



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE

CENTRO DE TECNOLOGIA – CT

CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA – CCET

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE

PETRÓLEO - PPGCEP



DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**USO DE ARGILOMINERAIS E DIATOMITA COMO ADSORVENTE  
DE FENÓIS EM ÁGUAS PRODUZIDAS NA INDÚSTRIA DE  
PETRÓLEO.**

Renata Martins Braga

**Orientadora:** Prof<sup>ª</sup>.Dra. Dulce Maria de Araújo Melo

**Co-orientador:** Prof. Djalma Ribeiro da Silva

**Natal / RN, Setembro de 2008**

# **Livros Grátis**

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

**USO DE ARGILOMINERAIS E DIATOMITA COMO ADSORVENTE  
DE FENÓIS EM ÁGUAS PRODUZIDAS NA INDÚSTRIA DE  
PETRÓLEO.**

Renata Martins Braga

**Natal / RN, Setembro de 2008**

**Renata Martins Braga**

**Uso de argilominerais e diatomita como adsorvente de fenóis em águas produzidas na indústria de petróleo.**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Petróleo PPGCEP, da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Petróleo.

Aprovado em \_\_\_\_ de \_\_\_\_\_ de 2008.

---

Prof<sup>ª</sup>. Dra. Dulce Maria de Araújo Melo  
Orientador – UFRN

---

Prof. Dr. Djalma Ribeiro da Silva  
Co-orientador – UFRN

---

Prof. Dr. Antônio Souza de Araújo  
Membro Interno - UFRN

---

Prof. Dr. Marcus Antônio de Freitas Melo  
Membro Externo - UFRN

---

Prof<sup>ª</sup> Dra. Joana Maria de Farias Barros  
Membro Externo – UFCG

**BRAGA, Renata Martins** - Uso de argilominerais e diatomita como adsorvente de fenóis em águas produzidas na indústria de petróleo. Dissertação de Mestrado, UFRN, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Petróleo. Área de Concentração: Pesquisa e Desenvolvimento em Ciência e Engenharia de Petróleo. Linha de Pesquisa: Meio Ambiente na Indústria de Petróleo, Natal – RN, Brasil.

Orientadora: Prof<sup>ª</sup>. Dra. Dulce Maria de Araújo Melo

Co-orientador: Prof. Dr. Djalma Ribeiro da Silva

## **RESUMO**

---

A produção de petróleo no Brasil vem aumentando a cada ano. Em consequência, volumes crescentes de água de produção são gerados com grandes quantidades de contaminantes, o que traz vários problemas no descarte dessas águas. A preocupação para que as concentrações dos contaminantes da água produzida atendam as legislações vigentes para descarte de efluentes, tem sido extremamente importante para o desenvolvimento de diferentes técnicas de tratamentos da água produzida. O estudo de argilominerais como adsorventes de contaminantes orgânicos tem crescido de forma considerável, a fim de se aliar o baixo custo com a eficiência da preservação ambiental e saúde pública. Assim, este trabalho tem como objetivo conhecer as características dos argilominerais vermiculita, bentonita sódica, bentonita cálcica e da diatomita e avaliar seus desempenhos como adsorventes de fenóis na água produzida. Através das isotermas de adsorção pôde-se abservar os comportamentos adsortivos desses argilominerais e da diatomita para adsorção do fenol, principal composto fenólico encontrado na água produzida. Diferentes concentrações de soluções sintéticas de fenol foram postas em contato com estes adsorventes sob agitação e mesmas condições de temperatura. Os adsorventes apresentaram comportamento adsortivo favorável, porém a vermiculita e diatomita apresentaram pequena capacidade de adsorção, sendo sugeridas para adsorver pequenas concentrações de fenol no equilíbrio isotérmico.

---

**Palavras-chaves:** Água produzida, fenol, adsorventes argilominerais, diatomita.

## **ABSTRACT**

---

The oil production in Brazil has been increasing each year. Consequently, increasing volumes of water produced are generated with large quantities of contaminants, which brings many problems in disposing of these waters. The concern that the concentrations of contaminants in water produced meet existing laws for disposal of effluents, has been extremely important for the development of different techniques for treatment of water produced. The study of clay minerals as adsorbents of organic contaminants has grown considerably so in order to combine the low cost with the efficiency of environmental preservation and health issues. Thus, this study aims to understand the characteristics of vermiculite clay, sodium bentonite, calcium bentonite and diatomite and evaluate their performance as adsorbents for phenol in the water produced. Through adsorption isotherms it was possible to observe the behavior of these adsorptive clay and diatomite for adsorption of phenol, the main phenolic compound found in water produced. Different concentrations of synthetic solutions of phenol were put in touch with these adsorbents under same conditions of agitation and temperature. The adsorbents were composted adsorptive favorable, but the vermiculite and diatomite showed little capacity for absorption, being suggested for absorbs small concentrations of phenol in the balance isothermal.

---

**Key-words:** produced water, phenol, clay minerals adsorbents, diatomite.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço a Deus por todas as bênçãos em minha vida...

Meu agradecimento especial a Prof<sup>a</sup>. Dulce Maria de Araújo Melo pela oportunidade e por sua confiança no meu trabalho. Pelo seu exemplo de dedicação com o meio acadêmico, bem como, por toda orientação neste trabalho.

Ao Prof. Marcus Antônio de Freitas Melo por partilhar seus conhecimentos e experiências profissionais, por todas as sugestões e opiniões dadas neste trabalho.

Ao Prof. Djalma Ribeiro da Silva por está sempre disponível aos seus alunos e pela sua co-orientação neste trabalho.

A minha mãe por toda sua admiração, amor, paciência, cuidados a mim dedicado. Por todo o apoio e confiança naquilo que eu faço. E pelos seus melhores desejos.

Aos meus familiares, meu Pai, meu irmão Julio César, meu sobrinho Artur, Monalliza. Minhas tias, minha vó e meus amigos.

Aos meus amigos que eu amo e que estão sempre presentes nos meus melhores pensamentos: André Brasil e Layra Costa. André, obrigado pelas palavras e pela sintonia (mágica)!

Ao meu querido, Julio Cezar, por estar ao meu lado e fazer da minha vida mais feliz. Obrigado pela força, pelo carinho e companherismo.

A todos que fazem parte do LabTam: Alexandre, Ary, Auristela, Danilo, Elaine, Joana, José Antônio, Marta, Roberta, Romero e a Ylde. Agradeço por todo conhecimento compartilhado, pela atenção, pelos momentos de descontração e pelas amizades formadas.

Aos meus amigos Petrucia e Rodrigo pelos momentos bem vividos nos três anos de CEFET, pela amizade que irá ficar marcada em minha vida.

Aos meus colegas do LabCim, Érica, Rose, Bruno, Daniel, Flavia, Carina, Thiago Renovato, Diego, Andreza, Elizângela, enfim a todos que fazem parte dessa grande família, e que tornaram o meu dia a dia mais agradável.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Reservatório de petróleo.....	05
Figura 2.2 – Aromáticos (por classe) na água produzida (OGP, 2005).....	07
Figura 2.3 – Percentual de BTEX na água produzida nas instalações de óleo do Mar do Norte (OGP, 2005).....	08
Figura 2.4 – HPA na água produzida (OGP, 2005).....	09
Figura 2.5 – Exemplos de alguns fenóis existentes no petróleo.....	12
Figura 2.6 – (a) Bentonita cálcica (b) Bentonita sódica.....	20
Figura 2.7 – (a) Esquema de estrutura de argila policatiônica; (b) esquema de estrutura de argila monocatiônica; e (c) esquema de argila organofílica.....	21
Figura 2.8 – Diatomita em forma de pó com granulometria de 300#.....	23
Figura 2.9 – Vermiculita: (a) natural (b) expandida na granulometria de 200# e 100# respectivamente.....	26
Figura 2.10 – Fases de um processo de adsorção (Pimentel, 2005).....	30
Figura 2.11 – Esquema de cromatógrafo gasoso.....	33
Figura 4.1 – Derivação de fenóis.....	46
Figura 4.2 - Ilustração do processo de concentração e dessorção do fenol na microextração em fase sólida.....	47
Figura 4.3 – Cromatógrafo gasoso GC-3800, VARIAN.....	47
Figura 4.4 – Incubadora de bancada com rotação TE-420, TECNAL.....	49
Figura 4.5 – Esquema da coluna de leito fixo.....	50
Figura 5.1 – Difratoograma de raios- X da vermiculita. (Hb) Hidrobiotita; (V) vermiculita; e (Q) Quartzo.....	55
Figura 5.2 – Difratoograma de raios X da diatomita. (C) caulinita e (Q) Quartzo.....	55
Figura 5.3 – Difratoograma de raios X da bentonita cálcica. (M) Montmorilonita e (Q) Quartzo.....	56
Figura 5.4 – Difratoograma de raios X da bentonita sódica. (M) Montmorilonita e (Q) Quartzo.....	56
Figura 5.5 – Curva TG/DTA da vermiculita Expandida.....	57
Figura 5.6 – Curva TG/DTA da Diatomita.....	58
Figura 5.7 – Curva TG/DTA da Bentonita Cálcica.....	59
Figura 5.8 – Curva TG/DTA da Bentonita Sódica.....	59



Figura 5.9 – Espectro na região do infravermelho da vermiculita expandida.....	60
Figura 5.10 – Espectro na região do infravermelho da Diatomita.....	61
Figura 5.11 – Espectro na região do infravermelho da Bentonita Cálcica.....	62
Figura 5.12 – Espectro na região do infravermelho da Bentonita Sódica.....	62
Figura 5.13 – Microscopia eletrônica de varredura da vermiculita.....	63
Figura 5.14 – Microscopia eletrônica de varredura da diatomita.....	64
Figura 5.15 – Microscopia eletrônica de varredura da diatomita.....	65
Figura 5.16 – Microscopia eletrônica de varredura da bentonita cálcica.....	66
Figura 5.17 – Microscopia eletrônica de varredura da bentonita sódica.....	66
Figura 5. 18 - Cromatograma da água produzida da ETE de Guamaré.....	67
Figura 5.19 – Valores medianos dos principais compostos fenólicos presentes nas amostras de efluente da plataforma de Curimã – CE (PCR-1).....	68
Figura 5.20 – Isotermas de adsorção para a vermiculita.....	69
Figura 5.21 – Isotermas de adsorção para a diatomita.....	70
Figura 5.22 – Isotermas de adsorção para a bentonita sódica.....	71
Figura 5.23 – Isotermas de adsorção para a bentonita cálcica.....	72
Figura 5.24 – Curva de ruptura de adsorção de fenol em vermiculita com vazão de 5 mL/min.....	73
Figura 5.25 – Curva de ruptura de adsorção de fenol em vermiculita com vazão de 10 mL/min.....	74

## LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Concentração de BTEX na água produzida ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ) (OGP, 2005).....	09
Tabela 2.2 – Propriedades físicas e químicas do fenol (EPA, 2002).....	11
Tabela 2.3 – Composição típica de íons em águas ( $\text{g.L}^{-1}$ ), (HUNT, 1995).....	14
Tabela 2.4 – Classificação da qualidade dos depósitos de diatomitas.....	24
Tabela 5.1 – Composição química (% em óxidos) dos argilominerais em estudo.....	52
Tabela 5.2 – Características físicas dos materiais.....	53
Tabela 5.3. Distâncias interplanares características argilominerais citados abaixo....	54
Tabela 5.4. Concentrações dos compostos fenólicos da água produzida provenientes da ETE de Guamaré.....	68

# SUMÁRIO

RESUMO.....	iii
ABSTRACT.....	iv
LISTA DE FIGURAS.....	vi
LISTA DE TABELAS.....	viii
<b>1. Introdução.....</b>	<b>01</b>
<b>2. Aspectos Teórico fundamentais.....</b>	<b>04</b>
<b>2.1. Água Produzida.....</b>	<b>04</b>
<b>2.1.1. Contaminantes da água produzida.....</b>	<b>06</b>
2.1.1.1. <i>Compostos orgânicos na água produzida.....</i>	<i>06</i>
2.1.1.1.1. <i>Compostos aromáticos.....</i>	<i>07</i>
<i>Compostos aromáticos voláteis (BTEX).....</i>	<i>08</i>
<i>Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA).....</i>	<i>09</i>
2.1.1.1.2. <i>Fenóis.....</i>	<i>10</i>
2.1.1.1.3. <i>Compostos alifáticos.....</i>	<i>13</i>
2.1.1.2. <i>Compostos Inorgânicos na água produzida.....</i>	<i>14</i>
2.1.1.3. <i>Metais pesados.....</i>	<i>15</i>
2.1.1.4. <i>Radionuclídeos.....</i>	<i>15</i>
2.1.1.5. <i>Aditivos Químicos.....</i>	<i>16</i>
2.1.2. <i>Tratamentos de separação óleo e água em plataformas.....</i>	<i>16</i>
2.1.3. <i>Legislação ambiental.....</i>	<i>17</i>
<b>2.3. Argilominerais como Adsorventes.....</b>	<b>18</b>
2.3.1. <i>Bentonita.....</i>	<i>20</i>
2.3.2. <i>Diatomita.....</i>	<i>22</i>
2.3.3. <i>Vermiculita.....</i>	<i>25</i>
<b>2.4. Adsorção.....</b>	<b>27</b>
2.4.1. <i>Tipos de adsorção.....</i>	<i>28</i>
2.4.1.1. <i>Adsorção física.....</i>	<i>28</i>
2.4.1.2. <i>Adsorção química.....</i>	<i>29</i>
<b>2.5. Cromatografia Gasosa.....</b>	<b>31</b>
2.5.1. <i>Instrumentos para cromatografia gasosa.....</i>	<i>32</i>
<b>3. Estado da Arte.....</b>	<b>38</b>
<b>4. Procedimentos Experimentais.....</b>	<b>42</b>
<b>4.1. Caracterização dos adsorventes.....</b>	<b>42</b>
4.1.1. <i>Determinação da composição química.....</i>	<i>42</i>
4.1.2. <i>Difração de raios – X.....</i>	<i>43</i>
4.1.3. <i>Espectroscopia na região do infravermelho.....</i>	<i>43</i>
4.1.4. <i>Análise Termogravimétrica.....</i>	<i>43</i>
4.1.5. <i>Microscopia eletrônica de varredura.....</i>	<i>44</i>

4.1.6. <i>Determinação da área superficial</i> .....	44
4.1.7. <i>Densidade absoluta</i> .....	44
4.1.8. <i>Caracterização da água produzida em relação ao teor de fenol</i> .....	45
4.1.8.1. <i>Amostragem</i> .....	45
4.1.8.2. <i>Extração de fenóis por SPME</i> .....	45
4.1.8.3. <i>Análise cromatográfica</i> .....	46
4.2. <i>Ensaio de adsorção</i> .....	49
4.2.1. <i>Isotermas de adsorção</i> .....	49
4.2.2. <i>Ensaio de dinâmica de adsorção</i> .....	50
<b>5. Resultados e Discussão</b> .....	<b>51</b>
5.1. <i>Caracterização dos adsorventes</i> .....	51
5.1.1. <i>Fluorescência de raios-X por energia dispersiva</i> .....	51
5.1.2. <i>Propriedades físicas</i> .....	52
5.1.3. <i>Difração de raios X</i> .....	53
5.1.4. <i>Análise Térmica</i> .....	57
5.1.5. <i>Espectroscopia na Região do Infravermelho por transformada de Fourier-FT-IR</i> .....	60
5.1.6. <i>Microscopia eletrônica de varredura</i> .....	63
5.1.6.1. <i>Vermiculita</i> .....	63
5.1.6.2. <i>Diatomita</i> .....	64
5.1.6.3. <i>Bentonita</i> .....	65
5.1.7. <i>Quantificação Preliminar de fenol na água Produzida proveniente de Guamaré</i> .....	67
5.2. <i>Ensaio de adsorção</i> .....	69
5.2.1. <i>Isotermas de adsorção</i> .....	69
5.2.2. <i>Ensaio de dinâmica de adsorção</i> .....	72
<b>6. Conclusões</b> .....	<b>76</b>
<b>Referências</b> .....	<b>79</b>

---

# **Capítulo 1**

## **Introdução**

---

# 1. Introdução

Nas atividades de produção de óleo e gás são gerados resíduos e efluentes, dentre os quais destaca-se a água produzida, que consiste na água naturalmente presente na formação geológica do reservatório de petróleo, e/ou água de injeção (água injetada no poço para aumentar a produção). Plataformas de gás tendem a produzir menor volume de água produzida, porém com maiores concentrações de contaminantes orgânicos. Plataformas de óleo, ao contrário, geralmente produzem altos volumes de água produzida. Estes volumes de água produzida aumentam com o tempo, e podem, para campos maduros, chegar a mais de 10 vezes o volume de óleo produzido.

A água produzida é composta por óleo disperso, minerais dissolvidos oriundos da formação produtora, compostos orgânicos dissolvidos, compostos inorgânicos dissolvidos e dispersos e produtos químicos empregados no processo de perfuração/completação. Esta composição química varia amplamente e depende principalmente dos atributos geológicos, do tipo de reservatório e de sua maturidade. Estudos de avaliação da toxicidade aguda e crônica da água produzida têm evidenciado que os hidrocarbonetos aromáticos e os fenóis alquilados são os compostos que mais influenciam na toxicidade (Roe, 1999; E&P Forum, 1994; OGP, 2005).

Os fenóis são compostos de alta toxicidade, causam efeitos potenciais à saúde, sendo corrosivo e irritante para as membranas mucosas, podendo provocar, dependendo do tempo de contato e da concentração das soluções, severas lesões que podem ser fatais. Os Fenóis estão presentes em baixas concentrações no óleo e produtos refinados do petróleo, como o óleo diesel. Os compostos fenólicos mais abundantes no óleo são aqueles com radicais alquilas contendo de 2 a 9 átomos de carbono (NEFF, 2002).

A preocupação para que as concentrações de seus contaminantes atendam as legislações vigentes para descarte de efluentes, tem sido extremamente importante para o desenvolvimento de diferentes técnicas de tratamentos da água produzida.

O estudo de argilominerais como adsorventes de contaminantes orgânicos, metais pesados e até na remediação de derrames de óleo tem crescido de forma considerável. A fim de se aliar o baixo custo com a eficiência da preservação ambiental e saúde pública, muitos adsorventes estão sendo empregados para o tratamento de efluentes, dentre eles o carvão

ativado, diatomita modificada com óxidos de manganês, xisto retornado, sílica-gel, entre outros.

A abundância desses argilomineraias, principalmente, no nordeste do Brasil, bem como o seu baixo custo justifica a escolha destes como fortes candidatos a adsorventes para remoção de contaminantes oriundos da atividade petrolífera.

Nas últimas décadas, com avanço das pesquisas e do conhecimento na área, bem como o acentuado desenvolvimento registrado na petroquímica, a adsorção passou a ser utilizada como uma operação unitária importante. Atualmente, a adsorção é aplicada em processos de purificação e separação, apresentando-se como uma alternativa importante e economicamente viável em muitos casos.

A vermiculita, diatomita, bentonita cálcica e sódica são os argilomineraias em estudo neste trabalho. O objetivo desse estudo é conhecer as características desses argilomineraias através de suas caracterizações e avaliar seus desempenhos como adsorventes de fenol na água produzida.

---

**Capítulo 2**  
**Aspectos Teóricos Fundamentais**

---



## 2. Aspectos Teóricos Fundamentais

### 2.1. Água Produzida

Água produzida é um co-produto originado da exploração de hidrocarbonetos de petróleo (óleo e gás) dos reservatórios subterrâneos. A água está, naturalmente, presente nesses reservatórios e, embora, todos os esforços para se produzir seletivamente esses hidrocarbonetos de interesse, quantidades de água são produzidas, misturadas ao óleo no estado líquido, como vapor nos hidrocarbonetos gasosos, ou ainda como resultado da injeção de vapor para recuperação secundária de petróleo em reservatórios depletados.

Em função das diferentes composições das misturas de hidrocarbonetos e das diferentes condições de temperatura e pressão, existem três tipos de reservatórios a saber: reservatórios de líquidos (também chamados de reservatórios de óleo), reservatório de gás e reservatórios que possuem as duas fases em equilíbrio (Thomas, 2001). Os reservatórios de óleo são os de maior interesse devido o seu valor econômico. Esses possuem maiores volumes de hidrocarbonetos de petróleo no estado líquido e são, geralmente, associados com reservatórios de águas. Os reservatórios de gás são compostos por hidrocarbonetos no estado gasoso, não contendo quantidades significativas de óleo, possuem água dissolvida no gás que é produzida com o diferencial de pressão do poço e, também, podem ser acompanhados de reservatórios de água; e, reservatórios de óleo e gás, que contém uma mistura de óleo, gás e água em equilíbrio de acordo com suas densidades, como mostra a Figura 2.1. O volume de água produzida varia de acordo com o tipo do reservatório e com o tempo de produção dos poços contidos nesses reservatórios. Poços com longo tempo de produção tendem a produzir maiores volumes de água (de 75 a 95 %) devido a uma queda de pressão provocada pela saída de grande volume de óleo no decorrer de sua produção.

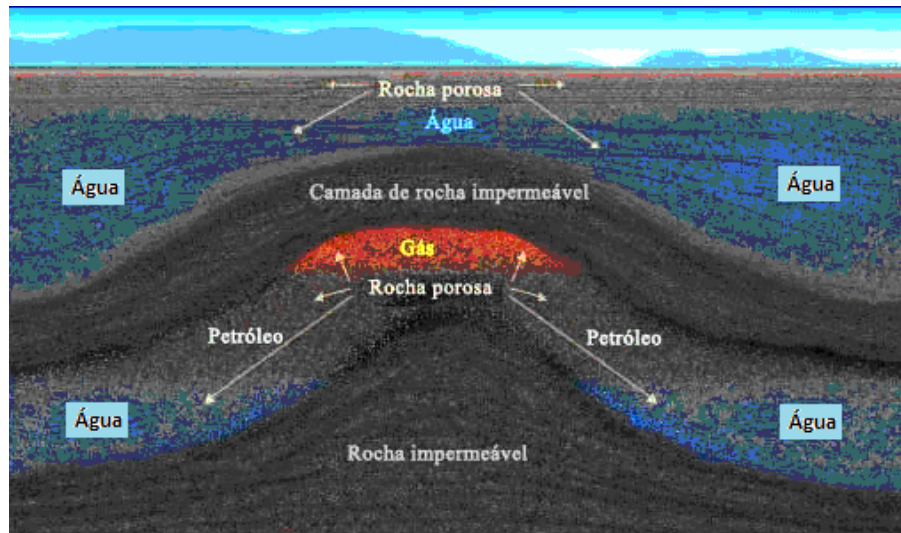


Figura 2.1 – Reservatório de petróleo

A água produzida, ou água oleosa como também é conhecida, é composta por óleo disperso, minerais dissolvidos oriundos da formação produtora, compostos orgânicos dissolvidos, compostos inorgânicos dissolvidos e dispersos e produtos químicos empregados no processo de perfuração/completação. Esta composição química varia amplamente e depende principalmente dos atributos geológicos do tipo de reservatório e de sua maturidade.

As águas produzidas de campos de gás possuem maior conteúdo de hidrocarbonetos aromáticos de baixo peso molecular, tais como BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno), hidrocarbonetos muito tóxicos devido sua alta solubilidade em água. Entretanto, o valor total de água produzida pelos campos de gás é muito menor do que os campos de óleo. Enquanto muitos campos de gás descarregam menos de 10 m<sup>3</sup> de água por dia, a maioria dos campos produtores de óleo descarregam centenas ou até mesmo milhares de m<sup>3</sup> de água por dia (OGP, 2005).

Devido aos seus constituintes esse tipo de água possui alta toxicidade, necessitando de cuidados para o seu armazenamento e descarte. Atualmente, a maior preocupação com relação aos processos de tratamento e purificação dessas águas diz respeito aos contaminantes que permanecem dissolvidos, os quais são mais difíceis de serem removidos por técnicas de tratamentos convencionais.

O tratamento da água tem por finalidade recuperar parte do óleo presente em emulsão e condicioná-la para reinjeção ou descarte atendendo a legislação ambiental vigente. Os fluidos produzidos passam por separadores, que podem ser bifásicos (óleo/gás) ou trifásicos (óleo/gás/água), e em seguida, a água oleosa é submetida a processos de tratamentos

convencionais. Em muitos casos, uma série de métodos pode ser necessário para se obter o tratamento em níveis desejáveis.

### **2.1.1. Contaminantes da água produzida**

A água produzida esteve em contato com a formação geológica por milhares de anos, contém ampla variedade de sais inorgânicos dissolvidos e compostos orgânicos característicos oriundos da formação geológica; além de partículas de óleo dispersas e produtos químicos utilizados nos processos de perfuração/completação. Sua complexa composição depende da natureza do reservatório e do tempo de produção do poço.

#### ***2.1.1.1. Compostos orgânicos na água produzida***

Os compostos orgânicos naturais presentes nas águas produzidas podem ser divididos em quatro grupos principais: alifáticos (incluindo os naftênicos), aromáticos, polares e ácidos graxos. A quantidade relativa e a distribuição de peso molecular destes compostos variam de poço para poço (Oliveira, 2000).

Os hidrocarbonetos estão dissolvidos na água como resultado de suas solubilidades, portanto, diferentes compostos de hidrocarbonetos possuem diferentes solubilidades em água. Alguns compostos, tais como os hidrocarbonetos alifáticos são encontrados predominantemente em uma fase dispersa (não dissolvidos), enquanto outros, como ácidos carboxílicos, são principalmente encontrados dissolvidos. Compostos aromáticos são encontrados tanto em uma fase como em outra e alguns ainda são encontrados em ambas as fases, dependendo do seu peso molecular e complexibilidade da estrutural (OGP, 2005).

### 2.1.1.1.1. Compostos aromáticos

Compostos aromáticos possuem uma ou mais estrutura de anéis que estão conectadas em parte por uma ligação particularmente estável, ligação  $\pi$  deslocalizada. O benzeno é o mais simples desta classe de compostos, consiste em seis átomos de carbono e seis átomos de hidrogênio, é um composto monoaromático (OGP,2002).

Os compostos aromáticos da água produzida podem ser subdivididos em três principais categorias:

- Compostos monoaromáticos altamente voláteis: benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno (conhecidos como BTEX);
- Compostos de 2 anéis: naftaleno, fenantreno e dibenzotiofeno (NPD).  
Possuem 2 ou 3 anéis nos compostos aromáticos;
- Compostos contendo 3 ou mais anéis: hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA's).

Os compostos aromáticos encontrados na água produzida do Mar do Norte tem sido usados como referencial para as diversas campanhas realizadas no Brasil, conforme é mostrado na Figura 2.2.

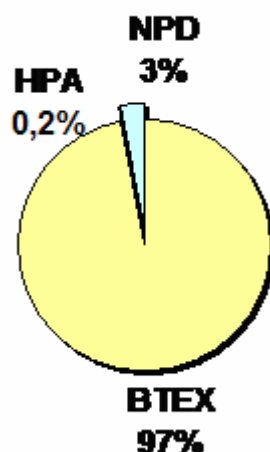


Figura 2.2 – Aromáticos (por classe) na água produzida (OGP, 2005).

### **Compostos aromáticos voláteis (BTEX)**

O conjunto dos compostos aromáticos Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xileno (BTEX) são formados por moléculas, cuja estrutura é fechada em forma de anel, possuindo ligações simples e duplas intermitentes entre seus átomos de carbono. A molécula mais simples é o benzeno, a qual pode conter uma ramificação com radical alquila e formar o tolueno, ou ainda duas ramificações e ser denominada de xileno. Esses compostos são altamente voláteis e de baixo peso molecular, genericamente denominados BTEX (Rosa, 2001).

Esses compostos estão presentes em qualquer água produzida, mas existe uma diferença significativa em sua concentração em campos de óleo e gás (Tabela 2.1). Os dois compostos mais leves, benzeno e tolueno são encontrados em concentrações significativamente maiores em campos de gás do que em campos de óleo, e esses compostos representam as duas maiores concentrações dos campos de gás (OGP, 2005).

A Figura 2.3 demonstra os percentuais de benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno presentes na água produzida, nas instalações de óleo, do mar do norte.

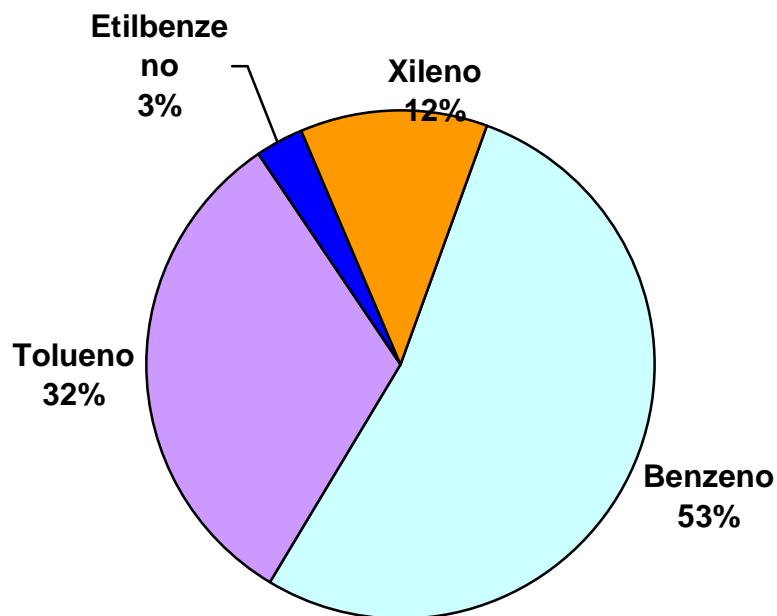


Figura 2.3 – Percentual de BTEX na água produzida nas instalações de óleo do Mar do Norte (OGP, 2005).

Tabela 2.1 – Concentração de BTEX na água produzida ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ) (OGP, 2005).

	Instalações de óleo		Instalações de gás	
	Min - Max	Valor mais encontrado	Min-Max	Valor mais encontrado
<b>Benzeno</b>	1,1-10	4,6	1,6-43,4	5,4
<b>Tolueno</b>	0,7-5,2	2,8	0,4-26,5	2,7
<b>Etilbenzeno</b>	0,1-0,5	0,25	0,07-3,9	0,24
<b>Xileno</b>	0,3-2,5	1,0	0,2-13,8	0,99

### *Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA)*

Os HPA's são um grupo de componentes com ampla variedade de estruturas e propriedades. Eles são relativamente insolúveis em água e seus potenciais de bioacumulação aumentam com o aumento dos seus pesos moleculares. Constituem menos de 2% dos aromáticos contidos na água produzida e suas concentrações individuais diminuem com o aumento do número de anéis na sua estrutura química (Figura 2.4).



Figura 2.4 – HPA na água produzida (OGP, 2005).

### 2.1.1.1.2.. Fenóis

Os fenóis são compostos de fórmula geral ArOH, em que representa Ar representa um grupo fenilo, fenilo substituto. Os fenóis diferem dos álcoois por terem o grupo –OH ligado diretamente a um anel aromático.

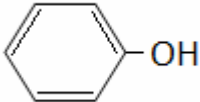
Os fenóis mais simples são líquidos ou sólidos de baixo pontos de fusão; devido a existência de hidrogênio entre as moléculas, apresentam pontos de ebulição elevados. O fenol propriamente dito, é menos volátil que a água, e, é relativamente solúvel em água (9 g por 100 g de água), provavelmente, devido a formação de ligações de hidrogênio com este solvente; quase todos os outros fenóis são praticamente insolúveis em água (Boyd, 1988). Possuem cheiro desagradável possivelmente detectável a uma concentração de 40 ppb em ar e entre 1 a 8 ppm em água (ATSDR, 1998).

É produzido através de processos naturais e antropogênicos. Ocorre naturalmente em alguns alimentos, em excreções animais e humanas, decomposições de matéria orgânica, é produzido no intestino através do metabolismo de aminoácidos aromáticos, é responsável pelas fragâncias de plantas, como também é um dos componentes de óleos essenciais. O fenol era obtido por destilação do alcatrão da hulha, mas ultimamente é sintetizado a partir do benzeno. Atualmente, vem sendo utilizado como um intermediário na produção de resinas fenólicas, que são utilizadas em compensados de madeira, adesivos, produtos automotivos, entre outros. Como é tóxico para bactérias e fungos é utilizado como fungicida e desinfetante. Devido ao seu efeito anestésico, é usado em medicamentos e loções anti-sépticas. Também é empregado na produção de fibras sintéticas como o *nylon* e em resinas *epoxy* (EPA, 2002).

O grupo OH também é denominado Hidróxi, por isso os fenóis são chamados de Hidroxibenzenos, e devido à capacidade de reagirem com bases, recebem a denominação de ácidos fênicos. Essa característica ácida é devido à presença do hidrogênio na hidroxila, o grupo se desprende por ionização quando entra em contato com a água, e torna a solução mais ácida.

As propriedades físicas e químicas do fenol são mostradas na tabela 2.3.

Tabela 2.2. Propriedades físicas e químicas do fenol (EPA, 2002).

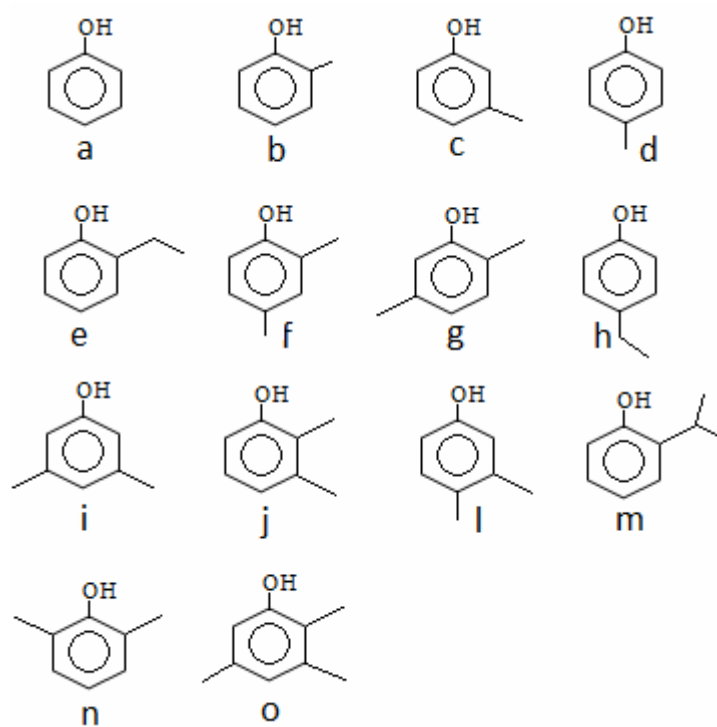
Propriedades	Dados	Referência
Número de registro CAS	108-95-2	Lide,1993
Sinônimos	Benzenol, hidroxibenzeno, monofenol,oxibenzeno, álcool fenil, hidróxido fenil, hidrato fenil.	ATSDR, 1998
Nomes comerciais Registrados	Ácido fênico, álcool fênico	ASTDR, 1998
Ponto de fusão (°C)	43	Lide, 1993
Ponto de ebulição (°C)	181,8	Lide, 1993
Pressão de vapor, a 25°C	0,3513	HDSB,1996
Densidade, a 20°C relativa para a densidade da H2O a 4°C.	1,0576	Lide, 1993
Ponto de Fulgar	85°C	ATSDR,1998
Odor	0,047 ppm (0,18 mg/m <sup>3</sup> ) - resposta 100% 0,006 ppm (0,02 mg/m <sub>3</sub> ) – sensível	U.S. EPA, 1986d
Solubilidade em água, g/L a 25°C.	87	Lide, 1993
Acidez (pka)	9,95	
Peso molecular	94,12	
Formula ímpirica	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O	
Estrutura química		

O Fenol é facilmente absorvido pela inalação e pelas rotas dermal e oral. Uma vez absorvido, é rapidamente distribuído pelo corpo, embora os níveis no pulmão, fígado e rins são relatados como sendo maiores do que nos outros órgãos. A eliminação pelo corpo é



rápida, primeiramente como sulfato na urina, não aparecendo com efeito acumulativo significativo no corpo (EPA, 2002). Ainda assim causam efeitos potenciais à saúde, sendo corrosivo e irritante para as membranas mucosas, podendo provocar desde um eritema até uma necrose e gangrena dos tecidos, dependendo do tempo de contato e da concentração das soluções. O maior perigo do fenol é a habilidade de penetrar rapidamente na pele, causando severas lesões que podem ser fatais.

Os Fenóis estão presentes em baixas concentrações no óleo e produtos refinados do petróleo, como o óleo diesel. Os compostos fenólicos mais abundantes (Figura 2.5) são aqueles com radicais alquilas contendo de 2 a 9 átomos de carbono (Neff, 2002).



- |                 |                     |                     |                        |
|-----------------|---------------------|---------------------|------------------------|
| a. Fenol        | e. 2-etilfenol      | i. 3,5-dimetilfenol | n. 2,6-dimetilfenol    |
| b. 2-metilfenol | f. 2,4-dimetilfenol | j. 2,3-dimetilfenol | o. 2,3,5-trimetilfenol |
| c. 3-metilfenol | g. 2,5-dimetilfenol | l. 3,4-dimetilfenol |                        |
| d. 4-metilfenol | h. 4-etilfenol      | m. 2-isopropilfenol |                        |

Figura 2.5. Exemplos de compostos de fenóis existentes no petróleo.

Compostos fenólicos são considerados resíduos perigosos que podem ser liberados no ambiente aquático por refinarias de petróleo, descartes de águas produzidas, indústrias do aço, indústrias farmacêuticas, resinas fenólicas, fertilizantes *etc.* Fenol e compostos relacionados são tóxicos para os seres humanos e vida aquática. Com o aumento dos resíduos aquáticos industriais a demanda para remoção de compostos orgânicos incluindo o fenol tem aumentado. Adsorção de fenol por diferentes adsorventes é investigada para encontrar a relação entre capacidade adsortiva e características dos adsorventes, como área superficial, tamanho e distribuição de poros, para aplicação em processos de tratamento de efluentes com a finalidade de normalizar as faixas de concentrações desses poluentes a níveis aceitáveis.

#### **2.1.1.1.3. Compostos alifáticos**

Os compostos alifáticos consistem em grupos de carbonos e hidrogênios ligados por ligações simples, duplas ou triplas. Os alcanos são os compostos mais simples deste grupo, sendo formado por ligações simples de carbono e hidrogênio. Estes compostos também são conhecidos como parafinas ou hidrocarbonetos saturados. Os alcenos ou oleofinas possuem uma ligação dupla entre os carbonos, o que os diferenciam dos alcanos. Já os alcinos ou acetilenos, como também são conhecidos, se caracterizam por uma tripla ligação entre os carbonos.

Para compostos da mesma família de hidrocarbonetos a toxicidade aumenta com a diminuição da peso molecular do composto. Moléculas menores tendem a ser mais tóxicas do que moléculas maiores. Para pesos moleculares de hidrocarbonetos similares a toxicidade varia de acordo com a família. A toxicidade das famílias dos hidrocarbonetos geralmente aumenta na seguinte ordem: alcanos, alcenos, cicloparafinas, aromáticos e hidrocarbonetos poliaromáticos (Reis, 1996).

### 2.1.1.2. Compostos Inorgânicos na água produzida

Água de produção *offshore* geralmente se assemelha à água do mar porém em alguns campos apresentam maior salinidade e menor pH. A salinidade varia dependendo da fonte geológica do reservatório e do processo de produção.

Os compostos inorgânicos mais abundantes presentes na água produzida são os íons cloretos, sódio, cálcio, magnésio, amônia e sulfeto. Essas espécies podem ser derivadas, em parte, da atividade microbiana nas linhas de produção. Embora a presença de amônia possa ser de origem bacteriana, a origem desta espécie nas águas produzidas pode ser, também, dependente das condições geológicas da formação produtora (Tibbetts *et al*, 1992; Swan *et al*, 1994). A Tabela 2.2 apresenta as diferentes concentrações dos íons em diferentes meios, tais como água do mar, águas de rios, água intersticial de sedimento lamoso e água de formação de um campo de petróleo nos EUA. Observa-se concentrações mais elevadas de sódio, cálcio, magnésio e cloretos nas águas de formação do campo petrolífero (Hunt, 1995).

Tabela 2.3. Composição típica de íons em águas (g L<sup>-1</sup>), (Hunt, 1995).

	Água de rio	Água do mar	Água intersticial – Lama		Água de campos de óleo	
			9,5 m	355 m	1570 m	1814m
<b>Cátions</b>						
Na <sup>+</sup>	0,006	10,8	10,5	7,8	53,9	57
K <sup>+</sup>	0,002	0,4	0,4	0,3	-	-
Mg <sup>2+</sup>	0,004	1,3	1,3	0,4	2,1	2,2
Ca <sup>2+</sup>	0,015	0,4	0,4	2,7	15	18,0
<b>Ânions</b>						
Cl <sup>-</sup>	0,008	19,4	19,6	23,4	115,9	126,0
HSO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	0,11	2,7	2,8	2,8	0,1	0,07
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,059	1,4	0,1	0,05	0,05	0,06
Total	0,105	36,4	35,1	37,4	187	2,3

A salinidade de águas intersticiais em reservatórios de arenitos aumentam de 2 a 50 mgL<sup>-1</sup> a cada 100 m de acréscimo de profundidade. O aumento da salinidade é causado primariamente pela dissolução do sal de leitos de diápiros (*plugs* de sal) e evaporitos e secundariamente por membranas semipermeáveis dos folhelhos. Após os 300 primeiros metros de soterramento, a água tende a deixar o folhelho por diversos sistemas de fratura vertical. Águas intersticiais de sedimentos clásticos (compostas por areia, argila e silte) sofrem diversas trocas na composição química nas primeiras centenas de metros de soterramento (Hunt, 1995).

### **2.1.1.3. Metais pesados**

A água produzida contém os mesmos sais e metais da água do mar, embora em razões e concentrações diferentes. Essas razões refletem a idade da formação geológica (Collins, 1975; OGP, 2005). Dentre os metais presentes na água produzida a composição mais, frequentemente, encontrada é referente aos metais bário e ferro (E&P Forum, 1994; Roe, 1999; OGP, 2005). A presença desses traços de metais na água produzida é resultado da lixiviação e dissolução de rochas características dos reservatórios.

Vários metais podem ser encontrados na água produzida, a maioria dos quais em concentrações maiores do que os encontrados em águas do mar de ambientes não contaminados. Por exemplo: cádmio, cobre, níquel, chumbo e zinco podem estar presentes em concentrações mais de 1000 vezes acima das encontradas na água do mar natural (Swan *et al*, 1994). O sulfato de bário e os sulfetos de cádmio, cobre, níquel e chumbo são pouco solúveis, e, geralmente, existe uma relação inversa entre a concentração do metal e do ânion.

### **2.1.1.4. Radionuclídeos**

Diversas ocorrências naturais de material radioativo são encontradas na água produzida. A mais abundante geralmente é o Radio-226 e Radio-228 (Neff, 2002). O radio é derivado do decaimento radioativo do urânio e do thorium associado com certas rochas e argilas no reservatório (OGP, 2005). Diversas outras ocorrências naturais de radionuclídeos

são encontradas na água produzida, incluindo Bi 212, Bi-214, Ac-228, Pb-210, Pb-212 e Pb-214 (Roe, 1999).

#### **2.1.1.5. Aditivos Químicos**

Uma grande variedade de produtos químicos é adicionada no processo de produção para resolver ou prevenir problemas operacionais. Os principais aditivos utilizados no processo de produção são: inibidores de crustações, inibidores de corrosão, biocidas, desemulsificantes, aditivos para o tratamento de água (coagulante e floculante), inibidores de deposição de parafinas/asfaltenos e antiespumantes. Estes aditivos conferem à água substâncias características com diferentes composições e concentrações.

#### **2.1.2. Tratamentos de separação óleo e água em plataformas**

O petróleo produzido passa por um tratamento primário, que tem por finalidade a separação e tratamento das fases óleo, água e gás, sob condições controladas. O processo de tratamento do óleo é composto por separadores bifásicos/trifásicos, tratadores eletrostáticos e o condicionamento do gás é composto por sistemas de compressão, desidratação de gás e remoção de gases ácidos quando necessário. Toda água separada neste processo é enviada para o sistema de tratamento da água produzida. O óleo é estabilizado nos separadores de produção, isto é, a quantidade de gás dissolvida é reduzida aos níveis exigíveis para a etapa de transferência, bem como são reduzidos seus teores de água e sedimentos para um máximo de 1% no óleo (BSW 1%). Esta condição tem fundamental importância para a fase de refino do petróleo, pois o não atendimento a condição BSW pode causar problemas nas torres de destilação e nos catalisadores de craqueamento catalítico, devido aos sais presentes na água. O gás separado é condicionado utilizando-se os tratamentos citados para escoamento através dos gasodutos, e para consumo interno nas plataformas. E o óleo recuperado é recirculado para o processo (Gabardo, 2007).

A água proveniente de todo o processo é enviada para um sistema de tratamento de água composto por hidrociclones e/ou flotores e/ou vaso degaseificador. O tratamento da

água tem por finalidade tratar a água de forma a obter os menores valores de TOG (teor de óleos e graxas) possíveis, sendo então descartada no mar ou reinjetada. A rejeição de água produzida para recuperação adicional de óleo já é uma tecnologia muito utilizada, pois resolve o problema ambiental de descarte da água e proporciona economia de água doce de boa qualidade.

As tecnologias usadas para remoção de óleo da água produzida têm mudado consideravelmente nas últimas duas décadas. Em parte decorrentes das regulamentações ambientais, em parte por iniciativa da própria indústria, para melhorar seu desempenho. Várias tecnologias surgiram, e muitas delas são frequentemente classificadas como melhor tecnologia disponível no momento (em inglês BAT- *Best Available Techniques*). Como esperado a maioria delas remove apenas óleo disperso e algumas delas são, também, capazes de reduzir componentes aromáticos. No entanto o desempenho alcançado em cada sistema dependerá das variáveis do processo de cada instalação, tais como: tipo do reservatório, temperatura, pressão, tipo de óleo e viscosidade, estabilidade da emulsão, tamanho da gota de óleo, salinidade da água, velocidade de fluxo, entre outras. Cada uma destas variáveis pode afetar significativamente o desempenho de qualquer das tecnologias, de acordo com BAT (OGP, 2002).

### **2.1.3. Legislação ambiental**

A medida mais comum do potencial do impacto ambiental de um material é sua toxicidade. Essa toxicidade ocorre quando um material causa um efeito deletério em um organismo, população ou comunidade. Esses efeitos podem variar de uma desorientação temporária até a letalidade (Reis, 1996).

O impacto ambiental provocado pelo descarte da água produzida é, geralmente, avaliado pela toxicidade de seus constituintes, concentrações, quantidade de compostos orgânicos e inorgânicos e tipo de comunidade biótica a que foi exposta. Os contaminantes presentes podem causar diferentes efeitos sobre o meio ambiente, porque alguns permanecem dissolvidos ao passo que outros tendem a sair em solução. Acredita-se que os efeitos mais nocivos ao meio ambiente são aqueles relacionados aos compostos que permanecem solúveis após o descarte da água produzida (Oliveira, 2000).

O único parâmetro regulamentado por órgãos de legislação para a água produzida é o teor de óleos e graxas. As legislações que regulamentam o descarte da água produzida no mundo são muito variáveis, porém a maioria dos países especifica como média mensal de  $40 \text{ mgL}^{-1}$  e máximo de  $100 \text{ mgL}^{-1}$ . Várias convenções têm sido realizadas para regulamentar o descarte de águas produzidas em mares regionais. Apesar de internacionais estas convenções formam a base legal para as regulamentações regionais de cada país.

No Brasil, no período de 2005-2007, esteve em discussão junto ao Conselho Nacional de Meio Ambiente – CONAMA, a nova resolução (393, 2007) que prevê o descarte de água produzida com concentração média mensal de  $29 \text{ mgL}^{-1}$  de óleos e graxas e máxima concentração diária de  $40 \text{ mgL}^{-1}$ , medido por gravimetria. De acordo com a resolução (CONAMA 357, 2005) a quantidade máxima de fenóis nos efluentes de qualquer fonte poluidora não devem ultrapassar o valor de  $0,5 \text{ mgL}^{-1}$  para que possam ser descartados nos corpos d'águas.

Na nova regulamentação também está previsto que os operadores de plataformas realizarão o monitoramento anual da água produzida a ser descartada nas plataformas, dos seguintes parâmetros: metais, radioisótopos, HPAs, BTEXs, Fenóis, THP, COT; pH, temperatura, salinidade, nitrogênio amoniacal e também ensaios de toxicidade crônica com organismos marinhos padronizados.

### **2.3. Argilominerais como Adsorventes**

O surgimento de novas tecnologias acompanhadas com o desenvolvimento industrial ocorrido nas últimas décadas causam danos ao meio ambiente. Esse desenvolvimento deve ser compatível com a preservação dos recursos naturais, e para isso novas técnicas de tratamentos de efluentes se fazem necessárias a fim de se aliar o baixo custo com a eficiência da preservação ambiental e saúde pública.

O interesse no estudo dos argilominerais como adsorventes vem crescendo consideravelmente, principalmente, no que diz respeito as suas composições, estruturas e propriedades. Devido a seu baixo custo as argilas são de grande interesse como adsorventes industriais, podendo ser também utilizadas em produtos farmacêuticos e veterinários, cargas

para plásticos, tintas, inseticidas, com a finalidade de aumentar o volume e modificar as propriedades desses materiais.

Com o desenvolvimento da indústria petrolífera os argilominerais naturais como a montmorilonita, illita, vermiculita, bentonita, diatomita estão sendo requisitados para os vários segmentos da indústria do petróleo, sendo utilizados como aditivos em processos de perfuração e até como materiais adsorventes com a finalidade de minimizar os efeitos de derrames acidentais de óleo em águas marinhas ou doces, além de remover metais pesados e contaminantes orgânicos em matrizes aquosas.

Segundo Santos (1989), a argila é um material natural, terroso de granulometria fina, que geralmente adquire, quando umedecido em água, certa plasticidade, e rigidez depois de submetidos a um aquecimento adequado. No conceito moderno, consideram-se as argilas como compostas essencialmente de partículas extremamente pequenas de um ou mais membros de certo grupo de substâncias denominadas de argilominerais (Rodrigues *et al.*, 2004), que são essencialmente silicatos hidratados de alumínio geralmente cristalinos podendo conter ferro e magnésio, além de apresentar em sua composição ainda outros minerais, matéria orgânica e sais solúveis. Sob o ponto de vista físico-químico, essas argilas podem ser consideradas como sistemas dispersos de minerais, nos quais predominam partículas de diâmetro abaixo de 2 mm (Grim, 1953). A maioria dos argilominerais é subdividida em função de suas propriedades estruturais e são essas propriedades que fornecem o desempenho desse material para as mais diversas aplicações (Grim, 1963).

O uso de argilominerais na adsorção depende de diversos fatores tais como pH, tipo e concentração do material adsorvido, tempo de adsorção, além das características da argila a ser usada (Melo *et al.*, 2000). A abundância desses argilominerías, principalmente, no nordeste do Brasil, bem como o seu baixo custo justifica a escolha destes como fortes candidatos a adsorventes para remoção de contaminantes oriundos da atividade petrolífera.

Diversos trabalhos de pesquisa vêm sendo desenvolvidos com enfoque principal na capacidade de adsorção de argilas e xisto retornado (Pimentel, 2005). Estudos de adsorção de Pb (II), Cd (II) e Zn (II) em diatomita modificada com óxidos de manganês, foram feitos com o objetivo de se verificar sua eficiência (Khraisheh *et al.*, 2004). Estudos realizados indicaram que a vermiculita é um bom adsorvente para retirada de metais pesados em solução, entretanto o processo é dependente de vários fatores, tais como: características físico-químicas do sólido, tempo de reação, concentração de íons e o pH do meio (em pH mais alto, a vermiculita tem sua capacidade adsorvente aumentada). Uma tecnologia para tratamento de água baseada na síntese de uma organobentonita para a remoção simultânea de fenóis em uma etapa foi



desenvolvida por Jianfeng *et al.* (2007). Nesse estudo foram analisados alguns fatores, tais como: os efeitos do tempo do contato, do pH e do sal inorgânico na remoção dos contaminantes pela bentonita. Os resultados cinéticos mostraram que os fenóis e o brometo do cetiltrimetilamônio (CTMAB) poderiam ser removidos pela bentonita em 25 minutos. Os resultados indicaram que o processo de remoção de contaminantes orgânicos por bentonita em uma única etapa é uma tecnologia eficiente, simples e de custo baixo (Jianfeng & Zhu, 2007).

### 2.3.1. Bentonita

Bentonitas são argilas compostas predominantemente por argilas esmectíticas (geralmente montmorilonitas), illita e caulinita e caracterizadas por apresentarem cristais elementares com uma folha de octaedros, com alumínio no centro e oxigênios ou hidroxilas nos vértices, entre duas folhas de tetraedros, com silício no centro e oxigênios nos vértices, formando camadas denominadas de 2:1. Substituições isomórficas do  $Al^{3+}$  por  $Si^{4+}$  na folha de tetraedros e  $Mg^{2+}$  ou  $Fe^{2+}$  por  $Al^{3+}$  na folha de octaedros acontecem na formação geológica das argilas, resultando em carga negativa na superfície das mesmas (Shen, 2001). Essa carga negativa é compensada pela presença de cátions no espaço interlamelar (Melo *et al.*, 2000). Quando há preponderância de um tipo de cátion, por exemplo, sódio ou cálcio a bentonita é chamada pelo cátion como sódica ou cálcica (Figura 2.6); quando não há preponderância de um tipo de cátion a bentonita é chamada de policatiônica (Pereira, 2007), Figura 2.7.

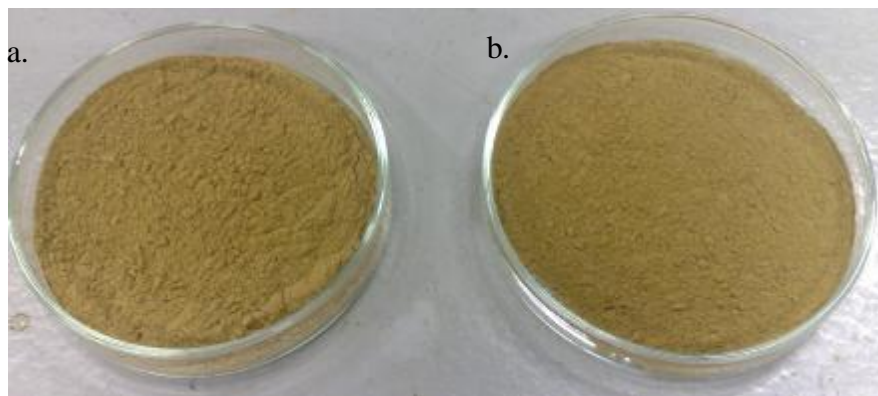


Figura 2.6. (a) Bentonita cálcica (b) Bentonita sódica

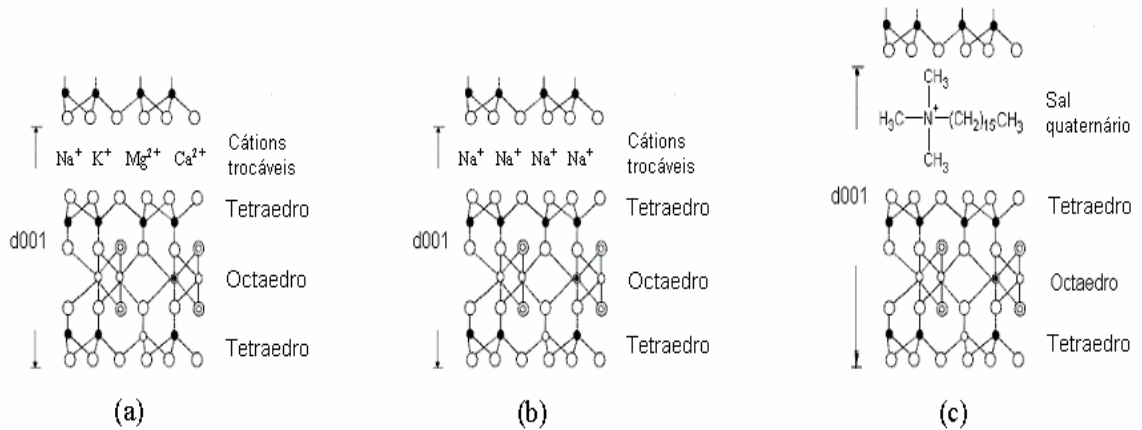


Figura 2.7. (a) Esquema de estrutura de argila policatiônica; (b) esquema de estrutura de argila monocatiônica; e (c) esquema de argila organofílica.

A Paraíba concentra cerca de 62,0% das reservas nacionais que totalizaram cerca de 39 milhões de toneladas segundo o Departamento Nacional de produção Mineral (DNPM, 2001). A quantidade de bentonita bruta e beneficiada produzida em 2000 representou 96,0% da produção brasileira. No segmento de processamento, onde além do beneficiamento simples de desintegração, homogeneização e secagem, são realizadas a ativação, pela adição do carbonato de sódio (barrilha) transformando-se a bentonita, naturalmente cálcica em sódica (DNPM). As argilas bentoníticas de Boa Vista–PB formam pequenos depósitos distribuídos ao longo de 20 Km de extensão. São usadas como agente tixotrópico em fluidos para perfuração de poços de petróleo, como corretores de solo, como suportes para catalisadores e como adsorventes de metais pesados, provenientes de água de perfuração de poços, e águas residuárias advindas da indústria de beneficiamento de couro e de tecidos.

Esse tipo de material pode apresentar cores diferentes dependendo de sua composição química e do solo no qual é encontrada. As principais tonalidades das cores observadas são: chocolate, verde, bofe, vermelho e branco, embora nas jazidas sejam encontradas cores combinadas dessas principais cores mencionadas acima. As empresas mineradoras e beneficiadoras locais de argila bentonita utilizam as cores como guia para lavar, estocar e beneficiar. As propriedades tecnológicas das argilas demonstram certa dependência das cores existentes. Existe uma relação distinta entre as cores da bentonita e a

composição química e mineralógica nas jazidas de bentonita de Boa Vista. A localização da jazida, em geral, é ponto estratégico para determinada cor do argilomineral, conseqüentemente, tem sido demonstrado pequenas variações químicas em função da sua coloração, o que faz com que o minerador classifique esse material em relação a sua qualidade.

A forma sódica é capaz de inchar quando submetida à presença de água, absorvendo água entre suas camadas tetraédricas e octaédricas, permitindo-lhe uma capacidade de troca de cátions (troca iônica) o que faz com que esta possa ser usada como agente de adsorção. Segundo Santos, importantes e diversificadas são as aplicações tecnológicas e industriais das bentonitas sódicas, entre os vários usos, destaca-se ultimamente um de grande importância que é na obtenção de argilas organofílicas. As argilas organofílicas são obtidas a partir de argilas esmectíticas e sais quaternários de amônio, possuindo ao menos uma cadeia com doze ou mais carbonos. Ela é, naturalmente, balanceada pelos cátions inorgânicos trocáveis, tais como  $\text{Na}^+$  e  $\text{Ca}^{2+}$ , que são geralmente hidratados na presença de água. A hidratação dos cátions trocáveis e a natureza polar dos grupos silanois (Si-O) conferem uma natureza hidrofílica a superfície da montmorilonita, o que torna essas argilas naturais solventes ineficazes para compostos orgânicos (Lee *et al.*, 1985, Permien; Lagaly, 1990). Como os íons metais são substituídos por cátions surfactantes, tais como íons alquilamônio, a natureza da superfície é drasticamente modificada. Enquanto as argilas naturais são geralmente hidrofílicas, as argilas modificadas com os surfactantes são hidrofóbicas ou organofílicas (Boyd *et al.*, 1988a,b, Moartland *et al.*, 1990).

### 2.3.2. Diatomita

A diatomita ou terra diatomácea é um sedimento amorfo, originado a partir de frústulas ou carapaças de organismos unicelulares vegetais tais como algas microscópicas aquáticas, marinhas e lacustres. Por apresentarem natureza silicosa, as frústulas desenvolvem-se indefinidamente nas camadas geológicas da crosta terrestre. No Brasil, as carapaças de algas diatomáceas microscópicas formaram-se em épocas recentes e, principalmente, em água doce. A estrutura em carapaças das diatomitas é um resultado de um processo conhecido

como pseudomorfismo onde a matriz orgânica, constituída pelas algas diatomáceas, sofre um processo de substituição por sílica, originando uma matriz mineral (Abreu, 1973).

A diatomita é um material leve e de baixa massa específica aparente, cuja coloração varia do branco ao cinza escuro, dependendo do teor de matéria orgânica e óxido de ferro existente, conforme pode ser visto na Figura 2.8. É altamente porosa, com sua estrutura contendo até 90% de poros. Além disso, este material é constituído principalmente por sílica opalina (58 até 91%) e impurezas tais como argilominerais, matéria orgânica, hidróxidos, areia, quartzos e carbonatos de cálcio e de magnésio. A maioria das diatomáceas apresentam tamanho entre 4 e 500  $\mu\text{m}$ , bem como existem em mais de 12.000 espécies diferentes (Souza, 2003).



Figura 2.8. Diatomita em forma de pó com granulometria de 300#.

A diatomita é considerada como um material industrial, sendo classificada como um mineral não-metálico. Devido a sua morfologia e a não reatividade com a maioria dos ácidos e bases, a diatomita pode ser aplicada em produtos e processos, como matéria-prima, insumo, aditivo, carga, isolante e auxiliar de filtração, sendo que esta última representa, em geral, 53% das aplicações. Por exemplo, como auxiliar de filtração, seus usos mais comuns são: filtração de bebidas (água, vinhos, sucos de frutas, cerveja, óleos, etc.), substâncias químicas orgânicas e inorgânicas, e como adsorventes para remoção de resíduos e óleo em derrames, sejam eles acidentais ou de outra natureza. A diatomita pode ainda ser útil em diversos segmentos industriais, tais como: indústria cerâmica, agricultura e alimentação (Souza, 2003). Embora a diatomita tenha uma combinação única de propriedades físicas e químicas, seu uso como

adsorvente em tratamento de efluentes não foi investigado extensivamente (Jianfeng & Zhu, 2007).

As propriedades físico-químicas estão relacionadas de forma intrínseca com a morfologia das carapaças, textura, empacotamento, natureza da superfície de sílica e impurezas sólidas (Souza, 2003), apresentando as seguintes características físicas e químicas: dureza (escala Mohr) – 1,0 a 1,5; densidade aparente: 0,12 a 0,5 g/cm<sup>3</sup> quando calcinada; sistema cristalino: amorfo; ponto de fusão: 1400°C a 1650°C; solubilidade: insolúvel em ácidos, exceto em HF, solúvel em álcalis fortes; absorção na água: 100% a 225%; densidade absoluta: 2,1 a 2,3 g/cm<sup>3</sup>. Quimicamente a diatomita apresenta alto teor de sílica e baixos teores de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, MgO.

Muitos dos estudos com diatomitas no Brasil (Souza, 2003) envolvem pesquisas físicas, químicas, extração, beneficiamento, comercialização e aplicações. Estudos atuais de microscopia eletrônica de varredura, descrevendo a morfologia de carapaças de diatomáceas brasileiras têm sido realizados. Com relação ao emprego da diatomita como adsorvente na remoção de metais pesados, não foi encontrado na literatura.

Ensaio físicos e químicos tais como: análise química, difração de raios-X, alvura, teor de sílica da diatomácea, análise térmica diferencial, microscopias óptica e eletrônica foram realizados nos trabalhos de Moro (1977) para diatomitas de diferentes estados brasileiros, tendo observado a existência de impurezas de argilominerais do grupo caulinita. (Souza, 2003).

A presença de sílica, argila e matéria orgânica é utilizada como critério básico para a classificação da qualidade dos depósitos de diatomitas em classes A, B e C (Souza, 2000), classificação essa representada na Tabela 2.4.

Tabela 2.4. Classificação da qualidade dos depósitos de diatomitas.

Classe	A	B	C
Sílica	> 60%	51-60%	< 50%
Argila	< 25%	26-35%	> 35%
Matéria Orgânica	< 15%	16-35%	> 30 %

A classe C é anti-econômica em seu aproveitamento, sendo geralmente utilizada para a construção civil; a classe B pode ser economicamente aproveitável e a classe A é considerada uma jazida de primeira qualidade.

### 2.3.3. Vermiculita

A vermiculita,  $(\text{Mg, Fe})_3[(\text{Si, Al})_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , é um aluminossilicato hidratado de ferro e de magnésio, pertencente à família dos filossilicatos, que possui estrutura cristalina micáceo-lamelar com cátions trocáveis em posições interlamelares. Os elementos de sua composição química estão associados a uma alteração da biotita, por ação hidrotermal associada a micas, como também são encontrados no contato entre rochas básicas, ácidas ou ultrabásicas intrusivas. Nestas condições está associada ao coríndon, à apatita, à serpentina, à clorita e ao talco. A vermiculita se diferencia da biotita pelos menores índices de refração e da clorita pela maior birrefringência.

Quando aquecida na faixa de 800 a 1000°C, expande-se abruptamente na direção axial aumentando seu volume em até 20 vezes, devido à vaporização das moléculas de água que se encontram entre as camadas. Esse fenômeno é chamado de esfoliação e faz com que a vermiculita expandida tenha baixa densidade (entre 0,15 e 0,25 g/cm<sup>3</sup>), área de superfície específica entre 6,0 a 8,0 m<sup>2</sup>/g (granulação superfina) e capacidade de troca catiônica elevada (100 a 130 meq/100 g), tendo o potássio e o magnésio como principais cátions trocadores. Além das propriedades descritas acima, a vermiculita expandida é um isolante térmico, acústico e poroso (Santos, 1989).

A vermiculita é comercializada na forma expandida em diversas granulações e utilizada em diversos setores industriais: na agricultura e horticultura (retenção e carreamento de água e condicionamento de solos); na construção civil (blocos para uso em placas de isolamento térmico e acústico); em revestimento de paredes; e na fabricação de embalagens de produtos industrializados. No meio ambiente, vem sendo pesquisada na remediação de solos contaminados por derivados de petróleo, na adsorção de metais pesados e remoção de contaminantes orgânicos e na purificação de águas residuais contendo sais. A vermiculita expandida, Figura 2.9, quando recoberta por compostos de magnésio, pode ainda tratar, com

eficiência, efluentes gasosos de usinas geradoras de eletricidade. Assim são removidas quantidades significativas de enxofre e nitrogênio de tais efluentes.

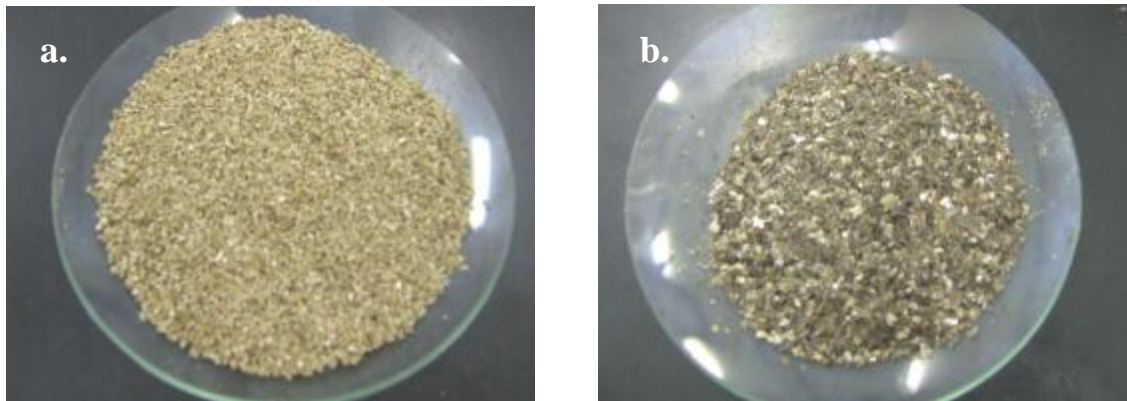


Figura 2.9. Vermiculita: (a) natural (b) expandida na granulometria de 200# e 100# respectivamente.

No Brasil há depósitos e jazidas de vermiculita nos estados da Paraíba (Santa Luzia), Goiás (Sancrelândia, Ouidor e Montes Belos), Piauí (Queimada Nova) e Bahia (Brumado), o que justifica seu uso na indústria do petróleo, seja como adsorvente para remoção de metais pesados e compostos orgânicos, como para prevenir a migração de gás em poços de petróleo. Uma das vantagens é que esses minérios brasileiros não contêm asbestos, o que confere aos concentrados de vermiculita maior valor agregado, além de favorecer melhor aproveitamento econômico do bem mineral. Cerca de 40% das reservas mundiais conhecidas de vermiculita estão no depósito carbonático de Palabora, na África do Sul, com 100 milhões de toneladas, seguido dos Estados Unidos, que está em segundo lugar com 33% das reservas, ou seja, 80 milhões de toneladas, provenientes de depósitos metamórficos máfico/ultramáfico. O Brasil está em terceiro lugar com 25 milhões de toneladas, sendo 40% oriundos de depósito carbonático de Catalão I, em Goiás e as demais jazidas encontram-se na Paraíba, Piauí e Bahia. Estima-se que a Rússia e China também tenham recursos expressivos, entretanto, esses dados não estão disponíveis na literatura.

## 2.4. Adsorção

O fenômeno da adsorção é conhecido desde o século XVIII, quando se observou que certa espécie de carvão retinha em seus poros grandes quantidades de vapor d'água, o qual era liberado quando submetido ao aquecimento. Nas últimas décadas, com avanço das pesquisas e do conhecimento na área, bem como com o acentuado desenvolvimento registrado na petroquímica, a adsorção passou a ser utilizada como uma operação unitária importante. Atualmente, a adsorção é aplicada em processos de purificação e separação, apresentando-se como uma alternativa importante e economicamente viável em muitos casos.

A adsorção é um termo utilizado para descrever o fenômeno no qual moléculas que estão presentes em um fluido, líquido ou gasoso, concentram-se espontaneamente sobre a superfície sólida. Geralmente, a adsorção parece ocorrer como um resultado de forças não balanceadas na superfície do sólido e que atraem as moléculas de um fluido em contato por um tempo finito.

A adsorção é também definida como um fenômeno de superfície no qual uma concentração finita de moléculas de um fluido, por afinidade, adere a uma superfície devido a um não balanceamento das forças (Gregg & Sing, 1982). Os principais elementos da adsorção são o fluido (adsortivo), a superfície na qual o fenômeno ocorre (adsorvente) e os componentes retidos pela superfície (adsorbato). O termo sorção, juntamente com os termos sorbente e sorbato e sortivo, é também usado para denotar ambos adsorção e absorção, quando ocorrem simultaneamente ou não podem ser distinguidos. Se o processo de adsorção de uma ou várias espécies iônicas é acompanhado pela simultânea dessorção de uma quantidade equivalente de espécies iônicas, este processo é considerado como troca iônica (Dabrowski, 2001).

O fenômeno da adsorção está intimamente ligado à tensão superficial das soluções e a sua intensidade depende da temperatura, da natureza e a concentração da substância adsorvida (o adsorbato), da natureza e estado de agregação do adsorvente (o sólido finamente dividido) e do fluido em contato com o adsorvente.

Considerando-se que a tensão superficial é um fenômeno de superfície, então a influência do soluto na tensão superficial de uma solução dependerá da maior ou menor



concentração deste soluto na superfície da solução. Quanto maior a presença de soluto na superfície da solução, menor a tensão superficial da solução e mais facilmente o soluto será adsorvido pelo sólido. Se for o inverso, quanto menor a concentração do soluto na superfície da solução, maior a tensão superficial e dificilmente o soluto será adsorvido pelo sólido.

Sendo a adsorção um fenômeno essencialmente de superfície, para que um adsorvente tenha uma capacidade adsortiva significativa, deve apresentar uma grande área superficial específica, o que implica em uma estrutura altamente porosa. As propriedades adsortivas dependem do tamanho dos poros, da distribuição do tamanho dos poros e da natureza da superfície sólida. Os adsorventes mais utilizados em escala industrial são o carvão ativado, a sílica-gel, a alumina ativada e as peneiras moleculares.

### ***2.4.1. Tipos de adsorção***

Dependendo da natureza das forças de interação entre as moléculas que estão sendo adsorvidas e o material adsorvente, podem-se diferenciar dois tipos principais de adsorção: a adsorção física (fisissorção) e adsorção química (quimissorção) (Castellan, 1978). Estas duas categorias podem também ser divididas em processos de adsorção intermediários (Ortiz, 2000).

#### ***2.4.1.1. Adsorção física***

Na adsorção física, os efeitos atrativos que ocorrem entre o adsorvente e o adsorbato são relativamente fracos envolvendo, principalmente, as interações de van der Waals e eletrostáticas; compreendendo as interações de polarização, tipo dipolos permanente, dipolos induzido e quadrupolo. A contribuição de van der Waals estão sempre presentes, enquanto as contribuições eletrostáticas são significantes apenas no caso de adsorventes que possuem uma estrutura iônica, tais como zeólitas (Ruthven, 1984). Esse processo de interação poderá se estender a outras moléculas mais afastadas da superfície, formando uma multicamada semelhante a uma película de líquido sobre a superfície do sólido, conforme ilustrada na

Figura 2.6. A energia liberada quando uma espécie é fisissorvida é da mesma ordem de grandeza da entalpia de condensação de moléculas ( $1 \text{ a } 5 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) (Chois *et al*, 1994). A pequena variação da entalpia é insuficiente para resultar em uma quebra de ligação, portanto uma espécie fisissorvida preserva sua identidade, sendo assim, esse tipo de adsorção tem caráter não específico. Essa propriedade indica que o mesmo fenômeno pode ser observado para diferentes adsorbatos, sendo necessário que apresente apenas dipolo induzido (Ruthven, 1984). A adsorção física é do tipo não localizada, ou seja, as moléculas adsorvidas podem se movimentar livremente sobre a superfície do adsorvente.

#### 2.4.1.2. Adsorção química

Na adsorção química (quimissorção), pode haver a formação de ligações químicas entre o fluido adsorvido e o sólido adsorvente conduzindo à formação de um composto químico de superfície ou complexo de adsorção. O processo de adsorção ocorre, então, por rearranjo de forças e é limitado à cobertura de uma monocamada (Figueiredo & RIBEIRO, 1987; Lowell *et al*, 1998). Este comportamento é característico de adsorção localizada, ou seja, as moléculas adsorvidas estão fixas em posições específicas na superfície do sólido. Além disso, a quimissorção é usualmente associada com uma apreciável energia de adsorção (calor de adsorção e energia livre de Gibbs maior que  $20 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) e pode ser um processo relativamente lento (Laidler, 1987; Chois *et al*, 1994). Uma consequência importante do conceito de quimissorção é que após a superfície estar coberta com uma monocamada de moléculas adsorvidas, ela torna-se saturada. Superposição de outras camadas pode ocorrer sobre a camada presente, e essa superposição é característica do fenômeno de fisissorção. A Figura 2.10 apresenta as possíveis fases de um processo de adsorção. O adsorbato é retido na superfície do adsorvente podendo ocorrer uma adsorção química, quando há interação química (ligação) entre eles, a área superficial do adsorvente é coberta pelo adsorbato, em seguida a adsorção ocorre em multicamadas onde outras partículas do adsorbato aderem umas às outras pelo fenômeno de adsorção física.

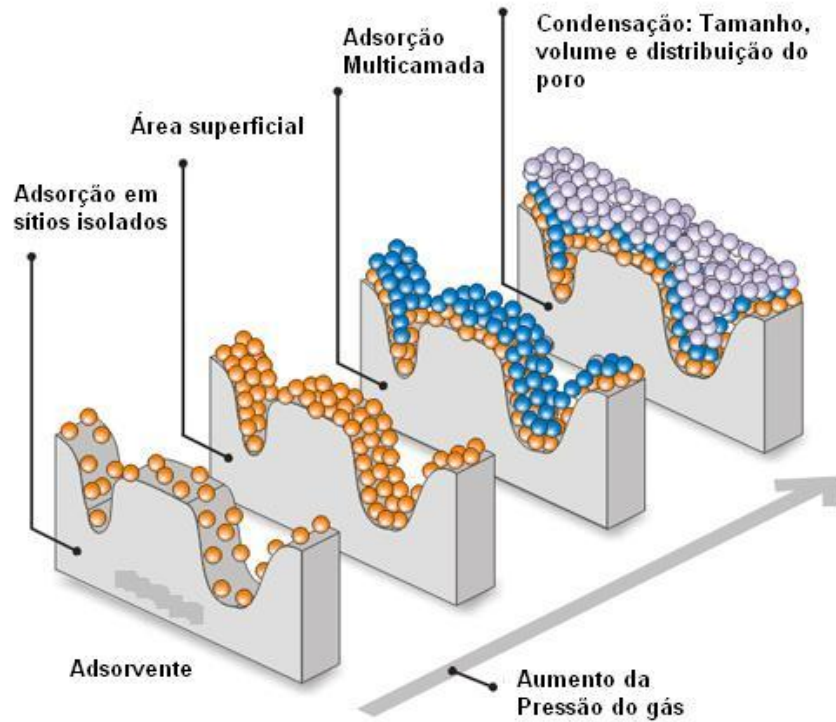


Figura 2.10. Fases de um processo de adsorção (Pimentel, 2005).

A adsorção ativada é um tipo de adsorção de caráter intermediário entre a adsorção química e física. Esse tipo de adsorção é usualmente observado em processos onde ocorrem mudanças de temperatura, e com o aquecimento, a ligação entre o adsorbato e o adsorvente muda de química para física. O calor de adsorção e energia livre de Gibbs se encontram entre 5 a 20 kJ mol<sup>-1</sup>, podendo apresentar caráter reversível ou irreversível. A adsorção ativada mantém algumas características da adsorção química, como por exemplo, a de obedecer à equação de Langmuir (Pimentel, 2005).

Existe ainda a possibilidade da mesma substância sofrer, inicialmente, em condições de baixas temperaturas, somente adsorção física sobre um dado adsorvente e, com elevação de temperatura, após vencer a energia de ativação requerida, passar por um processo de adsorção química (Cavalcante Jr, 1998).

A adsorção pode ser influenciada por vários fatores tais como: temperatura, natureza e concentração do adsorbato, natureza do adsorvente e seu estado de agregação (Atkins, 1998), pH, tamanho de partícula, tempo de contato e velocidade de agitação (Shukla *et al*, 2002).

Experimentalmente, um sistema adsortivo-adsorvente é considerado em equilíbrio quando por maior que seja o tempo de contato entre o adsorvente e a espécie a ser adsorvida,

não há variação na concentração da fase fluida. Este equilíbrio de fases pode ser representado por isotermas de adsorção, ou seja, curvas a temperatura constante que relacionam os dados entre a concentração do adsorbato e a massa do adsorvente.

## 2.5. Cromatografia a gás

A cromatografia a gás é uma técnica de análise para detecção de compostos orgânicos com um poder de resolução excelente, tornando possível, muitas vezes, a análise de dezenas de substâncias de uma mesma amostra. O uso bastante acentuado da cromatografia a gás se deve também aos baixos limites de detecção que podem ser conseguidos. Essa característica faz que haja necessidade de apenas pequenas quantidades de amostra, o que, em certos casos, é um fator crítico e limita a utilização de outras técnicas. É importante salientar ainda que a cromatografia a gás é uma excelente técnica quantitativa, sendo possível a obtenção de resultados quantitativos em concentrações que variam de picogramas a miligramas.

A amostra, por meio de um sistema de injeção, é introduzida em uma coluna contendo a fase estacionária. O uso de temperaturas convenientes no local de injeção da amostra e na coluna possibilita a vaporização dessas substâncias que, de acordo com suas propriedades e as da fase estacionária, são retidas por tempos determinados e chegam à saída da coluna em tempos diferentes. O uso de um detector adequado na saída da coluna torna possível a detecção e quantificação dessas substâncias.

A técnica de desenvolvimento usada em cromatografia gasosa é a eluição. Uma corrente de gás passa continuamente pela coluna e, quando a amostra vaporizada é introduzida rapidamente nessa corrente de gás, ela é arrastada através da coluna. As substâncias presentes na amostra, depois de separadas, chegam ao detector, que gera um sinal para um sistema de registro e tratamento dos dados (Collins *et al*, 2006).

Durante a análise, a temperatura pode permanecer constante (cromatografia gasosa isotérmica), ou sofrer uma variação, linear ou não (cromatografia gasosa com temperatura programada). A programação de temperatura é significativamente importante em cromatografia gasosa, pois melhora a separação e diminui o tempo de análise. Ela consiste em começar a análise com a coluna em uma temperatura mais baixa, para que os solutos de baixo ponto de ebulição possam eluir como picos separados. Durante a análise, a temperatura

da coluna é aumentada com o objetivo de se diminuir a retenção de substâncias de maior ponto de ebulição. Além das vantagens citadas, a programação de temperatura faz que haja uma maior simetria nos picos com tempos de retenção excessivamente longos sob condições isotérmicas. A programação de temperatura é bastante útil quando a amostra é composta de substâncias com uma grande diferença em seus pontos de ebulição (Collins *et al*, 2006).

A cromatografia a gás pode ser realizada empregando-se colunas recheadas ou capilares. As colunas recheadas são constituídas por tubos de vidro, aço inox, ou, mais raramente cobre, com diâmetros internos de 1 a 4 mm e recheadas com uma fase estacionária sólida ou líquida, nesse último caso, dispersa em um suporte sólido. As colunas capilares são preparadas com capilares de sílica fundida de diâmetro de 0,10 a 0,75 mm, com fase estacionária espalhada, ou imobilizada na parede do capilar.

De acordo com o tipo de fase estacionária usada, a cromatografia a gás pode ser classificada em cromatografia gás-sólido e cromatografia gás-líquido. Na cromatografia gás-sólido, a fase estacionária é um sólido com uma grande área superficial e a separação se baseia em mecanismos de adsorção das substâncias nesse sólido. A cromatografia gás-sólido é usada principalmente na análise de gases permanentes e compostos apolares de massa molar baixa. Na cromatografia gás-líquido, a fase estacionária é um líquido pouco volátil, espalhado ou imobilizado a um suporte sólido ou às paredes das colunas capilares. A separação baseia-se em mecanismo de partição das substâncias entre a fase líquida e a fase gasosa. A utilização da cromatografia gás-líquido corresponde a cerca de 95% do total de aplicações.

### ***2.5.1. Instrumentos para cromatografia a gás.***

O esquema básico de um cromatógrafo a gás é mostrado na Figura 2.11. As temperaturas dos componentes delimitados pela linha tracejada são controlados individualmente.

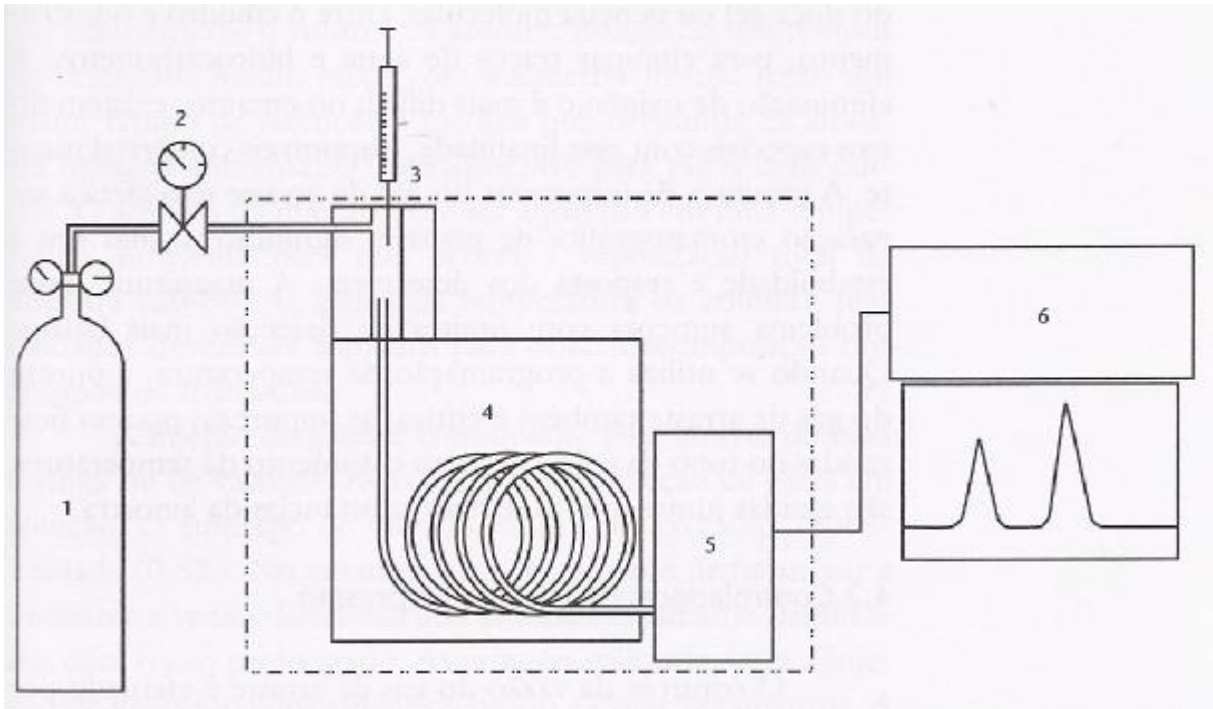


Figura 2.11. Esquema de cromatógrafo a gás: 1. Fonte de gás de arraste; 2. Controlador da vazão; 3. Sistema de injeção; 4. Coluna cromatográfica; 5. Sistema de detecção; 6. Sistema de registro e tratamento de dados (Collins *et al*, 2006).

### 1. Fonte de gás de arraste

Um cilindro contendo o gás sob alta pressão serve como fonte do gás de arraste (fase móvel), que levará as substâncias presentes na amostra para fora da coluna, quando elas não estiverem interagindo com a fase estacionária. Os gases mais usados são nitrogênio, hélio, hidrogênio e argônio. O gás de arraste não deve interagir com o recheio da coluna, deve ser barato, disponível e compatível com o detector usado. O gás de arraste deve, também, apresentar alta pureza (>99,999%). A presença de impurezas no gás de arraste não afeta a separação cromatográfica de maneira significativa, mais sim a estabilidade e resposta dos detectores.

## 2. Controladores de vazão e pressão

O controle da vazão do gás de arraste é efetuado por reguladores de pressão e/ou controladores de fluxos. Os reguladores de pressão efetuam uma constrição manual do fluxo de gás para manter constante a pressão na entrada do sistema cromatográfico.

## 3. Sistema de injeção da amostra em colunas capilares

A quantidade de fase estacionária presente em colunas capilares é muito menor que nas colunas recheadas e, dessa forma, cuidados especiais devem ser tomados para que a quantidade injetada não ultrapasse o limite de capacidade da coluna. Sendo assim, a injeção da amostra em colunas capilares pode ser feita, principalmente, empregando o injetor com divisor/sem divisor de amostra, vaporizador com programação de temperatura ou injeção em coluna fria.

No injetor tipo com divisor/sem divisor, a amostra é introduzida em um tubo de vidro (*liner*) aquecido, cuja finalidade é criar um ambiente inerte no injetor. Uma válvula especial, através da qual o fluxo de gás de arraste é dividido entre a coluna e o ambiente externo, possibilita a injeção nos dois modos. No modo com divisor (*split*), a válvula permanece aberta durante todo o processo de injeção e até mesmo durante toda análise, de forma que apenas uma fração da amostra injetada é introduzida no interior da coluna cromatográfica. Essa técnica de injeção é adequada apenas quando os compostos de interesses estão presentes em altas concentrações. A fração injetada pode ser variada mudando-se a razão do divisor. Esse tipo de injeção discrimina a favor de compostos com menor ponto de ebulição, ou seja, esses compostos são preferencialmente introduzidos na coluna (Collins *et al*, 2006).

O modo sem divisor (*splitless*) é necessário para análise de traços, já que, nesse caso, uma maior quantidade de amostra precisa ser introduzida na coluna. A válvula do divisor permanece fechada durante a injeção, possibilitando a total transferência da amostra para coluna.

A injeção por meio de vaporização com temperatura programada emprega o mesmo tipo de injetor com divisor/ sem divisor, exceto que a sua temperatura pode ser aumentada ou diminuída rapidamente. A injeção da amostra é feita a uma temperatura baixa, após a amostra ser injetada, a temperatura do injetor é rapidamente aumentada para vaporização da amostra.

A técnica de injeção em coluna fria é a que resulta em melhor desempenho, mas também é a mais difícil de ser empregada. O injetor é essencialmente um sistema de guia de uma agulha muito fina que deposita a amostra diretamente na coluna capilar. O fator crítico dessa injeção é o sistema de vedação que não pode ser um septo tradicional, já que a agulha da seringa não é resistente o suficiente para penetrá-lo. Destaca-se também a importância de o injetor ser mantido frio durante a injeção da amostra, para que não haja volatilização. Após a injeção aumenta-se a temperatura da coluna para vaporização da amostra (Collins *et al*, 2006).

#### 4. Coluna cromatográfica

A coluna cromatográfica é um tubo longo, contendo a fase estacionária. Esse tubo pode ser de cobre, aço inoxidável, alumínio, vidro, sílica fundida, etc. Idealmente, o material de construção da coluna não deve interagir com o recheio, nem com as substâncias presentes na amostra. As colunas podem ser classificadas em recheadas e capilares.

As colunas recheadas são constituídas preferencialmente por vidro ou aço inoxidável. O formato da coluna varia de acordo com o aparelho. O comprimento e seu diâmetro interno dependem dos propósitos da análise, em escala analítica preparativa. Geralmente, possuem comprimento menor do que as colunas capilares e diâmetro interno maior.

As colunas capilares, hoje, são empregadas na grande maioria das aplicações. São capilares muito finos, com diâmetros internos variando de 0,1 a 0,75 mm, e comprimento de de 10 a 100 m. O material de construção dessas colunas podem ser aço inoxidável, vidro ou sílica fundida, com recobrimento de um material protetor, geralmente poliimida.

Nas colunas capilares há um aumento significativo o número de pratos por coluna, pois a pressão é muito menor que em colunas recheadas, e conseqüentemente, o comprimento da coluna pode ser muito maior. Outras vantagens no uso de colunas capilares são a eliminação do alargamento de bandas, devido a irregularidades no enchimento, bem como análises mais rápidas, mesmo em temperaturas baixas (Collins *et al*, 2006).

#### 5. Sistemas de detecção

As substâncias presentes na amostra passam através da coluna, onde são separadas, e chegam ao sistema de detecção.



Os sistemas de detecção devem possuir algumas características, tais como, de sensibilidade, seletividade, quantidade mínima de detecção, devem ser, quando possível, insensíveis a alterações de vazão e de temperatura e, também, resistentes as condições de trabalho (Collins, 2006).

A seguir, serão citados alguns detectores mais usados em cromatografia a gás para determinações quantitativas.

- Detector por condutividade térmica (TCD), que se baseia no princípio da variação da condutividade térmica do gás quando da eluição de um analito. São detectores de resposta universal, ou seja, geram sinal para qualquer tipo de substância eluída;
- Detector por captura de elétrons (DCE), se baseia no princípio da supressão de um fluxo de elétrons lentos (termais) causada pela sua absorção por espécies eletrofílicas. Possuem alta sensibilidade para compostos eletrolíticos;
- Detector termoiônico são detectores por ionização, processo no qual se utilizam sais de metais alcalinos em um plasma gerado pela aplicação de um potencial elétrico adequado em um fluxo de ar e hidrogênio;
- Detector por ionização em chama (FID) se baseia no princípio de formação de íons quando um composto é queimado em uma chama de hidrogênio e oxigênio. O efluente da coluna é misturado com  $H_2$  e  $O_2$  e queimado, ionizando, assim, algumas moléculas presentes nessa corrente gasosa, gerando íons que produzem uma corrente da ordem de  $10^{-14}A$ , registrada como a linha de base do detector. A corrente gerada é convertida em voltagem, amplificada e captada pelo registrador.

## 6. Sistema de registro e tratamento de dados

O sinal gerado pelo detector, quando a amostra passa por ele após eluir da coluna, é registrado graficamente. Atualmente, o processamento dos sinais é feito em integradores ou microcomputadores acoplados ao detector. Esses sistemas fornecem os cromatogramas, registram os tempos de retenção e as áreas, ou alturas, de cada pico e efetuam os cálculos de concentração.

---

## **Capítulo 3**

### **Estado da Arte**

---

### 3. Estado da Arte

Com o desenvolvimento da indústria petrolífera e, considerando o seu potencial em causar danos ao meio ambiente, um dos grandes interesses dos pesquisadores da área ambiental é reverter a problemática da “causa de danos”, viabilizando a solução de tais problemas através de mecanismos passíveis de aplicação e que consigam reverter o estigma que acompanha a indústria do petróleo, no que diz respeito aos vários problemas ambientais com que a mesma se depara, em função das várias atividades petrolíferas. Com a preocupação em tornar essa atividade menos degradante possível, muitos estudos vem sendo realizados com objetivo de monitorar e solucionar problemas relacionados à contaminação e remoção de contaminantes presentes no processo de produção. A água produzida é um efluente tóxico proveniente da produção de petróleo, por isso possui diversos contaminantes de diferentes propriedades e concentrações. A *International Association of oil and gas producers* (OGP) publicou um relatório em 2005 sobre o destino e os efeitos de substâncias de ocorrência natural da água produzida no ambiente aquático.

A OGP, em 2002, realizou um estudo sobre os compostos aromáticos presentes na água produzida, avaliando seus efeitos, ocorrências e formas de tratamentos. Gabardo em 2007 fez uma avaliação química e toxicológica da água produzida descartada em plataformas de óleo e gás na costa brasileira e seu comportamento dispersivo no mar. Os estudos realizados na água produzida brasileira apresentaram, de maneira geral, toxicidade para os organismos marinhos, no entanto verifica-se que diluições de 100 vezes são suficientes para não causar o efeito tóxico.

Em 2000, Oliveira fez um estudo das técnicas mais utilizadas na remoção de contaminantes tóxico dos efluentes líquidos oriundos de atividade de produção de petróleo no mar, levando em consideração o investimento necessário e custos. Verificou-se, também, que a escolha do processo mais indicado depende da localização da unidade de tratamento, das exigências da legislação vigente, da constituição química e da vazão do efluente a ser descartado. A partir do levantamento da aplicabilidade e desempenho dos diferentes processos avaliados, ficou evidenciado que somente a combinação entre os mesmos pode conduzir ao total enquadramento dos efluentes às exigências ambientais.

Grandes avanços tecnológicos têm se verificado na utilização de argilominerais para remoção de contaminantes orgânicos e inorgânicos em efluentes aquáticos. Sob o ponto de

vista físico-químico, essas argilas podem ser consideradas como sistemas dispersos de minerais, nos quais predominam partículas de diâmetro abaixo de 2 mm. A maioria dos argilominerais é subdividida em função de suas propriedades estruturais e são essas propriedades que fornecem o desempenho desse material para as mais diversas aplicações.

Processos envolvendo a adsorção com adsorventes adequados são de extrema importância para minimizar os efeitos de derrames acidentais de óleo em águas marinhas ou doces, além de remover metais pesados e contaminantes orgânicos em matrizes aquosas.

Para remoção de pequenas concentrações de fenóis estudos comprovaram que a adsorção é uma técnica viável. Roostaei e Tezel, 2003, examinaram a adsorção em fase líquida do fenol através da sílica-gel, *HiSiv 3000*, alumina ativada, carvão ativado, *Filtrisorb-400* e *HiSiv 1000*, avaliando a influência do tamanho da partícula e o efeito da temperatura. Em 2005, M. Ahmaruzzaman e D.K Sharma estudaram a adsorção de fenóis de água residuais. Os experimentos foram desenvolvidos utilizando soluções sintéticas de fenol de concentração igual a 1000 ppm para os ensaios de isotermia de equilíbrio e cinética. Os resultados mostram que o modelo que melhor se adequou para os dados de equilíbrio foi o de Redlich-Peterson e para os ensaios de cinética foi utilizada a expressão de primeira ordem de Lagergren. Uma série de experimentos de colunas foram realizados para determinar a curva de ruptura dos adsorventes.

A remoção de fenóis em soluções aquáticas através da resina XAD-4 foi investigada por Young Ku e Kuen-Chyr Lee em 2000. Os fenóis estudados foram o 2-clorofenol, 2,4-diclorofenol, 2,4,6-triclorofenol, 2-nitrofenol, 2,4-dinitrofenol, 2-metilfenol e 2,4-dimetilfenol. A remoção desses fenóis pela resina XAD-4 em soluções de diferentes pH variou significativamente, sendo mais eficiente para as soluções ácidas.

O estudo de diferentes adsorventes para remoção de fenol também foi avaliado por Yapar e Yilmaz (2004) utilizando-se da montmorilonita, clinoptilonita e hidrotalcita. As diferenças observadas nas isotermas foram explicadas pela interações adsorbato-adsorvente pelos efeitos de diferentes estruturas superficiais dos adsorventes e pelo pH. A hidrotalcita calcinada foi o adsorvente que apresentou melhor desempenho, capaz de adsorver 52 % de fenol de uma solução contendo, inicialmente, 1 g L<sup>-1</sup>.

Uma tecnologia para tratamento de água baseada na síntese de uma organobentonita para a remoção simultânea de fenóis em uma etapa foi desenvolvida por Jianfeng et al., 2007. Nesse estudo foram analisados alguns fatores, tais como: os efeitos do tempo do contato, do pH e do sal inorgânico na remoção dos contaminantes pela bentonita. Os resultados cinéticos mostraram que os fenóis e o brometo do cetiltrimetilamônio (CTMAB) poderiam ser removidos pela bentonita em 25 minutos. Os resultados indicaram que o processo de remoção de contaminantes orgânicos por bentonita em uma única etapa é uma tecnologia eficiente,

simples e de custo baixo. Recentemente tem-se aumentado o interesse pelo uso de argilominerais naturais como a montmorilonita, ilita, vermiculita, bentonita, diatomita, dentre outros para a remoção de metais pesados e poluentes orgânicos contidos em soluções aquosas. A abundância desses argilominerarias, principalmente no nordeste do Brasil, bem como o seu baixo custo justifica a escolha destes como fortes candidatos a adsorventes para remoção de contaminantes oriundos da atividade petrolífera.

A técnica analítica comumente utilizada para análise de compostos orgânicos voláteis é a cromatografia gasosa. Muitos estudos são observados em torno dessa técnica para análise de traços de contaminantes em matrizes aquosas. Pesquisas para análise de fenóis envolvem métodos de extração desses compostos. A micro-extração em fase sólida (SPME) têm sido uma das técnicas mais citadas para extrair os fenóis da fase líquida (água). Eisert e Levsen (1996) analisam compostos orgânicos da água através da cromatografia gasosa usando SPME como técnica de extração. Ai-Nong Yu *et al* (2008) comparam a eficiência de diferentes fibras de SPME para análise de compostos voláteis, incluindo dez compostos fenólicos.

Kataoka *et al* (2000) realizou uma revisão sobre a aplicação da SPME na análise de alimentos, e além de demonstrar que muito compostos podem ser identificados em várias matrizes diferentes foi mostrado que a microextração em fase sólida pode ser facilmente acoplada com diferentes instrumentos de análise como CG, CG-MS, HPLC e LC-MS e possui aplicabilidade a compostos polares e apolares em matrizes sólidas, líquidas e gasosas, além de ser eficaz também em compostos voláteis.

Liompart *et al* (2002) otimizaram o processo de derivatização de trinta compostos fenólicos e concluíram que os agentes derivatizantes são fundamentais para preparação das amostras a serem analisadas por cromatografia a gás, adequando suas características para esse tipo de análise.

---

**Capítulo 4**  
**Procedimentos Experimentais**

---

## 4. Procedimentos Experimentais

Os materiais escolhidos para serem testados como adsorventes de fenol, neste trabalho, foram a Vermiculita, Bentonita Cálcica e Sódica e Diatomita. Essas argilas são originais da região Nordeste do Brasil e possuem baixo custo, atrativos que fizeram desses produtos de grande interesse para aplicação na remoção de fenol das águas produzidas.

### 4.1. Caracterização dos adsorventes

Os argilominerais e diatomita foram utilizados em suas formas naturais, sem nenhum tratamento prévio. Estes, foram primeiramente caracterizados por diferentes métodos analíticos com objetivo de quantificar e qualificar as suas composições químicas. Os resumos dos métodos de caracterização seguem neste capítulo.

#### 4.1.1. Determinação da composição química

A determinação da composição química é uma das características fundamentais de um material para sua posterior aplicação e as técnicas para determinação de seus componentes são fundamentais para a obtenção de resultados satisfatórios. Assim sendo os adsorventes em estudo foram analisados através de fluorescência de raios X (FRX) por energia dispersiva em um equipamento Shimadzu modelo EDX-820.

Os espectros de fluorescência de raios X foram obtidos utilizando-se cerca de 300 mg de adsorvente na forma de um pó fino depositado em uma porta-amostra formado por um filme plástico de polietileno, que apresenta baixa absorção de raios X na faixa de energia de interesse.

### ***4.1.2. Difração de raios – X***

As amostras foram caracterizadas por difração de raios X (DRX) em um equipamento da Shimadzu modelo XRD-7000 utilizando-se uma fonte de radiação de  $\text{CuK}\alpha$  com voltagem de 30kV, corrente de 30 mA e filtro de Ni. Os dados foram coletados na faixa de  $2\theta$  de 10 a 80 graus.

### ***4.1.3. Espectroscopia na região do infravermelho***

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram obtidos em um espectrofotômetro de infravermelho por transformada de Fourier da Bomem modelo MB 102, usando brometo de potássio (KBr) como agente dispersante. As pastilhas foram preparadas pela mistura de aproximadamente 0,7 mg de amostra com uma quantidade suficiente de KBr para se atingir a concentração de 1% em massa da amostra. Em seguida, a mistura foi homogeneizada em um almofariz, transferida para o pastilhador e submetida a uma pressão de  $8,0 \text{ ton cm}^{-2}$ , formando uma pastilha fina e translúcida. Os espectros foram obtidos na região de  $4000 \text{ a } 400 \text{ cm}^{-1}$ .

### ***4.1.4. Análise termogravimétrica***

As análises termogravimétricas (TG/DTG) dos materiais em estudo foram realizadas em um sistema de análise térmica, modelo TG/DTA 60H, da SHIMADZU a uma vazão de aquecimento de  $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ , na faixa de temperatura ambiente até  $900 \text{ }^\circ\text{C}$ , utilizando-se atmosfera dinâmica de nitrogênio na vazão de  $50 \text{ mL min}^{-1}$ . Em todas as análises foram



utilizados cadinhos de alumina de 70  $\mu\text{L}$  e uma massa de amostra de aproximadamente 15 mg.

#### ***4.1.5. Microscopia eletrônica de varredura***

A caracterização morfológica dos materiais foi feita por microscopia eletrônica de varredura. Os exames microscópicos das amostras foram realizados em um microscópio eletrônico de varredura da Philips modelo XL30 ESEM. O procedimento de preparação dos materiais para a análise consistiu na deposição de uma porção do sólido sobre uma fita adesiva de carbono fixada no porta-amostra. Em seguida, foi depositada uma fina camada de ouro para a condução da amostra.

#### ***4.1.6. Determinação da área superficial***

A área superficial dos materiais foi determinada por meio de adsorção de  $\text{N}_2$  a 77K usando o método BET em um equipamento da Quantachrome modelo NOVA-2000. Cada análise continha cerca de 0,5 g de amostra, previamente calcinada e pré-tratada a 200 °C sob vácuo por 3 horas. Esse tratamento visa remover a umidade da superfície do sólido. As isotermas de adsorção de  $\text{N}_2$  para as amostras foram obtidas na faixa de  $P/P_0$  entre 0,1 e 0,9, permitindo-se obter informações importantes sobre os materiais, tais como: área superficial, diâmetro médio de poros e volume de poros.

#### ***4.1.7. Densidade absoluta***

A densidade absoluta ou real dos adsorventes foi determinada pelo método da picnometria o qual consiste em adicionar uma determinada massa de adsorvente ( $M_s$ ) isenta

de água em um picnômetro e depois preenchê-lo com um líquido de densidade conhecida. Nesta determinação o líquido utilizado foi etanol ( $\rho = 0,789 \text{ g.cm}^{-3}$ ) em aproximadamente 1g de adsorvente. A densidade do sólido foi calculada através da expressão abaixo, equação 1:

$$r_s = \frac{M_s}{V_s} = \frac{M_s}{V_{pic} - \frac{M_{solv}}{r_{solv}}} \quad (1)$$

Onde  $r_s$  corresponde a densidade absoluta do sólido,  $r_{solv}$ , a densidade do líquido,  $M_s$ , a massa do sólido,  $M_{solv}$ , a massa do líquido,  $V_s$  e  $V_{pic}$  são o volume do sólido e do picnômetro, respectivamente.

#### ***4.1.8. Caracterização da água produzida em relação ao teor de fenol***

##### ***4.1.8.1. amostragem***

As análises para determinação de fenol foram feitas preliminarmente nas amostras após o flutador da unidade de estação de tratamento de efluentes (ETE) de Guamaré - RN. As amostras foram coletadas em recipiente de vidro âmbar de 150 mL, com duas gotas de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,1 molar (para preservação das amostras),  $\text{pH} < 2$  e transportadas sob refrigeração e guardadas nas mesmas condições até serem analisadas, conforme as normas estabelecidas e implantadas no LABTAM.

##### ***4.1.8.2. Extração de fenóis por SPME***

Para extração do fenol da água produzida foi utilizada a técnica de micro extração por fase sólida (SPME), uma fibra revestida com sílica adsorvente é utilizada para a extração dos fenóis em meio aquoso. Realizada a extração, a fibra é retirada da amostra e inserida no

injetor do cromatógrafo a gás, onde os analitos são termicamente desorvidos sob o fluxo do gás de arraste e carregados para a coluna cromatográfica. A fibra utilizada para extração de fenol nesse estudo foi a fibra para SPME, com espessura do filme de PDMS (polidimetilsiloxano) de 100 $\mu$ m, utilizada em um *holder* para injeção manual.

A cromatografia a gás só é útil na análise de gases e substâncias voláteis e termicamente estáveis. Quando isso não acontece, particularmente no caso de substâncias de alta massa molar e/ ou contendo grupos funcionais altamente polares, há necessidade de derivação. Essa consiste em transformar a substância de interesse em um derivado com características adequadas para ser analisada por cromatografia a gás.

Para derivação dos fenóis foram utilizados como reagentes derivatizantes o NaCl, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> e o anidrido acético. Esses reagentes foram misturados com a solução de fenol ou à água produzida com a finalidade de diminuir a polaridade dos fenóis, diminuindo, conseqüentemente, suas pressões de vapor, permitindo a aderência desses compostos volatilizados na fibra de SPME, onde foram adsorvidos.

O aparato de derivação consiste em uma fibra de polidimetilsiloxano (PDMS), agitador magnético, barra magnética, *vial* âmbar de 40 ml com septo de silicone, reagentes derivatizantes e amostra líquida. A Figura 4.1 mostra o processo de derivação de fenóis da água produzida. O processo de concentração e desorção do fenol na fibra para microextração por fase sólida pode ser observado na Figura 4.2.



Figura 4.1. Derivação dos fenóis.

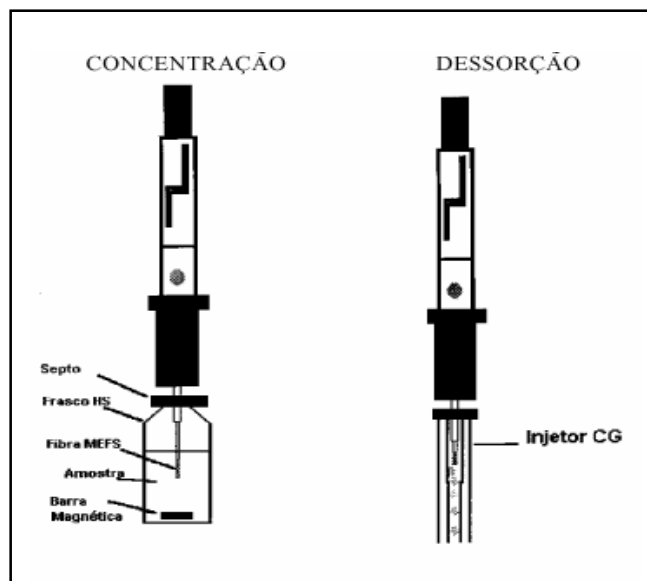


Figura 4.2. Ilustração do processo de concentração e dessorção do fenol na microextração em fase sólida.

#### 4.1.8.3. Análise cromatográfica

Para quantificação do teor de fenol na água produzida foi utilizado o método EPA-8270 adaptado de cromatografia a gás e detecção por ionização de chama (*FID*). O equipamento utilizado foi um GC-3800 da VARIAN (Figura 4.4).



Figura 4.3. Cromatógrafo gasoso GC-3800, VARIAN.

As injeções das amostras foram feitas manualmente com a fibra para SPME. A injeção foi realizada com fracionamento da amostra (modo *split*), a fração analisada teve raio de 1/20, e o sistema de injeção foi aquecido a 250°C para dessorção de todos os compostos fenólicos presentes.

A coluna cromatográfica utilizada foi a VF-5ms de sílica fundida, cuja composição de fase é 95% de dimetilpolisiloxano e 5 % de fenil. A fase VF-5ms é predominantemente apolar, mas também pode ser aplicada para detecção de compostos polares como os fenóis porque possuem pequena porcentagem de fenil, que lhe atribui certa polaridade. A coluna cromatográfica possui 30 m de comprimento e diâmetro interno de 0,25 µm. Foi utilizado como gás de arraste, nitrogênio de alta pureza (5.0), sendo o fluxo desse gás de arraste na coluna de 1,0 mL.min<sup>-1</sup>.

O sistema de detecção utilizado foi o de ionização de chama (*flame ionization detection* - FID), onde o efluente da coluna cromatográfica é misturado com H<sub>2</sub> e O<sub>2</sub> e queimado, ionizando assim, algumas moléculas presentes nessa corrente gasosa. A formação de íons produz uma corrente elétrica que é registrada na linha de base do detector, essa corrente é convertida em voltagem e é captada pelo registrador que transforma esses sinais em dados gerando dessa forma o cromatograma.

A análise cromatográfica foi realizada com temperatura programada para facilitar a separação dos compostos fenólicos. A programação da temperatura consistiu de uma isoterma inicial de 60°C por 2 minutos, seguida de aquecimento com taxa de 15°C.min<sup>-1</sup> até a temperatura de 115°C, permanecendo nessa temperatura por 5 minutos. Depois da segunda isoterma a temperatura da coluna chegou a 175°C (sendo a taxa de aquecimento de 3°C. min<sup>-1</sup>), logo em seguida a temperatura foi novamente aumentada, com nova taxa de aquecimento de 30°C.min<sup>-1</sup>, atingindo a temperatura de 250°C, na qual permaneceu por 5 minutos. O tempo total de análise foi de aproximadamente 40 minutos.

O método cromatográfico implementado foi calibrado com o padrão de fenóis mix (M-8041) da AccuStandard. Foram selecionados onze compostos fenólicos mais abundantes na água produzida para serem detectados por esse método, sendo os compostos: fenol, 2-metilfenol, 3-metilfenol, 4-metilfenol, 2,4-dimetilfenol, 2-clorofenol, 2,6-diclorofenol, 4-cloro3-metilfenol, 2,4-diclorofenol, 2,4,5-triclorofenol e 2,4,6-triclorofenol.

## 4.2. Ensaio de adsorção

### 4.2.1. Isotermas de adsorção

As isotermas de adsorção foram obtidas pelo método do banho finito baseado no balanço de massa do adsorbato. Massas conhecidas, de aproximadamente 50 g, e iguais dos adsorventes (vermiculita, diatomita, bentonita sódica e bentonita cálcica) foram colocadas em contato com volumes constantes de 250 mL e iguais de soluções de concentrações diferentes – 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80 e 90 ppm - em uma incubadora de bancada com rotação da TECNAL, modelo TE-420 (Figura 4.4). Após atingir o equilíbrio, que experimentos anteriores mostraram ser em um tempo menor que 20 horas, a fração líquida da mistura é extraída por SPME e analisada por CG/FID e a massa de fenol que migrou para a fase sólida, ou seja, que foi adsorvida é calculada.



Figura 4.4. Incubadora de bancada com rotação TE-420, TECNAL.

#### 4.2.2. Ensaio de dinâmica de adsorção

Os ensaios de dinâmica de adsorção foram realizados em colunas de leito fixo preenchendo-se a coluna com o adsorvente a ser investigado com a massa pretendida (Figura 4.5). Após a acomodação adequada e ajuste prévio da vazão a ser utilizada, adiciona-se água desionizada aquecida (80 – 100 °C), durante 30 minutos para a remoção de ar que fica retido durante o preenchimento. Em seguida, adiciona-se água desionizada à temperatura ambiente durante 30 minutos e então, após a coluna resfriada começa-se a adicionar a solução de concentração previamente preparada. Ao adsorver o soluto, no caso o fenol, a parte inferior da coluna, a primeira a entrar em contato com a solução, vai no decorrer do tempo saturando-se devido a sua capacidade finita em adsorver qualquer componente. As partículas dos adsorventes presentes na coluna vão se saturando gradativamente com a passagem da solução de fenol, assim a parte que se satura vai aumentando com o passar do tempo, dessa forma é estabelecida uma velocidade virtual também ascendente que é função da velocidade de saturação. O projeto de uma coluna de adsorção em leito fixo é em resumo nada mais do que encontrar a menor velocidade possível desse movimento da zona de adsorção

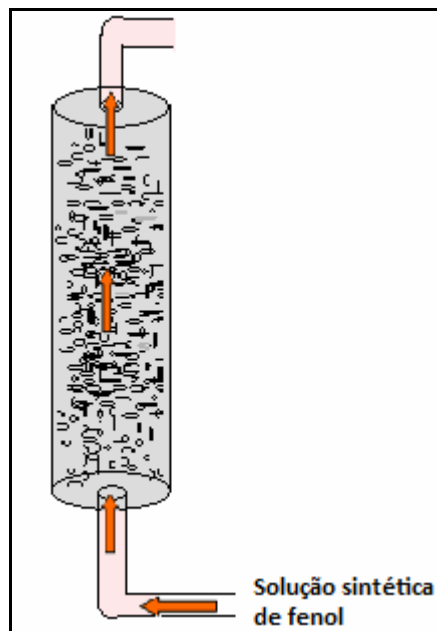


Figura 4.5. Esquema da coluna de leito fixo.

---

# **Capítulo 5**

## **Resultados e Discussão**

---



## 5. Resultados e Discussão

### 5.1. Caracterização dos adsorventes

#### *5.1.1. Fluorescência de raios-X por energia dispersiva*

Os resultados da composição química das diferentes argilas usadas neste estudo estão apresentados na Tabela 5.1. Todas elas apresentam um elevado teor de silício, uma vez que o quartzo é o principal mineral constituinte destes materiais. Alumínio e ferro também estão presentes em concentrações significativas. O elevado teor de Magnésio na vermiculita é justificado por esta ser uma conhecida argila magnésiana. A composição desses materiais podem, de certa forma, orientar e evidenciar quais os componentes que mais interferem no fator de adsorção, portanto há uma necessidade desse tipo de análise para se correlacionar o tipo de adsorção do ensaio, se a adsorção é física ou química e quais os mecanismos que as regem.

Tabela 5.1. – Composição química (% em óxidos) dos argilominerais em estudo.

Óxidos	Vermiculita	Diatomita	Bentonita cálcica	Bentonita sódica
Si	38,74	84,57	58,67	59,70
Al	13,30	9,25	19,60	20,20
Fe	15,91	2,63	15,03	11,20
Na	-	-	0,48	1,80
Mg	21,19	-	-	2,40
Ca	-	0,23	1,54	1,90
K	5,73	0,17	0,60	0,50
S	2,67	2,19	3,20	2,60
Ti	1,65	0,90	1,10	1,10
Cr	0,70	-	-	0,03
Ni	0,20	-	-	-
Mn	0,10	0,03	0,05	0,06
% Total	100,19	99,97	100,2	101,49

### 5.1.2. Propriedades físicas

As características físicas dos materiais como densidade e área superficial estão apresentadas na Tabela 5.2. A densidade da vermiculita não pôde ser determinada pelo método usado para os demais adsorventes, pois se trata de um material altamente leve e que necessita de uma técnica mais sofisticada para sua determinação, envolvendo temperaturas de hélio líquido. Todos os materiais apresentam, em geral, densidades semelhantes, diferindo nos valores de áreas superficiais. O tamanho da área é importante, mas não é um requisito único para que o material possa ser considerado um bom adsorvente, uma vez que o adsorvente necessita de sítios que sejam compatíveis para a sua atuação frente ao adsorbato. A densidade é um dos fatores que influencia no empacotamento da coluna de adsorção, de modo que materiais com densidades altas podem provocar empacotamentos das partículas dificultando a passagem do adsorbato, o que dificultaria os ensaios em coluna.

Em relação à área superficial, a diatomita apresentou um valor igual a 43,05 m<sup>2</sup>/g. A alta área específica contribui para o aumento da reatividade da diatomita com o adsorbato. Quanto à porosidade, as amostras apresentaram diâmetro dos poros na faixa intermediária atribuída a mesoporos (20 a 500 Å), que foi de 48,73 Å. A diatomita apresenta uma superfície específica relativamente alta, quando comparado a outros adsorventes não convencionais como siderita (2,67 m<sup>2</sup>/g) e dolomita (0,14 m<sup>2</sup>/g), porém apresentou uma área mais baixa em relação à bentonita cálcica. Em ambos os casos isso se deve à larga distribuição de tamanho de partículas compreendida na faixa de 1 até 100 µm, tanto para a diatomita como para a bentonita.

Tabela 5.2. Características físicas dos materiais.

Amostra # 200	Área superficial (BET) m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	Densidade g cm <sup>-3</sup>
Vermiculita	5,7	ND
Diatomita	43,5	2,2
Bentonita Cálcica	79,8	2,2
Bentonita Sódica	5,1	2,4

### 5.1.3. Difração de raios X

A técnica de difração de raios X tem sido amplamente utilizada para a determinação de fases cristalinas em materiais cerâmicos. Em argilas, a grande quantidade de quartzo e seu elevado grau de orientação dificultam a identificação e caracterização das demais fases

presentes. Todas as amostras foram caracterizadas por difração de raios X a fim de se verificar as fases, bem como impurezas. Após o ensaio de difração de raios X, as distâncias interplanares (d) referentes aos picos apresentados nos difratogramas deverão ser confrontadas com as distâncias interplanares características de cada fase. Considerando somente os minerais simples (geralmente presentes nas argilas nacionais), o pico de maior intensidade de cada fase (referentes à direção (00l)), bem como os picos secundários, encontram-se na Tabela 5.3.

Tabela 5.3. Distâncias interplanares características argilominerais citados abaixo.

<b>Distância Interpalanar (Å) (pico principal)</b>	<b>Distância Interpalanar (Å) (picos secundários)</b>	<b>Argilomineral</b>
7	3,58	Caulinita
10	5,0 e 3,33	Ilita
14	7,0; 4,7 e 3,5	Clorita
14	7,0; 4,7 e 3,5	Clorita expansível
12 ou 14	5,1 e 3,5	Montmorilonita 12 ou 14
14	-	Vermiculita

De acordo com os dados mostrados na Tabela 5.3, pode-se atribuir aos picos encontrados nos difratogramas de raios X dos materiais estudados a presença dos seguintes argilominerais: caulinita, ilita, montmorilonita e quartzo; picos esses encontrados nos materiais analisados cujos difratogramas podem ser vistos nas Figuras 5.1 a 5.4., respectivamente. Os resultados corroboram com a análise química e indicam que os materiais analisados correspondem aos argilominerais: vermiculita, diatomita e bentonitas cálcicas e sódicas respectivamente. A cristalinidade das amostras analisadas indica que o grau de pureza é alto e todas as amostras possuem na sua maioria silício e alumínio; com exceção da diatomita que possui uma maior quantidade de silício, uma vez que é considerada uma sílica amorfa.

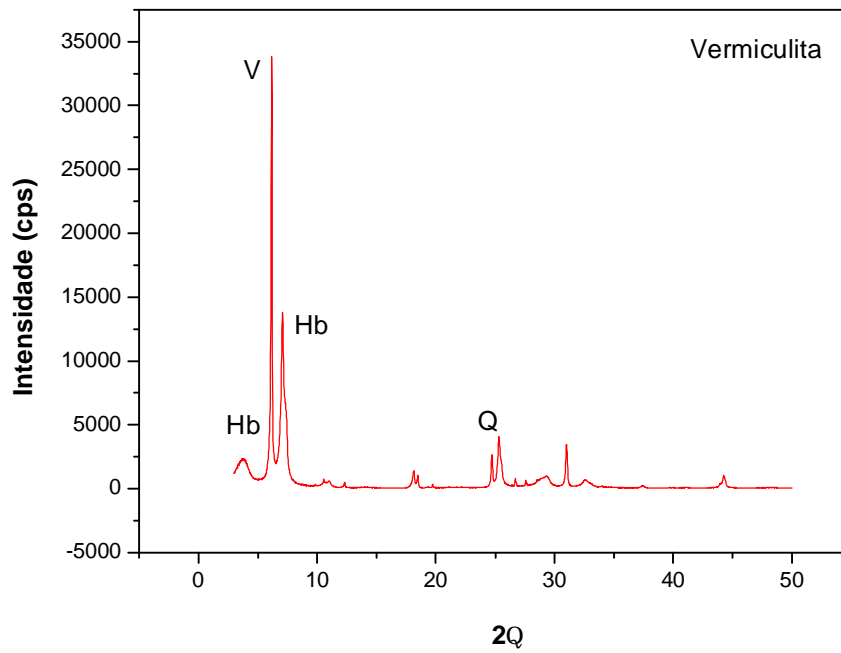


Figura 5.1. Difratoograma de raios- X da vermiculita. (Hb) Hidrobiotita; (V) vermiculita e (Q) Quartzo.

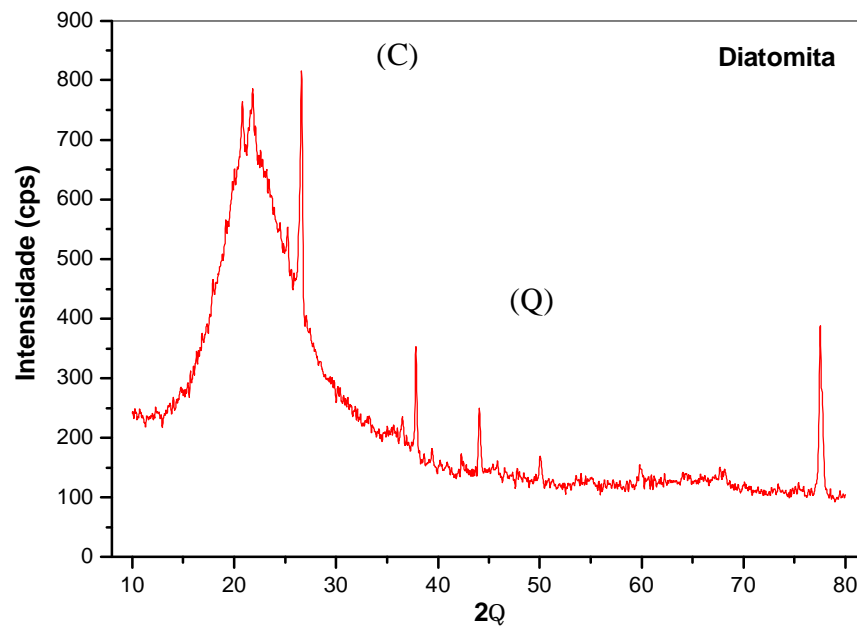


Figura 5.2. Difratoograma de raios X da diatomita. (C) caulinita e (Q) Quartzo.

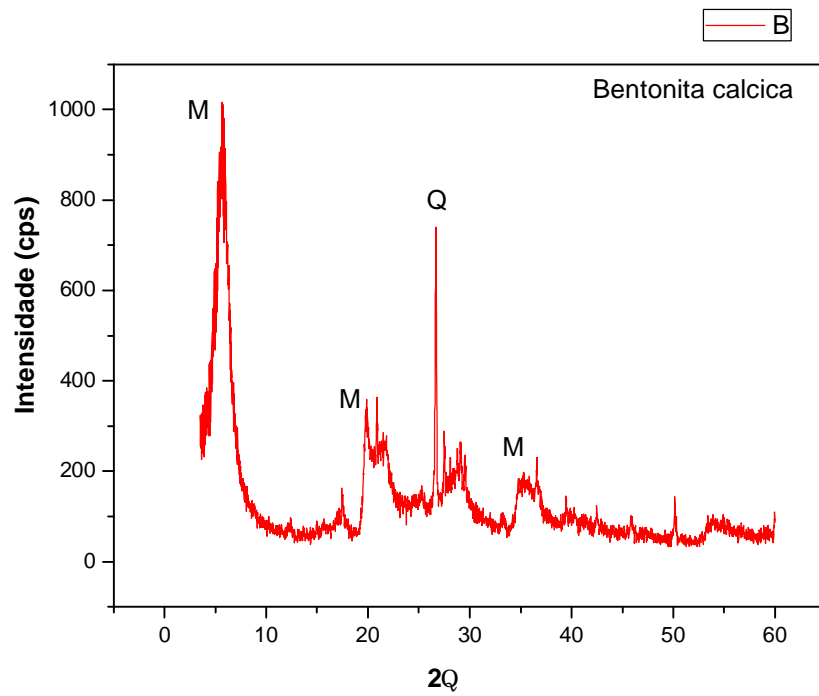


Figura 5.3. Difratoograma de raios X da bentonita cálcica. (M) montmorilonita e (Q) Quartzo.

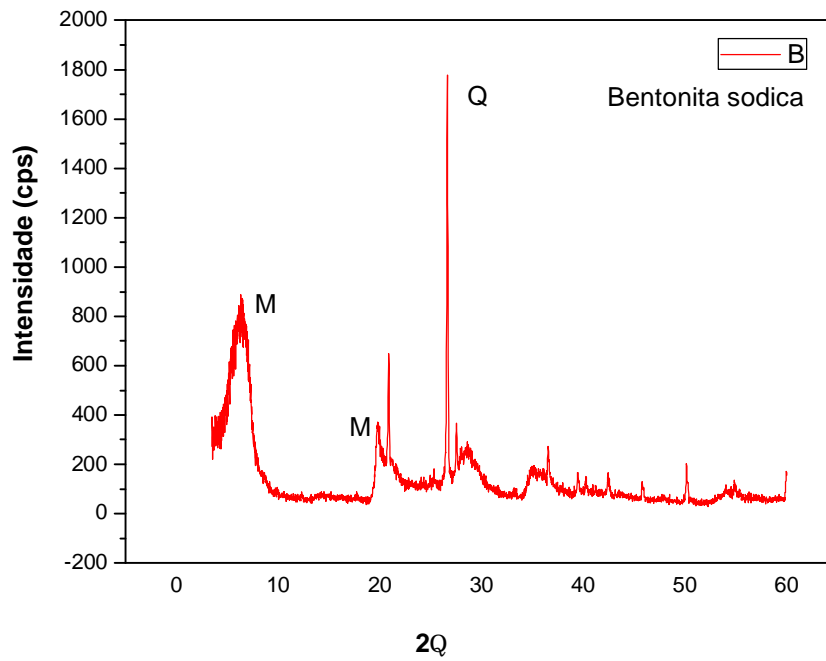


Figura 5.4. Difratoograma de raios X da bentonita sódica. (M) montmorilonita e (Q) Quartzo.

#### 5.1.4. Análise Térmica

As curvas de análises térmica diferencial e termogravimétrica, respectivamente, para a vermiculita, Figura 5.5, são mostradas a seguir, onde a linha em azul representa a curva DTA e a linha em preto representa a curva TG. As curvas térmicas diferenciais (em azul) indicam um comportamento endotérmico (absorção de calor), causado pela remoção de moléculas de água de hidratação (na faixa de temperatura de 29-100°C) e causado ainda pela desidroxilação da vermiculita, na faixa de temperatura de 400 a 750°C. Na vermiculita expandida o comportamento térmico revela uma estabilidade do material, demonstrando que o mesmo tem uma estabilidade hidrotérmica favorável para o uso como adsorvente.

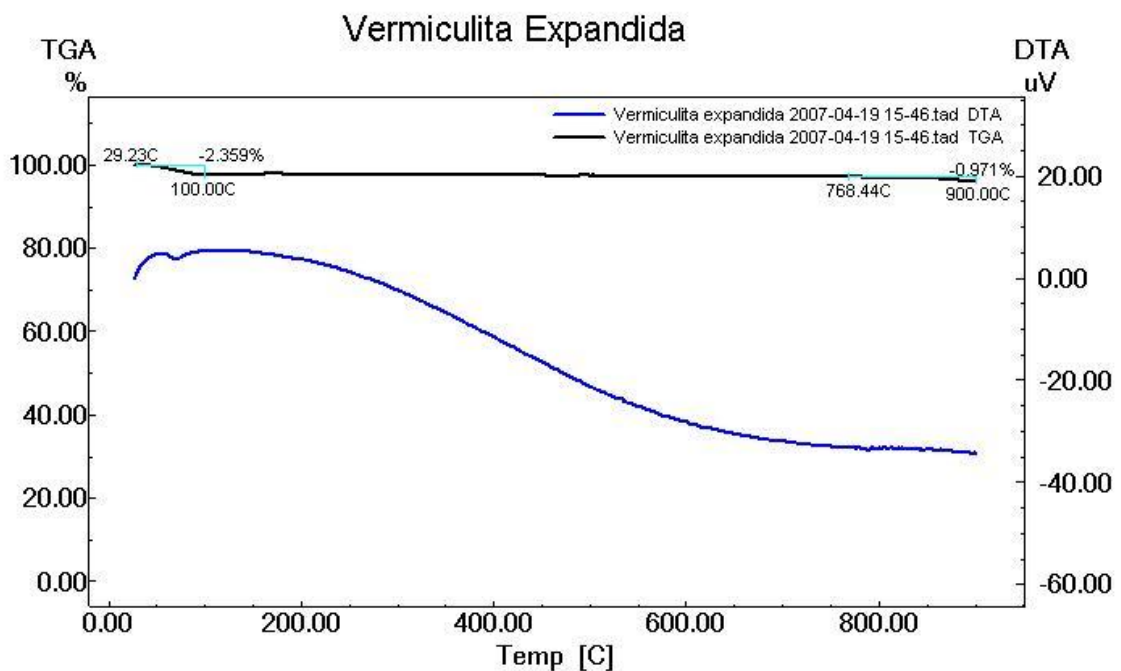


Figura 5.5. Curva TG/DTA da vermiculita Expandida.

O comportamento térmico da diatomita é mostrado na Figura 5.6, verifica-se que até 200°C a curva termogravimétrica da diatomita não apresenta qualquer perda ou ganho de

massa, (curva em preto) mas acima dessa temperatura percebe-se que há um ganho de massa de cerca de quase 8%. Esse fato se justifica pela amostra ter sido analisada na atmosfera de ar, auto gerada, e a diatomita é um absorvedor de umidade (ar) em potencial, portanto se justifica o ganho de massa e formação de  $\text{SiOH}_4$ , conforme pode ser visto através da curva DTA (em azul) que possui uma grande faixa de desidroxilação, fato esse observado entre  $400^\circ\text{C}$  e  $700^\circ\text{C}$ .

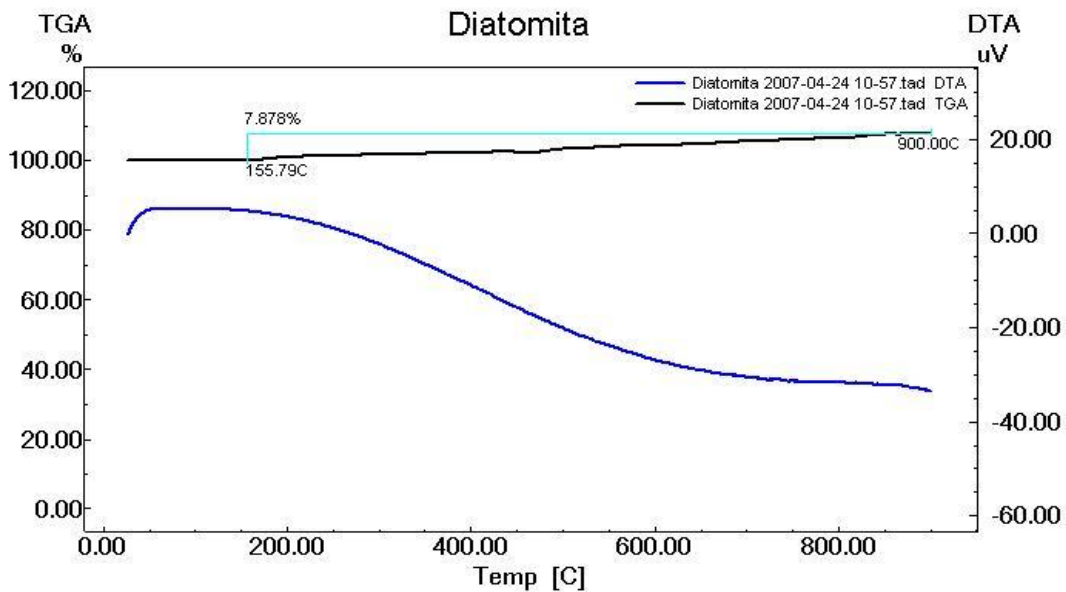


Figura 5.6. Curva TG/DTA da Diatomita.

Os resultados das análises de TG e DTA obtidas para as bentonitas (cálcica e sódica) podem ser vistos nas Figuras 5.7 e 5.8. As curvas termogravimétricas obtidas para a bentonita apresentam duas perdas de massa, uma faixa de desidratação entre 29 a  $167^\circ\text{C}$ , com perda de massa de aproximadamente 10,00%, relativa às águas que estão nas camadas entre as folhas de silicato, somadas às águas adsorvidas na superfície do material (umidade) e gases adsorvidos. E um segundo evento térmico com perda de massa de aproximadamente 4,0% entre 350 e  $620^\circ\text{C}$  refere-se à perda de hidroxilas estruturais, eventos esses também observados nas curvas DTA.



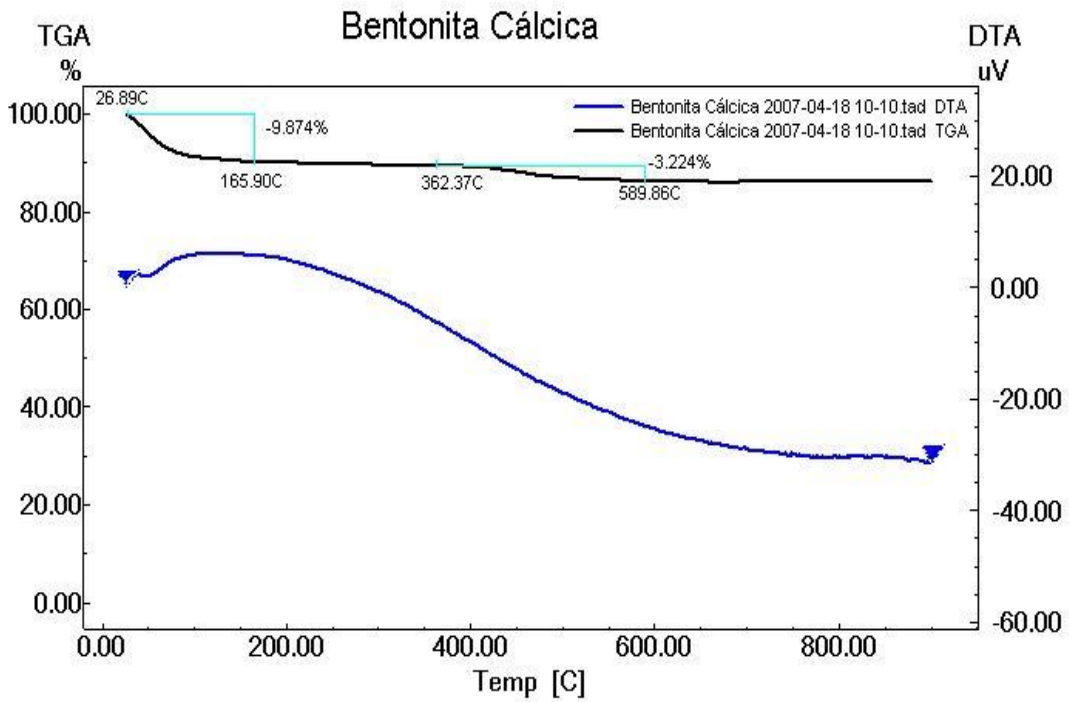


Figura 5.7. Curva TG/DTA da Bentonite Cálcica.

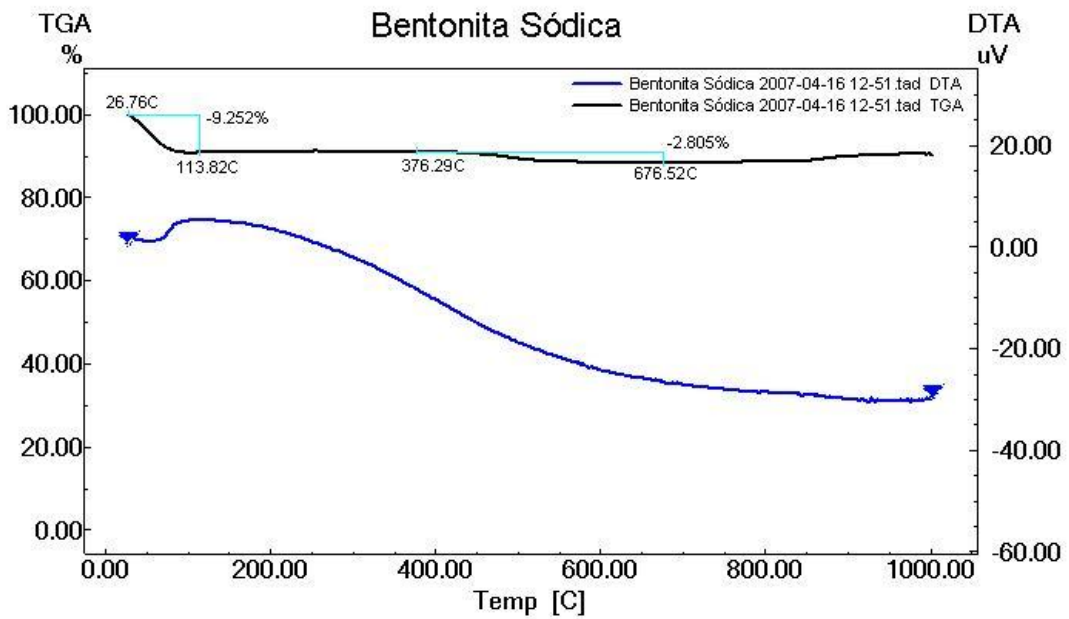


Figura 5.8. Curva TG/DTA da Bentonite Sódica.

### 5.1.5. Espectroscopia na Região do Infravermelho por transformada de Fourier-FT-IR.

A espectroscopia na região do infravermelho da vermiculita (Figura 5.9) mostra picos de estiramento assimétrico Si-O em  $1042\text{ cm}^{-1}$ , vibrações de deformação Al-OH em  $916\text{ cm}^{-1}$  e vibrações Si-O-Al em  $796$  e  $524\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. As vibrações de estiramento vO-H são observadas na faixa de  $3630$  e  $3420\text{ cm}^{-1}$  (Silverstein, 2002). A vermiculita apresenta comportamento semelhante às bentonitas, porém a região de estiramento assimétrico é em  $1004\text{ cm}^{-1}$ . De certa forma, os espectros dessas argilas são bem semelhantes, principalmente no que diz respeito ao estiramento vO-H, que na vermiculita está entre  $3550$  e  $3450\text{ cm}^{-1}$ .

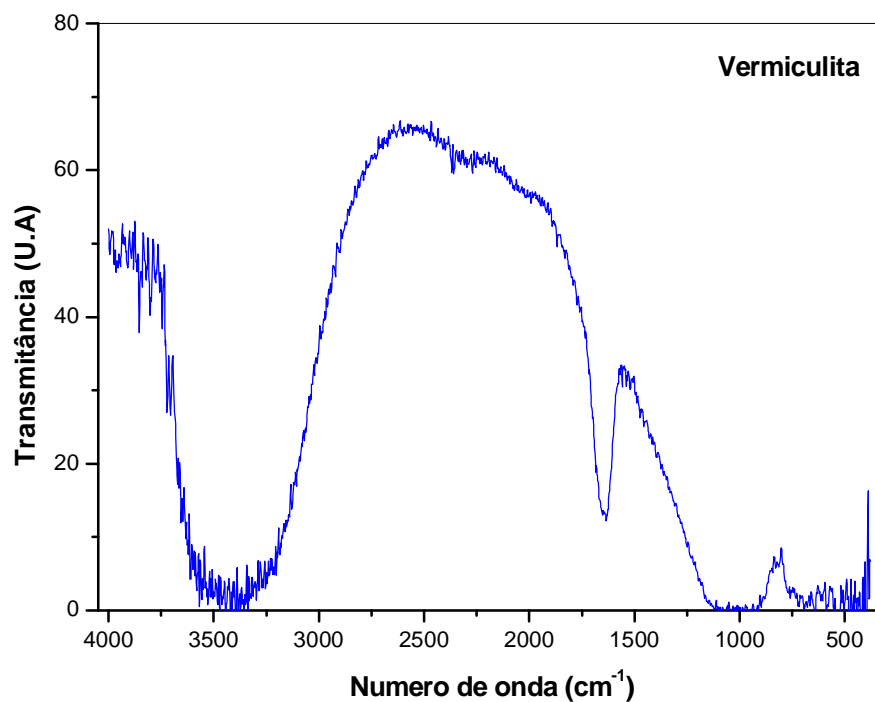


Figura 5.9. Espectro na região do infravermelho da vermiculita expandida.

A espectroscopia na região do infravermelho da diatomita (Figura 5.10) mostra picos de estiramento assimétrico Si-O em  $1125\text{ cm}^{-1}$ , vibrações de deformação Al-OH em  $850\text{ cm}^{-1}$

e vibrações Si-O-Al em  $514\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. As vibrações de estiramento  $\nu\text{O-H}$  são observadas na faixa de  $3495\text{ cm}^{-1}$ . Também se observa um pico de estiramento do  $\text{CO}_2$  na região de  $2300\text{ cm}^{-1}$ . Este último pico é observado em função da diatomita absorver o  $\text{CO}_2$  do ambiente.

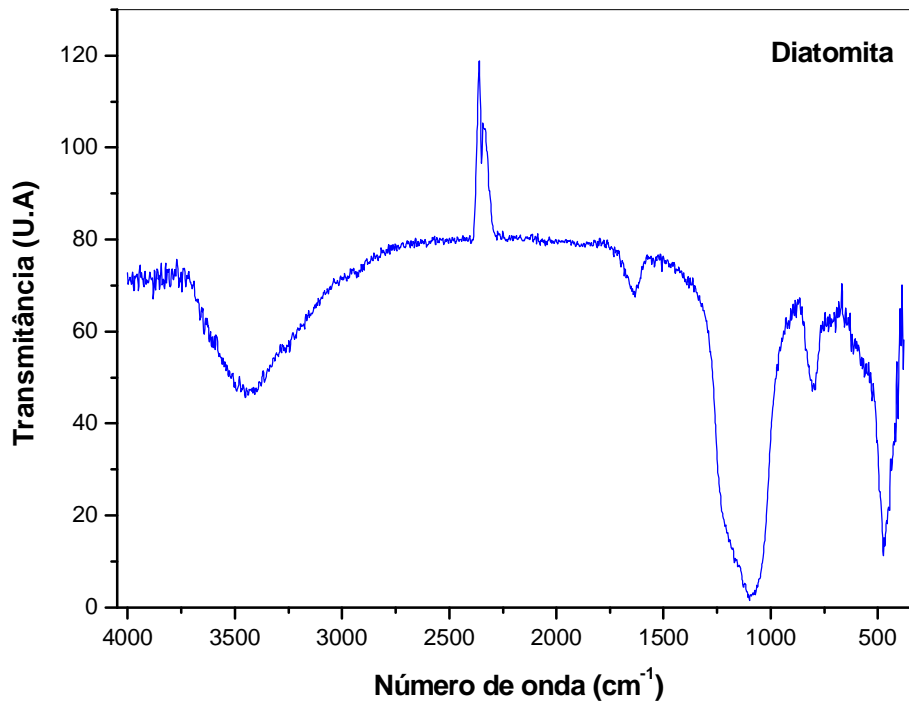


Figura 5.10. Espectro na região do infravermelho da Diatomita.

Os espectros na região do infravermelho das bentonitas sódicas e cálcicas (Figuras 5.11 e 5.12) absorvem praticamente na mesma região e mostram picos de estiramento assimétrico Si-O em  $1022\text{ cm}^{-1}$ , vibrações de deformação Al-OH em  $926\text{ cm}^{-1}$  e vibrações Si-O-Al em  $756$  e  $524\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. As vibrações de estiramento  $\nu\text{O-H}$  são observadas na faixa de  $3530$  e  $3650\text{ cm}^{-1}$ . A bentonita sódica por sua vez difere da cálcica por apresentar vibrações Na-O em  $1496\text{ cm}^{-1}$ , o que não acontece com a bentonita cálcica.

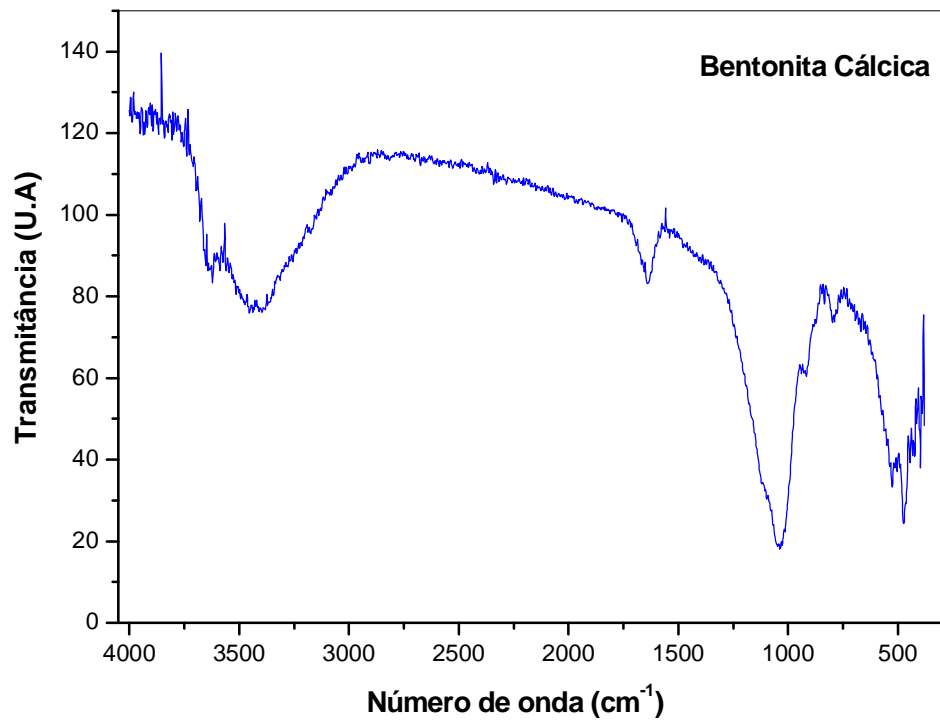


Figura 5.11. Espectro na região do infravermelho da Bentonite Cálcica.

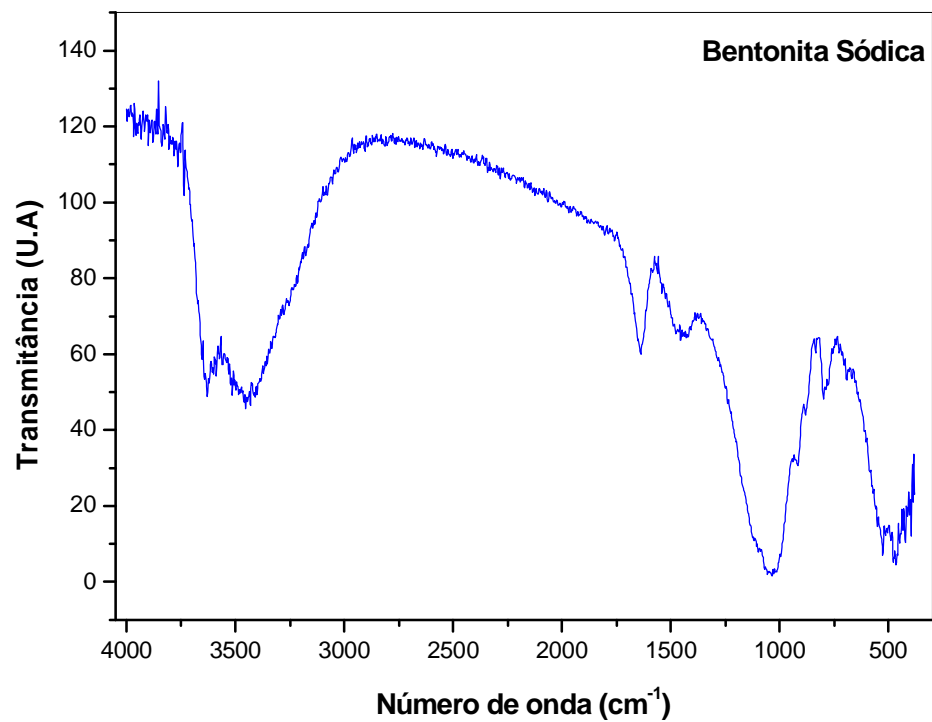


Figura 5.12. Espectro na região do infravermelho da Bentonite Sódica

### 5.1.6. Microscopia eletrônica de varredura

#### 5.1.6.1. Vermiculita

Observa-se nas imagens obtidas por microscopia de varredura que a vermiculita possui uma estrutura lamelar (Figura 5.13) e é nessa estrutura lamelar onde se localizam os cátions hidratados e moléculas de água ligadas ou não a sua estrutura. As moléculas de água que se encontram ligadas tendem a um equilíbrio com o ambiente, podendo ser incorporadas ao mineral sem destruir ou alterar sua estrutura e, conseqüentemente sem modificar a morfologia de suas lamelas.

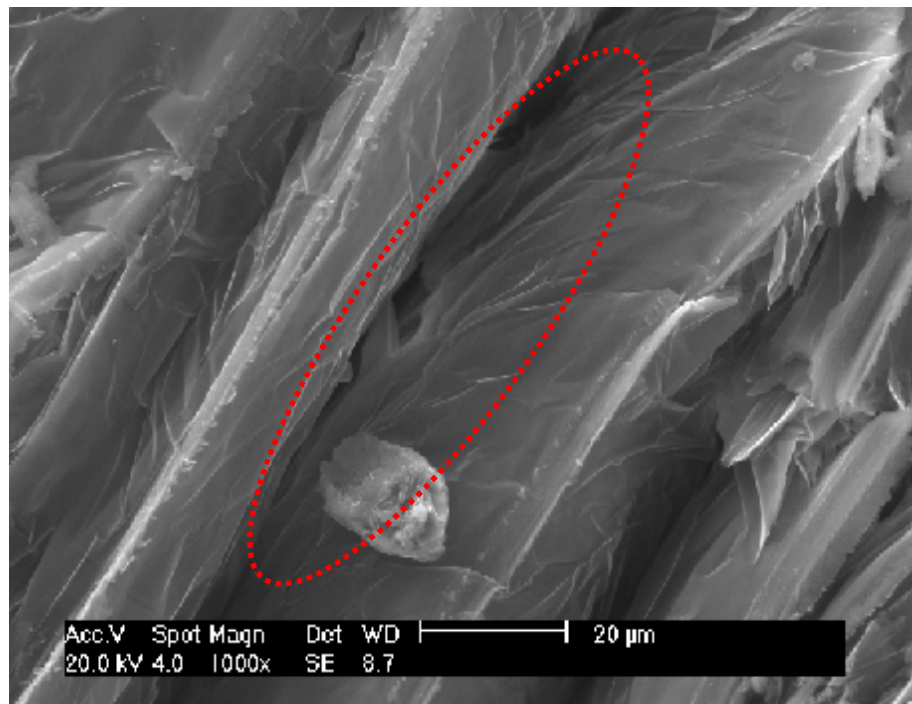


Figura 5.13. Microscopia eletrônica de varredura da vermiculita.

### 5.1.6.2. Diatomita

Em relação aos aspectos morfológicos da diatomita, observa-se que sua estrutura é formada por carapaças, características da diatomita. Pela micrografia das Figuras 5.14 e 5.15, observa-se ainda que o material também exibe uma grande quantidade de fragmentos de material diatomáceo, comprovando uma larga distribuição do tamanho de partícula; além dos micro, meso e macroporos, destacados na Figura 5.15, que explicam o elevado poder de filtração da diatomita.

As regiões porosas são favoráveis ao fenômeno de adsorção, além de ser um indicativo de área superficial considerável. Na Figura 5.15 pode-se observar a distribuição do tamanho dos poros presente nesse argilomineral.

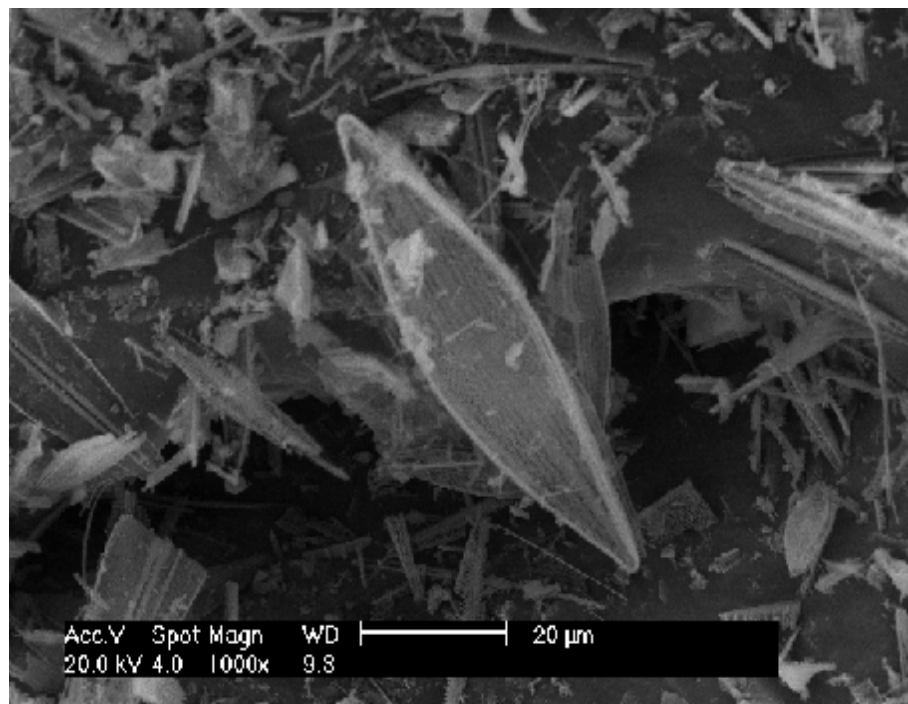


Figura 5.14. Microscopia eletrônica de varredura da diatomita.

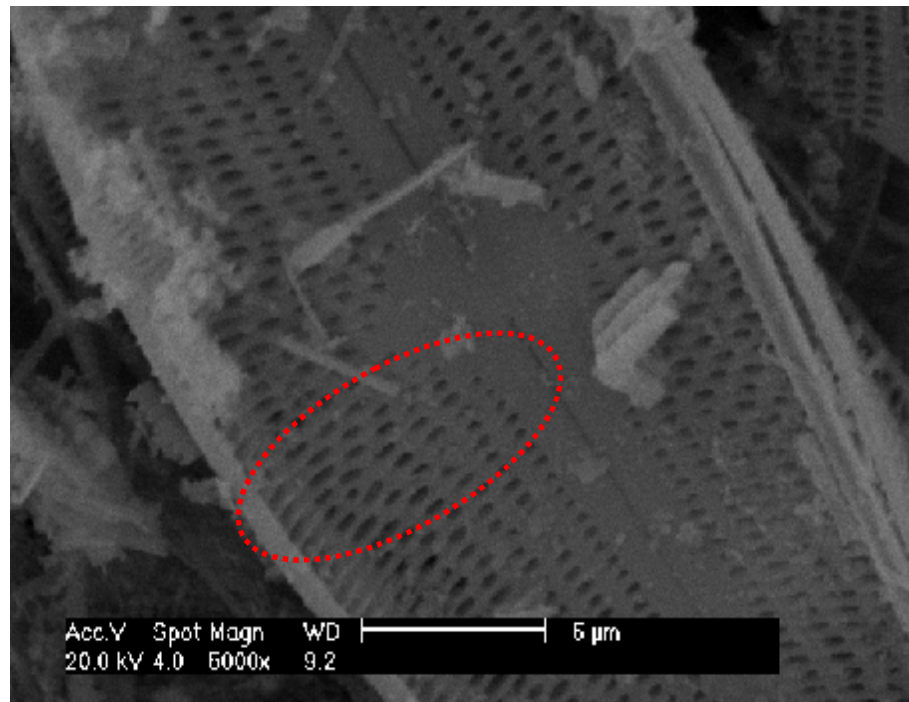


Figura 5.15. Microscopia eletrônica de varredura da diatomita.

### 5.1.6.3. Bentonita

A bentonita apresenta partículas aglomeradas microporosas, os fragmentos revelam que o material analisado possui tamanhos de partículas irregulares com aspecto quebradiço, comportamento esse próprio das argilas do grupo das esmectitas. Tanto a bentonita cálcica, Figura 5.16, quanto à sódica, Figura 5.17, apresentam morfologias semelhantes, pois ambas têm a mesma estrutura, diferindo apenas no cátion intercalado entre os tetraedros. Os fragmentos das bentonitas mostram que suas superfícies são irregulares apresentando ondulações que indicam o empilhamento das folhas octaédricas. As faces regulares não são observadas porque geralmente as bentonitas não apresentam uma ordem cristalina; essa ordem, na maioria das vezes é destruída quando em contacto com a água. Os aglomerados são espessos e finos, porém, apresentam contornos com perfil irregular, o que é uma característica das argilas dos grupos das esmectitas.

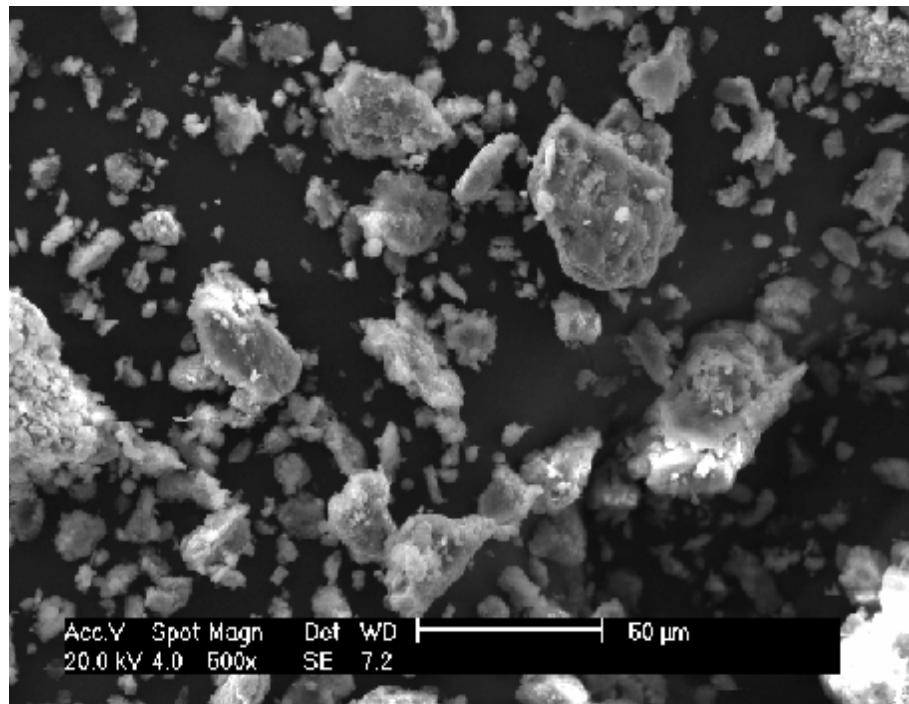


Figura 5.16. Microscopia eletrônica de varredura da bentonita cálcica.

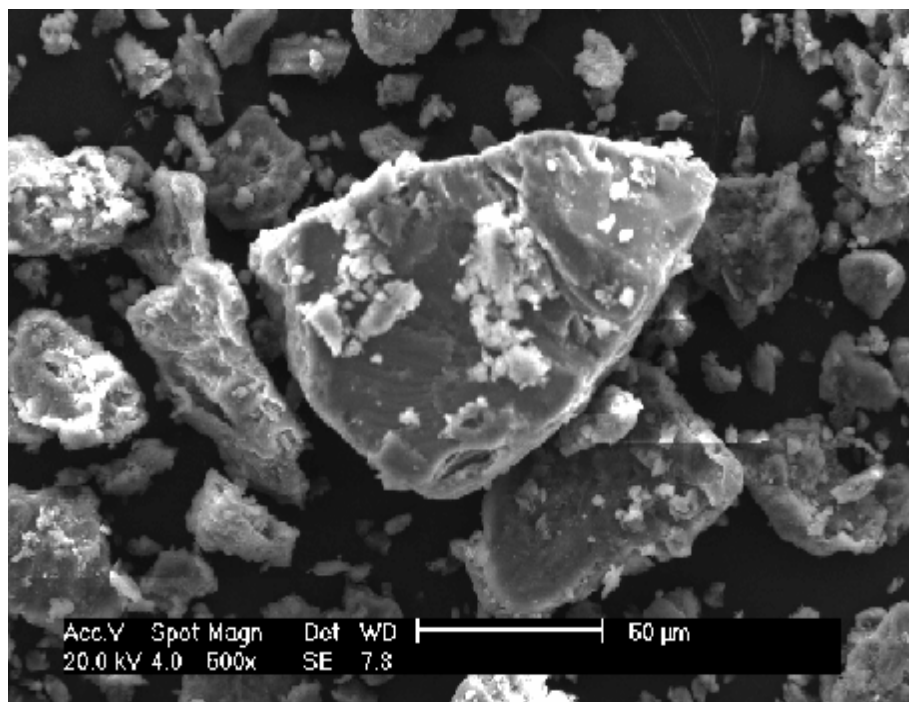


Figura 5.17. Microscopia eletrônica de varredura da bentonita sódica.



### 5.1.7. Quantificação Preliminar de fenol na água Produzida proveniente de Guamaré.

Observa-se que os níveis de fenóis nas amostras coletadas foram semelhantes aos níveis inferiores das demais regiões de exploração e produção de petróleo, uma vez que o efluente apresenta principalmente fenóis alquilados. Cabe lembrar que o fenol e seus homólogos alquilados ocorrem naturalmente no óleo e passam para a água produzida por partição, dependendo de seu peso molecular. Alquil fenóis com cadeia lateral maiores que 5 átomos de carbono ficam associados às gotículas de óleo, enquanto os de cadeia de até 4 carbonos são mais facilmente solubilizados na água. Esses resultados foram obtidos a partir das análises da água produzida proveniente de Guamaré - RN através de cromatografia em fase gasosa podem ser observados na Figura 5.18. As concentrações dos compostos analisados seguem na Tabela 5.4.

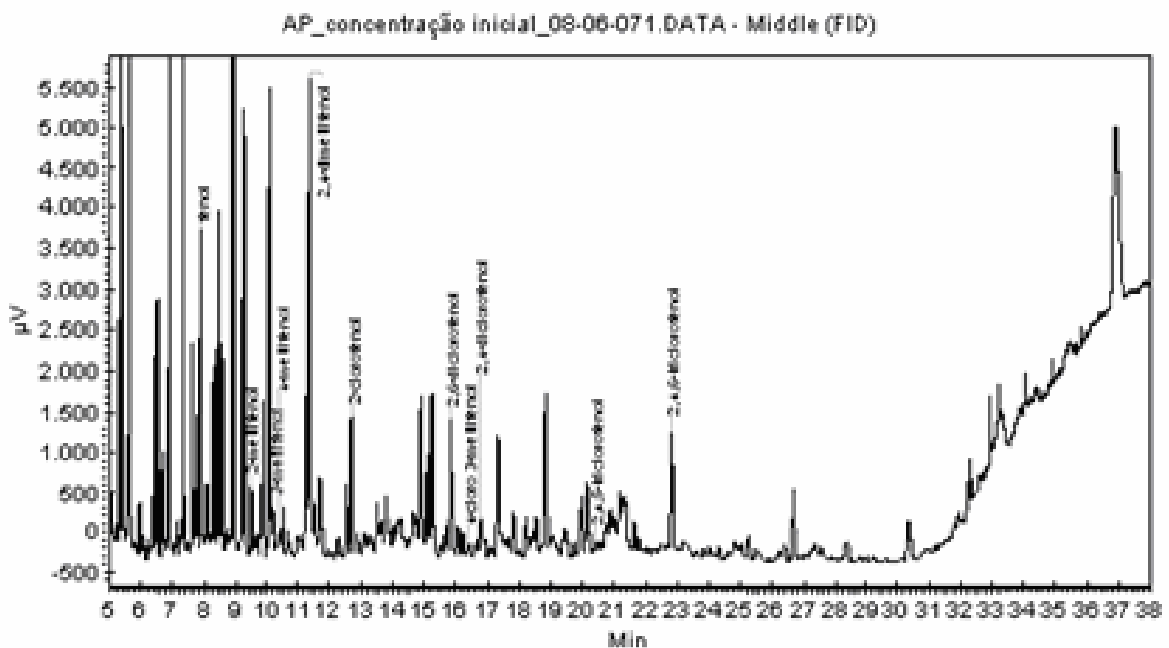
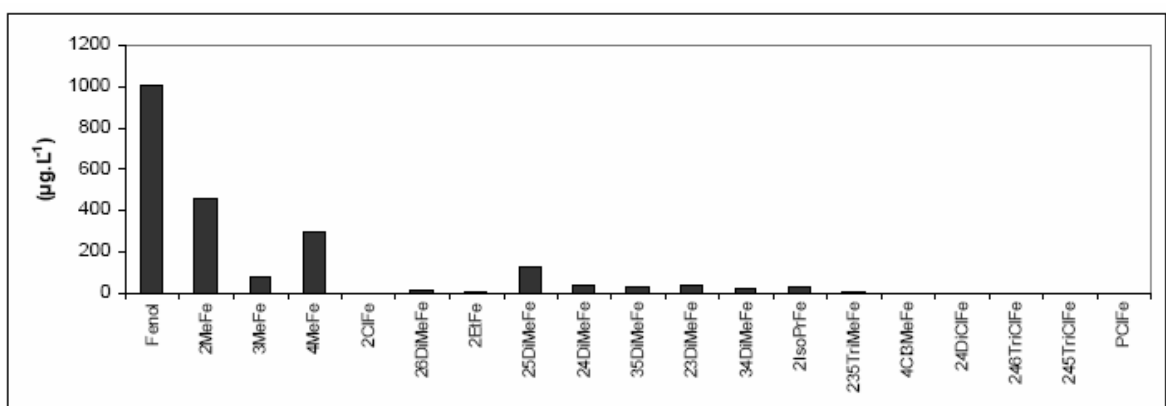


Figura 5.18. Cromatograma da água produzida da ETE de Guamaré.

Tabela 5.4. Concentrações dos compostos fenólicos da água produzida provenientes da ETE de Guamaré.

Compostos	Concentrações (ppb)
Fenol	215,27
2-metilfenol	11,58
3-metilfenol	3,69
4-metilfenol	0,00
2,4-dimetilfenol	89,94
2-clorofenol	9,68
2,6-diclorofenol	12,54
4-cloro3-metilfenol	0,00
2,4-diclorofenol	2,55
2,4,5-triclorofenol	0,00
2,4,6-triclorofenol	15,70
<b>TOTAL</b>	<b>360,97</b>

A Figura 5.19 apresenta graficamente à média dos valores dos principais compostos fenólicos presentes no efluente da plataforma de Curimã – CE (PCR-1).



2MeFe: 2-metil fenol; 3MeFe: 3-metil fenol; 4MeFe: 4-metil fenol; 26DiMeFe: 2,6-dimetilfenol; 2EtFe: 2-etilfenol; 25DiMeFe: 2,5-dimetilfenol; 24DiMeFe: 2,4-dimetil fenol; 35DiMeFe: 3,5-dimetilfenol; 23DiMeFe: 2,3-dimetilfenol; 34DiMeFe: 3,4-dimetilfenol; 2IsoPrFe: 2-isopropilfenol; 235TriMeFe: 2,3,5-trimetilfenol; 4Cl3MeFe: 4cloro, 3metil fenol; 24DiClFe: 2,4 diclorofenol; 246TriClFe: 2,4,6 Triclorofenol; 245TriClFe: 2,4,5 Triclorofenol; PClFe: Pentaclorofenol

Figura 5.19. Valores medianos dos principais compostos fenólicos presentes nas amostras de efluente da plataforma de Curimã – CE (PCR-1).

## 5.2. Ensaio de adsorção

### 5.2.1. Isotermas de adsorção

Os ensaios de isoterma de adsorção foram obtidos pelo método de banho finito.

O comportamento da vermiculita como adsorvente de fenol é mostrado na Figura 5.20. A vermiculita tem capacidade de adsorver aproximadamente 0,75 mg de fenol, por grama de adsorvente, em uma concentração de equilíbrio de 19 mg/L de fenol.

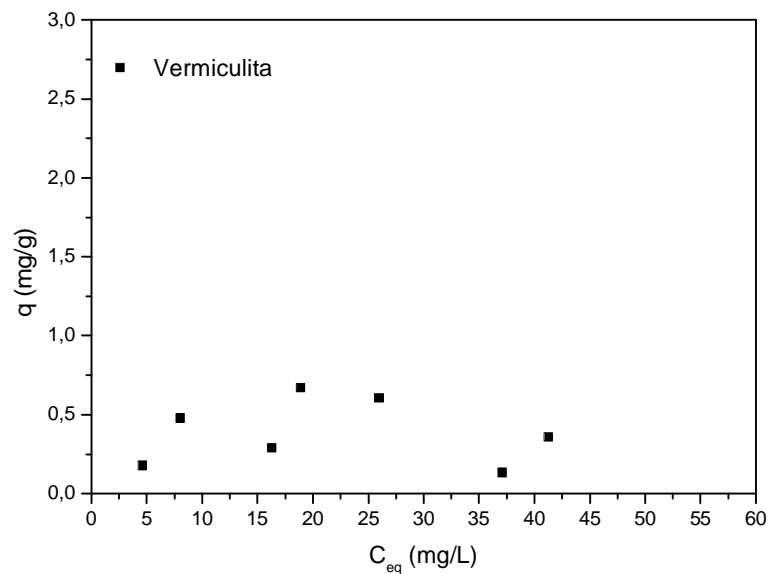


Figura 5.20. Isotermas de adsorção para a vermiculita.

A diatomita apresentou um comportamento parecido com a vermiculita. Observa-se uma pequena faixa de adsorção mesmo em diferentes níveis de concentração de equilíbrio (Figura 5.21). A capacidade máxima de adsorção foi em torno de 1,8 mg de adsorvato por grama de adsorvente.

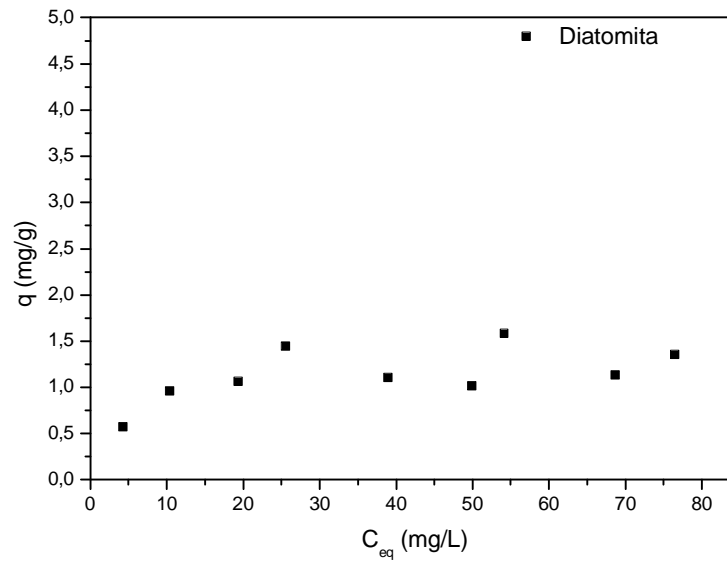


Figura 5.21. Isotermas de adsorção para a diatomita.

Na Figura 5.22 pode se observar o potencial de adsorção da bentonita sódica para adsorver fenol. Observa-se que esse argilomineral possui uma capacidade de remoção intermediária. Embora seja capaz de reduzir a concentração de fenol de 40 mg/L para 10 mg/L ela não é capaz de reduzir a valores abaixo de 5 mg/L. Caso a bentonita sódica seja usada para remoção de compostos fenólicos outro adsorvente em série deve ser adicionado para completar a purificação do efluente. Outro fato observado foi a linearidade dos dados obtidos mostrando que a saturação ainda está muito distante e apenas ocorrerá em concentrações muito maiores. Isso é uma vantagem, pois a possibilidade de regeneração é mais facilitada e de contaminação por envenenamento são reduzidas.

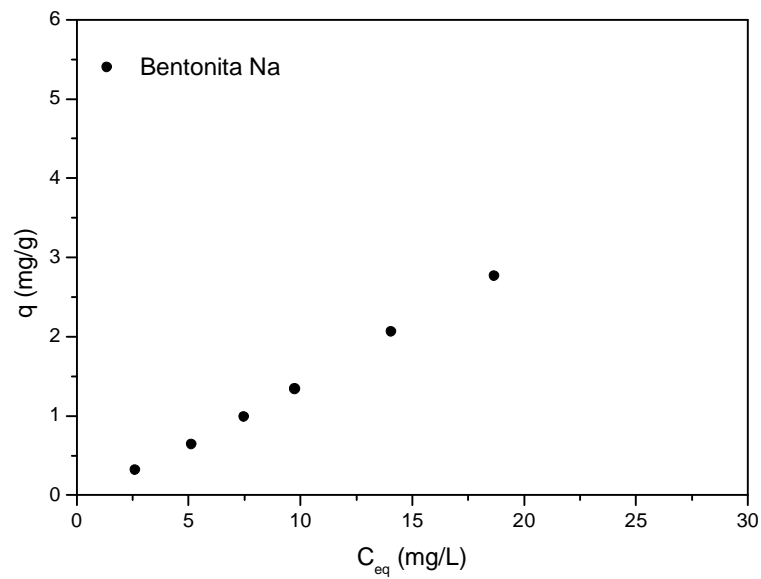


Figura 5.22. Isotermas de adsorção para a bentonita sódica.

Na Figura 5.23 estão os pontos referentes ao experimento investigativo sobre a adsorção de fenol usando-se bentonita cálcica. Para o caso da bentonita cálcica nota-se que esse possui um comportamento anômalo, que não pode ser descrito apenas com base nas isotermas de adsorção. O que se nota, no entanto é que entre 20 mg/L e 40 mg/L ocorre que pode ser associado a dessorção de fenol. Porém, para esse tipo de afirmação é necessário que novo ensaio de isoterma de adsorção seja feito para garantir que esse comportamento irá se repetir, caso não se repita esse comportamento pode ser relacionado a um erro experimental. A bentonita cálcica também é capaz de reduzir sobremaneira o fenol em solução para em torno de 2 a 3 mg/L de fenol no equilíbrio.

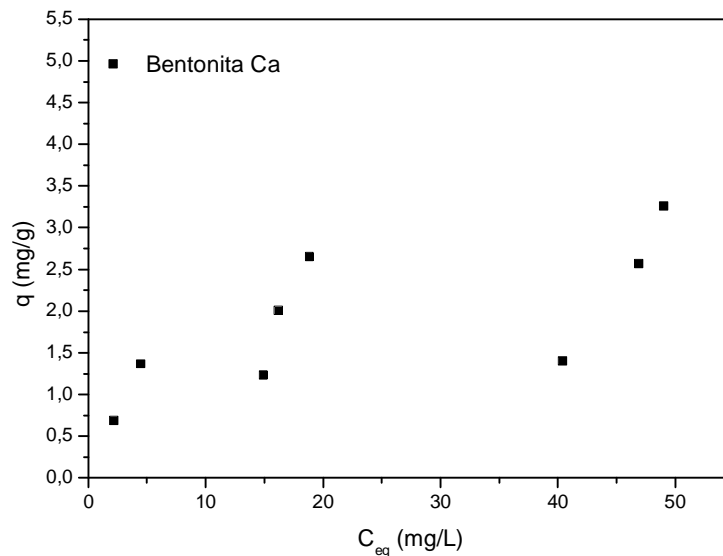


Figura 5.23. Isotermas de adsorção para a bentonita cálcica.

### 5.1.2. Ensaios de dinâmica de adsorção

Para os ensaios de dinâmica de adsorção foi utilizada uma coluna de leito fixo de dimensões aproximadas de 1 cm por 10 cm de altura, a massa de vermiculita utilizada foi de 10 g, fluxo ascendente de  $10 \text{ mgL}^{-1}$  de fenol, vazão de 5 e  $10 \text{ mL min}^{-1}$ , sendo coletada as amostras a cada 20 minutos. Este ensaio foi realizado somente para vermiculita, pois os outros adsorventes, na granulometria empregada nesse trabalho (200#), apresentaram dificuldades de serem empregados na coluna de leito fixo (provocaram entupimento do leito).

As Figuras 5.24 e 5.25 mostram os experimentos de dinâmica de adsorção utilizando-se vermiculita. Nota-se que para a completa saturação do leito, na menor vazão utilizada, foram necessários duas horas de exposição com a solução, ou seja, com 600 mL de solução. Para a ruptura da coluna são necessários 40 minutos, ou o equivalente a dizer que esse é o tempo necessário para que a zona de adsorção chegue ao topo da coluna. Após 1 hora 20 minutos finais, a zona sai da coluna e no fim, a coluna está completamente saturada. Em uma operação real, o adsorvente deve ser regenerado (ou trocado) periodicamente em um tempo igual ao de ruptura. Assim, essa coluna consegue tratar eficientemente 200 mL de solução ou 2 mg de fenol para cada 10 g de vermiculita.

O efeito da vazão torna-se nítido quando se compara as duas curvas de vazões diferentes. Nota-se que o comportamento das duas curvas é semelhante e a única diferença marcante é a ruptura imediata quando submetida na vazão de 10 mL/min. O aumento da vazão faz com que os efeitos de difusão externa e intraparticular tornem-se maiores e essas passam a dominar sobre a influência do tempo necessário para a adsorção ser efetuada. O efeito disso é o aumento da zona de adsorção e também de sua velocidade, diminuindo assim o tempo de ruptura e a eficiência do conjunto.

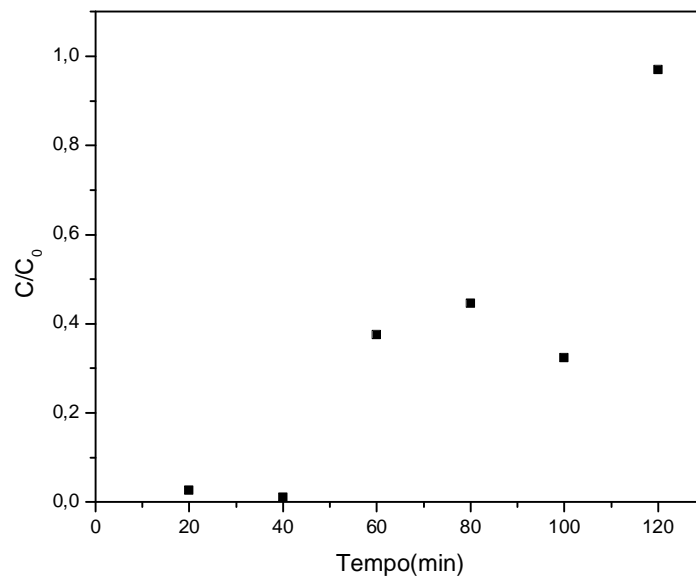


Figura 5.24. Curva de ruptura de adsorção de fenol em vermiculita com vazão de 5 mL/min.

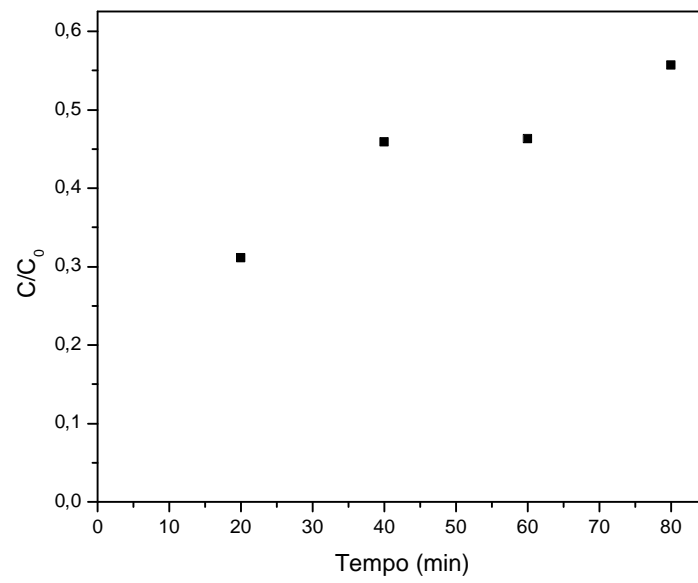


Figura 5.25. Curva de ruptura de adsorção de fenol em vermiculita com vazão de 10 mL/min.



---

## **Capítulo 6**

## **Conclusões**

---

## 6. Conclusões

Este trabalho foi desenvolvido com o objetivo de caracterizar os argilominerais vermiculita, bentonita cálcica e sódica e a diatomita, bem como, avaliar a utilização desses como materiais adsorventes de fenol em águas produzidas.

Deste estudo, concluem-se os seguintes aspectos:

- p** A vermiculita estudada apresentou uma razão Si/Al de aproximadamente 3:1. A área superficial da vermiculita não apresentou resultado significativo, sendo na ordem de 5,7 m<sup>2</sup>/g. Esse adsorvente demonstrou alta estabilidade térmica, não havendo perda de massa considerável à até 900°C. O seu comportamento adsorptivo não apresentou resultado significativo para a isoterma de adsorção, sua capacidade adsorptiva máxima foi de aproximadamente 0,75 mg de fenol por grama de vermiculita no equilíbrio. Esse comportamento pode ser justificado pelo fato da vermiculita ter sua capacidade adsorptiva aumentada com valores mais altos de pH de acordo com a literatura;
- p** A maior razão Si/Al, 9:1, foi encontrada na diatomita. Esse adsorvente apresentou área superficial considerável, se comparado com os outros adsorventes em estudo, de 43,5 m<sup>2</sup>/g. Na análise térmica, observou-se um comportamento estável, sem perda nem ganho de massa, até 200°C. A diatomita apresenta ampla distribuição de tamanhos de partículas, contendo desde microporos até macroporos. Entretanto, sua distribuição de tamanho de partículas não foi um fator primordial para a eficiência na adsorção de fenol, pois este adsorvente foi eficiente para remoção de pequenas concentrações de fenol, sendo sua capacidade máxima de adsorção em torno de 1,5 mg de fenol por grama de diatomita;
- p** A bentonita cálcica apresentou razão Si/Al de 3:1, sendo sua área superficial de 79,8 m<sup>2</sup>/g, maior dentre todos estudados. No seu ensaio de isoterma de adsorção esta apresentou capacidade de remover fenol em solução em torno de 2 e 3 mg L<sup>-1</sup> de fenol no equilíbrio. Para as concentrações de equilíbrio entre 20 e 40 mg L<sup>-1</sup> há um comportamento característico de dessorção, fenômeno inverso à adsorção.

Esse tipo de comportamento é geralmente associado à adsorção física. Novos ensaios com estes adsorventes deverão ser feitos para confirmação, ou não, desse fenômeno;

- p** A bentonita sódica apresentou características semelhantes a da bentonita cálcica, isso acontece porque ambas têm a mesma estrutura, diferindo apenas no cátion intercalado entre os tetraedros. Sua área superficial, porém, apresentou valor muito menor. Para os resultados de isotermas de adsorção a bentonita sódica apresentou melhor resultado o que nos permite concluir que este adsorvente apresenta maior afinidade com as moléculas de fenol. A linearidade dos resultados de isoterma de adsorção não nos permite definir a capacidade máxima adsortiva desse adsorvente, uma vez que, esta pode estar muito longe de ser atingida, necessitando de concentrações maiores de adsorbato (fenol) para ser completamente saturada;
- p** Para os ensaios de dinâmica de adsorção da vermiculita foram testadas duas vazões,  $5 \text{ mL min}^{-1}$  e  $10 \text{ mL min}^{-1}$ . A vazão de  $10 \text{ mL min}^{-1}$  apresentou ruptura imediata, não foi eficiente para o processo pois não permitiu que os adsorventes conseguissem reter as moléculas de fenol em suas superfícies.

## Sugestões

Sugere-se que se façam ensaios de cinética de adsorção para se conhecer as resistências à transferência de massa na partícula do adsorvente. E, também, com o objetivo avaliar a capacidade de sorção destes adsorventes em relação ao tempo.

A eficiência na adsorção de moléculas orgânicas para essas argilas pode de ser aumentada através de tratamentos superficiais com radicais alquilamônios de cadeia longa, transformando a natureza dessas argilas de hidrofílica para organofílicas.

---

## Referências

---

## Referências

ABREU, S.F. **Recursos Minerais do Brasil**. São Paulo: Edgard Blücher e EPUSP, 1973, v. 1.

AHMARUZZAMAN, M.; SHARMA, D.K. Adsorption of phenols from wastewater. *Journal of colloid and interface science*. v. 287, Issue 1, p. 14-24, julho, 2005

Agency for toxic substances and disease registry (ASTDR), 1998.

ATKINS, P. W. **Physical Chemistry**. USA: oxford university press, 1998.

BOYD, S. A; MORTLAND, M. M; CHIOU, C. T. *Soil. Science Society American Journal* 52, 658, 1988a.

BOYD, S. A. et al. **Clays Clay Minerals**. v.36, 125, 1988b.

CASTELLAN, G. W. Adsorção sobre sólidos: Em Fenômenos de superfície. **Físico-Química**, 3. ed, Livros Técnicos e Científicos editora, 1978.

CAVALCANTE JR., C. L. **Separação de misturas por adsorção: dos fundamentos ao processo em escala comercial**. Tese (Doutorado em engenharia química) – Departamento de engenharia química, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 1998.

CHOIS; CALMANO, W.; FORSTNER, U. **Studies for separation of heavy-metals from waste water with freshly precipitated magnetite**. *Acta Hydro et Hydro*, 1994 v. 6.

COLLINS, C. H.; BRAGA, G. L.; BONATO, P.S. **Fundamentos de cromatografia gasosa**. São Paulo: Editora UNICAMP, 2006.

COLLINS, A. G. **Geochemistry of oil field water**. New York: Elsevier Scientific Publications, 496p. 1975.

DABROWSKI, A. **Adsorption-from theory to practice**. *Advances in colloid and interface science*, v. 93, p. 135-224, 2001.

EISERT, R.; LEVSEN, K. Solid-phase microextraction coupled to gas chromatography: A new method for the analysis of organics in water. *Journal of Chromatography A*, v. 733, Issues 1-2, p. 143-157, 1996.

E&P FORUM. **Oil industry international exploration and production forum. North Sea Produced Water: Fate and effects in the Marine Environment**. London, 1994. Report No: 2.62/204, 50p.

Environmental protection agency (EPA) – **Toxicological review of phenol**. U.S., Washington D. C., 2002.

FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R. **Catálise heterogênea**. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1987.

GABARDO, I.T. **Caracterização química e toxicológica da água produzida descartada em plataformas de óleo e gás na costa brasileira e seu comportamento dispersivo no mar**. Tese (Doutorado em Química) – Centro de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2007.

GREGG AND SING. **Adsorption, Surface Area and Porosity**. New York: Academic Press, 1982.

GRIM, R. E. **Clay Mineralogy**, New York: McGraw Hill, 1953.

GRIM, R. E. Propriedades das Argilas: Comportamento Térmico. *Cerâmica*, v. 35, 1963.

HUNT, J. M. **Petroleum geochemistry and geology**. 2. ed. New York: W. H. Freeman and company, 1995.

International Association of oil and gás producers (OGP). **Aromatics in produced water: occurrence, fate & effects, and treatment**. Report No: 1.20/34. January 2002, 30p.

International Association of oil and gás producers (OGP). **Fate and effects of naturally occurring substances in produced water on the marine environment**. Report No: 364. February 2005, 42p.

JIANFENG, M.; LIZHONG, Z. Removal of phenols from water accompanied with synthesis of organobentonite in one-step process. *Chemosphere*, v. 68, n. 10, p. 1883-1888, 2007.

KATAOKA, H; LORD, H. L.; PAWLISZYN J. Applications of solid-phase microextraction in food analysis. *Journal of chromatografia A*, v. 880, Issue 1-2, p.35-62. 2000.

KHRAISHEH, A.M.; AL-DEGS, Y. S.; MCMINNB, A.M. Remediation of wastewater containing heavy metals using raw and modified diatomite. *Chemical Engineering Journal*, v. 99, p. 177-184, 2004.

KU, Y.; LEE, K. C. Removal of phenols from aqueous solution by XAD-4 resin. *Journal of Hazardous Materials*, v. 80, Issue 1-3, p. 59-68, 2000.

LAIDER, K. J. **Chemical Kinetics**, 3. ed. Harper Collins Publishers, 1987.

LEE, J. F. et al. **Separation science and technology**. *Chemical Society Faraday Trans.* v. 32, Issue 12, p. 1975 - 1992 August 1997.

LIOMPART, M. et al. Optimization of a derivatization-solid-phase microextraction method for the analysis of thirty phenolic pollutants in water samples. *Journal of Chromatography A*, v. 963, p. 137-148, 2002.

LOWELL, S.; SHIELDS, J. E. **Powder Surface Area and Porosity**. London: Chapman & Hall, 1998.

MELO, D. M. A. et al. Preparation and characterization of terbium palygorskite clay as acid catalyst. *Microporous and Mesoporous Materials*. v. 38, p. 345, 2000.

MORTLAND, M. M; SUN, S; BOYD, S. A. **Clays Clay Minerals**. v. 38, p.113, 1990.

NEFF, J. M. Effect of contaminants from oil well produced water. *Bioaccumulation of marine organism*. London: Elsevier, 452p. 2002.

ORTIZ, N. **Estudo da utilização de magnetita como material adsorvedor dos metais Cu<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> e Cd<sup>2+</sup>, em solução**. Tese (Doutorado em Tecnologia nuclear) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2000.

OLIVEIRA, R. C. G.; OLIVEIRA, M. C. K. Remoção de contaminantes tóxicos dos efluentes líquidos oriundos da atividade de produção de petróleo no mar. *Boletim Técnico: PETROBRAS*, Rio de Janeiro, v.43, n. 2, p. 129-136, abr./jun. 2000.

PEREIRA, K. R. O.; RODRIGUES, M. G. F.; DIAZ, R. R. V. Síntese e caracterização de argilas organofílicas: comparação no uso de dois métodos. *Revista eletrônica de materiais e processos*. v. 22, p 01-08. 2007.

PERMIEN, T; LAGALY, G. *Colloid Polym. Scie*. v. 272, n.1306, 1990.

PIMENTEL, P. M. **Remoção de metais pesados em águas produzidas usando xisto retortado como adsorvente**. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais)-Centro de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2005.

REIS, J. C. **Environmental control in petroleum engineering**. Houston: Editora Gulf publishing company, 1996.

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

ROE, U. Chemical characterization of produced water from four offshore oil production platforms in the North Sea. *Chemosphere*. v. 39, n.15, p 2593-2606. 1999.

ROOSTAEI, N.; TEZEL, F. H. Removal of phenol from aqueous solutions by adsorption. *Journal of Environmental management*. v.70, p 157-164, 2004.

ROSA, A. P. **Processos de biorremediação na mitigação do impacto ambiental, devido a eventuais derrames de óleo na bacia de campos - experimentos laboratoriais - Dissertação (Mestrado em Engenharia de Reservatório e de Exploração) – Centro de Ciência e tecnologia, Universidade Estadual do Norte Fluminense, Macaé, Rio de Janeiro, 2001.**

RUTHVEN, D. M. **Principles of adsorption and adsorption Process**. New York: John Wiley & Sons Inc., 1984.

- SANTOS, P.S. *Ciência e Tecnologia de Argilas*. 2. ed. São Paulo: Edgard Blücher, 1989. v. 1.
- SHEN, Y. H. Preparations of Organobentonite Using Nonionic Surfactants. *Chemosphere*, v. 44, p. 989-995, 2001.
- SHUKLA, A. et al. The role of sawdust in the removal of unwanted materials from water. *Journal of Hazardous Materials*, v. 95, n. 1-2, p.137-152, 2002.
- SILVERSTEIN, R. M.; BANLER, G. C.; MORRILL, T. C. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**. 6. ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 2002. Cap. 3.
- SOUZA, G.P. et al. Caracterização de material compósito diatomáceo natural, *Revista Cerâmica*, v. 49, p. 40-43, 2003.
- SWAN, J. M.; NEFF, J. M.; YOUNG, P. C. Environmental implications os offshore oil and gás developmentin Austrália – The findings of an independent scientific review. *Austrália Petroleum Exploration Association*, Sidney, p. 696. 1994.
- THOMAS, J.E. **Fundamentos de engenharia do petróleo**. Rio de Janeiro: Interciência Petrobrás, 2001.
- TIBBETTS, P. J. C. et al. Comprehensive determination of produced water composition. p. 97-112. In: **Produced water: Technological Environmetal Issue and Solutions**., New York: J. P. Ray and F. R. Engelhardt, Plenum Press, , 1992.
- YAPAR, S.; YILMAZ, M. Removal of phenol by using montmorillonite, clinoptilolite and hydrotalcite. *Adsorption*, Kluwer Academic Publishers. v.10, p. 287-298, 2008.
- YU, A. N. et al. Analysis of volatile compounds in traditional smoke-cured bacon (CSCB) with different fiber coatings using SPME. *Journal of Food Chemistry*, v.110, p. 233-238, 2008.



# Livros Grátis

( <http://www.livrosgratis.com.br> )

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)  
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)  
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)  
[Baixar livros de Matemática](#)  
[Baixar livros de Medicina](#)  
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)  
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)  
[Baixar livros de Meteorologia](#)  
[Baixar Monografias e TCC](#)  
[Baixar livros Multidisciplinar](#)  
[Baixar livros de Música](#)  
[Baixar livros de Psicologia](#)  
[Baixar livros de Química](#)  
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)  
[Baixar livros de Serviço Social](#)  
[Baixar livros de Sociologia](#)  
[Baixar livros de Teologia](#)  
[Baixar livros de Trabalho](#)  
[Baixar livros de Turismo](#)