



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



**UTILIZAÇÃO DE ARGILAS ORGANOFÍLICAS NACIONAIS EM SISTEMAS DE  
SEPARAÇÕES EMULSÃO ÓLEO/ÁGUA**

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

**Aluno:** Janaelson Abilio da Silva

**CAMPINA GRANDE**  
**2010**



FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCCG

S586u Silva, Janaelson Abilio da.  
Utilização de Argilas organofílicas Nacionais em Sistemas de  
Separações Emulsão Óleo/Água / Janaelson Abilio da Silva. – Campina  
Grande, 2010.  
80 f.: il. col.

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

Orientador: Profa<sup>o</sup>. Dra. Meiry Gláucia Freire Rodrigues, Prof<sup>o</sup>. Dr. Hervé  
Michel Laborde

Referências.

1. Argila Verde-Lodo. 2. Argila Organofílica. 3. Separação Emulsão  
Óleo/Água. I. Título.

CDU 679.867(043)

JANAELSON ABILIO DA SILVA

UTILIZAÇÃO DE ARGILAS ORGANOFÍLICAS NACIONAIS EM SISTEMAS DE  
SEPARAÇÕES EMULSÃO ÓLEO/ÁGUA

Dissertação apresentada ao curso de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande, em cumprimento às exigências para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química.

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

**Orientadores:** Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Meiry Gláucia Freire Rodrigues (UAEQ/CCT/UFCG)

Prof. Dr. Hervé Michel Laborde (UAEQ/CCT/UFCG)

CAMPINA GRANDE – PB  
2010

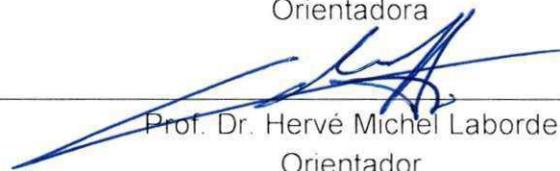
JANAELSON ABILIO DA SILVA

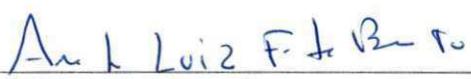
UTILIZAÇÃO DE ARGILAS ORGANOFÍLICAS NACIONAIS EM SISTEMAS DE  
SEPARAÇÕES EMULSÃO ÓLEO/ÁGUA

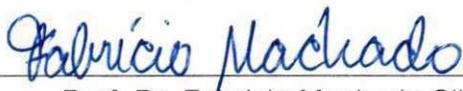
DISSERTAÇÃO AVALIADA EM: 29 / 10 / 10

EXAMINADORES:

  
\_\_\_\_\_  
Profª. Drª. Meiry Gláucia Freire Rodrigues  
Orientadora

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Hervé Michel Laborde  
Orientador

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. André Luiz Fiquene de Brito  
Examinador Interno

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Fabrício Machado Silva  
Examinador Externo

  
\_\_\_\_\_  
Dr. João Miguel de Faria Júnior  
Examinador Externo

CAMPINA GRANDE – PB  
2010

## DEDICATÓRIA

*Aos meus pais José Abílio e  
Elizabeth.*

*A meus irmãos Jadielson e Jakson.*

*A minha noiva Mônica.*

## AGRADECIMENTOS

Principalmente a Deus, por ter me dado força e determinação para vencer todos os obstáculos.

Em especial a os meus pais e irmãos, que sempre me incentivaram e apoiaram, sem eles eu não teria alcançado meus objetivos. A minha noiva Mônica pela ajuda, compreensão e paciência.

Aos meus orientadores, Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Meiry Gláucia Freire Rodrigues pela orientação, ensinamento, dedicação, amizade e principalmente por toda paciência. E ao Prof. Dr. Hervé Michel Laborde, por todo apoio nos momentos de ensinamentos.

A todos os meus amigos que compõe o Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais - LABNOV.

Aos Professores da Unidade Acadêmica de Engenharia Química, assim como, a coordenação do Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, pelo profissionalismo e apoio.

Ao Laboratório de Engenharia de materiais (LEMa) da Universidade Federal de Campina Grande, pelas análises concedidas.

Ao Capes pela concessão da bolsa de mestrado.

A todos que direta ou indiretamente contribuíram para realização dessa pesquisa.

## RESUMO

O principal objetivo deste estudo foi conduzir 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  $2^2$  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.

**Palavras Chave:** Argila Verde-Lodo, argila organofílica, separação emulsão óleo/água.

## ABSTRACT

The main objective of this study was to conduct an investigation into the performance of the organoclay as adsorbent in the process of separating oil emulsion / water. For this purpose the organoclay was synthesized by the method of ion exchange, from natural green clay-mud, for using such a quaternary ammonium chloride alkyl dimethyl benzyl ammonium chloride (Dodigen). Clays untreated and treated (organophilized) were characterized using the techniques: X-Ray Spectrometry Energy Dispersive (EDX), X-ray Diffraction (XRD), infrared spectroscopy (IR), scanning electron microscopy (SEM ) and Test of adsorption capacity. In addition to these characterizations of the organoclay was assessed on the Test of swelling of Foster. Assays were performed in a finite bath system in accordance with the conditions provided by 2<sup>2</sup> full factorial design with three center point experiments using Minitab 15.0 software, to evaluate the influence of selected factors: mechanical agitation ranging from 100 to 200 rpm and without agitation, and oil concentration in solution ranging from 100 to 500 ppm, for the response variables: total percentage of oil removal (Rem%) and oil removal capacity at equilibrium (EQF). The results of IR and XRD show that the salt was incorporated into the clay structure thus confirming organophilization. It was observed that the intercalation process did not cause substantial variations in the morphology of clay particles. Also it was found that the presence of quaternary ammonium salt (chloride alkyl dimethyl benzyl ammonium chloride - Dodigen) in the interlamellar spaces was evidenced by differential thermal analysis. The results indicate that the clays organophilic showed adsorption capacity in organic solvents tested. The best results obtained from finite bath were: 94.54% (percentage of total removal of oil) and 37.57 mg / g (oil removal capacity at equilibrium), indicating that the use of organoclay has great potential in the process of separation of oil / water emulsions.

**Keywords:** Green Clay, organoclay, emulsion oil/water separation.

# SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	10
LISTA DE GRÁFICOS.....	11
LISTA DE TABELAS.....	12
<b>1. INTRODUÇÃO.....</b>	<b>14</b>
1.1. OBJETIVOS.....	16
1.1.1. Objetivo Geral.....	16
1.1.2. Objetivos Específicos.....	16
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>17</b>
2.1. ARGILA.....	17
2.2. ARGILOMINERAIS.....	18
2.3. BENTONITAS.....	20
2.3.1. Inchamento Lamelar.....	22
2.3.2. Capacidade de Troca de Cátions (CTC).....	23
2.4. ARGILAS ORGANOFÍLICAS.....	25
2.5. SAIS QUATERNÁRIOS DE AMÔNIO.....	26
2.6. PROCESSO DE OBTENÇÃO DA ARGILA ORGANOFÍLICA.....	27
2.6.1. Estrutura Cristalina da Montmorilonita – Alquilamônio.....	28
2.7. IMPORTÂNCIA DO USO DAS ARGILAS NO PROCESSO DE SEPARAÇÃO ÓLEO/ÁGUA.....	31
<b>3. MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>39</b>
3.1. MATERIAIS.....	39
3.2. METODOLOGIA.....	40
3.2.1. Preparação da Argila Verde-Lodo.....	41
3.2.2. Síntese da Argila Organofílica.....	41
3.2.3. Caracterização das Amostras.....	42
3.2.3.1. Difração de Raios – X (DRX).....	42

3.2.3.2. Análise Termodiferencial e Termogravimétrica (ATD/TG).....	43
3.2.3.3. Espectroscopia de Infravermelho (IV).....	44
3.2.3.4. Capacidade de adsorção .....	45
3.2.3.5. Inchamento de Foster.....	45
3.2.4. Preparação das Emulsões Óleo/Água.....	47
3.2.5. Planejamento Experimental.....	48
3.2.6. Análise Estatística dos Dados.....	49
3.2.7. Modelo: Fatorial 2 <sup>k</sup> com adição de PtCl.....	52
3.2.8. Realização de Ensaios de Banho Finito (Teste de Adsorção).....	52
3.2.9. Determinação das concentrações de óleo e graxa.....	53
3.2.9.1. Método clorofórmio.....	53
3.2.9.2. Procedimento da técnica.....	54
3.2.9.3. Percentual de Remoção (% Rem) e Capacidade de Remoção de óleo no equilíbrio (qe).....	54
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>56</b>
4.1. AVALIAÇÃO DO PROCESSO DE ORGANOFILIZAÇÃO.....	56
4.1.1. Difração de Raios – X (DRX).....	56
4.1.2. Espectroscopia na Região do Infravermelho (IV).....	58
4.1.3. Análise Termogravimétrica (TG).....	60
4.1.4. Inchamento de Foster.....	62
4.1.5. Capacidade de Adsorção.....	63
4.2. AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DA ARGILA ORGANOFÍLICA NA REMOÇÃO DE ÓLEO EM UM SISTEMA DE BANHO FINITO.....	65
<b>5. CONCLUSÕES.....</b>	<b>69</b>
5.1. RECOMENDAÇÕES.....	71
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>72</b>

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - Folhas tetraédricas (compostas de tetraedros individuais compartilhados por três ou quatro oxigênios).....	18
FIGURA 2 - Folhas de octaedros (compostas de octaedros individuais que compartilhas lados compostos de oxigênio e ânions hidroxila, tendo geralmente $Al^{3+}$ , $Mg^{2+}$ , $Fe^{3+}$ e $Fe^{2+}$ como cátions).....	19
FIGURA 3 – Representação esquemática do agrupamento das folhas de tetraedros e octaedros.....	20
FIGURA. 4 - Estrutura de lamelas da montmorilonita.....	21
FIGURA 5 - Representação da hidratação da montmorilonita cálcica e da montmorilonita sódica.....	23
FIGURA 6 – Esquema do procedimento de obtenção de argilas organofílicas: (a) estrutura de argila policatiônica; (b) estrutura de argila monocatiônica; e (c) estrutura de argila organofílica.....	27
FIGURA 7 – Orientações de íons alquilamônio entre galerias da argila.....	29
FIGURA 8 – Variação dos espaços basais da montmorilonita modificada com alquilamônio em relação ao tamanho da cadeia ( $n_c$ ) de íons aquilamônio para a formação de monocamadas, bicamadas e pseudo-tricamadas nos espaços intercamadas .....	30
FIGURA 9: Diagrama de bloco das etapas de organofilização da argila <i>Verde-Lodo Natural</i> .....	40
FIGURA 10 - Ilustração do Teste de Inchamento de Foster após 24hs sem agitação, utilizando como solventes: gasolina, querosene e óleo diesel, respectivamente.....	46
FIGURA 11 - Agitador utilizado para preparação das emulsões e ilustrações das emulsões de 100, 300 e 500 ppm, comparadas a água pura.....	47
FIGURA 12 - Equipamento Shaker com controle de agitação.....	53

## LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 - Difractogramas das argilas Verde-Lodo: (a) sem tratamento e (b) tratada com o sal quaternário de amônio Cloreto de alquil dimetil benzil amônio - Dodigen.....	56
Gráfico 2 - Espectros na região do Infravermelho das argilas Verde-Lodo: (a) sem tratamento e (b) tratada com o sal quaternário de amônio Cloreto de alquil dimetil benzil amônio - Dodigen.....	59
Gráfico 3 - Curvas de análises térmicas das argilas Verde-Lodo: sem tratamento e com tratamento com o sal quaternário de amônio Cloreto de alquil dimetil benzil amônio – Dodigen: (a) Diferencial e (b) Gravimétrica.....	60
Gráfico 4 - Gráfico de Probabilidade Normal dos efeitos para qeq.....	67

## LISTA DE SIGLAS

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas

ASTM – Standards Worldwide

ATD/TG – Análise Térmica Diferencial e Termogravimétrica

CONAMA- Conselho Nacional do Meio Ambiente

qeq – quantidade de óleo removido por grama de argila

CTC – Capacidade de Troca de Cátions

CTC - Centro de Ciências e Tecnologia

DRX – Difração de Raios-X

EPUSP - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo

IV – Espectroscopia na Região do Infravermelho

LABNOV- Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais

LMPSol - Laboratório de Matérias-Primas Particuladas e Sólidos Não- Metálicos

MEV- Microscopia Eletrônica de Varredura

PMT - Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais

UAEQ - Unidade Acadêmica de Engenharia Química

UFCG - Universidade Federal de Campina Grande

# CAPÍTULO 1

## 1. INTRODUÇÃO

O processo de extração de petróleo tem como efluente resultante uma mistura óleo/água, onde os resíduos de óleo estão bem acima do que determina os padrões especificados pela Legislação Ambiental para o descarte da mesma. Segundo a Resolução do CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente) do ano de 2007, o conteúdo de óleo para descarte em efluentes aquosos não deve exceder o valor de  $29 \text{ mg.L}^{-1}$ , sendo necessário tratamento prévio destes efluentes, em planta de processo, antes de lançá-los diretamente ao mar.

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, flotores com ar dissolvido, dentre outros que tentam reduzir as concentrações do óleo. Dentre estes, destaca-se o processo de adsorção como alternativo e econômico (AHMADUM et al., 2009).

Estudos vêm sendo desenvolvidos, usando como processo alternativo na separação óleo/água as argilas organofílicas, dentre estas as que vêm mostrando resultados promissores são as do grupo Esmectita (RODRIGUES, et al., 2010).

Argilas organofílicas são argilas que contém moléculas orgânicas intercaladas entre as camadas estruturais. A intercalação de moléculas orgânicas em esmectitas é um modo de se construir conjuntos inorgânico-orgânico com microestruturas únicas que são controladas por interações Sal Orgânico-lamela e Sal Orgânico-Sal Orgânico (KAKEGAWA & OGAWA, 2002). A inserção de moléculas orgânicas faz com que ocorra expansão entre os planos da argila, e muda sua natureza hidrofílica para hidrofóbica ou organofílica. (PAIVA et al., 2008).

Os sais orgânicos utilizados são os quaternários de amônio, que são constituídos por um ou mais grupos de hidrocarbonetos de cadeia longa que estão ligados diretamente ao átomo de nitrogênio, constituem um grupo importante de produtos químicos industriais. Esses compostos não são tóxicos, biodegradáveis, com propriedades de tensoativos ou surfactantes (SILVA & FERREIRA, 2008).

Este trabalho faz parte de uma série de estudos sobre obtenção e caracterização de argilas organofílicas (RODRIGUES, 2003, PEREIRA, 2003, RODRIGUES et al., 2004, SILVA, 2005, PEREIRA et al., 2005, RODRIGUES et al., 2006, SILVA et al., 2007, PEREIRA, 2007, GONZAGA et al., 2007, CABRAL<sup>a</sup>, 2008, CABRAL<sup>b</sup> et al., 2008, SILVA et al., 2009, CABRAL et al., 2009, RODRIGUES et al., 2008, RODRIGUES, 2009, QUEIROZ et al., 2009, RODRIGUES et al., 2010, MOTA et al., 2010<sup>a</sup>, QUEIROZ et al., 2009, QUEIROZ<sup>a</sup> et al., 2010, QUEIROZ<sup>b</sup>, 2010, MOTA et al., 2010<sup>b</sup>, MOTA et al. 2010<sup>c</sup>) que vem sendo desenvolvidas no Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais (LABNOV), pertencente à Unidade Acadêmica de Engenharia Química do Centro de Ciências e Tecnologia da Universidade Federal de Campina Grande (UAEQ/CCT/UFCG). Levando-se em consideração que o Estado da Paraíba possui as maiores reservas brasileiras de argilas esmectíticas, o uso de argilas organofílicas na separação emulsão óleo/água, poderá ser promissor.

Dentro deste contexto, propõe-se então, avaliar a eficiência da argila Verde-Lodo. A originalidade deste trabalho é o estudo com uma argila brasileira, e a avaliação da capacidade de adsorção no processo de separação emulsão óleo/água.

## 1.1. OBJETIVOS

### 1.1.1. *Objetivo Geral*

O presente trabalho teve como objetivo geral desenvolver argilas organofílicas, preparadas através do método de troca iônica e avaliar o potencial da argila organofílica como adsorvente na remoção emulsão óleo/água em um sistema de banho finito.

### 1.1.2. *Objetivos específicos*

Os objetivos específicos foram:

- Desenvolver argilas organofílicas, a partir da argila nacional Verde-Lodo policationica, fornecida pela Dolomil Industrial Ltda. O método utilizado foi troca iônica.
- Caracterizar as argilas sem tratamento e após o processo de organofilização por meio das técnicas: Difração de Raios X (DRX), Análise Termogravimétrica (TG); Espectroscopia na Região do Infravermelho (IV), Inchamento de Foster e Capacidade de Adsorção.
- Avaliar a capacidade de inchamento em diversos solventes orgânicos: gasolina, diesel, querosene e óleo lubrificante.
- Analisar e avaliar os efeitos dos fatores agitação mecânica e concentração de óleo nas variáveis respostas porcentagem total de remoção de óleo e capacidade de remoção de óleo no equilíbrio.
- Avaliar o potencial da argila organofílica na remoção emulsão óleo/água em um sistema de banho finito.

## CAPÍTULO 2

### 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 2.1. ARGILAS

O termo argila permite vários conceitos subjetivos e interpretativos, dificultando uma definição geral devido ao seu vasto campo de utilização. Segundo Gomes (1988), os vários conceitos dados a argila são função da formação profissional, técnica ou científica dos que por ela se interessam (geólogos, pedólogos, agrônomos, químicos, mineralogistas, petrólogos, ceramistas, engenheiros, sedimentólogos, etc.), quer seja pela sua gênese, quer seja pelas suas propriedades, quer ainda pelas suas aplicações. De fato, o termo argila representa para um ceramista um material natural que quando misturado com água se converte numa pasta plástica; para um sedimentólogo representa um termo granulométrico que abrange todos os sedimentos em que dominam as partículas com diâmetro equivalente inferior a 2  $\mu\text{m}$ ; para um petrólogo é uma rocha; para um mineralogista é um mineral ou mistura de minerais argilosos que apresentam estrutura essencialmente fílitosa e granulométrica muito fina; para um engenheiro químico a argila é um material que possui granulação fina, composto principalmente por sílica ( $\text{SiO}_2$ ), alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) (RODRIGUES,2000), e íons inorgânicos que podem ser substituídos de acordo com seu uso; já para um leigo argila é um barro, e assim por diante.

Todavia, o conceito de argila, que reúne aceitação mais geral, considera a argila como sendo um produto natural, terroso, constituído por componentes de grão muito fino, entre os quais se destacam os minerais argilosos. Este produto natural desenvolve, quase sempre, plasticidade em meio úmido e endurece depois de seco e, mais ainda depois de cozido (SOUZA SANTOS, 1989).

## 2.2. ARGILOMINERAIS

Os minerais constituintes das argilas, ou seja, 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 frequência 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 e REYNOLDS, 1989). Nas tetraédricas o cátion principal é o  $\text{Si}^{4+}$ , podendo o  $\text{Al}^{3+}$  substituir com frequência e também o  $\text{Fe}^{3+}$  mais raramente, como apresentado na Figura 1.

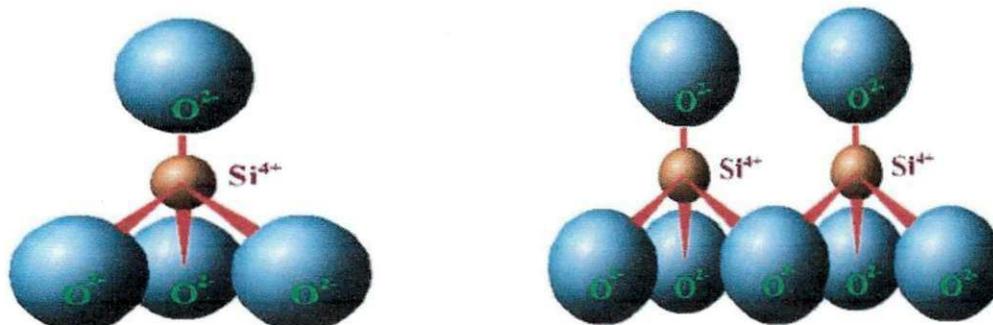


FIGURA 1 - Folhas tetraédricas - compostas de tetraedros individuais compartilhados por três ou quatro oxigênios

Fonte: (SILVA, 2005).

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:  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  ou  $\text{Fe}^{3+}$  (MOORE e REYNOLDS, 1989).

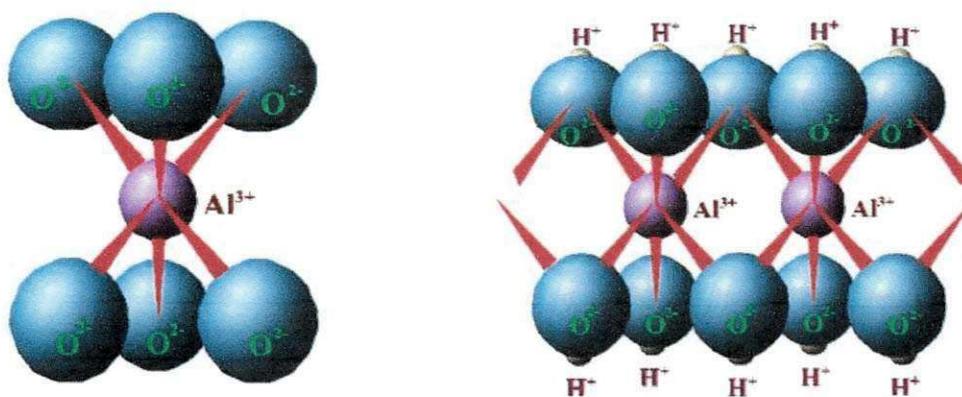


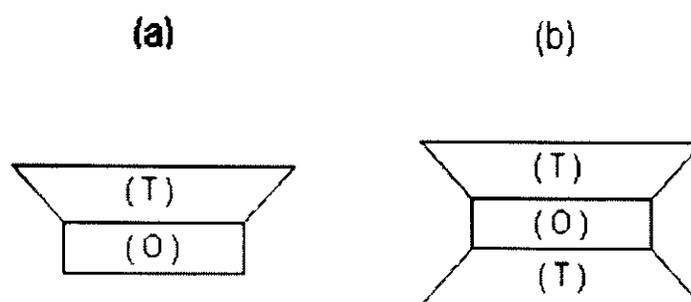
FIGURA 2 - Folhas de octaedros - compostas de octaedros individuais que compartilha lados compostos de oxigênio e ânions hidroxila, tendo geralmente  $Al^{3+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  e  $Fe^{2+}$  como cátions

Fonte: (SILVA, 2005).

As folhas formam unidades estruturais denominadas camadas t-o ou t-o-t (t=tetraédrica e o=octaédrica), que na ausência de substituições isomórficas seriam eletricamente neutras e formam estruturas estáveis às quais as folhas estão unidas somente pela ligação de Van der Waals. Sabendo-se que esta ligação é fraca, podemos esperar que tais estruturas possuam clivagem excelente, deslizamento fácil e com sensação gordurosa ao manusear (DANA, 1969).

O Comitê Internacional para o Estudo de Argilas (MACKENZIE, 1959) recomenda a seguinte subdivisão para os argilominerais cristalinos, em duas classes gerais: a) silicatos cristalinos com estrutura em camadas ou lamelas e b) silicatos cristalinos com estrutura fibrosa. Os silicatos de estrutura lamelar podem ser divididos em dois grupos ou famílias: a) camadas 1:1 ou difórmicos e b) camadas 2:1 ou trifórmicos.

A nomenclatura 1:1 e 2:1 como apresentado na Figura 3 se prende ao número de camadas de tetraedros  $SiO_4$  e de octaedros de hidróxidos, respectivamente, que entram na constituição da cela unitária da estrutura cristalina do argilomineral (SOUZA SANTOS, 1989).



(a) camada tipo 1:1 – agrupamento de 1 folha de tetraedros (T) e 1 folha de octaedros(O), (b) camada tipo 2:1– agrupamento de 2 folhas de tetraedros (T) e 1 folha de octaedros(O)

FIGURA 3 - Representação esquemática do agrupamento das folhas de tetraedros e octaedros.

Fonte (PEREIRA, 2003)

### 2.3. BENTONITAS

Bentonita é uma rocha com argilominerais do grupo das esmectitas, independentemente de sua origem ou ocorrência. As esmectitas possuem como características principais o alto poder de inchamento, até 20 vezes seu volume inicial, atingindo espaços interplanares de até 10nm, alta área superficial (até 800 m<sup>2</sup>/g), Capacidade de Troca Catiônica (CTC) na faixa de 60 a 170 meq/100 g e tixotropia. Estas características conferem à bentonita propriedades bastante específicas que têm justificado um grande número de aplicações (SOUZA SANTOS, 1989).

Segundo o Departamento Nacional de produção Mineral (2006) as bentonitas têm como principais aplicações no Brasil, o uso como aglomerante em areias de fundição, com 45% do consumo total, na pelletização 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 .

Essas rochas são compostas de minerais, principalmente pelo argilomineral montmorilonita, que é um aluminossilicato do tipo 2:1. As camadas de esmectita possuem uma deficiência de carga positiva resultante das substituições isomórficas, por exemplo: I)  $\text{Si}^{4+}$  pelo  $\text{Al}^{3+}$  nos sítios tetraédricos; II) do  $\text{Al}^{3+}$  pelo  $\text{Mg}^{2+}$ , ou III) do  $\text{Mg}^{2+}$  pelo  $\text{Li}^+$  (ou uma vacância) nos sítios octaédricos. Esta deficiência de carga é contrabalançada por cátions lamelares (trocáveis) como o  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  ou  $\text{Mg}^{2+}$ . As diferenças em carga das camadas provocam variações nas propriedades físicas, químicas e tecnológicas. A capacidade de troca de cátions das esmectitas policatiônicas “puras” varia de 60 a 170 meq(s) / 100 g de argila. Cerca de 80% da CTC das esmectitas é devido às cargas resultantes da substituição isomórfica na estrutura cristalina e em torno de 20 % devido às cargas resultantes das ligações quebradas nas arestas (MORGADO, 1998). A Figura 4 representa a estrutura lamelar da montmorilonita.

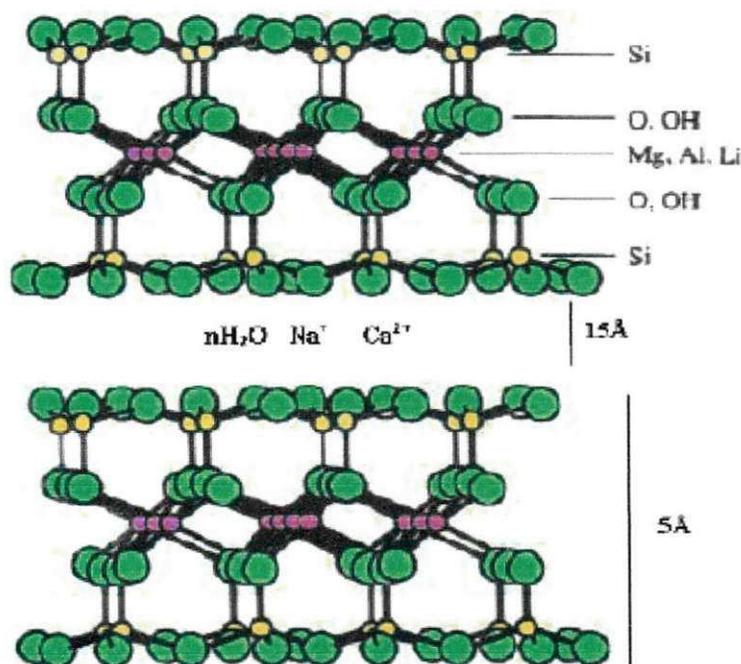


FIGURA 4 - Estrutura de lamelas da montmorilonita.

Fonte: (SILVA, 2008)

Grande parte da produção nacional de bentonita está concentrada no estado da Paraíba. Atualmente, toda produção da Paraíba encontra-se no município de Boa Vista, de onde são beneficiadas ou destinadas para

beneficiamento nos municípios de Campina Grande, Pocinhos e Soledade (BARBOSA, 2006).

De acordo com Departamento Nacional de produção Mineral (2001) as reservas brasileiras de bentonita totalizavam 39,3 milhões de toneladas em 1999, das quais 80% são reservas medidas. Deste total, 62% ficavam na Paraíba, 28% em São Paulo e 10% na Bahia, Minas Gerais e Paraná (BARBOSA, 2006).

As argilas encontradas na Paraíba dispõem de uma variedade de cores que levou a denominação dos tipos conhecidos localmente como chocolate, bofe, chocobofe e verde lodo. Normalmente, ocorre inter-estratificação entre membros da família das esmectitas e outros filossilicatos (ilita, clorita e, eventualmente, caulinita).

### 2.3.1. Inchamento lamelar

Determina a expansão das lamelas individuais de montmorilonita quando em contato com água. Esse fenômeno se dá pela adsorção da água na superfície das folhas de sílica causando um aumento de volume, separando assim as lamelas. Este comportamento é controlado pelo cátion associado à estrutura da argila (SILVA e FERREIRA, 2008).

Para as argilas naturais com características policatiônicas ou cálcicas, a quantidade de água adsorvida é pequena, de modo que as lamelas permanecem unidas por interações eletrostáticas e de massa (FIG. 5) se os cátions ou o cálcio for substituído por um cátion monovalente ( $\text{Na}^+$ ), o inchamento pode progredir desde 0.98 nm, quando a argila é exposta ao ar, a um máximo de 4nm , quando a argila é totalmente dispersa em meio líquido (LUMMUS e AZAR, 1986).

A mudança de inchamento das montmorilonitas de características cálcicas para as sódicas se deve a força de atração entre as camadas que é menor no caso do sódio que por ter um relação carga/raio menor provoca uma menor

intensidade de força atrativa, permitindo assim que uma maior quantidade de água penetre no espaço interlamelar, e seja adsorvida. Esta diferença pode ser visualizada na Figura 5.

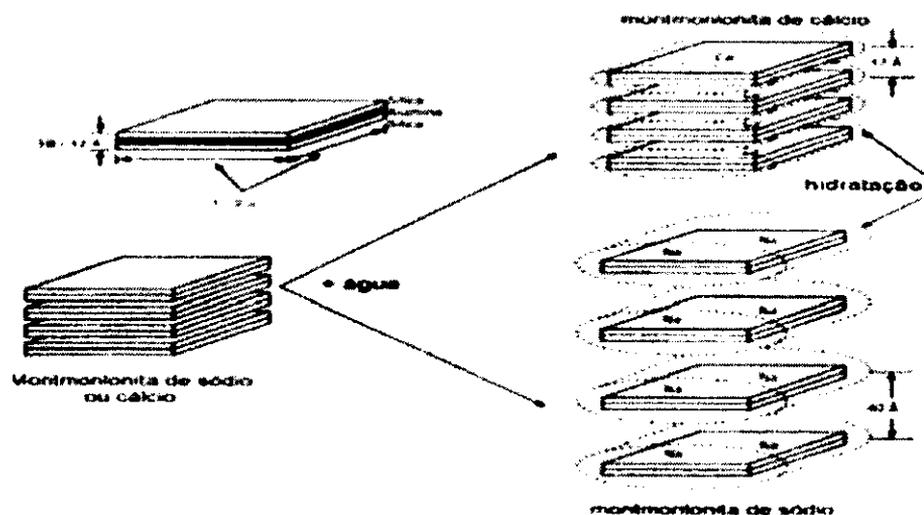


FIGURA 5 – Representação da hidratação da montmorilonita cálcica e da montmorilonita sódica.

Fonte: (SILVA, 2008)

### 2.3.2. Capacidade de troca de cátions (CTC)

Os argilominerais esmectíticos mostram uma grande capacidade de troca de íons. Estes íons estão fixos na superfície entre as camadas e dentro dos canais do retículo cristalino, estes podem ser substituídos em função de uma troca iônica por outros íons presentes em uma solução aquosa, não resultando em mudança na estrutura cristalina do argilomineral (ODOM, 1984).

A capacidade das argilas em trocar os cátions existentes entre as lamelas é uma propriedade única. Nas argilas lamelares a capacidade de troca catiônica é grande devido à geometria do espaço interlamelar ser adequado, o que não ocorre nas argilas fibrosas.

A capacidade de troca de íons é proveniente do desequilíbrio de cargas na estrutura do argilomineral a substituição isomórfica de  $\text{Si}^{4+}$  e  $\text{Al}^{3+}$  por cátions de valência menor resultando em um excesso de carga negativa que é

contrabalaneada por cátions interlamelares, podendo influenciar intensamente algumas propriedades físico químicas e tecnológicas das argilas. Em contato com água, os cátions se hidratam e o espaçamento basal aumenta. Assim, os cátions interlamelares são suscetíveis de serem trocados por outros cátions por uma reação química estequiométrica (MOORE e REYNOLDS, 1989).

A troca de cátions em um argilomineral é um processo estequiométrico que obedece a carga resultante do sistema, portanto a quantidade de íons adsorvidos provoca a liberação de cátions que estavam presentes na estrutura. Essa afinidade está diretamente relacionada com o raio do cátion em solução. O poder de troca de um cátion será maior, quanto menor for a relação carga/raio e sua hidratação (GOMES, 1988).

As esmectitas apresentam uma moderada carga negativa superficial, que varia de 60 a 170 meq/100 g, ver Tabela 1. A diferença na CTC deve-se à natureza e localização dos sítios ativos na rede do argilomineral.

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

<b>Argilominerais</b>	<b>Capacidade de troca de cátions (CTC)</b>
Montmorilonita	60 a 170 meq/100g
Caulinita	3 a 15 meq/100g
Haloisita	5 a 40 meq/100g
Ilita ou clorita	10 a 40 meq/100g
Vermiculita	100 a 150 meq/100g

Os íons trocáveis são geralmente mantidos em torno das arestas laterais das partículas dos argilominerais; em alguns casos, particularmente na montmorilonita, cerca de 80 % da CTC é devida às cargas resultantes da substituição isomórfica na estrutura cristalina e em torno de 20 % devida às cargas resultantes das ligações quebradas nas arestas (ODOM, 1984).

A reação química de troca iônica não requer somente um meio líquido para ocorrer, pode efetuar-se entre faces ou, ainda, entre partículas do argilomineral e outro mineral qualquer.

## 2.4. ARGILAS ORGANOFÍLICAS

Como o próprio nome destaca, as argilas organofílicas são argilas modificadas que tem afinidade por compostos orgânicos. Estas argilas são obtidas por sínteses a partir de argilas naturais que são compostas por cátions de metais que são substituídos isomorficamente por um cátion orgânico. Argilas esmectíticas organofílicas consistem basicamente das esmectitas as quais foram modificadas com cátions de amina quaternária (PAIVA et al., 2008a). As esmectitas contêm geralmente argilominerais da série montmoriloníta-beidelita, os quais têm capacidade de troca de cátions variando, geralmente, entre 70 e 90 meq/100 g de argila (SILVA, 2002). A preferência quanto ao uso de esmectitas nessas sínteses deve-se às pequenas dimensões dos cristais e à elevada capacidade de troca de cátions desses argilominerais, e isso faz com que as reações de intercalação sejam mais rápidas (PEREIRA, 2003).

As argilas esmectitas sódicas são hidrofílicas, adsorvendo água na forma de esferas de hidratação dos cátions  $\text{Na}^+$  intercalados. As argilas organofílicas são dispersáveis em meio orgânico, adsorvem compostos orgânicos, esta feição abre uma nova e vasta aplicação industrial para este tipo de argila (VALENZUELA DÍAZ, 1994).

As argilas organofílicas desfrutam de um grande número de aplicações nas diversas áreas tecnológicas e devido à afinidade que possuem por compostos orgânicos, as argilas organofílicas estão sendo largamente estudadas na adsorção e retenção de resíduos perigosos, industriais e contaminantes sólidos (JOSÉ, 2003; VIANNA et al., 2002). Podendo ser usada no tratamento de águas contaminadas, sendo ainda indicadas para revestimentos de reservatórios de disposição de resíduos (SHENG e BOYD, 1998), tratamento de efluentes, derramamento controlado em tanques de óleos ou gasolina e em revestimentos de aterros (ZHANG et al., 1993). Entre as demais, podemos citar também como componentes tixotrópicos em fluidos de perfuração de poços de petróleo à base de óleo, nas indústrias de fundição de metais, lubrificantes, tintas, adesivos e

cosméticos. E mais recentemente as argilas organofílicas têm sido empregadas como cargas de reforço em matrizes poliméricas, formando uma nova classe de materiais, denominados nanocompósitos (PEREIRA, 2003), e na separação óleo/água em suspensões estáveis.

## 2.5. SAIS QUATERNÁRIOS DE AMÔNIO

Os sais quaternários de amônio são formados a partir da ligação de um ou mais grupos de hidrocarbonetos de cadeia longa ao átomo de nitrogênio, e constituem um grupo importante de produtos químicos industriais. Esses compostos não são tóxicos, mas biodegradáveis, com propriedades de tensoativos ou surfactantes (VALENZUELA DÍAZ, 1994).

Os tipos de sais quaternários de amônio, onde um ou dois grupos de hidrocarbonetos de cadeia longa estão ligados diretamente ao átomo de nitrogênio, constituem um importante grupo de produtos químicos industriais. Nos Estados Unidos da América, o consumo é de mais de 40 mil toneladas por ano, sendo o principal uso para a fabricação de amaciante de tecidos. O segundo uso mais importante é para produção de argilas organofílicas, chegando a mais de 14 mil toneladas por ano e o terceiro uso é como agente germicida.

Quando um sal de amônio, como um sal quaternário é adicionado a uma suspensão argila-água, o cátion orgânico do sal substitui os cátions que estavam presentes nas superfícies da argila (VAN OLPHEN *et al.*, 1977). Se for adicionado a dispersões aquosas de bentonita sódica, os cátions orgânicos do sal substituem os cátions de sódio desta, transformando a argila hidrofílica em argila organofílica (ZHANG *et al.*, 1993).

A adsorção de cátions orgânicos usualmente não é limitada para uma quantidade equivalente da CTC (Capacidade de Troca de Cátions) da argila. Por exemplo, quando temos um composto quaternário de amônio com uma longa cadeia e três grupos metila, e uma argila montmorilonita, a adsorção de cerca de

duas vezes e meia da CTC da argila tem sido observada. O excesso de sal orgânico é fisicamente adsorvido por ligações de Van der Waals entre as cadeias de hidrocarbonetos (VAN OLPHEN *et al.*, 1991).

## 2.6. PROCESSO DE OBTENÇÃO DA ARGILA ORGANOFÍLICA

Para o processo de obtenção das argilas organofílicas são utilizados dois métodos: método convencional adotado por Valenzuela-Diaz (1994), e o método direto adotado por Pereira (2003), no presente trabalho foi utilizado o método direto o mesmo será descrito no capítulo 3. A diferença entre os métodos: convencional e direto é referente ao tempo de síntese, tendo em vista que para obtenção da argila organofílica pelo método convencional são necessárias 48hs para o processo de síntese (sendo este dividido em duas partes: 24hs de repouso após a adição do carbonato de sódio, e o mesmo intervalo de tempo após a adição do sal orgânico). Em quanto que o método direto a síntese é realizada ininterruptamente, com tempo em torno de 2hs.

A Figura 6 apresenta um esquema do procedimento de obtenção de argilas organofílicas, partindo-se de bentonita policatiônica, como as encontradas no Brasil, a qual é submetida a procedimento de troca catiônica por sódio.

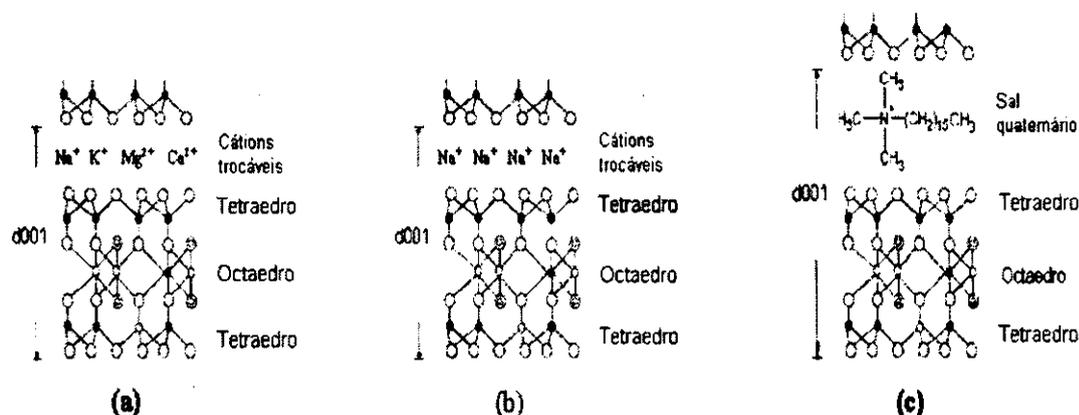


FIGURA 6 – Esquema do procedimento de obtenção de argilas organofílicas: (a) estrutura de argila policatiônica; (b) estrutura de argila moncatiônica; e (c) estrutura de argila organofílica.

A ligação entre cátions orgânicos e os silicatos presentes na superfície das argilas são fundamentalmente eletrostática, mas forças físicas não coulômbicas podem contribuir para a adsorção. Os possíveis sítios de retenção nas estruturas são: (1) espaço inter-camadas (isto é, cátion que pode ser trocado) e (2) os oxigênios da superfície da folha do tetraedro os quais podem funcionar como receptor de prótons. Estes cátions orgânicos servem como uma coluna molecular entre as camadas das argilas para permitir que algum soluto seja adsorvido nas argilas orgânicas (VOLZONE *et al.*, 2006).

As aplicações das argilas com características organofílicas vêm aumentando em diversas áreas tecnológicas. Esse material tem grande utilidade em diversos campos do conhecimento como: componentes tixotrópicos de fluidos de perfuração de poços de petróleo à base de óleo; nas indústrias de fundição de metais, obtenção de nanocompósitos polímero/argila, aditivos reológicos de lubrificantes, tintas, adesivos e cosméticos, e devido à afinidade que possuem por compostos orgânicos, estão sendo largamente estudadas na adsorção e retenção de resíduos perigosos, resíduos industriais e contaminantes sólidos (JOSÉ, *et al.*, 2002; VIANNA *et al.*, 2002) A expansão em diversos solventes orgânicos faz com que a argila modificada seja um ótimo sorvente seletivo em sistemas orgânicos, isso possibilita o seu uso no tratamento de águas contaminadas, tratamento de efluentes, derramamento controlado em tanques de óleos ou gasolina e em revestimento de aterros (ZHANG, *et al.*, 1993).

#### 2.6.1. Estrutura cristalina da montmorilonita – alquilamônio

Atualmente é enorme a quantidade de informação sobre a estrutura cristalina dos cátions, devido ao grande número de diferentes ligantes que foram sintetizados com sais quaternários de amônio para diferentes usos industriais. Durante a intercalação dos surfactantes, o espaçamento entre os planos basais é expandido e isso pode ser visualizado por um padrão de DRX. (PAIVA *et al.*, 2008<sup>a</sup>).

Os diferentes arranjos das moléculas orgânicas entre as camadas das argilas dependem da densidade do cátion presente nas camadas do mineral e do tamanho da cadeia do íon orgânico (PAIVA et al., 2008<sup>a</sup>). Esses arranjos podem ser monocamada, bicamada, pseudo-tricamada e estrutura tipo parafina, os mesmos podem ser visualizados na Figura 7.

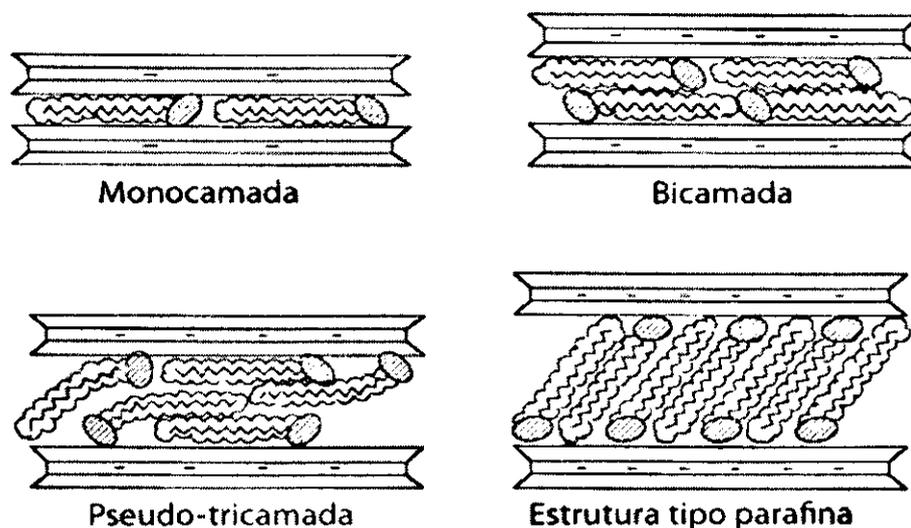


FIGURA 7 – Orientações de íons alquilamônio entre galerias da argila.

Fonte: (OLIVEIRA, 2009)

Os íons orgânicos podem se acomodar na superfície do silicato como uma monocamada ou bicamada, ou dependendo da densidade de empacotamento e do tamanho da cadeia pode formar uma estrutura inclinada tipo parafina. No caso da pseudo-tricamada, parte da cadeia são acomodadas uma sobre as outras, isso é determinado pela espessura das cadeias alquílicas.

O espaçamento basal da montmorilonita e a relação com comprimento das cadeias alquilamônio pode ser observada na Figura 8. Nota-se que o aumento do número de carbonos ( $n_c$ ) na cadeia promove a formação de estruturas diferentes.

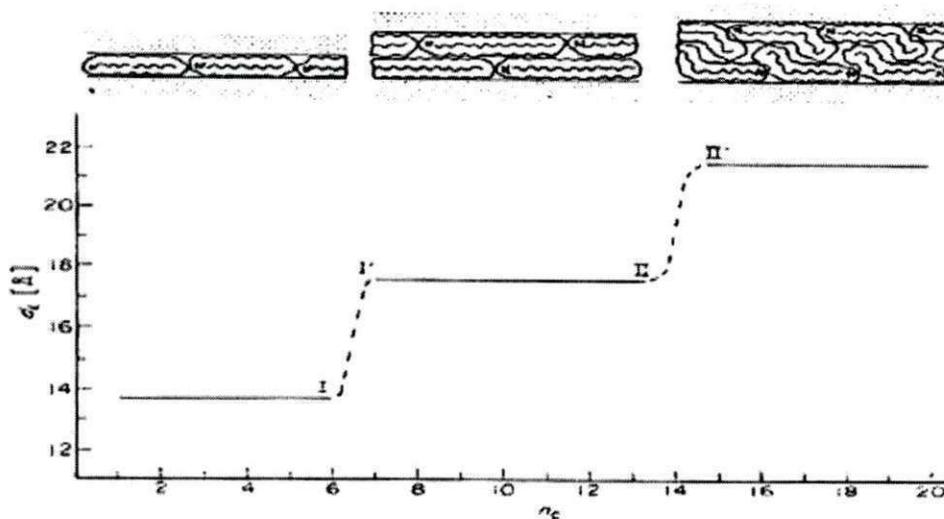


FIGURA 8 – Variação dos espaços basais da montmorilonita modificada com alquilamônio em relação ao tamanho da cadeia ( $n_c$ ) de íons aquilamônio para a formação de monocamadas, bicamadas e pseudo-tricamadas nos espaços intercamadas.

Fonte: (OLIVEIRA, 2009)

Estruturas de monocamadas são caracterizadas por espaçamento basal próximo de 1.35 nm. A formação de monocamada é impossível se  $A_c$ , a área requerida para acomodar os cátions na superfície com  $n_c$  átomos de carbono na cadeia, iniciar maior que a área equivalente  $A_e$ , a área avaliada para cada cátion monovalente na monocamada entre duas camadas do silicato. Isso significa que as cadeias alquílicas do cátion quaternário de amônio estão estendidas ao longo das faces lamelares das camadas 2:1. Se  $A_c > A_e$ , a cadeia aquil produziria além de monocamadas. Ultrapassando o limite  $A_c = A_e$ , os íons alquilamônio podem ser acomodados em bicamadas, como espaçamento basal próximo de 1.75nm. A Estruturas de bicamadas são instáveis se  $A_c > 2A_e$ . Uma vez que três camadas de íons alquilamônio são energeticamente instáveis devido à repulsão elétrica, as cadeias formam estruturas tipo parafinas.

Na estrutura tipo parafina os ângulos, entre as cadeias inseridas e a camada do silicato, são aumentados com a carga da camada. Em alguns casos, cadeias alquil formam estruturas tipo parafina ao invés de camadas pseudo-

trimolecular. Isso ocorre porque agregações tipo parafina permitem melhor encaixe dos grupos amônios nos átomos de oxigênios da superfície que no caso de cadeias de empacotamentos fechados nas camadas pseudo-trimolecular. Quando o fim de três cadeias alquílicas no qual o fim de uma cadeia apolar é colocado uma sobre as outras, formando uma camada tipo pseudo-trimolecular (PAIVA et al., 2008<sup>a</sup>). As moléculas do cátion quaternário de amônio na estrutura de pseudo-trimolecular ficam inclinadas em relação aos planos de oxigênio das camadas 2:1. O espaçamento basal para pseudo-tricamada assume valor próximo de 2,17 nm (PAIVA et al., 2008<sup>a</sup>).

O excesso de sorção de Halexto hexadeciltrimetilamônio (HDTMA), isto é maior que 1,0 CTC, na superfície da camada de silicato, promovem uma transição da configuração da cadeia alquil de camada pseudo-trimolecular (2.17nm) para estrutura tipo parafina complexa (> 2.2 nm). Em alguns trabalhos a adsorção adicional de HDTMA em esmectitas despertam interesses para expansão do espaço inter-camada chegando a valores próximos de 4,0 Å (LEE e KIM, 2002).

## 2.7. IMPORTÂNCIA DO USO DAS ARGILAS NO PROCESSO DE SEPARAÇÃO ÓLEO/ÁGUA

Argilas organofílicas podem ser utilizadas como adsorventes, pois exibem alta capacidade de remover contaminantes hidrofóbicos de soluções aquosas e, por isso são consideradas agentes promissores no controle ambiental, na redução de lixiviação, fotodegradação e volatilização de herbicidas, além da alta área específica que as mesmas apresentam (Paiva et al., 2008a; Paiva et al., 2008b).

Ultimamente as argilas organofílicas têm apresentado destaques nos principais centros mundiais de pesquisas por serem usadas como cargas nos nanocompósitos argila/polímeros, materiais estes que possuem expectativa de crescimento de consumo exponencial nos próximos anos (PAIVA et al., 2008<sup>a</sup>).

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

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

Yan e Masliyah (1994) estudaram um modelo de adsorção de multicamadas que foi aplicado para interpretar os dados experimentais para a adsorção das partículas de argila caulinítica na interface óleo-água de uma emulsão óleo-água. Os resultados mostraram que a constante de equilíbrio para a formação da primeira camada de adsorção é muito maior do que para as segundas camadas e camadas subseqüentes. O processo de dessorção é caracterizado pela histerese. Para obter um sólido estabilizado em emulsão óleo-água, é necessário que as gotículas sejam cobertas pelo menos com uma monocamada completa de partículas, caso contrário, as gotas de óleo podem coalescer com bastante facilidade.

Lagaly et al. (1999) usaram bentonitas, montmorilonitas, e hectoritas como estabilizadores coloidais de emulsão óleo/água. O enriquecimento das partículas sólidas sobre a interface óleo-água foi atingida pela adição de co-emulsificadores não-iônicos: monoestearato de glicerol, deca etilenoglicol, éter hexadecil, poliglucosideo alquila e lecitina. O teor de argilominerais da dispersão aquosa foi de 2%, para obtenção de emulsões estáveis são necessárias quantidades de 0,5-1,5 g por 100 mL de co-emulsificadores, com uma variação da fração em volume de óleo entre 0,17 e 0,50. Em frações maiores que 0,50 as emulsões óleo/água transformaram-se em emulsões água/óleo. O número médio de diâmetro das gotas foi de aproximadamente 25 nm.

As argilas Bentonita de Wyoming e as montmorilonitas sódicas delaminadas correspondentes foram estabilizadores úteis; bentonitas sódicas ativadas renderam emulsões instáveis. Uma hectorita sintética que causou acentuado espessamento da fase coerente foi um estabilizante eficaz. Uma cremosidade foi observada em virtude da flutuação das gotas grandes. A maioria

das emulsões cremosas foi estável durante longos períodos e não separaram uma fase oleosa. Um aumento do teor de sólidos foi acompanhado por um aumento da concentração de co-emulsificadores para reduzir a taxa de cremosidade.

Panpanit e Visvanathan (2001) relataram estudos sobre a adição da bentonita em emulsão óleo/água. Esta adição resultou em uma diminuição significativa na resistência total (RT) de uma membrana de acetato de celulose para Ultrafiltração (UF). A ação da bentonita induz a melhoria do fluxo, e portanto, três possíveis mecanismos de ação envolvidos são propostos:

1. Redução da concentração em massa de óleo da emulsão devido à adsorção de emulsão com bentonita, a qual tem propriedades de adsorção devido a sua alta área específica. Ela remove óleo da emulsão óleo/água na alimentação de forma significativa. A diminuição da concentração de óleo da alimentação causa uma redução significativa na deposição da camada do gel na superfície da membrana, resultando em melhoria do fluxo da membrana.

2. A interação entre a bentonita e a emulsão de óleo aumenta o tamanho das partículas, que é um fator responsável pelo melhor fluxo na membrana, ou seja, o aumento do tamanho das partículas na deposição sobre superfície da membrana resulta em uma menor resistência específica.

3. O descolamento da camada de gel por uma força de cisalhamento aumenta o fluxo cruzado, ou seja melhora significativamente o fluxo na membrana. Logo, o cisalhamento provoca uma redução da resistência da membrana, especialmente com a presença de bentonita na emulsão óleo/água.

Alther (2002), apresenta os resultados de uma série de testes, incluindo determinações do coeficiente de distribuição (Kd), testes de Jarr, e testes em mini-coluna. Os referidos testes permitiram determinar a capacidade e a eficiência de adsorção de argila e carvão ativado para a remoção de benzeno, xileno, tolueno e naftaleno misturados com água. Estes testes foram seguidos pela adição de quatro compostos em um recipiente para ver se a combinação de argila organofílica, seguido de carvão ativado, seria mais eficiente, e depois cada

solvente individual. Os testes, também, em relação à eficiência da argila organofílica versus carvão ativado para a remoção de vários óleos em água.

Os resultados, obtidos, a partir dos testes mostram que os custos de tratamento de água (águas residuais industriais), podem ser significativamente diminuídos usando um sistema argila organofílica/carvão ativado. Inicialmente, realizando um pré-tratamento com argila organofílica se reduz o consumo de carvão ativado em 700%. A argila remove uma quantidade substancial de solventes menos solúveis, melhorando a eficácia do carvão ativado para remoção dos solventes solúveis. De acordo com os dados da pesquisa as argilas organofílicas podem ser usadas para melhorar a eficiência do carvão ativado e, assim, diminuir os custos das operações do projeto, mesmo se não há óleo, ou apenas uma pequena quantidade (1 ppm), presentes na água. Os dados também demonstram que as argilas organofílicas podem ser usadas para remover qualquer tipo de óleo, logo, é possível diminuir o custo de operação em relação ao carvão ativado quando utilizado sozinho. Portanto, a recomendação é que seja considerado o uso de um sistema argila/carvão ativado para melhorar a eficiência de limpeza da água. O resultado do teste inicial, incluindo os valores de  $K_d$ , são úteis para uma comparação preliminar da eficiência de diferentes organofílicas e carvão ativado como adsorventes.

Curbelo (2002) estudou o processo de adsorção em uma coluna empacotada (leito fixo) utilizando vermiculita expandida e hidrofobizada como adsorvente, para separação do óleo contido nas águas produzidas pelos poços de petróleo da região de Mossoró. Este processo é influenciado por fatores como concentração inicial do soluto (óleo) na solução, diâmetro das partículas do adsorvente (vermiculita), altura da coluna, tempo de contato entre as fases (sólido-líquido) e velocidade de fluxo através da coluna. Três faixas granulométricas foram utilizadas 10 - 14, 14 - 28 e 28 - 35 mesh e três alturas de leitos de vermiculita 10, 20 e 35 cm. Os resultados mostraram que os dados experimentais foram bem representados pelo modelo de Adsorção de Freundlich, onde as isotermas foram feitas no tempo de equilíbrio de 6 horas.

A isoterma de Adsorção de Freundlich que apresentou melhor condição de equilíbrio foi a da faixa granulométrica de 28-35 mesh já que para um mesmo valor de concentração de óleo na vermiculita obtém-se uma concentração de óleo na água produzida sempre menor em comparação com a obtida pelas outras isotermas (10-4 e 14-28 mesh). As quedas de pressão foram pequenas e estão de acordo com as dimensões da coluna utilizada, onde a faixa granulométrica de 28-35 mesh teve a maior queda de pressão em relação às outras faixas utilizadas para uma altura de 35 cm de leito.

Silva (2005) transformou em organofílicas argilas esmectíticas nacionais e importadas, oriundas respectivamente do município de Boa-Vista (PB) e Wyoming (EUA), para obtenção foi utilizado dois sais quaternários de amônio comerciais brasileiros denominados: cloreto de hexadecil trimetil amônio (GENAMIN-CTAC50) e cloreto de alquil dimetil benzil amônio (DODIGEN-2808). Também foi realizado um estudo com uma amostra de argila organofílica comercial importada (Spectrogel) visando fazer uma análise comparativa do potencial de separação óleo/água dessas argilas organofílicas comerciais com as preparadas em laboratório. Os materiais em estudo foram caracterizados tanto físico-quimicamente quanto com respeito a sua capacidade de adsorção de óleo. Através dos resultados da difração de raios X foi possível verificar que o sal quaternário de amônio foi efetivamente incorporado nas camadas das argilas. Também verificou-se que a presença do sal quaternário de amônio (cloreto de hexadecil trimetil amônio) nos espaços interlamelares foi evidenciada por análise térmica diferencial.

O processo de organofilização não causou modificações significativas na morfologia das partículas da montmorilonita. Baseados nos resultados da capacidade de adsorção das argilas organofílicas em solventes orgânicos observou-se que as amostras chocolate 80G (0,8 meq/g), fluid gel 100G (1,0 meq/g) e sigma 80G (0,8 meq/g), apresentaram uma maior eficiência de adsorção em óleo lubrificante quando comparadas as demais amostras. Com relação ao potencial de separação óleo/água apresentados pelas argilas: Organofílicas chocolate 80G (0,8 meq/g), fluid gel 100G (1,0 meq/g) e sigma 80G (0,8 meq/g),

pode-se observar que essas amostras apresentaram um comportamento similar ao do carvão ativado, pois as mesmas evidenciaram uma concentração de óleo no permeado inferior a 0,01 ppm. Portanto, foi possível comprovar que as argilas organofílicas tratadas com o sal quaternário de amônio GENAMIN CTAC-50 apresentam um desempenho satisfatório de adsorção de óleo e uma eficiência de separação óleo/água que garante uma concentração de óleo no permeado bem inferior ao exigido pelo CONAMA para descarte de água no meio ambiente.

Rodrigues (2009) 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), Análise Térmica 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  $2^2$  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.

Ahmadum et al. (2009) relata que 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 desfecho e os efeitos de descargas de águas produzidas sobre o meio ambiente se tornaram um problema significativo de preocupação ambiental.

A água produzida é tratada de forma convencional através de análises físicas, químicas e métodos biológicos. Em plataformas marítimas devido a restrições de espaço, sistemas compactos físico-químicos são usados. No entanto, as tecnologias atuais não podem remover pequenas partículas de óleo em suspensão e elementos dissolvidos. Nas instalações em terra, o pré-tratamento biológico de águas residuais oleosas pode ser um método eficaz para o meio-ambiente. Com alta concentração de sal e as variações das características do afluente têm influência direta sobre a turbidez do efluente, é necessário incorporar um tratamento físico, por exemplo, a membrana para refinar o efluente final. Por estas razões, importantes esforços de pesquisa no futuro poderia focar na otimização das tecnologias atuais e utilização combinada de propriedades físico-químicas e/ou tratamento biológico de água produzida, a fim de respeitar os limites de reutilização e descarga.

Rodrigues et al., (2010) realizou uma investigação sobre o desempenho de argila organofílica como adsorvente no óleo / processo de separação da água. A originalidade deste trabalho é o seu foco em argila brasileira. A argila organofílica cinza foi preparada a partir de argila cinza natural e sal quaternário amônio Brometo de cetil trimetil amônio.

As amostras foram caracterizadas por Difração de Raios X, Análise Térmica Diferencial e Termogravimétrica, Espectroscopia de Infravermelho, Capacidade de Troca de Cátions, Capacidade de Adsorção e Teste de inchamento de Foster. Os resultados indicaram que os sais quaternários de amônio foram intercalados entre as camadas de argila. Um planejamento experimental 2<sup>2</sup> foi realizado com três pontos centrais em testes de banho finito para determinar a remoção e capacidade de remoção de óleo pela argila organofílica. Foram encontrados valores tão altos quanto 99,3% de eficiência de

remoção e 32,5 mg/g de capacidade de remoção foram obtidas nos ensaios, indicando que a utilização de argila organofílica tem um grande potencial no processo de separação óleo / água.

Apesar de os órgãos ambientais realizarem junto às indústrias petrolíferas um controle cada vez mais rigoroso sob a realização de tratamentos descontaminantes das águas produzidas nos poços de perfuração (emulsões estáveis) durante a extração do petróleo, o descarte dessas águas ainda constitui um grande problema ambiental. São utilizados vários métodos para reduzir as concentrações do óleo na água, entre os convencionais estão à centrifugação, coalescedores, sedimentadores por gravidade, flotores com ar dissolvido, dentre outros.

No contexto dos problemas apresentados anteriormente, propõe-se neste trabalho à utilização da argila organofílica Verde-Lodo, obtida a partir da argila natural, encontrada no estado da Paraíba pela indústria petrolífera, como um método alternativo de descontaminação das águas oriundas do processo de extração do petróleo, uma vez que as argilas possuem baixo custo e também visando a grande abundância no território brasileiro.

## CAPÍTULO 3

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

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

A seguir serão apresentados os materiais e métodos usados no estudo da separação óleo/água, utilizando a argila Verde-Lodo organofílica.

#### 3.1. MATERIAIS

- Argila verde lodo, fornecida pela Dolomil Industrial Ltda;
- Cloreto de alquil dimetil benzil amônio (Dodigen);
- Carbonato de Sódio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), Merck;
- Água destilada;
- Vidrarias;
- Agitador mecânico;
- Agitador magnético, Shaker – Biotech International;
- Balança analítica, Marte – AI 200 C;
- Bomba a vácuo, Quimis – O 355 B;
- Estufa Fanem – 315 SE;
- Papéis de filtro;
- Peneira (200 *mesh*), Endecotts.

### 3.2. METODOLOGIA

A metodologia usada neste trabalho encontra-se esquematizado no diagrama de blocos da Figura 9.

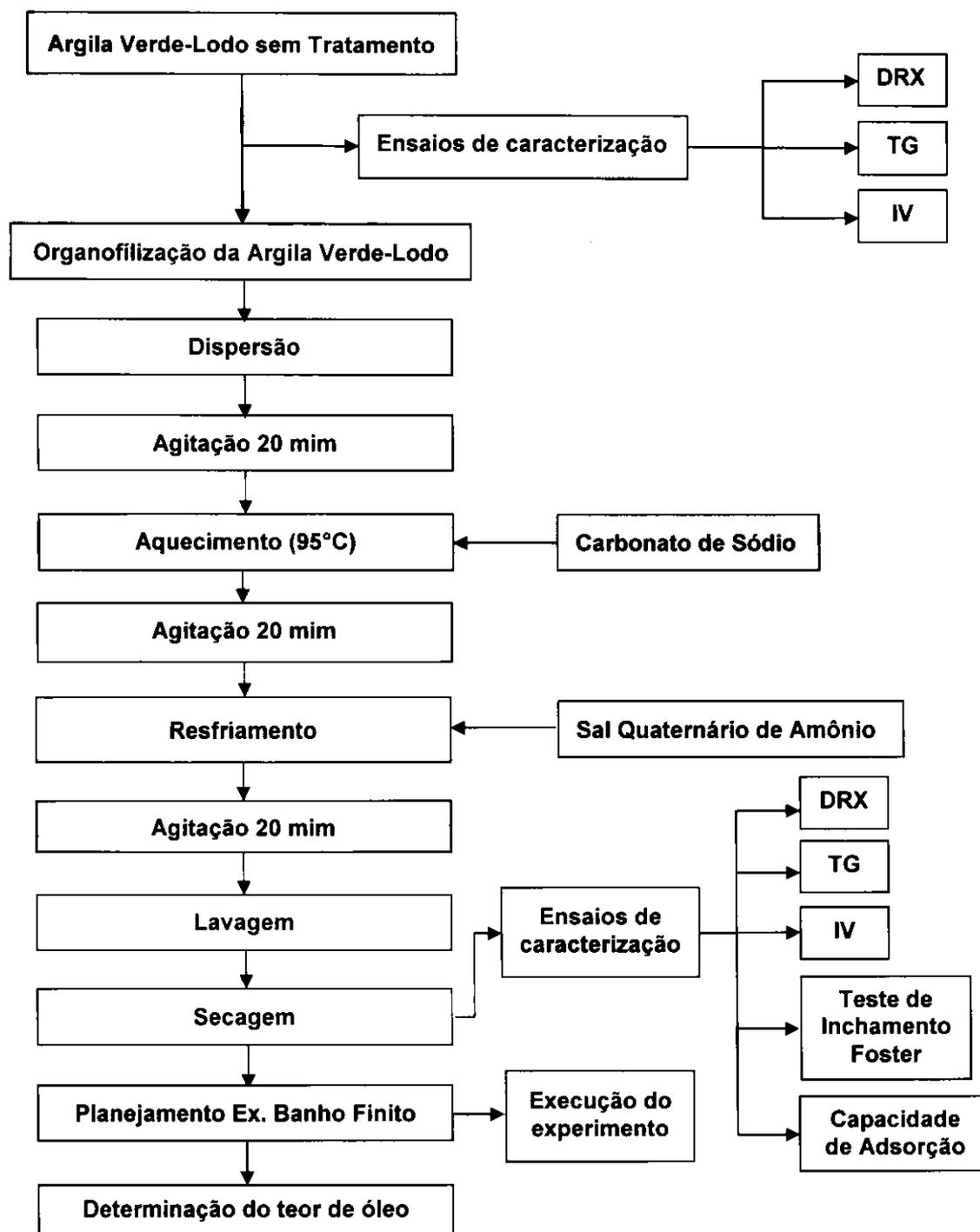


FIGURA 9: Diagrama de bloco das etapas de organofilização da argila Verde-Lodo natural.

### 3.2.1. *Preparação da argila Verde-Lodo*

Utilizou-se uma amostra natural de cor Verde-Lodo (argila esmectítica), fornecida na forma de aglomerados, pela DOLOMIL Indústria Ltda, empresa situada no distrito industrial da cidade de Campina Grande, Paraíba. Dado a amostra ter sido fornecida na forma de aglomerados, ela foi desagregada, moída e passada em peneira malha 200 *mesh*.

### 3.2.2. *Síntese da argila organofílica*

A argila organofílica foi preparada usando o método direto (PEREIRA, 2003). Inicialmente, a argila natural foi desagregada, moída e passada em peneira ABNT N° 200 (abertura de 0,075 mm) em seguida a mesma foi adicionada aos poucos e sob agitação mecânica constante, em recipiente de vidro contendo água destilada, visando a obtenção de uma dispersão aquosa à concentração de 4% em peso de argila. Em seguida, foi acrescentada à dispersão aquosa, uma solução de carbonato de sódio concentrado, na proporção de 100 meq/100 g de argila seca, sob agitação constante e aquecimento entre 95 e 97°C, no sentido de tornar a argila sódica.

Após o procedimento de troca catiônica e obtenção da argila na forma sódica, foi acrescida, aos poucos, a solução de sal quaternário de amônio DODIGEN (Cloroeto de alquil dimetil benzil amônio) a 25% na proporção de 110 meq/100 g de argila seca. Após adição completa do sal quaternário de amônio a emulsão foi agitada por 20 minutos.

Posteriormente, a dispersão foi filtrada com papel de filtro comum, em funil de Büchner acoplado a uma bomba a vácuo, em seguida, o resíduo foi lavado com 2L de água destilada. Após as etapas de filtração e lavagem, a amostra obtida foi encaminhada para secagem em estufa a 60°C por 48 horas.

### 3.2.3. Caracterização das amostras

As caracterizações das argilas sem tratamento e organofílicas foram efetuadas utilizando as seguintes técnicas de caracterização:

- Difração de Raios X (DRX);
- Análises Térmicas (ATD/TG);
- Espectroscopia na região do Infravermelho (IV);
- Capacidade de Adsorção em diversos solventes;
- Teste de Inchamento de Foster.

#### 3.2.3.1. Difração de Raios-X (DRX)

Neste trabalho, foi utilizado o método de varredura, que consiste na incidência dos raios – X sobre uma amostra em forma de pó compactado sobre um suporte. As amostras foram analisadas mediante o método do pó, empregando-se um difratômetro de raios-X Shimadzu XRD-6000 com radiação  $\text{CuK}\alpha$ , tensão de 40 KV, corrente de 30 mA, tamanho de passo de  $0,02\theta$  e tempo por passo de 1 s.

A Difração de Raios-X (DRX) é a técnica que fornece informações mais amplas, precisas e detalhadas quanto à qualificação, caracterização e quantificação dos constituintes presentes numa argila, além disso, é uma técnica de análise não destrutiva, rápida e muito versátil, tendo apenas o obstáculo de não se poder aplicar a minerais não cristalinos ou com cristalinidade incipiente, porém, nas argilas o número destes minerais é pouco significativo (GOMES, 1988).

Foi utilizado o método de varredura, que consiste na incidência dos Raios – X sobre uma amostra em forma de pó compactado sobre um suporte. A análise foi realizada no laboratório de caracterizações da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande. O espaçamento basal foi calculado de acordo com a expressão:

$$d_{(001)} = \frac{1,541838}{2 \sin \theta} \quad (1)$$

### 3.2.3.2. Análise Termodiferencial e Termogravimétrica (ATD/TG)

Análise térmica é um grupo de técnicas no qual mudanças em propriedades características, de uma natureza física ou química dentro de uma substância, são medidas em função de temperatura.

A Termogravimetria (TG) é uma técnica de análise térmica na qual a variação da massa de uma amostra é determinada em função da temperatura e/ou tempo, enquanto submete-se a amostra a uma programação controlada de temperatura (IONASHIRO E GIOLITO, 1980). A termogravimetria é uma técnica termoanalítica que permite registrar as variações de massa (perda ou ganho de massa) de uma amostra em função da temperatura e/ou do tempo de ciclo de aquecimento ou arrefecimento. Os termogramas são curvas que apresentam modificação de massa versus temperatura, e possibilitam informações relacionadas à estabilidade térmica e à composição inicial da amostra, dos compostos intermediários e do resíduo final. Desta forma, as curvas obtidas podem fornecer informações referentes à estabilidade térmica e à pureza da substância. O registro da técnica de TG é a curva termogravimétrica; onde a massa deve ser colocada nas ordenadas, com valores decrescentes de cima para baixo e o tempo (t) ou a Temperatura (T) em abscissas, com valores crescentes da direita para a esquerda (IONASHIRO E GIOLITO, 1980).

No caso da Análise Térmica Diferencial (ATD) a variação da temperatura é monitorada da temperatura da amostra em relação a um material de referência que não apresenta liberação ou absorção de calor. Um processo exotérmico é representado por um pico para cima, enquanto que um processo endotérmico é representado por um pico para baixo. As principais aplicações da ATD residem nos estudos de estabilidade térmica das estruturas zeolíticas e peneiras moleculares e na determinação das transições de fase no estado sólido.

As curvas térmicas foram obtidas por meio de um sistema de Análises Térmicas Shimadzu TA 60H, com razão de aquecimento de 10°C/min e atmosfera de nitrogênio. A temperatura máxima foi de 1000 °C. Os ensaios foram realizados no Laboratório de Resíduos Sólidos da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande.

### 3.2.3.3. Espectroscopia na Região do Infravermelho (IV)

A espectroscopia na região do Infravermelho é um tipo de espectroscopia de absorção que utiliza a região do infravermelho do espectro eletromagnético. Ela pode ser aplicada para identificação dos tipos de grupos funcionais presentes em uma amostra. Ela é baseada no fato de que as ligações químicas das substâncias possuem frequências de vibração específicas, correspondendo a níveis de energia (níveis vibracionais) da molécula. As ligações vibram com movimentos de deformação axial e de deformação angular. Cada vibração de deformação axial e de deformação angular ocorre em uma frequência característica. Essas frequências dependem da forma da superfície de energia potencial da molécula, da geometria molecular, das massas dos átomos. Quando uma substância é bombardeada com uma radiação de frequência igual à frequência de uma de suas vibrações, a molécula absorve energia e exibe uma banda de absorção (BRUICE, 2006).

As argilas foram peneiradas (ABNT N° 200) e então submetidas a tratamento físico como no método de KBr, que consiste em misturar 0,007 g da amostra e 0,1 g de KBr e pressionando a mistura sólida com 5 ton durante 30 s com a finalidade de produzir uma pastilha. A caracterização foi realizada usando um Espectrômetro FTIR MAGNA 560 ESPS Nicolet, com comprimento de onda na faixa de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ .

Estas análises foram realizadas no Laboratório de Caracterização da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande.

#### 3.2.3.4. Capacidade de adsorção

O teste de capacidade de adsorção mede a afinidade da argila organofílica por compostos orgânicos. Sendo baseado na norma "Standard Methods of testing sorbent Performance of Absorbents" (ASTM F716-82 e ASTM F726-99). Esse teste foi realizado utilizando o seguinte procedimento: inicialmente foram confeccionadas e pesadas as cestas de aço inox malha ABNT 200, com abertura 0,055mm, somadas a 1g da argila organofílica, essas cestas foram colocada em um Becker com solvente suficiente para total imersão da argila, estas foram deixada em repouso durante 15 minutos. Em seguida o conjunto (cesta + argila) foi pesado novamente.

A quantidade de solvente adsorvida foi calculada usando a seguinte expressão:

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

Sendo:

$P_1$ ; Peso do material após adsorção;

$P_2$ ; Peso do material adsorvente seco;

$Ad$ , Eficiência da adsorção para o fluido e o adsorvente testado, em percentagem.

Os resultados foram apresentados em gramas de argila por gramas de solventes.

#### 3.2.3.5. Inchamento de Foster

Os testes de inchamento de Foster foram utilizados para verificar a afinidade do sal quaternário de amônio com as moléculas orgânicas dos solventes e foi realizado segundo VALENZUELA-DIAZ (1994).

O teste foi realizado em uma proveta de 50 ml, onde foi colocado o mesmo volume de solvente e adicionado 1 g de argila organofílica. Após sedimentação, a mistura ficou em repouso por 24 hs, e, em seguida, foi mensurado o inchamento

sem agitação. Depois foi manualmente agitada durante 5 minutos, e deixada em repouso por mais 24 hs, e então foi mensurado o inchamento com agitação. Os solventes utilizados foram gasolina, óleo diesel, querosene e óleo lubrificante.

As normas ou padrões para o inchamento de Foster (1953) foram os mesmos adotados no Laboratório de Matérias-Primas Particuladas e Sólidos Não Metálicos (LMPSol) da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (EPUSP), onde foram adotadas as seguintes avaliações apresentadas na Tabela 1 para o teste de inchamento de Foster.

Tabela 2: Considerações adotadas pelo LMPSol para o teste de inchamento de Foster

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

Na Figura 10 está ilustrado o teste de inchamento de Foster utilizando os solventes gasolina, querosene e óleo diesel.

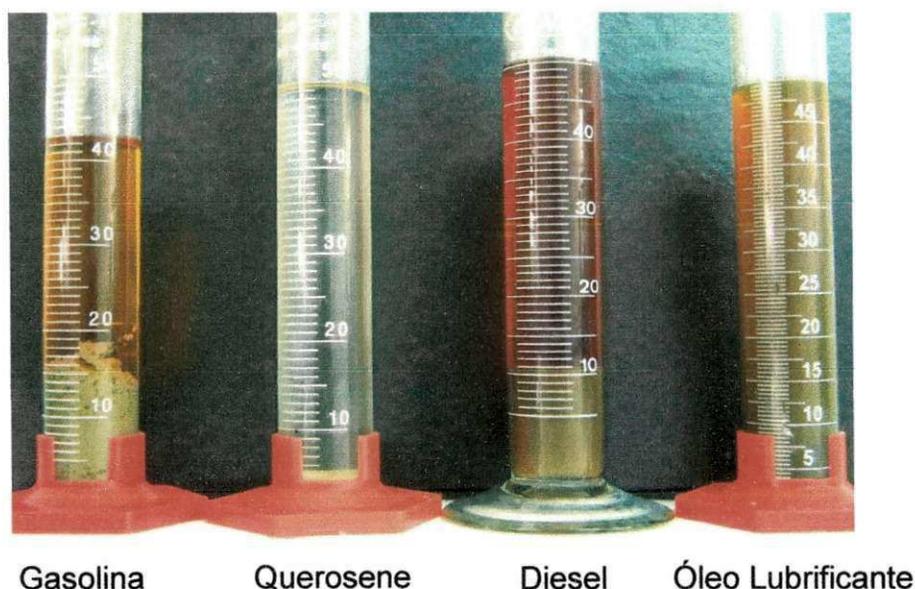


FIGURA 10 - Ilustração do teste de inchamento de Foster após 24hs sem agitação, utilizando como solventes gasolina, querosene e óleo diesel, respectivamente.

### 3.2.4. Preparação das Emulsões Óleo/Água

As emulsões com concentrações 100, 300 e 500 ppm foram obtidas utilizando óleo lubrificante da marca lubrax, tendo em vista que a concentração inicial é uma das variáveis da matriz de ensaios.

Foi adicionado as emulsões cloreto de sódio em uma concentração de 5000 ppm para simular a salinidade da água do mar. Com os dados para estimar a quantidade de óleo necessária para obter as emulsões, estas foram preparadas sob agitação intensa, 17000 rpm durante 20 minutos, para garantir a completa formação das emulsões água/óleo (RODRIGUES, 2009). Na Figura 11 estão ilustradas as emulsões 100, 300 e 500 ppm em relação a água pura .



FIGURA 11 – Agitador utilizado para preparação das emulsões e ilustrações das emulsões de 100, 300 e 500 ppm, comparadas a água pura.

### 3.2.5. Planejamento Experimental

Foi adotado o planejamento experimental fatorial  $2^k$  com adição de 3 repetições no ponto central (PtCt). No planejamento  $2^k$ , k representa o número de fatores e 2 representa o número de níveis.

Os fatores adotados foram: A – Concentração (ppm) e B – agitação (rpm). Para o fator A, foram usadas as concentrações 100, e 500ppm codificados (-) e (+), respectivamente. Para o fator B, agitação foi usado níveis 0 e 500rpm, codificados nos níveis (-) e (+), respectivamente.

O experimento terá como objetivo verificar se existe efeito significativo entre a agitação e a concentração, além das interações entre estes fatores, através da análise de variância – ANOVA.

A matriz de entrada de dados e os sinais para os efeitos fatoriais estão apresentados na Tabela 3, totalizando 7 experimentos. A partir do planejamento, será possível identificar as melhores respostas dos fatores, tais como percentagem de remoção de óleo da emulsão e capacidade de remoção de óleo em miligrama por grama de argila, resistência à compressão, umidificação e secagem e absorção de água.

Tabela 3 – Matriz: Sinais e fatores do experimento

Tratamento	Agitação (código)	Concentração (código)	Agitação (rpm)	Concentração (ppm)
T01	-	-	0	100
T02	+	-	200	100
T03	-	+	0	500
T04	+	+	200	500
T05	0	0	100	300
T06	0	0	100	300
T07	0	0	100	300

Uma preocupação no uso do planejamento  $2^k$  é a suposição da linearidade nos efeitos dos fatores. O planejamento  $2^k$  trabalha bem quando a suposição de linearidade se mantiver aproximada. Logo, a adição dos Pontos Centrais será utilizado para ampliar o número de níveis em  $2^k$ , ou seja, passar de 2 para 3 níveis, se for necessário. Os pontos centrais são adicionados em replicata, pois estes não repercutem nas estimativas dos efeitos em um planejamento. Assim, os

experimentos são realizados sem repetições nos pontos fatoriais, somente nos pontos centrais, reduzindo o número de ensaios e, conseqüentemente, reduzindo gastos, utilizando-se o mesmo intervalo de confiança (MONTGOMERY, 1996)

O ponto central é a média aritmética dos níveis nos fatores. Portanto, para o fator agitação, o ponto central adotado foi 100rpm. Para o fator concentração, o ponto central usado foi 300ppm. Os pontos centrais são codificados como 0 (zero) (Tabela 1).

Foi utilizado o Software Minitab 15.0. Este software está sendo cada vez mais utilizado, o mesmo incorporar uma série de recursos de manipulação de dados, de controle de qualidade, projeto de experimentos (DOE), análise de confiabilidade, de confecção de gráficos e de rotinas de análise estatística que irão satisfazer às necessidades desse trabalho (MINITAB 15.0, 2006).

### 3.2.6. *Análise Estatística dos Dados*

Para verificar se existem efeitos significativos entre as respostas médias dos tratamentos, será realizada a Análise de Variância (Analysis of Variance - ANOVA). O procedimento é utilizado para inferir se tais efeitos realmente existem, a determinado nível de confiança (MONTGOMERY e RUNGER, 2003; MONTGOMERY, 1996). Neste caso, a idéia é realizar a decomposição da variação, ou seja, das variâncias em: variação atribuída às diferenças entre as unidades experimentais (quadrado médio do resíduo – QMR) e variação atribuída às diferenças entre as unidades experimentais e atribuída às diferenças causadas pelos tratamentos ou fatores (quadrado médio dos tratamentos – QMTrat). O teste baseia-se em duas hipóteses:

H<sub>0</sub>: Não existe efeito principal dos fatores, interação e curvatura (médias são iguais);

H<sub>a</sub>: Existe pelo menos um efeito principal dos fatores, interação e curvatura (médias são diferentes).

De maneira formal, o teste de hipóteses para 2 fatores A e B tem três hipóteses nulas (H<sub>0</sub>) e uma alternativa (H<sub>a</sub>).

H<sub>0</sub>: Não há efeito principal do fator agitação;

H<sub>0</sub>: Não há efeito principal do fator concentração;

$H_0$ : Não há interação dos efeitos agitação e concentração;

$H_a$ : Há efeito em cada um dos 3 casos.

Será aplicado o teste F ou teste P para comparar as médias. São testes a partir da ANOVA. Se o valor de  $P \leq 0,05$ , as médias dos fatores ou interação são diferentes, ou seja, houve efeito do fator e/ou interação e as variáveis controláveis influenciaram na variável resposta. Se o valor de  $P > 0,05$ , as médias dos fatores ou interação não são diferentes. Isto é, não haverá efeito do fator e/ou interação e as variáveis controláveis não influenciarão na variável resposta.

A Tabela 4 mostra a saída do software Minitab para Anova (Análise de Variância).

Tabela 4 - Análise de variância (ANOVA) para 2 fatores

Fontes de Variação	de G.L	Soma de Quadrado (SQ)	do Quadrado Médio Ajustado (QM)	Valor P 1 e 2
Efeitos principais	2	$SQ_{\text{efeitos principais}}$	$QM_{\text{efeitos principais}}$	-
Interação AB	1	$SQ_{\text{interação}}$	$QM_{\text{interação}}$	-
Curvatura	1	$SQ_{\text{curvatura}}$	$QM_{\text{curvatura}}$	-
Erro residual	2	$SQ_{\text{erro residual}}$	$QM_{\text{erro}}$	
Total	6	$SQ_{\text{total}}$	-	
$R^2$	$R^2_{\text{max}}$	R		

1: Efeito Significativo ( $p \leq 0,05$ ); 2: Efeito Não Significativo ( $p > 0,05$ ); G.L: Graus de liberdade;  $R^2$ : Coeficiente de Determinação

O coeficiente de determinação é calculado usando a expressão 17. Ela representa a variação explicável pelo modelo, ou seja, quanto o modelo explica a variação dos dados.

$$R^2 = \frac{SQ_{\text{Efeito principal}}}{SQ_{\text{Total}}} \quad (3)$$

O coeficiente de correlação (R) é calculado usando a expressão  $R = \sqrt{R^2}$ . Ela representa a correlação entre as variáveis. O valor de R varia entre -1 e 1 e quanto mais próximo de 1 significa melhor resultado. O valor -1 indica uma

correlação linear negativa e o valor 1 indica uma correlação linear positiva. É um número usado para classificar a correlação da seguinte forma:

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

A porcentagem máxima de variação explicável é calculada usando a expressão 18. Ela representa o máximo de variação que o modelo explica. Este valor deve ser comparado com o valor explicado pelo modelo ( $R^2$ ).

$$R^2 \max = \frac{SQ_{Total} - SQ_{Puro\_erro}}{SQ_{Total}} \quad (4)$$

### 3.2.7. Modelo: Fatorial $2^k$ com adição de PtCt

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

$$Y = \beta_0 + \beta_1 \times Ag + \beta_2 \times C_0 + \beta_3 \times Ag \times C_0 + CtPc^2 + \varepsilon \quad (5)$$

Onde  $\beta_0$ ,  $\beta_1$ ,  $\beta_2$  e  $\beta_3$  são as estimativas dos parâmetros do modelo, enquanto que Agitação (Ag) e Concentração ( $C_0$ ) representam os fatores adotados e  $CtPc^2$  a curvatura. Logo:

Y : Variável resposta;

$\beta_0$  : Média geral modelo;

$\beta_1$  : Coeficiente do modelo referente à agitação;

$\beta_2$  : Coeficiente do modelo referente à concentração;

$\beta_3$  : Coeficiente do modelo referente à interação entre a agitação e a concentração;

$\varepsilon$ : Erro experimental.

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

### 3.2.8. Realização de Ensaios de Banho Finito (Teste de Adsorção)

Os ensaios em Banho finito foram realizados, de acordo com a matriz de planejamento. Colocou-se 0,5 g de argila organofílica em um erlenmeyer contendo 50 ml das emulsões com concentrações 100, 300 e 500 ppm, em seguida o sistema foi agitado com uma rotação de 100 e em seguida 200 rpm em um período de 6 horas, no intuito de garantir o equilíbrio do sistema (RODRIGUES, 2009). O mesmo procedimento foi utilizado para as amostras sem agitação. O equipamento utilizado nos ensaios de banho finito está representado na Figura 12.

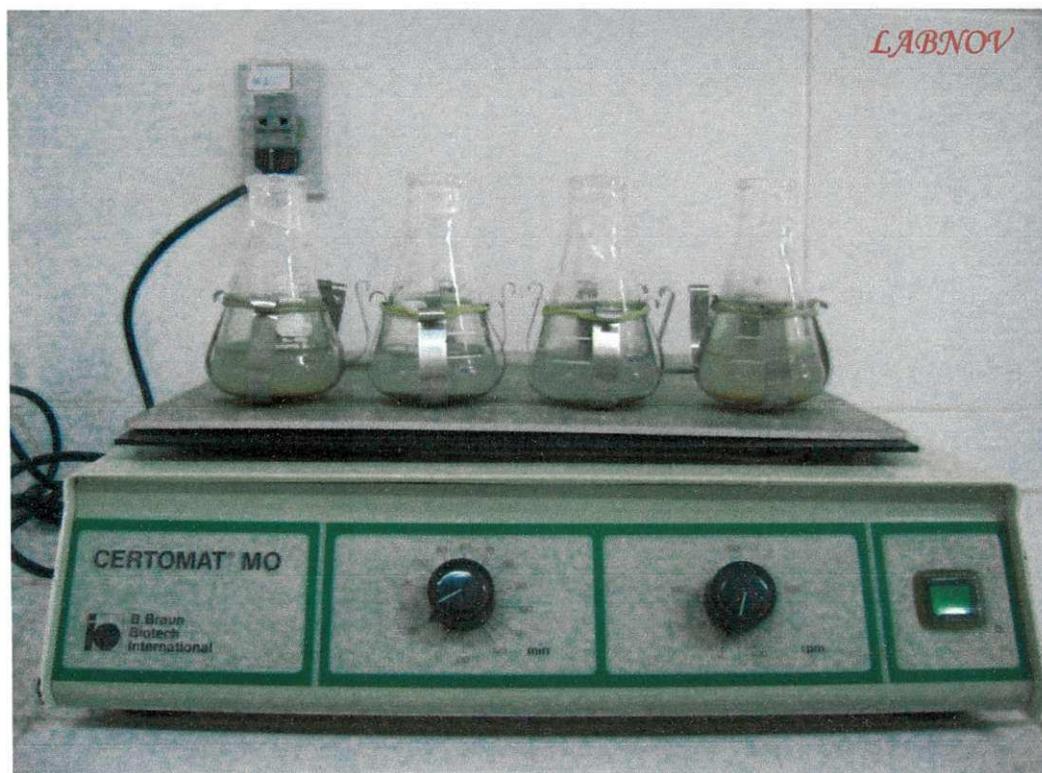


FIGURA 12 - Equipamento shaker com controle de agitação

### 3.2.9. Determinação das concentrações de óleo e graxa

#### 3.2.9.1. Método clorofórmio

As concentrações do óleo remanescentes nas emulsões foram analisadas em espectrofotômetro de UV- Visível. Para realização dessa análise foi necessário obter a curva de calibração do equipamento em função das amostras, utilizando absorvância *versus* concentração, para tal, foram preparadas soluções de óleo/clorofórmio variando a concentração do óleo de 0 a 100ppm. Tendo em vista que o solvente utilizado para extração do óleo foi o clorofórmio, que apresenta pico característico no comprimento de onda 262nm. A absorvância neste comprimento de onda é comumente usada para estimar a concentração de óleo em amostras de água (HENDERSON *et al.*, 1999) e também em águas produzidas. Este comprimento de onda é referente às faixas características de C-H de aromáticos presentes no meio. Desse modo, as análises de absorvância foram lidas neste comprimento de onda. Este procedimento de execução teve a finalidade de padronizar a determinação do teor de óleo das emulsões remanescentes do processo em banho finito.

#### 3.2.9.2. Procedimento da técnica

Para processo de obtenção do óleo a partir das emulsões, algumas variáveis importantes devem ser consideradas como o tempo de agitação, o número de etapas de extração e a quantidade de solvente. De acordo com CURBELO (2002) padronizou-se esse método e verificou-se que foi necessária apenas uma etapa para extração do óleo da amostra, utilizando um tempo de agitação de 5 minutos.

O procedimento para avaliar a quantidade de óleo consiste em colocar em um erlenmeyer 5 ml das amostras remanescentes do ensaio em banho finito, em seguida adicionar 5mL de clorofórmio. Esse sistema foi agitado durante 5 minutos a 100rpm, quando foi observada a separação de fase. A fase clorofórmio e óleo foi retirada do sistema utilizando para essa finalidade uma seringa,

Em seguida foi realizada a leitura da absorbância, no comprimento de onda de 262nm no espectrofotômetro

### 3.2.9.3. Porcentagem de remoção total de óleo (% Rem) e Capacidade de remoção de óleo no equilíbrio ( $q_{eq}$ )

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

A porcentagem de remoção total de óleo (%Rem), bem como a capacidade de remoção de óleo no equilíbrio ( $q_{eq}$ ) foram obtidas através das equações:

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

Onde:

%Rem: porcentagem de remoção

$C_o$  : concentração inicial (ppm)

$C$  : concentração final (ppm)

$$q_{eq} = \frac{V}{m} (C_o - C) \quad (7)$$

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).

$C$  : concentração final (ppm).

## CAPÍTULO 4

### 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesse capítulo serão apresentados e discutidos os resultados de caracterização obtidos após o processo de organofilização da argila Verde-Lodo. As técnicas utilizadas foram: DRX, IV, e TG. Testes para avaliar a expansão da argila foram realizados: IF e capacidade de adsorção.

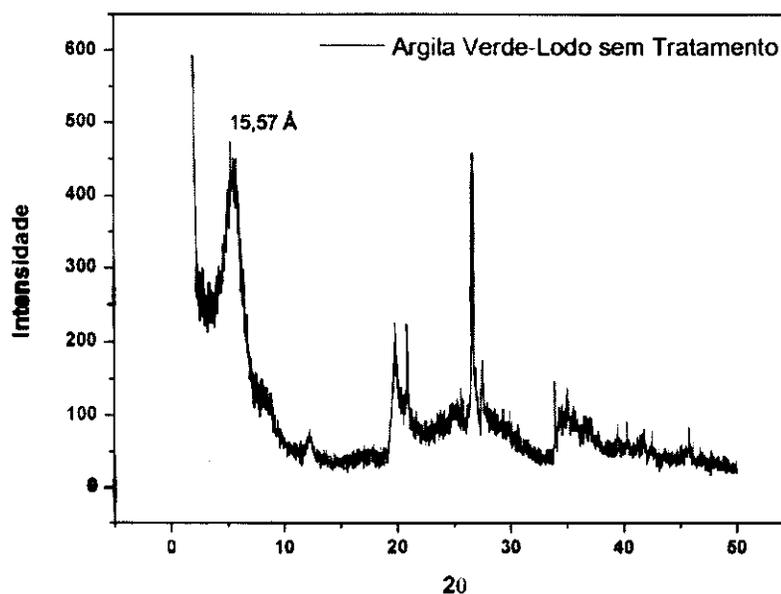
Também serão apresentados os resultados da avaliação do potencial da argila organofílica na remoção emulsão óleo/água em um sistema de banho finito.

#### 4.1. AVALIAÇÃO DO PROCESSO DE ORGANOFILIZAÇÃO

##### 4.1.1. Difração de Raios X (DRX)

Os difratogramas das argilas verde-lodo: sem tratamento e organofilizada com o sal quaternário de amônio estão apresentados nos Gráficos 1a e 1b.

(a)



(b)

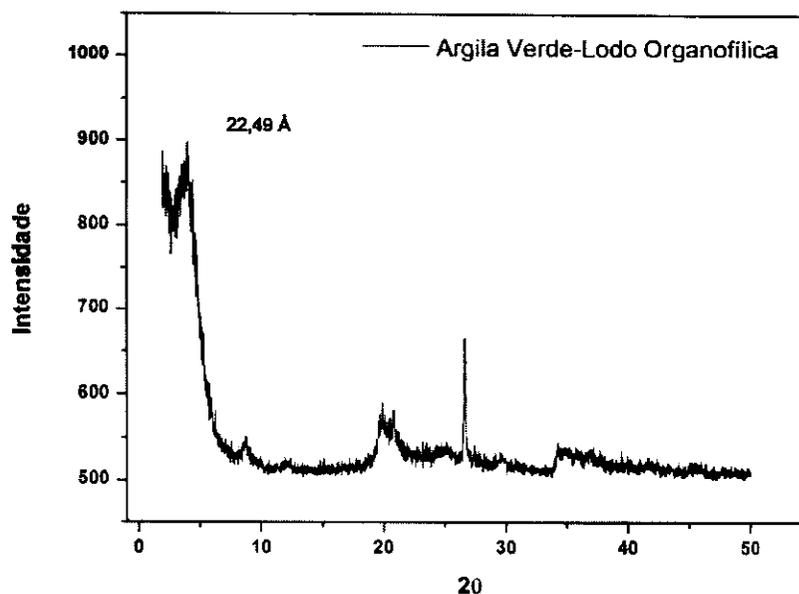


Gráfico 1 - Difratogramas das argilas Verde-Lodo: (a) sem tratamento e (b) tratada com o sal quaternário de amônio Cloreto de alquil dimetil benzil amônio -Dodigen.

Através do difratograma (Gráfico 1a) é possível verificar que a argila Verde-Lodo sem tratamento apresenta reflexão do grupo da esmectita que corresponde a distância basal ( $d_{001}$ ) de 15,5 Å. Observa-se também, um outro pico que corresponde ao mineral não esmectítico: quartzo (CHOY et al., 1997; SHEM et al., 2001; WANG et al., 2004; XI et al., 2004).

Pode-se observar o aumento expressivo nos espaços interlamelares e, conseqüentemente, nas distâncias basais ( $d_{001}$ ) da argila Verde-Lodo organofílica, em relação à argila Verde-Lodo sem tratamento. Este resultado confirma, portanto, a hipótese de que o sal cloreto de Alquil dimetil benzil amônio (Dodigen) foi intercalado nos espaços lamelares da argila verde-lodo sem tratamento, formando assim a argila organofílica.

Dado a espessura de uma camada de argilomineral ser de aproximadamente 1,5-1,6nm, as moléculas do sal quaternário de amônio estariam separando as lamelas do argilomineral a uma distância de aproximadamente 2,2 nm, o que condiz com dados da literatura para moléculas

de sal quaternário de amônio colocadas entre as lamelas do argilomineral (JORDAN, 1950).

Para a argila Verde-lodo organofilizada o valor 2,249 nm reflete uma configuração do tipo bicamada (PAIVA et al., 2008<sup>b</sup>).

#### 4.1.2. Espectroscopia na Região do Infravermelho (IV)

Os espectros na região do infravermelho das argilas Verde-Lodo sem tratamento e tratada com o sal Dodigen estão apresentados nos Gráficos 2a e 2b.

Comparando os espectros de infravermelho da argila sem tratamento (Gráfico 1a) com o da argila tratada com o sal Dodigen (Gráfico 1b), observa-se que ambas as amostras apresentam bandas na região de  $3626\text{ cm}^{-1}$  e  $1646\text{ cm}^{-1}$ , estas bandas são atribuídas às vibrações de estiramento do grupo estrutural hidroxila e do grupo OH referente à água adsorvida. Bandas são observadas, para a amostra natural e organofílica, na região entre  $1100 - 1000\text{ cm}^{-1}$  características das ligações Si-O-Si e em torno de  $909$  e  $670\text{ cm}^{-1}$  correspondentes às camadas octaédricas do aluminossilicato Si-O-Al.

Já na argila tratada há presença de novas bandas correspondentes ao sal quaternário de amônio. Uma banda na faixa de  $2928\text{ cm}^{-1}$  correspondentes as vibrações de estiramento assimétrico do grupo  $\text{CH}_2$ ; uma banda na faixa de  $2853\text{ cm}^{-1}$  atribuídas às vibrações de estiramento simétrico do grupo  $\text{CH}_2$  e uma banda na faixa de  $1467\text{ cm}^{-1}$  corresponde as vibrações de flexão do grupo  $\text{CH}_3$ . A presença das bandas devido aos grupos  $\text{CH}_2$  e  $\text{CH}_3$  no espectro de infravermelho da argila tratada com o sal Dodigen evidenciam a presença do cátion quaternário de amônio nos espaços interlamelares da argila (MADEJOVÁ, 2002; HERMOSIN e CORNEJO, 1993).

(a)

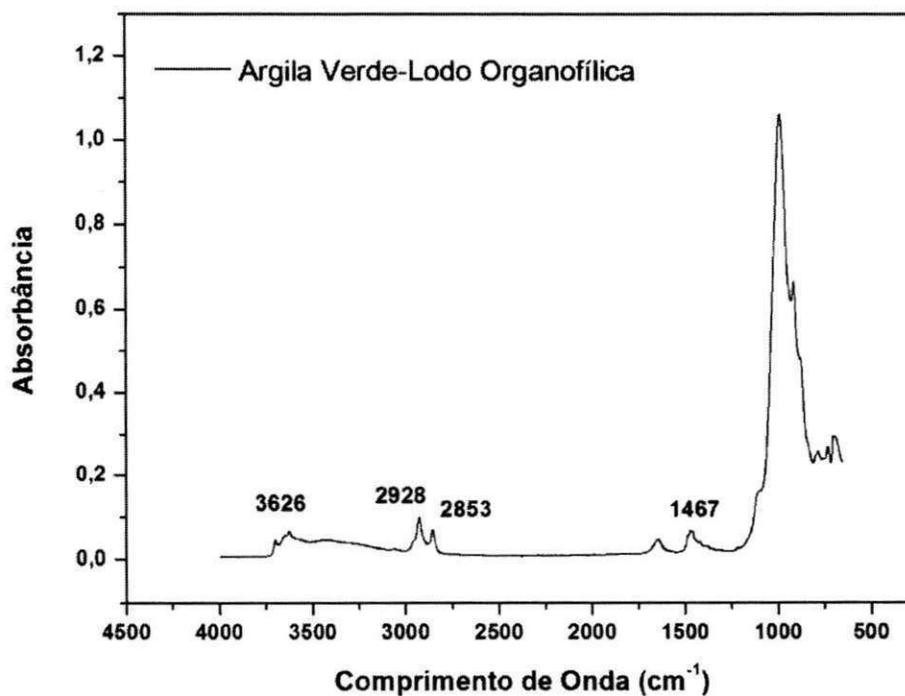
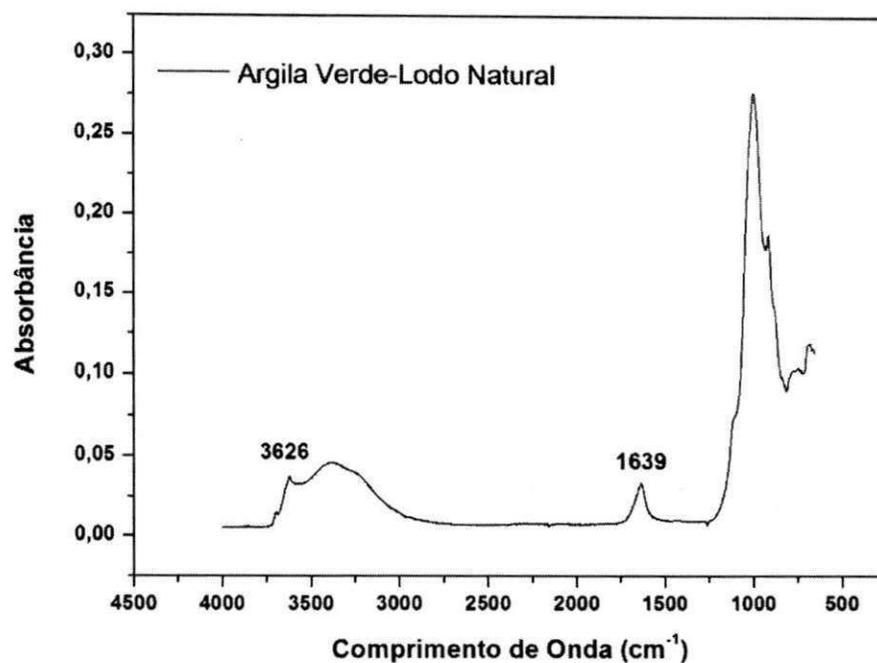
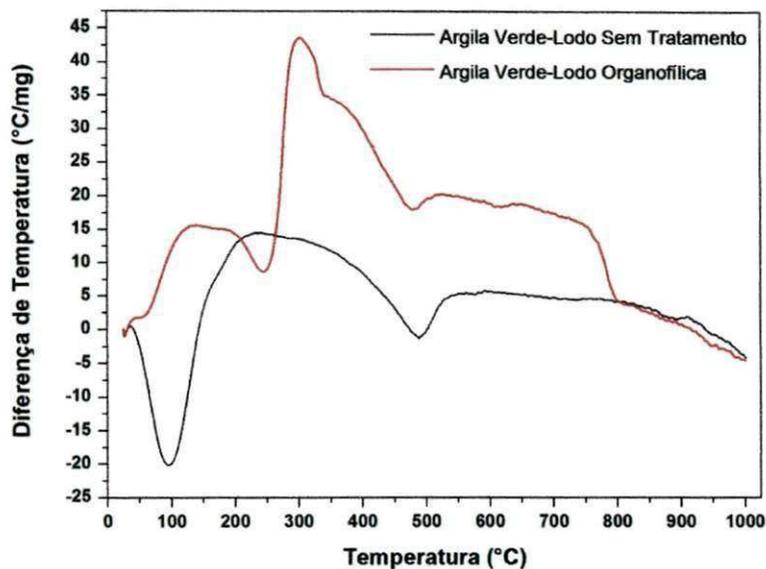


Gráfico 2 - Espectros na região do Infravermelho das argilas Verde-Lodo: (a) sem tratamento e (b) tratada com o sal quaternário de amônio Cloreto de alquil dimetil benzil amônio – Dodigen.

#### 4.1.3. Análise Térmicas (ATD/TG)

Nos Gráficos 3 (a) e (b) são mostradas as curvas de Análise termodiferencial (ATD) e análise termogravimétrica (TG).

(a)



(b)

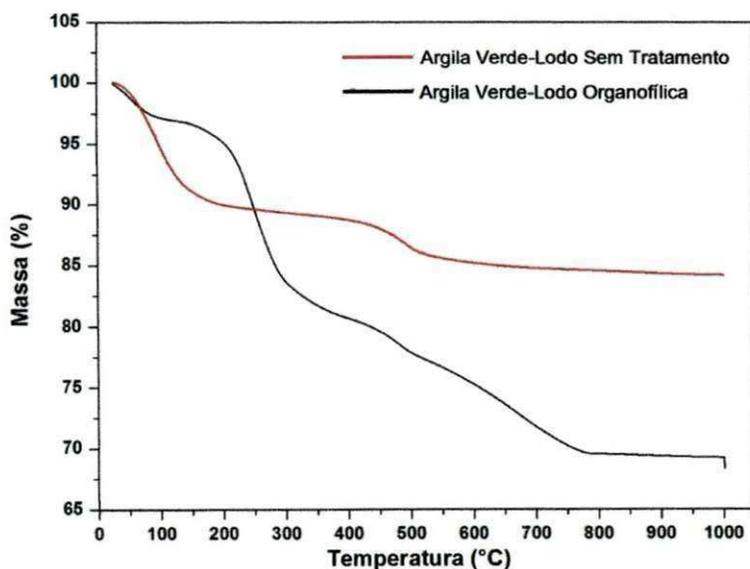


Gráfico 3 - Curvas de análises térmicas das argilas Verde-Lodo: sem tratamento e com tratamento com o sal quaternário de amônio Cloreto de alquil dimetil benzil amônio – Dodigen.

A análise termodiferencial para a argila Verde-Lodo sem tratamento no Gráfico 3 (a), exibe um pico endotérmico que ocorre entre 34°C e 140°C, referente à perda de água livre e outro pico endotérmico entre 420°C e 520°C correspondente a desidroxilação do argilomineral. O pico exotérmico a 900°C é estrutural característico da destruição do reticulado cristalino.

A curva de análise termodiferencial obtida para a argila Verde-Lodo tratada com o sal Dodigen mostra um pico exotérmico na faixa de 272°C e 330°C atribuído à decomposição inicial do sal quaternário de amônio Dodigen. Após a etapa de liberação da água residual e combustão da parte orgânica proveniente do sal quaternário de amônio. Na faixa entre 410°C e 800°C ocorrem dois picos superpostos, exo-endotérmico, o primeiro deve-se a decomposição final do sal orgânico, e o segundo, à combustão do resíduo carbonoso da queima anterior, caracterizada pelo largo pico de ATD exotérmico (GRIM, 1953).

Através da curva termogravimétrica [Gráfico 3 (b)] para argila Verde-Lodo organofílica, observam-se três inflexões; a primeira aproximadamente 150 °C, referente perda de água livre de 2,5%, a segunda até aproximadamente 350°C referente a uma perda de massa relativa a decomposição do sal orgânico de 17% e, a terceira até aproximadamente 800°C, referente a decomposição final do sal orgânico 10,87%. Portanto a perda de massa total da argila organofílica foi de 30,37%.

Comparando as curvas da argila Verde-Lodo: sem tratamento e organofílica, observou-se o teor de água livre perdida para a argila Verde-Lodo sem tratamento corresponde a aproximadamente 15,37 %, logo houve uma diferença de 15% da argila organofílica em relação a argila natural, que pode ser atribuída à desintegração do sal orgânico e perda água, enquanto que na amostra da argila natural há só perda de água.

#### 4.1.4. Teste de Inchamento de Foster

A Tabela 5 apresenta os resultados dos testes de inchamento de Foster das argila verde-lodo modificada (tratada com o sal quaternário de amônio cloreto de alquil dimetil benzil amônio – Dodigen). Nestes experimentos, todas as amostras puderam interagir com diferentes solventes orgânicos.

Tabela 5: Resultados do teste Inchamento de Foster utilizando argila Verde-Lodo tratada com o sal quaternário de amônio cloreto de alquil dimetil benzil amônio (Dodigen) em diferentes solventes orgânicos.

<b>Solventes</b>	<b>Gasolina</b>	<b>Diesel</b>	<b>Querosene</b>	<b>Óleo lubrificante</b>
<b>Sem agitação (mL/g)</b>	9,0	8,0	3,0	--
<b>Com agitação (mL/g)</b>	13,0	10,5	4,0	--

Ao analisar os resultados observa-se que a argila Verde-Lodo tratada apresentou:

- i) Alto inchamento (sem e com agitação) em solvente gasolina;
- ii) Médio inchamento (sem agitação) e alto inchamento (com agitação) em solvente diesel;
- iii) Baixo inchamento (sem e com agitação) em solvente querosene;
- iv) Sem inchamento (sem e com agitação) em solvente óleo lubrificante.

Compostos orgânicos como a gasolina têm suas interações com os argilominerais regidas por mecanismos de adsorção e absorção (PARKER E RAE, 1998). Segundo VELDE (1992), quando moléculas em solução aquosa estão em contato direto com a superfície dos argilominerais, há uma competição,

onde moléculas de água são substituídas por partículas orgânicas, ou vice-versa, dependendo da concentração da solução e da neutralidade da superfície.

O solvente gasolina apresentou inchamentos mais elevados (com e sem agitação) quando comparados aos demais solventes (diesel, querosene e óleo lubrificante). Para explicar tal efeito, é necessário verificar a estrutura química da gasolina. De acordo com o Instituto Brasileiro de Petróleo, gasolina é um combustível líquido obtido pelo refino do petróleo, consistindo essencialmente de uma mistura de substâncias orgânicas com átomos de carbono e hidrogênio, denominada hidrocarbonetos.

Os resultados de inchamento com agitação (independente do solvente utilizado, exceto para o óleo lubrificante) apresentaram, de forma geral, resultados mais elevados em relação aos inchamentos sem agitação. Estes resultados estão em concordância com a literatura (RODRIGUES et al., 2010; VALENZUELA-DIAZ et al., 1999; PEREIRA et al., 2005). Evidenciando, desta forma a importância da agitação.

#### *4.1.5. Capacidade de Adsorção*

Esse teste tem como finalidade avaliar a capacidade de adsorção das argilas Verde-Lodo: natural e organofilizada com o sal quaternário de amônio, cloreto de alquil dimetil benzil amônio (DODIGEN). Utilizando a metodologia baseada nas normas ASTM F716-82 e ASTM F 726-99. Essa metodologia foi realizada em triplicata para argila organofílica Verde-Lodo.

Os resultados experimentais de capacidade de adsorção para argila sem tratamento e argila organofílica são mostrados na Tabela 6.

Tabela 6: Resultados dos testes de adsorção para as argilas Verde Lodo: sem tratamento e tratada com o sal quaternário de amônio Cloreto de alquil dimetil benzil amônio – Dodigen.

Solventes	Gasolina	Diesel	Óleo Lubrificante	Querosene	Desvio Padrão
<b>Argila Verde-Lodo sem tratamento</b> (g de material adsorvido/ g de material sorvente)	1,99	1,61	1,32	0,91	--
<b>Argila Verde-Lodo Organofílica</b> (Média dos 3 experimentos) (g de material adsorvido/ g de material sorvente)	5,62	5,38	4,63	2,53	0,48

Verifica-se que a argila Verde-Lodo sem tratamento tem um comportamento semelhante para a maioria dos produtos testados. Já as argilas modificadas apresentam um incremento em sua capacidade de adsorver os compostos orgânicos, característica desejada para usos ambientais.

A partir dos resultados de capacidade de adsorção da argila Verde-Lodo sem tratamento e organofilizada com o sal quaternário de amônio em diferentes solventes orgânicos (gasolina, diesel, querosene e óleo lubrificante), é possível sugerir que as amostras organofilizadas apresenta uma eficiência de adsorção cerca de três vezes maior em relação a argila natural os melhores resultados foram observados, com a seguinte ordem: gasolina > diesel > óleo lubrificante > querosene.

Os melhores resultados na adsorção com argilas: organofílica e sem tratamento foram obtidos utilizando como solvente orgânico a gasolina.

#### 4.2. AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DA ARGILA ORGANOFÍLICA NA REMOÇÃO DE ÓLEO EM UM SISTEMA DE BANHO FINITO

Na Tabela 7 estão apresentados os resultados obtidos para a porcentagem de remoção total de óleo e a capacidade de remoção de óleo no equilíbrio, através do planejamento fatorial  $2^2$  com três pontos centrais para o sistema de remoção de óleo das emulsões óleo/água pela argila Verde-Lodo tratada com o sal quaternário de amônio (Cloreto de alquil dimetil benzil amônio, Dodigen).

Tabela 7: Resultados obtidos a partir do Planejamento Fatorial  $2^2$  para argila Verde Lodo tratada com o sal quaternário de amônio Cloreto de alquil dimetil benzil amônio, Dodigen.

Ensaio	$C_o$ (ppm)	$C_o$ (ppm)	Agitação.	Óleo (ppm)	% Rem	$q_{eq}$ (mg/g)
	teórica	real	(rpm)			
Ensaio 1	(-1)100	173	0	59,70	61,55	11,34
Ensaio 2	(-2)500	418	0	137,59	66,77	28,14
Ensaio 3	(-1)100	173	200	24,51	92,47	16,04
Ensaio 4	(-2)500	418	200	41,76	89,87	37,57
Ensaio 5	(0)300	287	100	59,11	80,06	22,35
Ensaio 6	(0)300	287	100	16,56	94,54	26,60
Ensaio 7	(0)300	287	100	21,72	92,50	26,09

Onde:

$C_{o_{calc}}$ : Concentração inicial teórica;

$C_{o_{real}}$ :  $C_o$  exp: Concentração inicial real;

%Rem: porcentagem de remoção total de óleo.

$q_{eq}$ : capacidade de remoção do óleo no equilíbrio, em mg de óleo/g do adsorvente.

A interpretação dos resultados apresentados na TAB. 6 conduz aos seguintes resultados:

- i) O melhor resultado em relação à porcentagem de remoção total de óleo foi observado no ensaio 6 com 94,54 %.
- ii) Verificou-se também que para a capacidade de remoção de óleo no equilíbrio, o melhor resultado foi obtido no ensaio 4, onde 37,57 mg de óleo são removidos para cada grama de argila organofílica. Este resultado está em concordância com a literatura (RODRIGUES, 2010).

Argilas organofílicas consistem da argila que é modificada com sais quaternários de amônio. O cátion de nitrogênio carregado positivamente é trocado com o íon sódio sobre a superfície da argila (MORTLAND, 1970). Esta troca prevê um material organofílico, que não expandirá em água, mas expandirá em hidrocarbonetos (fluidos) tais como querosene, diesel, combustível, dentre outros. As cadeias de amônio quaternário estendem-se desde a superfície da argila para água (MORTLAND et al., 1986) e então a cadeia da amina torna-se neutra porque o cátion está ligado à superfície da argila, ou seja, a argila organofílica torna-se não iônica. Esta modificação química permite a função como surfactante não iônico e remove óleo e outros compostos orgânicos de baixa polaridade por partição (SMITH e JAFFE, 1994).

A Tabela 8 apresenta a saída do Minitab 15.0 para a ANOVA, referente à análise de qeq, usada para determinar ao nível de 5% de significância se as médias foram ou não significativamente diferentes entre si.

Tabela 8 - Análise de variância (ANOVA)

Fontes de Variação	G.L	Soma do Quadrado (SQ)	Quadrado Médio (QM)	Valor P
Efeitos principais	2	1618,2	809,1	0,027
Interação % x T	1	476,1	476,1	0,044
Curvatura	1	359,9	359,9	0,057
Erro residual	2	44,61	22,3	--
Total	6	2498,9	--	--
$R^2 = 64,75\%$ $R^2_{max} = 98,21\%$ $R = 80,47\%$				

A ANOVA apresentou o valor de  $P \leq 0,05$  para o efeito principal. Pode-se afirmar, então, com 98 % de confiança, que as médias são diferentes entre si. Portanto, rejeitam-se as hipóteses nulas ( $H_0$ ) e os fatores agitação e concentração influenciaram na variável resposta.

Segundo a Tabela 10, o valor do coeficiente de determinação ( $R^2$ ) foi igual a 64,75%, o que significa dizer que 64,75% dos dados são explicados pelo modelo. A percentagem máxima explicável ( $R^2_{max}$ ) foi de 98,21%. Os 35,25% não podem ser explicados pelo modelo, são erros atribuídos ao acaso, à aleatoriedade do experimento.

Sendo o valor de  $P$ , para a interação entre os fatores, menor que 0,05 (0,044), a interação entre os fatores influencia na variável resposta.

Para o teste de curvatura, observa-se que o valor de  $P$  é maior que 0,05 (0,057). Então não há curvatura e o modelo a ser adotado deve ser o linear.

O Gráfico 4 mostra a significância dos fatores em relação a probabilidade normal dos efeitos, em que os fatores agitação e concentração foram significantes.

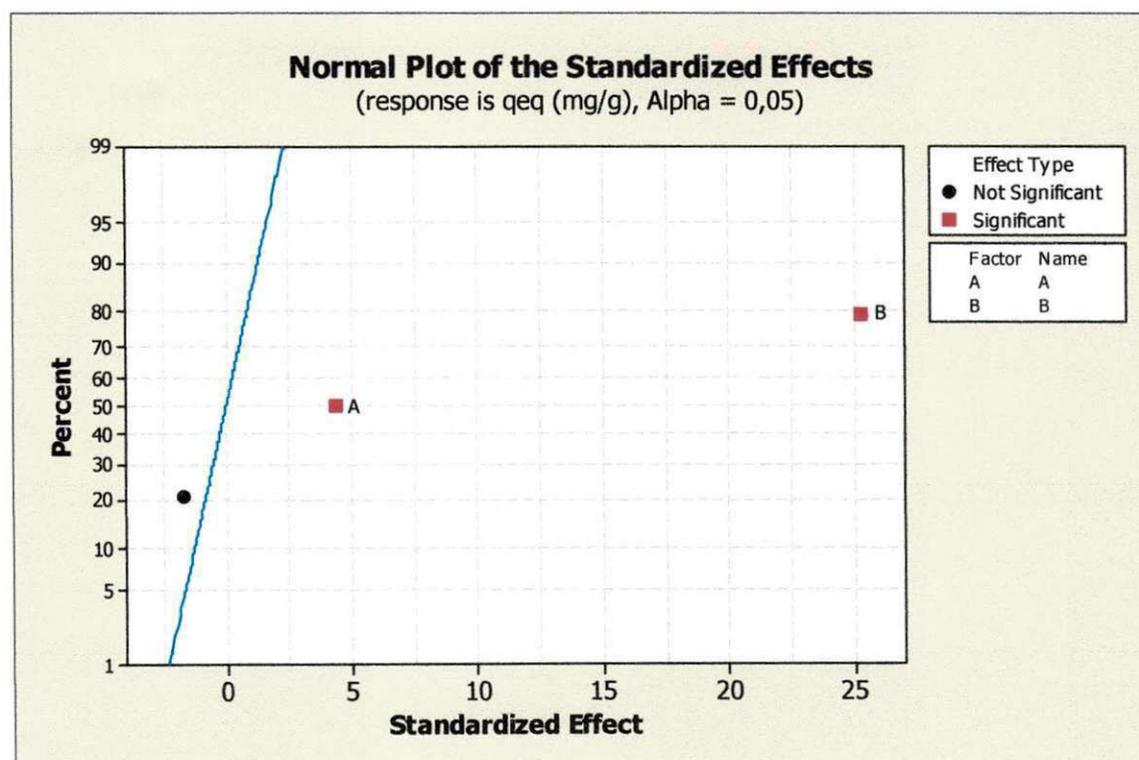


GRÁFICO 4: Gráfico de Probabilidade Normal dos efeitos para qeq

A partir da ANOVA e do gráfico de probabilidade pode-se obter o seguinte modelo:

$$\hat{Y}_{(req)} = 79,42 - 14,68 \cdot Ag + 13,75 \cdot C_0 + 10,91 \cdot Ag \cdot C_0 \quad (8)$$

Na expressão 8 tanto a agitação quanto concentração influenciaram na capacidade de remoção de óleo da emulsão. Substituindo os fatores agitação e concentração, e o ponto central com os valores codificados +1 e 0 respectivamente pode-se estimar uma capacidade de remoção igual a 89,4%. Este valor é bem próximo de 94,6%, que foi o valor obtido experimentalmente.

Os dados mostraram tanto a agitação quanto a concentração influenciaram na capacidade de remoção de óleo das emulsões.

## CAPÍTULO 5

### 5. CONCLUSÕES

Os resultados experimentais permitem diversas conclusões a cerca do trabalho desenvolvido com a argila Verde-Lodo.

O processo de organofilização à que a argila Verde-Lodo foi submetida provocou:

Modificações na distância basal, sugerindo a formação de configuração do tipo bicamada. A argila Verde-Lodo sem tratamento apresenta uma distância basal de 1,557 nm e é modificada com a incorporação do sal Dodigen, o valor da distância aumenta para 2,249 nm, confirmando assim a eficiência da intercalação do sal quaternário de amônio.

- i) Pela análise dos resultados obtidos neste estudo, particularmente aqueles oriundos da Espectroscopia na Região do Infravermelho (IV), conclui-se que a argila organofilica (modificada com sal quaternário de amônio, cloreto de alquil dimetil benzil amônio (DODIGEN) têm em sua estrutura os grupos  $\text{CH}_2$  e  $\text{CH}_3$ , que fornece evidência da eficácia do processo de organofilização.
- ii) A partir das micrografias obtidas pela técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), verificou-se que o processo de organofilização não causou modificações substanciais na morfologia das partículas da argila Verde-Lodo.
- iii) O teste de capacidade de adsorção comprovou a melhor eficiência da argila Verde-Lodo organofilizada com sal quaternário de amônio (DODIGEN) em relação à argila na sua forma sem tratamento, independente do solvente utilizado.
- iv) Os resultados dos testes de Inchamento de Foster indicaram que a afinidade do DODIGEN ocorreu nas argilas tratadas testadas em

todos os solventes orgânicos (gasolina, diesel, querosene e óleo lubrificante) sem e com agitação. Entretanto, estas argilas podem ser usadas para remoção de óleos e graxas a partir de efluentes aquosos da indústria do petróleo.

A maior percentagem de remoção total de óleo foi 94,54 %, obtida quando a concentração da solução inicial (água/emulsão de óleo) é usada no nível (300 ppm) e o grau de agitação em um nível (100 rpm). É também possível observar que para capacidade de remoção de óleo no equilíbrio (qe), o melhor resultado foi o obtido no teste realizado com alta concentração (500 ppm) onde o mesmo apresentou um valor 37,57 mg de óleo removido por grama de argila organofílica.

Como conclusão final, este trabalho apresenta dados para suportar a aplicabilidade da argila Verde-Lodo organofilizada num processo de adsorção. Os resultados comprovam que a argila Verde-Lodo organofilizada é um material potencial para ser utilizada como adsorvente no processo de separação de óleo em emulsões estáveis.

### 5.1. RECOMENDAÇÕES

1. Avaliar a influencia de outras variáveis no processo de separação com argila como tempo de exposição, temperatura e tipos de sais.
2. Avaliar a influencia de propriedades como pH e tempo de agitação no processo de organofilização da argila.
3. Utilização das argilas organofílicas em água produzidas em poço de extração do petróleo

## REFERÊNCIAS

- AHMADUN, F.; 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.
- ALTHER, G. **Using organoclays to enhance carbon filtration.** Waste Management, v. 22, p. 507-513, 2002. ALTHER, G. **Using organoclays to enhance carbon filtration.** Waste Management, v. 22, p. 507-513, 2002.
- ALTHER, G. R. **Removing oil from water with organoclays.** Filtration Separation, p. 22-24, 2008.
- BARBOSA R., ARAÚJO E. M., OLIVEIRA A. D, MELO T. J. A.; **Efeito de sais quaternários de amônio na organofilização de uma argila bentonita nacional.** Cerâmica, v. 52, p. 264-268, 2006.
- BRUICE, P. Y. Química Orgânica. 4 ed. v.1 São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2006, 590 p.
- CABRAL, S. B. **Remoção de cromo proveniente de efluentes sintéticos utilizando argilas organofílicas.** Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande-PB, 2008<sup>a</sup>.
- 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<sup>b</sup>.
- CABRAL, S. B.; RODRIGUES, S. C. G.; PEREIRA, K. R. O. de; VALENZUELA-DIAZ, F. R.; 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.4.3, p. 21 – 28, 2009.

CABRAL, S. B.; BRITO, A. L. F.; RODRIGUES, M. G. F.; **Remoção de cromo proveniente de efluentes sintéticos utilizando as argilas verde-lodo: sem tratamento e organofílica.** In: 25º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, Recife – PE, 2009.

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.

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

DANA, J. D. **Manual de mineralogia.** Livros Técnicos e Científicos, Rio de Janeiro, 642p., 1969.

DAVIS, D. W.; ROCHOW, T. G.; ROWE, F. G.; FULLER, M. L.; KERR, P. F.; HAMILTON, P. K. **Electron micrographs of reference clay minerals.** A. P. I. proj. 49. Columbia University, New York, 316p., 1950.

Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM). **Bentonita.** Sumário Mineral Brasileiro, 2006.

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

FOSTER, M. D., **Geochemical studies of Clay minerals. (II) Relation between ionic substitution and swelling in montmorillonite.** Amer. Miner. V. 38, p. 994, 1953.

GITIPOUR, S.; BOWERS, M. T.; BODOCSI, A. **The use of modified bentonite for removal of aromatic organics from contaminated.** J. Coll. Interf. Sci., n. 196, p. 191-198, 1997.

GOMES, C. F. **Argilas: o que são e para que servem**. 1ª edição, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 457p., 1988.

GONZAGA, A. C.; SOUSA, B. V. de; SANTANA, L. N. L.; NEVES, G. A. de; RODRIGUES, M. G. F. **Study of different methods in the preparation of organoclays from the bentonite with application in the petroleum industry**. Brazilian Journal of Petroleum and Gas, v. 1, p. 16-25, 2007.

GRIM, R. E. **Clay mineralogy**. McGraw-Hill Book Co., New York, 1953.

GRIM, R.E.; **Clay Mineralogy**, Science, 135, 890p., 1962.

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

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

IONASHIRO, M.; GIOLITO, I. **Nomenclatura, padrões e apresentação dos resultados em análise térmica**. Cerâmica, São Paulo, v. 26, p. 17-24, 1980.

JORDAN, J. W.; HOOK, B. J.; FINLAYSON, C. M. **Organophilic bentonites. II. Organic liquid gels**. J.Phys. Coll. Chem., v. 54, n. 8, p. 1196-1207, 1950.

JOSÉ, C. L.; PINTO, C. A.; VALENZUELA DIAZ, F. R.; BÜCHLER, P. M. **Sintetização de argilas organofílicas visando seu uso no controle ambiental de resíduos de fenol**. 46º Congresso Brasileiro de Cerâmica, São Paulo-SP, P. 1685-1695, 2002.

JOSÉ, C. V., **Obtenção e caracterização de argilas organofílicas preparadas em laboratório para adsorção de compostos fenólicos visando seu uso no controle ambiental de poluentes industriais**, Tese de Doutorado apresentada ao Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica da

Universidade de São Paulo. Orientador Prof. Dr. Pedro M. Buchler. São Paulo, 2003.

KAKEGAWA N., OGAWA M., *The intercalation of  $\beta$ -carotene into the organophilic interlayer space of dialkyldimethylammonium-montmorillonites*. Appl. Clay Sci., v. 22, p. 137-144, 2002. .

LAGALY, G.; REESE, M.; ABEND, S. *Smectites as colloidal stabilizers of emulsions I. Preparation and properties of emulsion with smectites and nonionic surfactants*. Appl. Clay Sci., v. 14, p. 83-103, 1999.

LAGALY, G., *Clays and clay Minerals*, V 30, p 215-222. 1982.

LEE, S. Y.; KIM, S. J. Expansion characteristics of organoclay as a precursor to Nanocomposites. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, v. 211,nº 1, p. 19-26, 2002.

LUMMUS, J.L.; AZAR, J.J. *Drilling Fluids Optimization: A Practical Field Approach*. Tulsa: Penn- Well Publishing Company, 1986. 294 p.

MACKENZIE, R. J.; *The classification and nomenclature of clay minerals*. Clays min. Bull., v. 4, p. 52, 1959.

MADEJOVÁ, J.; JANEK, M.; KOMADEL, P.; HERBERT, H. -J.; MOOG, H. C. *FTIR analyses of water in MX-80 bentonite compacted from high salinary salt solution systems*. Applied Clay Science.v. 20, p. 255-271, 2002.

MINITAB INC. STATISTICAL SOFTWARE – Data Analysis Software. Version 15, 2006.

MONTGOMERY, D.C; RUNGER, G.C. *Estatística Aplicada e probabilidade para Engenheiros*. 2a Ed. LTC Editora. São Paulo, 2003, 463p.

MONTGOMERY, D.C. *Design and analysis of experiments*. 4a ed. Jonh Wiley e Sons, Inc. New York, 1996, 703p.

MOORE, D. M.; REYNOLDS Jr., R. C. ***X-ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals***. Oxford University Press, 332p., 1989.

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

MORTLAND, M. M. ***Clay-organic complexes and interactions***. Adv. Agronomy 1970.

MORTLAND, M. M., SHAOBAI, S., BOYD, S. A. ***Clay-organic complexes as adsorbents for phenols and chlorophenols***. Clays and Clay Minerals 1986.

MOTA, M. F.; PEREIRA, K. R. O.; RODRIGUES, M. G. F.; SILVA, J. A.; CABRAL, S. B. ***Estudo do efeito de sais quaternários de amônio no processo de organofilização de argila esmectítica***. Congresso Brasileiro de Cerâmica, Foz do Iguaçu, 2010 a.

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

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

ODOM, I.E. Smectite clay minerals: properties and uses. ***Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences***, v. 311, nº 1517, p. 391-409, 1984.

OLIVEIRA, M. F. D. ***Estudo da modificação de bentonita para remoção de fenol em águas produzidas nas indústrias do petróleo.***, Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal-RN, 2009.

PAIVA, L. B. de; MORALES, A. R.; DÍAZ, F. R. V. **Argilas organofílicas: características, metodologias de preparação, compostos de intercalação e técnicas de caracterização**. Cerâmica, v. 54, nº 330, p. 213 – 226, 2008a.

PAIVA, L. B.; MORALES, A. R.; VALENZUELA-DIAZ, F. R. **Organoclays: properties, preparation and applications**. Appl. Clay Sci., v. 42, p. 8-24, 2008b.

PANPANIT, S.; VISVANATHAN, C. **The role of bentonite addition in UF flux enhancement mechanisms for oil/water emulsion**. J. Membr. Sci., v. 184, p. 59-68, 2001.

PARKER A., RAE, J. E., **Environmental Interaction of Clay**. Clays and the Environment. Springer-Verlag, Berlin, p. 271, 1998.

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

PEREIRA, K. R. O. de; HAANNA, R. A.; VIANNA, M. M. G. R.; PINTO, C. A.; RODRIGUES, M. G. F.; VALENZUELA-DIAZ, F. R. **Brazilian Organoclays as Nanostructured Sorbents of Petroleum-Derived Hydrocarbons**. Materials Research, v. 8, N.1, p. 77-80, 2005.

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

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**, PTECH, Atibaia, 2009.

QUEIROZ, M. B.; MOTA, M. F., SILVA, J. A.; LIMA, W. S.; RODRIGUES, M. G. **Preparação e caracterização das argilas organofílicas Brasgel e Verde-Lodo utilizadas na adsorção de solventes orgânicos**. Congresso Brasileiro de Cerâmica, Foz do Iguaçu, 2010 a.

QUEIROZ, M. B.; MOTA, M. F.; SILVA, J. A.; LIMA, W. S.; RODRIGUES, M. G. F. **Preparação e Caracterização das Argilas Organofílicas Brasgel e Verde Lodo utilizadas na adsorção de solventes orgânicos.** In: 1º Congresso Químico do Brasil, 2010, João Pessoa, 2010 b.

RODRIGUES, M. G. F. **Characterization of chocolate smectite clay of Boa Vista-Paraíba, Brazil, by SEM, XRF and RXD.** Acte Microscópica, p. 217-218, 2000.

RODRIGUES, M. G. F. **Physical and catalytic Characterization of smectites from Boa-Vista, Paraíba, Brazil.** Cerâmica, v. 146, p. 149-156, 2003.

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

RODRIGUES M. G. F., K. R. D. O. PEREIRA, F. R. VALENZUELA-DIAZ. **Obtenção e caracterização de materiais argilosos quimicamente ativados para utilização em catálise.** Cerâmica, v. 52, p. 260-263, 2006.

RODRIGUES, S. C. G.; PEREIRA, K. R. O. de; VALENZUELA-DIAZ, F. R.; RODRIGUES, M. G. F. **Preparação de argila organofílica destinada à utilização de adsorvente de derivados de petróleo.** In: 7º Encontro Brasileiro sobre Adsorção – EBA, Campina Grande – PB, p. 158, 2008.

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

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

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

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

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

SILVA, Adriana. A.; **Estudos de argilas organofílicas destinadas à separação óleo/água**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 116p., 2005.

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

SILVA, A. R. V.; FERREIRA, H. C. **Argilas bentoníticas: conceitos, estruturas, propriedades, usos industriais, reservas, produção e produtores/fornecedores nacionais e internacionais**. Revista Eletrônica de Materiais e Processos, v. 3, n. 2, p. 26-35, 2008

SILVA A. R. V.; FERREIRA H. C., **Esmectitas organofílicas: conceitos, estruturas, propriedades, síntese, usos industriais e produtores/fornecedores nacionais e internacionais**, Revista Eletrônica de Materiais e Processos, v.3.3, 2008.

SILVA, M. L. P.; SILVA, M. G. C.; RODRIGUES, M. G. F. **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.

SMITH, J. A., JAFFE, P. R. **Benzene transport through a landfill liner containing organophilic bentonite**. Journal of Environmental Engineering, v.120, p. 1559. 1994:

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

STANDARD METHODS OF TESTING SORBENT PERFORMANCE OF ADSORBENTS - DESIGNATION; ASTM F726 –99.

STANDARD METHODS OF TESTING SORBENT PERFORMANCE OF ADSORBENTS - DESIGNATION; ASTM F716 –82 (Reapproved 1993).

UGARTE, J.F. de O.; MONTE, M.B.M.; MIDDEA, A. **Adsorção e dessorção de óleo em vermiculita**. In: XXI Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa, Natal, RN, 2005.

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

VALENZUELA-DÍAZ, F. R. **Obtenção de argilas organofílicas partindo-se de argila esmectítica e do sal quaternário de amônio "ARQUAD 2HT-75"**, Anais do 43º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Florianópolis-SC, p. 43201-43213, 1999.

VALENZUELA-DÍAZ, F. R.; SOUZA SANTOS, P. de. **Studies on the acid activation of Brazilian smectitic clays**. Química Nova, v. 24, n.º 3, p. 345-353, 2001

VAN OLPHEN, H. **An introduction to clay colloid chemistry**, 2º ed. Krieger publishing company, Malabar, Florida 1991.

VELDE, B. **Origin and mineralogy of clays**. Springer-Verlag Berlim, 1992, p. 334.

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

VOLZONE, C.; RINALDI, J.O.; ORTIGA J. **Retention of gases by hexadecyltrimethylammonium–montmorillonite clays.** Journal of Environmental Management, v. 79, n. 3, p. 247–252, 2006.

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.

YAN, N.; MASLIYAH, J. H. **Adsorption and desorption of clay particles at the oil-water interface.** J. Colloid Interface Sci., v. 168, p. 386-392, 1994.

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