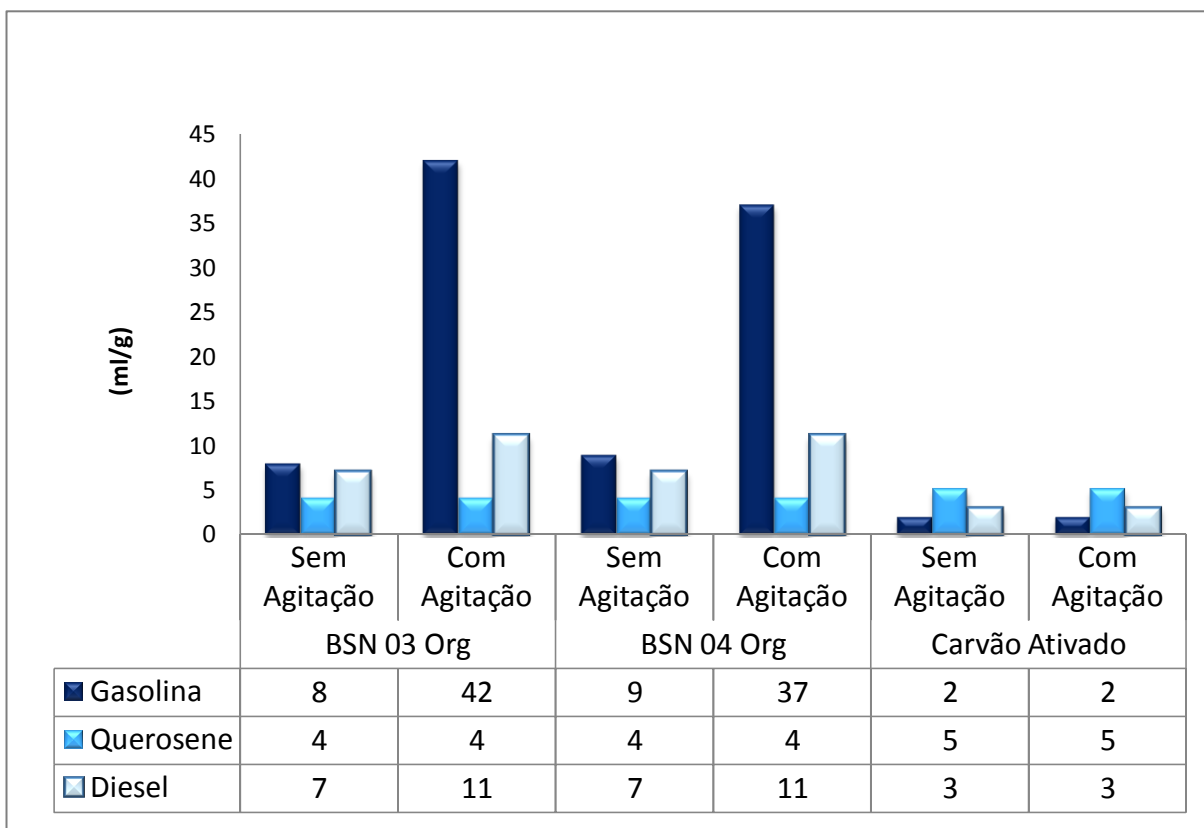
Porém, ao avaliar as argilas organofilizadas, a capacidade de adsorção destas é superior a do carvão ativado, com exceção do solvente querosene, sendo também mais eficiente do que suas formas sem tratamento químico. As argilas organofilizadas apresentam maior afinidade de adsorção com a gasolina, diesel e querosene, respectivamente. O que sugere que são potenciais adsorventes na remoção de compostos orgânicos.

Silva (2005) tratou três argilas diferentes: Sigma, Chocolate e Fluidgel com o sal quaternário brometo de cetil trimetil amônio, estruturalmente semelhante ao Genamin, e investigou o comportamento desses três adsorventes nos solventes orgânicos: gasolina, diesel e querosene. Os adsorventes apresentaram capacidades de adsorção decrescentes quando em contato com a gasolina, diesel e querosene, respectivamente, resultados semelhantes ao encontrado nesse trabalho.

4.1.6 Inchamento de Foster

Os resultados do teste de Inchamento de Foster utilizando os adsorventes nos solventes orgânicos: gasolina, querosene e diesel estão apresentados no Gráfico 5.

Gráfico 5 – Inchamento de Foster utilizando as argilas organofílicas e o carvão ativado.



Baseado nos dados apresentados no Gráfico 5 e nas classificações estabelecidas na Tabela 1 tem-se o seguinte a respeito do grau de inchamento dos adsorventes face aos solventes orgânicos:

- Diferentemente do carvão ativado, as argilas organofílicas apresentaram um alto grau de inchamento na gasolina sem e com agitação;
- Frente ao querosene, todos os adsorventes permaneceram estáveis, apresentando baixo inchamento, mesmo após a agitação;
- Diante do diesel, as argilas apresentaram um aumento no seu grau de inchamento após a agitação, passando de médio para alto inchamento; já o carvão ativado permaneceu estável.

A Figura 19 apresenta os inchamentos 24 horas após a agitação.

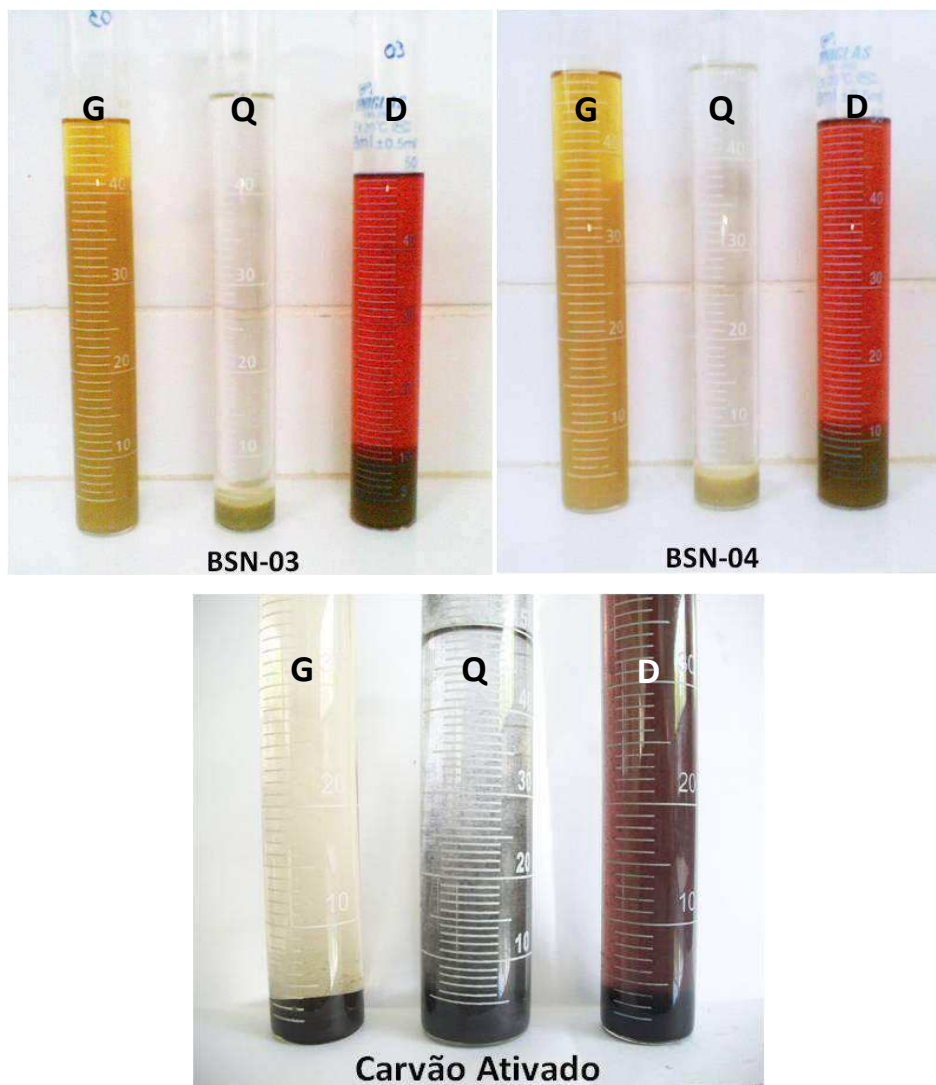


Figura 19 - Inchamento de Foster das argilas organofílicas e do carvão ativado 24 horas após a agitação.

Resultados estes semelhantes ao encontrado por Rodrigues (2010) ao avaliar o grau de expansão da argila Brasgel tratada com o sal quaternário brometo de cetil trimetil amônio nos solventes orgânicos: gasolina, diesel e querosene, onde verificou um alto grau de expansão da argila no solvente gasolina antes e após a agitação, já no solvente diesel após a agitação a argila aumentou o seu grau de expansão de médio para alto, e no querosene mesmo após a agitação a argila apresentou baixa expansão.

4.1.7 Percentual e Capacidade de Remoção

Nas Tabelas 6, 7, 8 estão apresentados os resultados referentes a porcentagem de remoção de óleo e a capacidade de remoção no equilíbrio, de acordo com o planejamento fatorial 2^2 com três pontos centrais (3P_tC_t) para o sistema de remoção de óleo de emulsões óleo/água pelos adsorventes carvão ativado, BSN-03 e BSN-04 organofílicas.

Tabela 6 - Resultados obtidos a partir do Planejamento Fatorial 2^2 com três pontos centrais para o carvão ativado.

Ensaio	C _o (ppm) Teórica	C _o (ppm) Real	Agitação	C (ppm)	% Rem	Q _{eq} (mg/g)
1	100	100	0	27,67	72,33	7,23
2	500	500	0	14,07	97,19	48,59
3	500	500	200	4,96	95,04	9,50
4	100	98	200	2,92	99,42	49,71
5	300	302	100	5,16	98,29	29,68
6	300	302	100	3,98	98,68	29,80
7	300	302	100	1,69	99,44	30,03

C_o: Concentração inicial de óleo; C: Concentração final de óleo; %Rem: porcentagem de remoção total de óleo; Q_{eq}: Capacidade de remoção do óleo no equilíbrio (mg de óleo/g do adsorvente).

Os dados apresentados indicam que a maior porcentagem de remoção foi encontrada no ensaio 7 (300 ppm e 100 rpm), onde removeu-se 99,44 % do óleo emulsionado, porém a maior capacidade de remoção, com 49,71 mg de óleo/g de carvão ativado foi observada no ensaio 4 (100 ppm e 200 rpm), sendo que esse mesmo ensaio apresentou uma porcentagem de remoção 0,02 % menor em relação ao apresentado no ensaio 4, que foi de 99,42 %, podendo assim, ser considerado tão eficiente quanto o ensaio 4.

Tabela 7 - Resultados obtidos a partir do Planejamento Fatorial 2² com três pontos centrais para a argila organofílica BSN-03.

Ensaio	C _o (ppm) Teórica	C _o (ppm) Real	Agitação	C (ppm)	% Rem	Q _{eq} (mg/g)
1	100	100	0	28,78	71,22	7,12
2	500	500	0	37,41	92,52	46,26
3	500	500	200	5,58	94,42	9,44
4	100	98	200	5,05	98,99	49,50
5	300	302	100	3,82	98,73	29,82
6	300	302	100	10,26	96,60	29,17
7	300	302	100	6,28	97,92	29,57

A argila organofílica BSN-03 apresentou melhor resultado de porcentagem de remoção no ensaio 4 (100 ppm e 200 rpm), removendo 98,99 % do óleo. No mesmo ensaio houve também a maior capacidade de remoção de óleo por grama de argila utilizada, 49,50 mg/g.

Tabela 8 - Resultados obtidos a partir do Planejamento Fatorial 2² com três pontos centrais para a argila organofílica BSN-04.

Ensaio	C _o (ppm) Teórica	C _o (ppm) Real	Agitação	C (ppm)	% Rem	Q _{eq} (mg/g)
1	100	100	0	19,10	80,90	8,09
2	500	500	0	23,03	95,39	47,70
3	500	500	200	4,44	95,56	9,56
4	100	98	200	3,34	99,33	49,67
5	300	302	100	7,27	97,59	29,47
6	300	302	100	3,42	98,87	29,86
7	300	302	100	5,77	98,09	29,62

Verifica-se que a argila organofílica BSN-04 apresentou comportamento similar ao observado quando se utilizou a argila organofílica BSN-03, no ensaio 4

(100 ppm e 200 rpm) foram encontradas as maiores porcentagens de remoção de óleo e capacidades de remoção, 99,33% e 49,67mg/g respectivamente.

Na Tabela 9 é apresentado um comparativo entre a porcentagem de remoção e a capacidade de remoção de óleo no equilíbrio dos três adsorventes utilizados sob mesmas condições.

Tabela 9 - Comparativo dos resultados de porcentagem de remoção e capacidade de remoção de óleo dos adsorventes.

Ensaio	C _o (ppm)	Agitação (rpm)	%Remoção			Q _{eq} (mg/g)		
			Carvão Ativado	BSN-03 Org	BSN-04 Org	Carvão Ativado	BSN-03 Org	BSN-04 Org
1	100	0	72,33	71,22	80,90	7,23	7,12	8,09
2	500	0	97,19	92,52	95,39	48,59	46,26	47,70
3	100	200	95,04	94,42	95,56	9,50	9,44	9,56
4	500	200	99,42	98,99	99,33	49,71	49,50	49,67
5	300	100	98,29	98,73	97,59	29,68	29,82	29,47
6	300	100	98,68	96,60	98,87	29,80	29,17	29,86
7	300	100	99,44	97,92	98,09	30,03	29,57	29,62

Comparando-se os valores de porcentagem e capacidade de remoção observa-se que as argilas organofílicas apresentaram valores semelhantes ao carvão ativado, indicando ser uma alternativa eficiente no processo de separação óleo/água. A argila organofílica BSN-04 apresentou capacidade de remoção superior à argila organofílica BSN-03, sendo tão eficiente quanto o carvão ativado.

4.1.7.1 Análise Estatística

A análise de variância (ANOVA) foi realizada com o objetivo de avaliar os efeitos da concentração e agitação sobre a porcentagem de remoção e capacidade de remoção de óleo no equilíbrio.

4.1.7.1.1 Carvão Ativado

Para o carvão ativado foram obtidos os seguintes dados referente à análise de variância:

Tabela 10 - Análise de Variância (ANOVA) para porcentagem de remoção de óleo referente ao carvão ativado.

Fontes de Variação	G.L	Soma do Quadrado (SQ)	Quadrado Médio Ajustado (QM)	p
Efeito principal	2	369,244	184,622	0,002
Interação	1	104,958	104,958	0,002
Curvatura	1	104,617	104,6178	0,003
Erro residual	2	0,682	0,341	-
Erro puro	2	0,682	0,341	-
Total	6	579,500	-	-

$R^2 = 0,9965$ $R^2_{\max} = 0,9988$

Os dados apresentados na Tabela 10 mostram efeito significativo ao nível de 5 % de probabilidade para os fatores principais: agitação mecânica (A_m) e concentração inicial de óleo (C_o); interações e curvatura. É válido afirmar que os dois fatores (A_m e C_o) influenciaram no resultado referente à porcentagem de remoção de óleo (% Rem). A equação (8) expressa o modelo obtido para a porcentagem de remoção de óleo pelo carvão ativado, modelo esse quadrático, pois como o valor de p foi menor do que 0,05 há significância da curvatura.

$$\%Rem = 98,805 + 7,308C_o + 6,237A_m - 7,812C_o^2 - 5,122C_o \times A_m \quad (8)$$

O modelo apresentado (equação 8) explica 99,65% do comportamento referente aos fatores analisados ($R^2 = 0,9965$). Sendo o valor máximo explicável dos dados igual a 99,88 % ($R^2_{max} = 0,9988$), devido a contribuição do erro puro que foi bastante pequena. A Figura 20 apresenta a superfície de resposta do modelo:

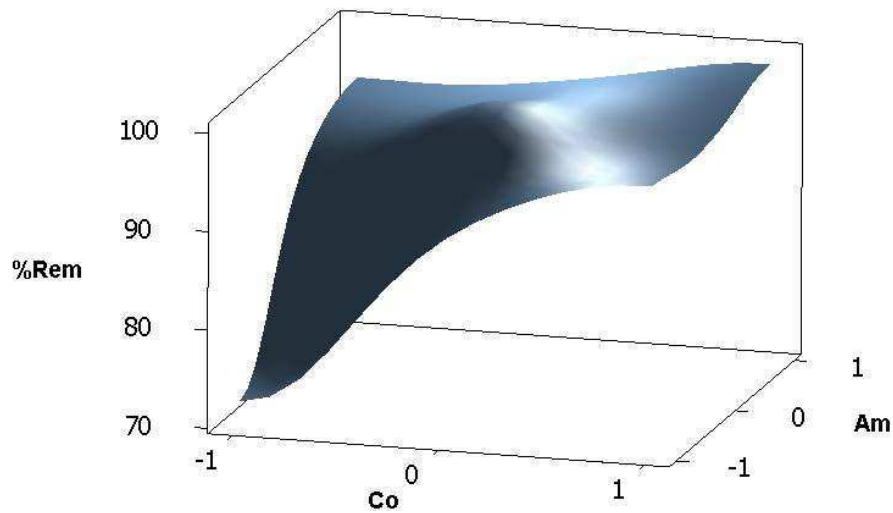


Figura 20 – Superfície de Resposta (%Rem) para a interação $C_o \times A_m$ do carvão ativado.

Para a capacidade de remoção (Q_{eq}) temos os seguintes resultados:

Tabela 11 - Análise de Variância (ANOVA) para porcentagem de remoção de óleo referente ao carvão ativado.

Fontes de Variação	G.L	Soma do Quadrado (SQ)	Quadrado Médio Ajustado (QM)	p
Efeito principal	2	1666,05	833,02	0,000
Interação	1	0,33	0,33	0,082
Curvatura	1	2,00	2	0,015
Erro residual	2	0,06	0,03	-
Erro puro	2	0,06	0,03	-
Total	6	1668,44	-	-
$R^2 = 0,9999$	$R^2_{max} 1,0000$			

Para a capacidade de remoção de óleo no equilíbrio, os fatores principais e a curvatura apresentaram significância em nível de 5%. A interação entre os dois fatores não foi significativa ($P = 0,082 > 0,05$) por tanto não afetaram a variável de resposta (Q_{eq}) significativamente. O modelo quadrático sugerido (equação 9) explica 99,99% dos dados, sendo o máximo explicável 100%.

$$Q_{eq} = 29,8390 + 20,3911C_o + 0,8465A_m - 1,0795C_o^2 \quad (9)$$

A Figura 21 apresenta a superfície de resposta do modelo proposto.

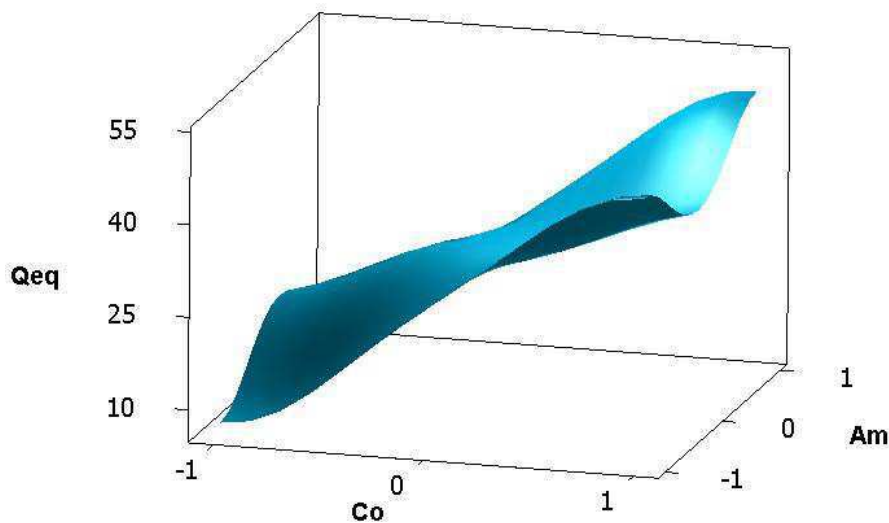


Figura 21 – Superfície de Resposta (Q_{eq}) para a interação $C_o \times A_m$ do carvão ativado.

4.1.7.1.2 BSN-03 Organofílica

Tabela 12 - Análise de Variância (ANOVA) para porcentagem de remoção de óleo referente à BSN-03 Organofílica.

Fontes de Variação	G.L	Soma do Quadrado (SQ)	Quadrado Médio Ajustado (QM)	p
Efeito principal	2	387,285	193,643	0,006

Interação	1	69,896	69,896	0,016
Curvatura	1	122,861	122,861	0,009
Erro residual	2	2,316	1,158	-
Erro puro	2	2,316	1,158	-
Total	6	582,358	-	-
$R^2 = 0,9881$		$R^2_{\max} = 0,9960$		

Avaliando a Tabela 12 pode-se afirmar que tanto os efeitos principais: agitação mecânica (A_m) e concentração inicial (C_o), como as suas interações apresentaram significância a nível de 5% de probabilidade. Sugere-se um modelo quadrático para a porcentagem de remoção, uma vez que o valor de p foi menor do que 0,05 ($p = 0,009$), sendo o modelo expresso pela equação (10).

$$\%Rem = 99,753 + 6,467C_o + 7,416A_m - 8,466C_o^2 - 4,180C_o \times A_m \quad (10)$$

Esse modelo poderia explicar 99,60% do comportamento dos fatores, mas devido ao erro ele explica 98,81% dos dados apresentados. A superfície de resposta para esse modelo encontra-se na Figura 22 a seguir.

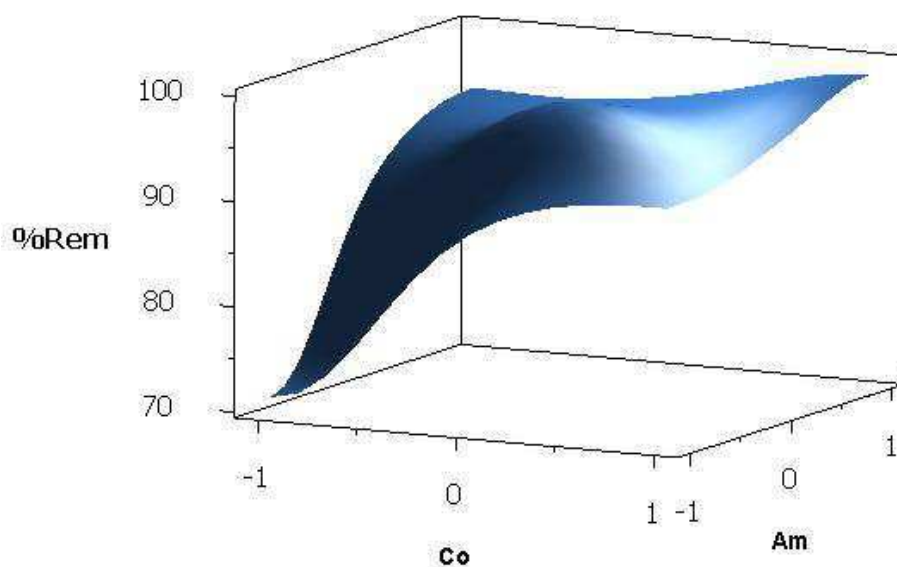


Figura 22 – Superfície de Resposta ($\%Rem$) para a interação $C_o \times A_m$ da Argila BSN-03 Organofílica.

Com relação à capacidade de remoção (Q_{eq}), os dados obtidos constam na Tabela 13.

Tabela 13 - Análise de Variância (ANOVA) para a capacidade de remoção de óleo referente à BSN-03 Organofílica.

Fontes de Variação	G.L	Soma dos Quadrados (SQ)	Quadrados Médios Ajustados (QM)	p
Efeito principal	2	1575,49	787,75	0,000
Interação	1	0,21	0,21	0,294
Curvatura	1	3,56	3,56	0,028
Erro residual	2	0,21	0,11	-
Erro puro	2	0,21	0,11	-
Total	6	1579,48	-	-

$R^2 = 0,9996$ $R^2_{max} = 0,9999$

A nível de 5% de probabilidade pode-se afirmar que o modelo sugerido será quadrático, pois o valor de p é menor do que 0,05; esse modelo consegue explicar 99,96% da variabilidade dos dados, sendo a interação dos fatores não significativa para o modelo ($p = 0,294 > 0,005$). A Equação (11) mostra o modelo sugerido, e a Figura 23 a superfície de resposta para o modelo.

$$Q_{eq} = 29,5213 + 19,7976C_o + 1,3887A_m - 1,4417C_o^2 \quad (11)$$

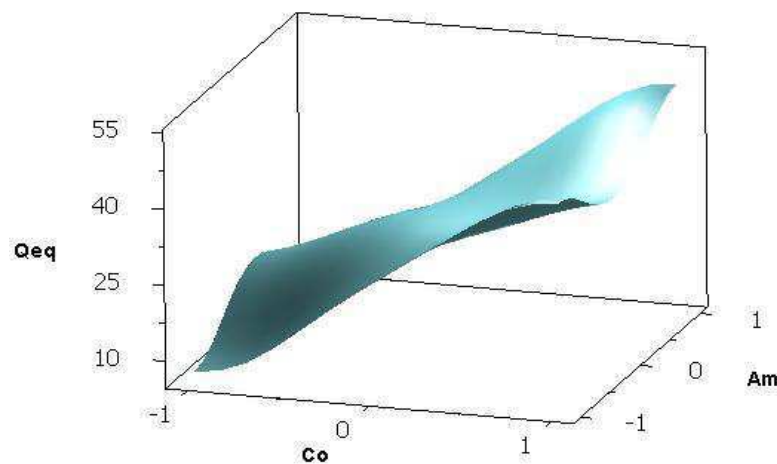


Figura 23 – Superfície de Resposta (Q_{eq}) para a interação $C_o \times A_m$ da Argila BSN-03 Organofílica.

4.1.7.1.3 BSN-04 Organofílica

Os dados relativos à Análise de Variância da porcentagem de remoção de óleo encontram-se na Tabela 14.

Tabela 14 - Análise de Variância (ANOVA) para a porcentagem de remoção de óleo referente à BSN-04 Organofílica.

Fontes de Variação	G.L	Soma dos Quadrados (SQ)	Quadrados Médios Ajustados (QM)	p
Efeito principal	2	169,960	84,9798	0,005
Interação	1	28,785	28,7581	0,014
Curvatura	1	49,744	49,7442	0,008
Erro residual	2	0,825	0,4125	-
Erro puro	2	0,825	0,4125	-
Total	6	249,314	-	-
$R^2 = 0,9901$		$R^2_{\max} = 0,9967$		

O modelo para a porcentagem de remoção de óleo da argila BSN-03 Organofílica apresenta curvatura ($p = 0,008 < 0,05$) sugerindo forma quadrática, sendo que os efeitos principais e a interação entre eles são significativos a nível de 5% de probabilidade, afirmando então que os fatores influenciaram na variável de resposta (Q_{eq}). O modelo obtido para a porcentagem de remoção de óleo é representado pela Equação (12).

$$\%Rem = 98,1833 + 4,5662C_o + 4,6517A_m - 5,3867C_o^2 - 2,6825C_o \times A_m \quad (12)$$

O modelo consegue explicar 99,01% da variabilidade dos dados. Como o erro puro foi pequeno, o valor máximo explicável foi de 99,67%. A superfície de resposta do modelo está ilustrada na Figura 24.

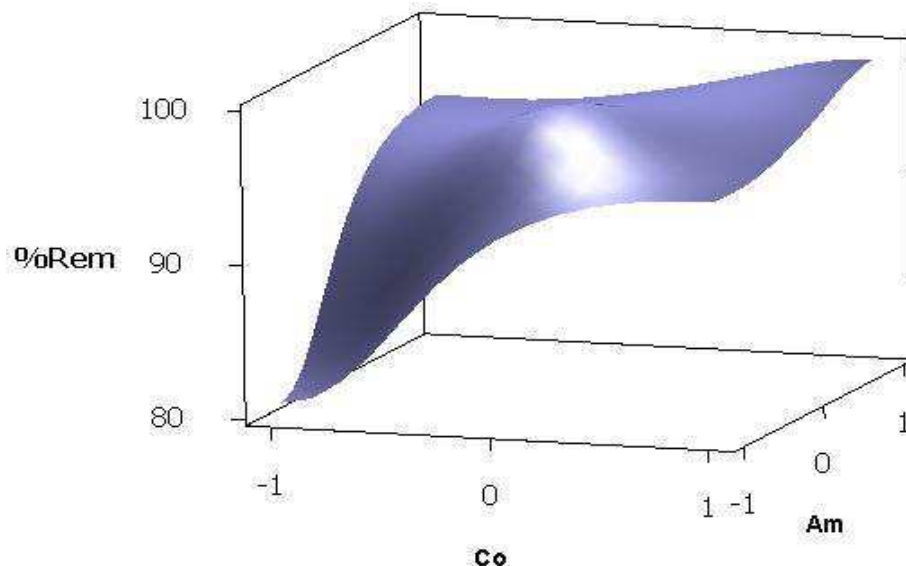


Figura 24 – Superfície de Resposta (%Rem) para a interação $C_o \times A_m$ da Argila BSN-04 Organofílica.

A Tabela 15 mostra os dados relativos à análise de variância para a capacidade de remoção da argila BSN-04 Organofílica.

Tabela 15 - Análise de Variância (ANOVA) para a capacidade de remoção de óleo referente à BSN-04 Organofílica.

Fontes de Variação	G.L	Soma dos Quadrados (SQ)	Quadrados Médios Ajustados (QM)	p
Efeito principal	2	1666,05	833,02	0,000
Interação	1	0,33	0,33	0,082
Curvatura	1	2,00	2,00	0,015
Erro residual	2	0,06	0,03	-
Erro puro	2	0,06	0,03	-
Total	6	1668,44	-	-
$R^2 = 0,9999$		$R^2_{max} = 0,1000$		

A interação dos fatores não foi significativa a nível de 5 % de probabilidade, apenas os fatores principais e a curvatura apresentaram valores de p menores do que 0,05, 0,000 e 0,015 respectivamente. Dessa forma, o modelo sugerido será quadrático e explicará 99,99 % dos dados, sendo valor máximo explicação de até 100 % dos dados. O modelo é explicitado através da Equação (13), sendo a Figura 25 a superfície de resposta do modelo para a capacidade de remoção de óleo.

$$Q_{eq} = 29,8390 + 20,3911C_o + 0,8465A_m - 1,0795C_o^2 \quad (13)$$

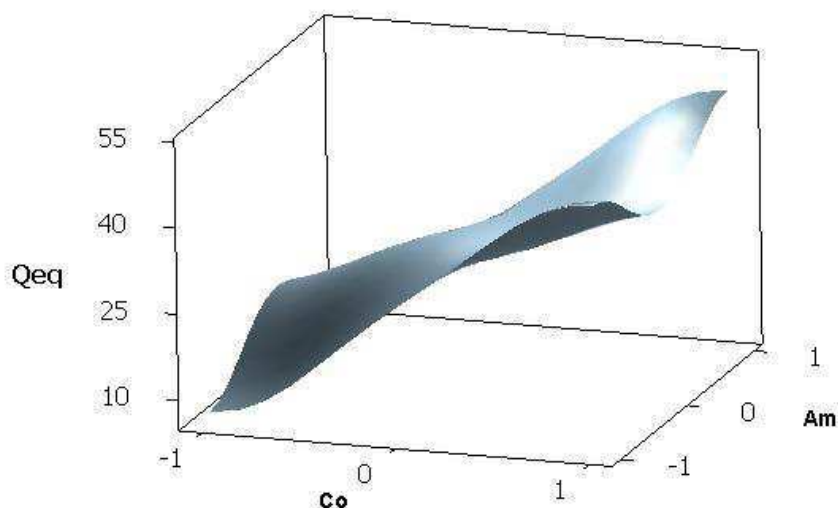


Figura 25 – Superfície de Resposta (Q_{eq}) para a interação $C_o \times A_m$ da Argila BSN-04 Organofílica.

Avaliando os modelos propostos para as porcentagens e capacidades de remoção de óleo para cada adsorvente, nota-se que a interação entre os fatores tem efeito significativo apenas para a porcentagem de remoção. Com relação à capacidade de remoção, a interação entre os fatores não apresenta significância para o modelo, e dentre os fatores principais, a concentração inicial de óleo mostrou-se mais significativa do que a agitação mecânica.

CAPÍTULO 5

5. CONCLUSÕES

Argila BSN-03

Observou-se um alto valor da CTC da argila BSN-03 *in natura*, o que sugere a possibilidade da troca catiônica com o sal cetil trimetil amônio (surfactante).

Mostrou-se que a argila modificada com o surfactante foi obtida.

O difratograma comprovou a intercalação do surfactante nas lamelas da argila BSN-03 pelo aumento da distância basal.

Os testes de Capacidade de Adsorção mostraram que a argila organofílica adsorveu os solventes orgânicos estudados (gasolina, querosene e diesel) mais eficientemente do que sua forma *in natura* e já o Inchamento de Foster mostrou um alto grau de inchamento da argila na gasolina após a agitação.

Com relação ao ensaio de remoção de óleo, a argila organofílica BSN-03 apresentou uma boa eficiência no processo, removendo até 98,99 % do poluente, resultado encontrado no ensaio 4 (100 ppm e 200 rpm), atingindo um capacidade de remoção nesse mesmo ensaio de 49,50 mg de óleo/g de argila.

Argila BSN-04

O resultado obtido através da determinação da Capacidade de Troca de Cátions mostra um alto valor de CTC para a argila BSN-04 *in natura*.

Mostrou-se que a argila modificada com o surfactante foi obtida.

Foi observado que o processo de intercalação foi eficiente, uma vez que houve aumento da distância interplanar da argila BSN-04. Esse resultado foi detectado através da difração de raios X.

Após ser submetida ao teste de Capacidade de Adsorção, a argila organofilizada mostrou-se apta a remover os solventes orgânicos (gasolina, querosene e diesel) por adsorvê-los eficientemente e apresentar um alto grau de expansão após agitação, evidenciado pelo Inchamento de Foster.

No processo de remoção do óleo emulsionado, a argila BSN-04 organofílica apresentou uma eficiência de 99,33%, resultando numa capacidade de adsorção de óleo por grama do adsorvente de 49,67 miligramas.

Carvão Ativado

Os resultados dos testes de Inchamento de Foster utilizando o carvão ativado como adsorvente demonstraram baixo inchamento independente do solvente utilizado. Com relação à Capacidade de Adsorção, o carvão ativado apresentou baixa adsorção dos solventes. Conclui-se então uma baixa adsorção.

Comparação carvão ativado X argilas organofílicas

Ao se comparar os resultados da capacidade de adsorção do carvão ativado com as argilas organofílicas, verifica-se uma maior eficiência, uma vez que as referidas argilas adsorveram maiores quantidade de gasolina e diesel do que o carvão ativado.

Diferente do carvão ativado, as argilas organofílicas apresentaram um alto grau de inchamento em gasolina e diesel sem e com agitação. Quando foi utilizado o solvente querosene, observou-se um comportamento diferente, onde as argilas e o carvão ativado apresentaram baixo grau de expansão e baixa adsorção do querosene.

Nos ensaios de remoção de óleo, o carvão apresentou a maior porcentagem de remoção de óleo dentre os três adsorventes.

A análise estatística dos resultados de remoção de óleo demonstra que para a porcentagem de remoção de óleo dos três adsorventes (BSN-03 organofílica, BSN-04 organofílica e carvão ativado) os fatores principais (concentração inicial de óleo e agitação mecânica), e as interações entre esses fatores influenciaram na variável de resposta, sendo o 4º ensaio (100ppm e 200rpm) o que apresentou a

maior eficiência para os todos os três adsorventes utilizados. Para a capacidade de remoção de óleo verificou-se que a interação entre esses fatores não afetaram significativamente a resposta, apenas os fatores principais interferiram. Sendo que o fator concentração foi mais significativo do que a agitação.

Ao compararmos as porcentagens de remoção das argilas e do carvão ativado, observa-se que as argilas apresentaram uma porcentagem de remoção média 0,25% menor do que a apresentada pelo carvão ativado. Considerando os custos do carvão ativado, R\$ 50,00 /kg, e das argilas organofílicas, R\$ 15,00 /kg, podemos afirmar que o uso das argilas no processo de separação de óleo emulsionado em água é economicamente mais viável do que o uso do carvão ativado, sendo então uma alternativa eficiente no referido processo.

6. RERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AHMADUN, F. R.; PENDASHTEH, A.; ABDULLAH, L. C.; BIAK, D. R. A.; MADAENI, S. S.; ABIDIN, Z. Z. **Review of technologies for oil and gas produced water treatment**, J. Hazard. Mater, v.170, p.530-551, 2009.

AHMARUZZAMAN, M. **Adsorption of phenolic compounds on low-cost adsorbents: A review**. *Adv. Colloid Interface Sci.* v.143, p.48–67, 2008.

AHMARUZZAMAN, M.; SHARMA, D. K. **Adsorption of phenols from wastewater**. J. Colloid Interface Sci. v.287, p.14–24, 2005.

ALTENOR, S.; CARENE-MELANE, B.; GASPARD, S.; **Activated Carbons from lignocellulosic waste materials for water treatment: a review**. *Int. J. Environ. Technol. Manage*, v.10, p.308–326, 2009.

ALTHER, G. R. **Removing oil from water with organoclays**. *Filtration Separation*, p.22-24, 2008

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

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

AZARGOHAR, R.; DALAI, A.K. **Production of activated carbon from Luscar char: Experimental and modeling studies**. *Microporous and Mesoporous Materials* v.85 p. 219–225, 2005.

BABEL, S.; KURNIAWAN, T. A. **Low-cost adsorbents for heavy metal uptake from contaminated water: a review**. *J. Hazard. Mater.* v.97 (1–3), p.219–243, 2003.

BEYER, G. **Nanocomposites: a new class of flame retardants for poly-mers**. *Plast Addit Compound*, v.4, p.22–27, 2002.

CABRAL, S. B.; RODRIGUES, S. C. G.; PEREIRA, F. R.; VALENZUELA-DIAZ, RODRIGUES, M. G. F. **Síntese e caracterização de argila organofílica visando sua utilização como adsorvente na remoção de cromo**. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v.4, p.21-28, 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, p. 159, 2008.

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

CHOY, J.H., KWAK, S.Y.; HAN, Y.S.; KIM, B.W. **New organo-montmorillonite complexes with hydrophobic and hydrophilic functions.** Mater. Lett.; v.33, p.143-147, 1997.

CONAMA, Conselho Nacional do Meio Ambiente. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes. Complementa e altera a Resolução n. 357, de 17 de março de 2005. Resolução n. 430, de 13 de Maio de 2011.

CULLITY, B. D., *Elements of X-ray Diffraction.* Addison-Wesley, ed.2, 1978.

CURBELO, F. D. S. **Estudo da remoção de óleo em águas produzidas na indústria de petróleo, por adsorção em coluna utilizando a vermiculita expandida e hidrofobizada.** Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, p.88, 2002.

DALAI, A. K.; MAJUMDAR, A.; CHOWDHURY, A.; TOLLEFSON, E.L. **The Effects of Pressure and Temperature on the Catalytic Oxidation of Hydrogen Sulfide in Natural Gas and Regeneration of the Catalyst to Recover the Sulfur Produced.** Can. J. Chem. Eng. v.71 p.75, 1993.

Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM). **Bentonita.** Sumário Mineral Brasileiro, 2001.

DESCHAMPS, G.; CARUEL, H.; BORREDON, M. E.; BONNIN, C.; VIGNOLES, C. **Oil removal from water by selective sorption on hydrophobic cotton fibres.** Environmental Science and Technology v.37, p.1013–1015. 2003.

DÍAZ, F. R. V. **Preparation of organophilic clays from 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.

- GUPTA, V. K.; ALI, I.; SAINI, V. K. **Removal of chlorophenols from wastewater using red mud: an aluminum industry waste.** Environ. Sci. Technol. v.38, p.4012–4018, 2004.
- GÜRSES, A.; DOGAR, Ç.; KARACA, S.; AÇIKYILDIZ, M.; BAYRAK, R. **Production of granular active carbon from waste *Rosa canina* sp. Seeds and its adsorption characteristics for dye.** Journal of Hazardous Materials, v.131, p.254-259, 2006.
- HENDERSON, S. B.; GRIGSON, S. J. W.; JOHNSON, P. e RODDIE, B. D., **Potential impact of production chemicals on the toxicity of produced water discharges from North Sea oil platforms.** Marine pollution Bulletin, v. 38, n.12, p.1141-1151, 1999.
- HUANG, J.; WANG, X.; JIN, Q.; LIU, Y.; WANG, Y. **Removal of phenol from aqueous by adsorption onto OTMAC-modified attapulgite.** J. Environ. Manage. v.84 (2), p. 229–236, 2007.
- JAIN, A. K.; GUPTA, V. K.; JAIN, S.; HAS, S. **Removal of chlorophenols using industrial wastes.** Environ. Sci. Technol. v.38, p.1195–1200, 2004.
- JUANG, L. C.; LEE, C. K.; WANG, C. C.; HUNG, S.H.; LYU, M. D. **Adsorptive removal of acid red 1 from aqueous solution with surfactant modified titanate nanotubes.** Environ Eng Sci, v.25, p.519-528, 2008.
- KIM, J. H.; SHIN, W. S.; KIM, Y. H.; CHOI, S. J.; JEON, Y. W.; SONG, D. I. **Sequential sorption and desorption of chlorinated phenols in organoclays.** Water Science Technology, v.47, p. 59-64, 2003.
- KOZAK, M.; DONKA, L. **Adsorption of the quaternary ammonium salts on montmorillonite.** Journal of Physical and Chemistry Solids, v.65, p.441-445, 2004.
- LEGROURI, A.; LAKRAIMI, M.; BARROUG, A.; DE ROY, A.; BESSE, J. P. **Water Research,** v.39, n.15, p.3441-3448, 2005.
- LIMA, W. S. **Estudo da aplicação de argilas para atenuação de metais pesados destinadas à aplicação em aterro sanitário industrial.** Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal de Campina Grande, p.105, 2011.
- MOAZED, H.; VIRARAGHAVAN, T. **Removal of oil from water by bentonite organo-clay.** Periodical Hazard. Toxic Radioact. Waste Manage. v. 9 (2), p.130–134, 2005.

- MOORE, D. M.; REYNOLDS Jr., R. C. ***X-ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals***. Oxford University Press, p.332, 1989.
- MORAES, J. E. F.; QUINA, F. H.; NASCIMENTO, C. A. O.; SILVA, D. N.; FILHO, O. C. ***Treatment of Saline Wastewater Contaminated with Hydrocarbons by the Photo-Fenton Process***. Environmental Science & Technology, v.38, p.1183-1187, 2004
- MOTA, M. F. ***Síntese de argilas organofílicas com diferentes sais orgânicos***. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal de Campina Grande, p.74, 2010.
- MOTA, M. F.; SILVA, J. A.; QUEIROZ, M. B.; LABORDE, H. M.; RODRIGUES, M. G. F. ***Organophilic clay for oil/water separation process by finite bath tests***. Brazilian Journal of Petroleum and Gas. v. 5, p. 097-107, 2011.
- NAVEAU, E.; DETREMBLEUS, C.; JÉRÔME, C.; ALEXANDRE, M. ***Patenting Activity in Manufacturing Organoclays for Nanocomposite Applications***. Recent Patents on Materials Science, v.2, p.43-49, 2009.
- NORDVIK, A. B. ***Oil and Water Separation in Marine Oil Spill Clean-up Operations. Spill Science and Technology Bulletin***, v.3, n.3, p107-122, 1996
- PAIVA, L. B.; MORALES, A. R.; VALENZUELA DÍAZ, F. R., ***Organoclays: properties, preparation and applications***, Applied Clay Science v.42, p.8-24, 2008.
- PARK, Y.; AYOKO, G. A.; KRISTOF, J. ***A thermoanalytical assessment of an organoclay***. J Therm Anal Calorim. v. 104, p.1-6, 2011.
- PEREGO, C.; VILLA, P. ***Catalyst preparation methods***. Catalysis Today, v. 34, p. 281 - 305, 1998.
- PEREIRA, K. R. O.; RODRIGUES, M. G. F.; VALENZUELA DÍAZ, F. R. ***Síntese e caracterização de argilas organofílicas: comparação no uso de dois métodos***, Revista Eletrônica de Materiais e Processos, vol. 2.2, p.01-08, 2007
- PEREIRA, K. R. O. ***Ativação ácida e preparação de argilas organofílicas partindo-se e argila esmectítica proveniente do Estado da Paraíba***. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal de Campina Grande, 2003.

QU, D. **Studies of the activated carbons used in double-layer supercapacitors.** Journal of Power Sources, v. 109, p. 403-411. 2002.

QUEIROZ, M. B.; RODRIGUES, S. C. G.; LABORDE, H. M.; RODRIGUES, M. G. F. **Swelling of Brazilian Organoclays in Some Solvents with Application in the Petroleum Industry.** Materials Science Forum. v.660-661, p.1031-1036, 2010.

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. v.250, p.261 – 264, 2002.

RODRIGUES, M. G. F.; **Physical and catalytic characterization of smectites from Boa Vista, Paraíba, Brazil.** Cerâmica. v.49, p.146-150, 2003.

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, p.94, 2009.

RODRIGUES, S. C. G.; QUEIROZ, M. B.; PEREIRA, K. R. O.; RODRIGUES, M. G. F.; VALENZUELA-DIAZ, F. R. **Comparative Study of Organophilic Clays to be Used in the Gas & Petrol Industry.** Materials Science Forum, v. 660-661, p.1037-1042, 2010.

RODRIGUEZ, F. R.; *in*: W. Patrick Jr. (Ed.), **Porosity in Carbons: Characterization and Applications**, Chapter 10, ed. Edward Arnold. 1995.

ROZADA, F.; OTERO, M.; MORÁN, A.; GARCÍA, A. I. **Activated carbons from sewage sludge and discarded tyres: Production and optimization.** Journal of Hazardous Materials B124 p.181–191, 2005.

SARKAR, M.; ACHARYA, P. K. **Use of fly ash for the removal of phenol and its analogues from contaminated water.** Waste Manag. v.26, p.559–570, 2006.

SHEM, Y. H. **Preparations of organobentonite using nonionic surfactants.** Chemosphere, v.44, p.989-995, 2001.

SILVA, M. L. P. **Remoção de Cádmiio de Efluentes Sintéticos pela Argila Bentonita.** Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Campina Grande. 2005.

SILVA, M. L. P.; RODRIGUES, M. G. F.; SILVA, M. G. C.; **Remoção de cádmio a partir da argila de Toritama (estado de Pernambuco) ativada termicamente em sistema de banho finito**. Cerâmica, v.55, p.11-17, 2009.

SILVA, J. A. **Utilização de argilas organofílicas nacionais em sistemas de separações emulsão óleo/água**. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal de Campina Grande, p.83, 2010.

SILVA, M. M.; PATRÍCIO, A. C. L.; LIMA, W. S.; LABORDE, H. M.; RODRIGUES, M. G. F. **Preparação e avaliação da argila verde organofílica usando diferentes concentrações de surfactante catiônico visando seu uso na separação óleo/água**. Scientia Plena, vol. 7, n. 9. p.171-180, 2011.

SILVA-TILAK, V. **Method of Oil Cleanup Using Coconut Coir Pith**, vol. 1258 (3). US

SOUZA SANTOS, P. **Ciência e tecnologia de argilas**. Ed. Edgard Blücher Ltda., v. 1, 2ª ed., p.408,1989.

SRIVASTAVA, V. C.; SWAMY, M. M.; MALL, I. D.; PRASAD, B.; MISHRA, I. M. **Adsorptive removal of phenol by bagasse fly ash and activated carbon: Equilibrium, kinetics and thermodynamics**. Colloids and Surfaces A: Physicochem, Eng. Aspects v.272 p.89-104, 2006.

STANDARD METHODS OF TESTING SORBENT PERFORMANCE OF ADSORBENTS (ASTM) – Designations: F 726-99, F716-82, D5860-65, D7503-10.

SUCIU N. A.; CAPRI, E. **Adsorption of chlorpyrifos, penconazole and metalaxyl from aqueous solution by modified clays**. J Environ Sci Health B 44, p.525-532, 2009.

TEIXEIRA, V. G.; COUTINHO, F. M. B; GOMES, A. S.; **Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno**. Quim. Nova, v. 24, p.808-818, 2001.

TERNES, T. A.; MEISENHEIMER, M.; MCDOWELL, D.; SACHER, F.; BRAUCH, H. J.; HAIST-GULDE, B.; PREUSS, G.; WILME, U.; ZULEI-SEIBERT,N. **Removal of pharmaceuticals during drinking water treatment**. Environ. Sci. Technol. v.36 (17). p.3855–3863, 2002.

TOR, A.; CENGELÖGLU, Y.; AYDIN, M. E.; Ersoz, M. **Removal of phenol from aqueous phase by using neutralized red mud**. J. Colloid Interface Sci. v.300, p.498–503, 2006.

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), v.1860-1871, 2002.

VIEIRA, H. A.; FIGUEIREDO, R. M. F.; QUEIROZ, A. J. M. **Isotermas de adsorção de umidade da pitanga em pó**. Revista de Biologia e Ciências da Terra, v. 7, n.1, p. 11-20, 2007.

WANG, H. L.; JIANG, W. F. **Adsorption of dinitrobutyl phenol from aqueous solutions by fly ash**. Ind. Eng. Chem. Res. v.46, p.5405–5411. 2007.

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**. J. Coll. Sci., v. 280, p. 27-35, 2004.

XI, Y.; DING, Z.; HE, H.; FROST, R. L. **structure of organoclays – an x-ray diffraction and thermogravimetric analysis study**. J. Coll. Sci., v. 277, p. 116-120, 2004.

YURI, P.; AYOKO, G. A.; FROST, R. L. **Application of organoclays for the adsorption of recalcitrant organic molecules from aqueous media**. Journal of Colloid and Interface Science, v.354, p.292–305, 2011.

ZHOU, Q.; XI, Y.; HE, H.; FROST, R. **Application of near infrared spectroscopy for the determination of adsorbed *p*-nitrophenol on HDTMA organoclays-implications for the removal of organic pollutants from water**. Spectrochimica Acta Part. v.69, p.835–841, 2008.

APÊNDICE

Curva de Calibração

Para determinar as concentrações de óleo presentes nas amostras pela leitura da absorbância foi necessário fazer a curva de calibração. Esta curva foi traçada utilizando sete concentrações diferentes obtidas através da diluição da solução padrão. A solução padrão (clorofórmio + óleo) foi de 200 ppm e foi utilizada para preparar por diluição as soluções de 20, 30, 40, 50, 60, 80 e 100 ppm.

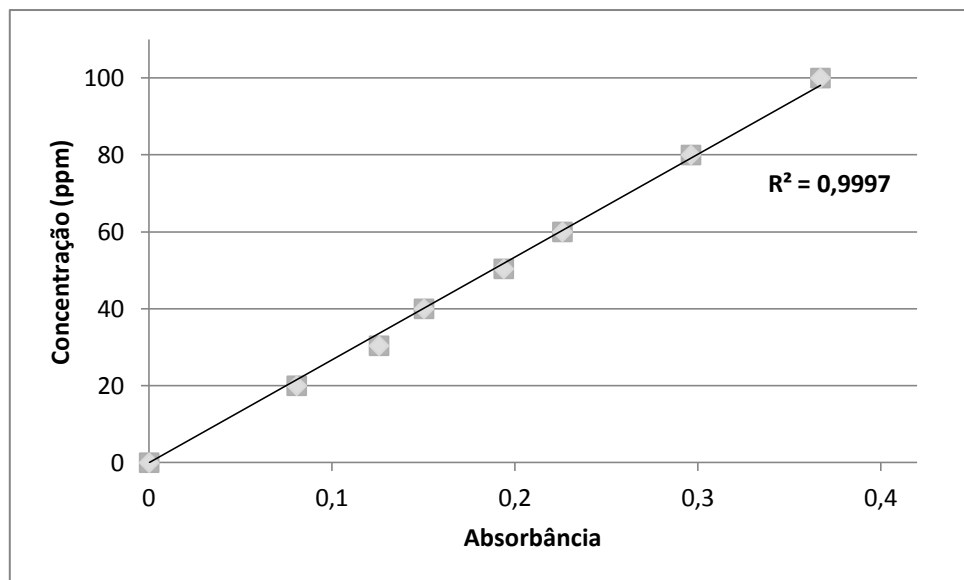


Figura 26 - Curva de calibração de *concentração versus absorbância*.