

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE ARGILAS ORGANOFÍLICAS
EM ESCALA DE LABORATÓRIO, VISANDO SEU USO EM
SISTEMA DE SEPARAÇÃO EMULSÃO ÓLEO/ÁGUA.

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Aluna: Simone Cristiane Gallani Rodrigues

CAMPINA GRANDE

2009

Livros Grátis

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

Milhares de livros grátis para download.

SIMONE CRISTIANE GALLANI RODRIGUES

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE ARGILAS ORGANOFÍLICAS
EM ESCALA DE LABORATÓRIO, VISANDO SEU USO EM
SISTEMA DE SEPARAÇÃO EMULSÃO ÓLEO/ÁGUA.

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

Área de Concentração: Recursos Regionais e Meio Ambiente

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

CAMPINA GRANDE
2009

SIMONE CRISTIANE GALLANI RODRIGUES

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE ARGILAS ORGANOFÍLICAS
EM ESCALA DE LABORATÓRIO, VISANDO SEU USO EM
SISTEMA DE SEPARAÇÃO EMULSÃO ÓLEO/ÁGUA.

DISSERTAÇÃO APRESENTADA EM: ____/____/____

EXAMINADORES:

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

Prof. Dr. André Luiz Fiquene de Brito
-Examinador Interno

Dr. Kleberson Ricardo de Oliveira Pereira
-Examinador Externo

Prof. Dr. Francisco Rolando Valenzuela Díaz
-Examinador Externo

CAMPINA GRANDE – PB
2009

DEDICATÓRIA

Aos meus pais Vilma e Jusué
Ao meu esposo Samer
Aos meus filhos Isabela e Lucas

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar quero agradecer a Deus, por caminhar sempre ao meu lado dando força e perseverança.

A Prof^a. Dr^a. Meiry Gláucia Freire Rodrigues pelo seu empenho na orientação deste mestrado e acima de tudo pela sua compreensão.

Ao Prof. Dr. Francisco Rolando Valenzuela Díaz pela orientação e o carinho que me recebeu em São Paulo. Ao Laboratório de Matérias-Primas Particuladas e Sólidos Não Metálicos do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo pela disponibilidade e auxílio no uso dos equipamentos para caracterização dos materiais.

Um agradecimento especial ao amigo Kleberson pela amizade, pela contribuição com seus conhecimentos e por toda ajuda prestada no início dos experimentos.

Aos professores da Unidade Acadêmica de Engenharia Química, em especial, ao Prof. Dr. André Fiquene de Brito, pela disponibilidade e ensinamentos prestados.

A Lizandra e Juliana da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande pela contribuição na preparação das emulsões.

A Adriano e Francisco da Universidade Estadual da Paraíba – UEPB pelas análises de determinação do teor de óleo.

A Cledimário e Romualdo pela contribuição com seus conhecimentos.

As amigas Antonielly, Jakeline e Millena pela amizade e apoio durante todo o mestrado.

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

Ao REUNI / Capes pela concessão da bolsa de mestrado.

RESUMO

O principal objetivo deste trabalho foi investigar, experimentalmente em escala de laboratório, o desempenho de argilas organofílicas como adsorventes em sistema de separação emulsão óleo/água. As argilas organofílicas foram preparadas partindo-se da argila Brasgel e Cinza e do sal quaternário de amônio (Brometo de Cetil Trimetil Amônio). Os materiais obtidos foram caracterizados através das técnicas: Difração de Raios-X (DRX), Análises Térmicas Diferencial e Termogravimétrica (ATD/TG), Espectroscopia na Região do Infravermelho (IV), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Capacidade de Troca de Cátions (CTC), Capacidade de Adsorção e Inchamento de Foster. Os resultados indicaram tratar-se de materiais organofílicos, com uma melhor eficiência da argila Brasgel nos solventes gasolina e diesel quando comparada a argila Cinza nos testes de capacidade de adsorção e inchamento de Foster, e resultados semelhantes nos solventes querosene e óleo lubrificante. Foi realizado planejamento fatorial 2^2 com três pontos centrais em sistema de banho finito (ensaios de adsorção) para determinar o percentual e a capacidade de remoção de óleo pelas argilas organofílicas. Para a argila Brasgel obteve-se resultados no percentual de remoção de até 98,52% e capacidade de remoção de até 31,89 mg/g. Para argila Cinza, valores de até 99,26% em percentual de remoção e 32,46 mg/g para a capacidade de remoção. Os ensaios de banho finito (adsorção) comprovaram que as argilas organofílicas preparadas (Brasgel e Cinza) têm grande potencial na separação emulsão óleo/água.

Palavras Chave: Argilas organofílicas, separação emulsão óleo /água, adsorção.

ABSTRAT

The main objective of this study was to conduct a laboratory-scale investigation into the performance of organophilic clays as adsorbents in the oil/water separation process. The organophilic clays were prepared from Gray clay and Brasgel clay and quaternary ammonium salt (cetyl trimethyl ammonium bromide). The samples were characterized by the following techniques: X-Ray Diffraction (XRD), Differential Thermal and Thermogravimetric analysis (DTA / TG), Infrared Spectroscopy (IR), Scanning Electron Microscopy (SEM), Cation Exchange Capacity (CEC), Adsorption Capacity and the Foster Swelling test. The results indicated the samples were organophilic materials, with improved efficiency of Brasgel clay in gasoline and diesel and when compared to Gray clay in the tests of capacity for adsorption and Foster swelling , the results were similar to kerosene and lubricating oil solvent. Factorial design 2^2 was conducted with three central points in finite bath tests, or tests of adsorption to determine the rate of and capacity for removing oil by the organophilic clays. For Brasgel clay, the percentage obtained was up to 98.5% for removal and it was capable of removing up to 31.9 mg/g. For Gray clay, the values were up to 99.3% for removal and 32.5 mg/g for its removal capacity. The finite bath tests (adsorption) showed that the organophilic clays (Brasgel and Gray) have great potential in the oil/water separation process.

Keywords: organophilic clays, oil/water separation process, adsorption.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	10
LISTA DE GRÁFICOS	11
LISTA DE TABELAS	12
LISTA DE QUADROS	13
LISTA DE SIGLAS	14
1.INTRODUÇÃO.....	15
1.1. Objetivos	19
1.1.1. Objetivo Geral	19
1.1.2. Objetivos Específicos.....	19
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
2.1. Argilas e Argilominerais	20
2.2. Argilas Organofílicas	25
2.3. Sais Quaternários de Amônio	28
2.4. Impacto Ambiental dos Efluentes Oleosos	30
2.5. Água Produzida	33
2.6. Adsorção.....	35
2.6.1. Argilas Organofílicas como Adsorventes de Óleo.....	37
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	39
3.1. Materiais	39
3.2. Metodologia	40
3.2.1. Preparação das Argilas Organofílicas.	40
3.2.1.1. Argila Cinza.....	40
3.2.1.2. Argila Brasgel.....	41
3.2.2. Caracterização das Argilas:	43
3.2.2.1. Difração de Raio X (DRX)	44
3.2.2.2. Análises Térmicas Diferencial e Gravimétrica (ATD/TG).....	44
3.2.2.3. Espectroscopia na Região do Infravermelho (IV)	44
3.2.2.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	45
3.2.2.5. Capacidade de Troca de Cátions (CTC).....	45
3.2.2.6. Capacidade de Adsorção.....	46
3.2.2.7. Inchamento de Foster	48
3.2.3. Preparação das Emulsões Óleo/Água	49
3.2.4. Planejamento Experimental	50
3.2.5. Realização de Ensaios de Banho Finito (Teste de Adsorção).....	52

3.2.6. Determinação das Concentrações de Óleo e Graxa.	53
3.2.6.1. Método do Clorofórmio	53
3.2.6.1.1. Procedimento da Técnica	53
3.2.6.1.2. Percentual de Remoção (% Rem) e Capacidade de Remoção (q_{eq})	54
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	56
4.1. Caracterização da Argila Brasgel	56
4.1.1. Difração de Raios-X (DRX)	56
4.1.2. Análise Térmica Diferencial e Análise Gravimétrica (ATD/TG).....	57
4.1.3. Espectroscopia na Região do Infra-vermelho (IV)	59
4.1.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	60
4.1.5. Capacidade de Troca de Cátions	63
4.1.6. Capacidade de Adsorção.....	63
4.1.7. Inchamento de Foster	64
4.1.8. Percentual e Capacidade de Remoção de óleo	66
4.2. Argila Cinza.....	67
4.2.1. Difração de Raios-X (DRX)	67
4.2.2. Análise Térmica Diferencial e Análise Gravimétrica (ATD/TG).....	69
4.2.3. Espectroscopia na Região do Infra-vermelho(IV)	71
4.2.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	71
4.2.5. Capacidade de Troca de Cátions	74
4.2.6. Capacidade de Adsorção.....	74
4.2.7. Inchamento de Foster	75
4.2.8. Percentual e Capacidade de Remoção de óleo	76
4.3. Cinza organofílica X Brasgel Organofílica	78
4.3.1. Capacidade de Adsorção.....	78
4.3.2. Inchamento de Foster	79
4.3.3. Percentual e Capacidade de Remoção de óleo	80
5. CONCLUSÕES.....	82
5.1. Conclusões finais.....	82
5.2. Recomendações	84
REFERÊNCIAS	85
APÊNDICE	94

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – a. Tetraedro de SiO_4 ; b. folha de tetraedros c. octaedro; d. folha de octaedros.	24
FIGURA 2 - Representação esquemática do agrupamento das folhas de tetraedros e octaedros: (a) camada tipo 1:1 (b) camada tipo 2:1	25
FIGURA 3: Diagrama esquemático do processo de organofilização.....	26
FIGURA 4: Fórmula estrutural do sal quaternário de amônio, R = radical orgânico, X ⁻ = halogênio	28
FIGURA 5: Fórmula estrutural do sal Brometo de Cetil Trimetil amônio.	29
FIGURA 6: Ilustração das diferentes formas de óleo presente em água.....	32
FIGURA 7: Diagrama de bloco das etapas de preparação das argilas organofílicas.....	42
FIGURA 8: Comportamento das argilas Cinza e Brasgel: Hidrofílicas e organofílicas.....	43
FIGURA 9: Sorventes Comerciais: (A) fibra de algodão, (B) Algas Fósseis, (C) Turfa e (D) Mineral	48
FIGURA 10: Ilustração da realização do teste de inchamento de Foster após 24 horas de adição do solvente.	49
FIGURA 11: Agitador utilizado para preparação das emulsões e ilustração das emulsões de 100ppm e 500ppm, comparando com água pura.	50
FIGURA 12: Equipamento shaker com controle de agitação	53
FIGURA 13: Micrografia da argila Brasgel Natural, com ampliação inicial de 1000X.....	61
FIGURA 14: Micrografia da argila Brasgel Natural, com ampliação inicial de 3500X.....	61
FIGURA 15: Micrografia da argila Brasgel Organofílica, com ampliação inicial de 1000X....	62
FIGURA 16: Micrografia da argila Brasgel Organofílica, com ampliação inicial de 3500X....	62
FIGURA 17: Ilustração das amostras coletadas do ensaio no sistema de banho finito: (a) amostra antes do sistema (b) amostra depois do sistema.....	67
FIGURA 18: Micrografia da argila Cinza Natural, com ampliação inicial de 1000X.....	72
FIGURA 19: Micrografia da argila Cinza Natural, com ampliação inicial de 3500X.....	72
FIGURA 20: Micrografia da argila Cinza Organofílica, com ampliação inicial de 1000X.....	73
FIGURA 21: Micrografia da argila Cinza Organofílica, com ampliação inicial de 3500X.....	73
FIGURA 22: Ilustração das amostras coletadas do ensaio no sistema de banho finito: (a) amostra antes do sistema (b) amostra depois do sistema.....	78

LISTA DE GRÁFICOS

GRÁFICO 1: Dados globais de água produzida em atividades <i>onshore</i> e <i>offshore</i>	34
GRÁFICO 2 : Difratoogramas das argilas Brasgel: natural e organofílica	56
GRÁFICO 3 : Curvas de análises térmicas das argilas Brasgel: natural e organofílica: (a) Diferencial e (b) Gravimétrica	58
GRÁFICO 4: Espectros na região do Infravermelho da argila Brasgel:natural e organofílica	60
GRÁFICO 5 Capacidade de adsorção em gasolina, diesel, querosene e óleo lubrificante...	63
GRÁFICO 6: Resultados do teste de Inchamento de Foster da argila Brasgel organofílica (sem e com agitação) em gasolina, diesel, querosene e óleo lubrificante.....	65
GRÁFICO 7 : Difratoogramas das argilas Cinza : natural e organofílica.	68
GRÁFICO 8: Curvas de análises térmicas da argila Cinza: natural e organofílica: (a) Diferencial e (b) Gravimétrica.	70
GRÁFICO 9 : Espectros na região do Infravermelho da argila Cinza:Natural e Organofílica	71
GRÁFICO 10: Capacidade de adsorção em gasolina, diesel, querosene e óleo lubrificante.	75
GRÁFICO 11: Resultados do teste de Inchamento de Foster da argila Cinza Organofílica (sem e com agitação) em gasolina, diesel, querosene e óleo lubrificante.....	76
GRÁFICO 12: Capacidade de Adsorção: Brasgel organofílica e Cinza organofílica.....	79
GRÁFICO 13: Resultados do teste de inchamento de Foster : Brasgel organofílica e Cinza organofílica	80
GRÁFICO 14 : Curva de calibração de <i>absorbância versus concentração</i>	94

LISTA DE TABELAS

TABELA 1: Classificação dos argilominerías segundo as dimensões.....	20
TABELA 2: Capacidade de Troca de Cátions de alguns argilominerais.....	21
TABELA 3: Fontes de descartes oleosos.	31
TABELA 4: Diferenças entre adsorção física e química	36
TABELA 5 : Níveis reais e codificados das variáveis do planejamento fatorial 2^2	52
TABELA 6 : Matriz de ensaios do planejamento fatorial 2^2 incluindo o ponto central.	52
TABELA 7: Considerações adotadas pelo LMPSol para testes de Inchamento de Foster. ..	64
TABELA 8: Resultados obtidos a partir do Planejamento Fatorial 2^2 para argila Brasgel tratada com o sal quaternário de amônio.	66
TABELA 9 : Resultados obtidos a partir do Planejamento Fatorial 2^2 com 3 pontos centrais para argila Cinza tratada com o sal quaternário de amônio.	77
Tabela 10: Resultados obtidos a partir do Planejamento Fatorial 2^2 com 3 pontos centrais para argila Brasgel organofílica e Cinza organofílica.....	81

LISTA DE QUADROS

QUADRO 1– Algumas pesquisas desenvolvidas pelo grupo LABNOV sobre a utilização de argilas, visando seu uso na indústria petrolífera e no processo de adsorção.	17
QUADRO 2: Modificações das argilas organofílicas observadas através das técnicas de caracterização.....	82

LISTA DE SIGLAS

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas

ASTM – Standards Worldwide

ATD/TG – Análise Térmica Diferencial e Termogravimétrica

CONAMA- Conselho Nacional do Meio Ambiente

CTC – Capacidade de Troca de Cátions

CTC - Centro de Ciências e Tecnologia

DRX – Difração de Raios-X

EPUSP - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo

IV – Espectroscopia na Região do Infravermelho

LABNOV- Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais

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

MEV- Microscopia Eletrônica de Varredura

PMT - Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais

UAEQ - Unidade Acadêmica de Engenharia Química

UFCG - Universidade Federal de Campina Grande

CAPÍTULO 1

1. INTRODUÇÃO

A poluição de óleos e graxas em corpos receptores de água, juntamente com outras substâncias orgânicas, é um problema que ocorre com efluentes lançados por várias indústrias tais como: refinarias de petróleo, alimentícias, etc. O efluente de emulsões do tipo óleo-água é encontrado na indústria de petróleo durante sua produção, refinamento e ao longo de todo o processo e é chamado de água de produção ou água produzida. A produção global, deste tipo de efluente, é estimada por volta de 250 milhões de barris por dia comparada com a produção de 80 milhões de barris de petróleo por dia, ou seja, a cada barril produzido de petróleo são gerados três barris de água de produção (AHMADUN *et al.*,2009).

A água contaminada com óleo é extremamente prejudicial à vida aquática, e devido a isto, remover o óleo da água é um aspecto importante no controle da poluição em diversos campos da indústria (REED *et al*, 1999). O óleo presente na água descartada pode apresentar-se basicamente de três formas: óleo livre, emulsões instáveis e estáveis de óleo em água.

Frente às exigências cada vez mais rigorosas dos órgãos reguladores ambientais, o enquadramento da água oleosa gerada em diversas atividades industriais constitui-se atualmente em um dos maiores desafios à perfeita adequação ambiental de indústrias e prestadoras de serviços que atuam nos mais variados ramos de atividade. De acordo com a Resolução do CONAMA 393/07 (Conselho Nacional do Meio Ambiente) o teor de óleos e graxas em efluentes não deve exceder 29 mg/L, como média mensal, e de 42 mg/L, como limite máximo diário permitido (CONAMA, 2007).

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

Em consequência disso, os diversos tipos de indústria devem implantar sistemas de tratamento para permitir a disposição dos seus efluentes no meio ambiente. A PETROBRAS, por exemplo, vem promovendo diversos estudos no sentido de melhorar seus sistemas de tratamento de efluentes em plataformas de extração de petróleo (SILVA, 2003).

Para que sejam atendidos os padrões ambientais de descarte e/ou as características necessárias para o reuso da água, o tratamento de uma água oleosa pode se tornar uma operação complexa e dependente de processos altamente eficientes. Os tratamentos com os processos convencionais, quando não são viáveis economicamente, não apresentam eficiência adequada de separação, além de produzir grandes quantidades de lama que necessitam também de tratamento (SILVA, 2005).

Vários estudos foram realizados para verificar a remoção das gotas de óleo nas águas produzidas englobando algumas operações unitárias. Cumming *et al* (2000) estudaram a separação através do processo de microfiltração utilizando emulsão de querosene/água. Kong e Li (1999) testaram a remoção do óleo através de membranas microporosas hidrófobas de PVDF (polifluoreto de vinilideno) e Oliveira *et al.*(1999) estudaram o processo de separação do óleo por flotação de gás dissolvido.

Dentre os vários processos existentes, o da adsorção apresenta grande eficiência na separação emulsão óleo/água. A crescente necessidade do desenvolvimento de processos de separações óleo/água mais eficazes tem voltado à atenção para o uso de argilas organofílicas em sistemas de purificação adotados em vários estados norte-americanos (ALTHER, 1995).

A abundância e o baixo custo das argilas naturais, agregados ao potencial que elas representam, principalmente quando modificadas, resultam e justificam a atração científica e industrial. Argilas organofílicas possuem diversificadas aplicações nas mais variadas áreas tecnológicas (FRANCA e BUCHLER, 1998). Tem grande utilidade como componentes tixotrópicos de fluidos de perfuração de poços de petróleo à base de óleo; nas indústrias de fundição de metais, aditivos reológicos de lubrificantes, tintas, adesivos e cosméticos, e devido à afinidade que

possuem por compostos orgânicos, estão sendo largamente estudadas na adsorção e retenção de resíduos perigosos, resíduos industriais e contaminantes sólidos. Podendo ser usadas no tratamento de águas contaminadas, sendo ainda indicadas para revestimentos de reservatórios de disposição de resíduos (SHENG e BOYD, 1998), tratamento de efluentes, derramamento controlado, em tanques de óleos ou gasolina e em revestimento de aterros (SHENG e BOYD, 1998; JOSÉ, 2001). As argilas organofílicas podem remover até 50 % ou mais do seu peso seco em óleo, diesel, combustível e outros hidrocarbonetos (ALTHER, 2008).

Outro fator que deve ser ressaltado, é que a nível mundial, o Brasil praticamente não produz argilas organofílicas do nosso conhecimento, existindo apenas duas pequenas empresas produtoras desse tipo de material no país (INPAL-RJ e SPECTROCHEM-SP) (SILVA *et al*, 2006). Logo, quanto ao aspecto tecnológico, torna-se interessante, para a economia do Brasil, que se desenvolvam pesquisas sobre a obtenção e aplicação de argilas organofílicas.

Este trabalho faz parte de uma série que vem pesquisando a obtenção de argilas organofílicas, visando seu uso na indústria petrolífera e no tratamento de substâncias contaminantes, assim como o seu potencial como adsorvente, o QUADRO 1, mostra alguns desses trabalhos.

QUADRO 1– Algumas pesquisas desenvolvidas pelo grupo LABNOV sobre a utilização de argilas, visando seu uso na indústria petrolífera e no processo de adsorção.

Título do Trabalho	Autor (es)	Ano
Ativação ácida e preparação de argilas organofílicas partindo-se de argila esmectítica proveniente do estado da Paraíba.	PEREIRA, K. R. O.	2003
Estudo de argilas organofílicas destinadas a separação óleo /água.	SILVA, A. A.	2005
Estudo de argilas organofílicas destinadas a adsorção de óleo.	ALMEIDA NETO <i>et al</i> .	2006
Estudo comparativo de argilas organofílicas destinadas a indústria de petróleo e gás.	CABRAL <i>et al</i> .	2008

Está descrito a seguir, um resumo sobre preparação de argilas organofílicas e sua utilização como adsorvente em sistema óleo /água.

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

Silva (2005) obteve argilas organofílicas, a partir de matérias-primas nacionais e importadas e realizou testes, em escala de laboratório em mini-colunas de separação para avaliar o desempenho de adsorção destas argilas e verificou um desempenho satisfatório de adsorção de óleo e uma eficiência de separação óleo/água que garante uma concentração de óleo no permeado inferior ao exigido pelo CONAMA para descarte de água no meio ambiente.

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

Cabral *et al.* (2008) realizou estudo comparativo das argilas organofílicas verde lodo e Brasgel, avaliando a capacidade de adsorção através do teste de inchamento de Foster e verificou que as amostras organofílicas apresentaram inchamentos similares nos solventes utilizados, mostrando-se promissoras no processo de separação água e óleo.

Este estudo é uma continuação dos trabalhos que vêm sendo desenvolvidos no Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais LABNOV e visa contribuir na avaliação do desempenho de argilas organofílicas (Brasgel e Cinza) como adsorventes em sistema de separação emulsão óleo/água, através de ensaios de banho finito.

1.1.Objetivos

1.1.1 Objetivo Geral

O objetivo principal deste trabalho foi investigar, em experimento em escala de laboratório, o desempenho de argilas organofílicas como adsorventes em sistema de separação emulsão óleo/água.

1.1.2 Objetivos específicos

Os objetivos específicos englobam as seguintes atividades:

1) Preparar argilas organofílicas, a partir de argilas comerciais : i) cinza nacional policatiônica, fornecida pela empresa Süd-Chemie; ii) esmectítica nacional sódica comercial. Para isso, foi utilizado o sal quaternário de amônio Brometo de Cetil trimetil Amônio com a razão 100meq / 100g de argila.

2) Caracterizar as argilas sem tratamento e com tratamento (organofilização) pelas diversas técnicas: Difração de Raios-X (DRX), Análises Térmicas Diferencial e Gravimétrica (ATD/TG), Espectroscopia na Região do Infravermelho (IV), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Capacidade de Troca de Cátions (CTC); Capacidade de inchamento de Foster e Capacidade de adsorção em solventes orgânicos.

3) Testar a eficiência de adsorção das argilas organofílicas em ensaios de banho finito em emulsões óleo/água sintéticas preparadas em laboratório nas concentrações teóricas de 100 ppm, 300 ppm e 500 ppm e, determinando o teor de óleo das soluções após ensaio.

4) Comparar a capacidade de adsorção das argilas organofílicas.

CAPÍTULO 2

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Argilas e Argilominerais

A utilização das argilas pela humanidade é evidenciada há mais de dez mil anos, sendo a fabricação de objetos uma de suas mais antigas manifestações, seja como “barro moldado seco ao sol”, seja como “barro cozido ao fogo” (CHAGAS, 1996). Desde a era primitiva na Europa e Ásia, já eram produzidas figuras de barro e cerâmica (RODRIGUES, 2000).

Souza Santos (1975) define argila como um material natural, com granulação fina, terroso, que geralmente adquire certa plasticidade quando umedecido com água, essencialmente formadas por silicatos hidratados de alumínio, ferro e magnésio. Argila também é definida como sendo uma rocha finamente dividida, constituída por argilominerais, geralmente cristalinos, mas podendo também conter minerais, que não são considerados argilominerais (calcita, dolomita, quartzo e outros), matéria orgânica e outras impurezas. Na TAB. 1, podemos observar a classificação das argilas segundo suas dimensões.

TABELA 1: Classificação dos argilominerías segundo as dimensões.

Nome Genérico	Tamanho (mm)		
	Fino	Médio	Grosso
Argila	0,001 a 0,002	0,002 a 0,005	0,005 a 0,01

Fonte: Adaptado de ABREU (1973).

Uma das muitas qualidades das argilas é a de reter e trocar cátions e ânions a fim de compensar uma deficiência de carga na estrutura. Essa deficiência pode ser devido às substituições isomórficas que ocorrem em porcentagem moderada (até

cerca de 15%) de silício por alumínio e ferro nas posições tetraédricas e as posições octaédricas podem ser formadas por alumínio, ferro, magnésio, lítio, e outros . As argilas possuem uma estrutura relativamente complicada permitindo uma capacidade de troca reversível para cátions orgânicos, inorgânicos e organometálicos (FREIRE *et al*, 2003). A capacidade de troca catiônica (CTC) é uma propriedade importante, visto que, os íons permutáveis influem grandemente nas suas propriedades físico-químicas e nas suas aplicações tecnológicas (ODOM, 1984). Áreas específicas grandes facilitam os fenômenos de troca entre os íons dos argilominerais e o meio líquido em que estão dispersas (BÄR, 2008). Na TAB. 2 são apresentados os valores de CTC (em miliequivalentes por grama de argila) para alguns argilominerais.

TABELA 2: Capacidade de Troca de Cátions de alguns argilominerais

Argilomineral	CTC (meq/g)
Caulinita	0,03 a 0,15
Ilita (mica)	0,10 a 0,40
Clorita	0,10 a 0,40
Esmectita	0,80 a 1,50
Vermiculita	1,00 a 1,50

Fonte: Adaptado de GRIM (1953).

As argilas possuem as seguintes propriedades que estão diretamente relacionadas com suas aplicações e segundo Abreu (1973) são elas:

- *Tamanho das partículas:* As argilas são formadas por partículas diminutas fracamente agregadas, que se dispersam na água permitindo a separação das partículas maiores (que sedimentam), das menores (que se mantêm em suspensão coloidal), sendo considerada uma fração de argila a porção dos solos de dimensão inferior a 2 micra (2 milésimos de milímetro).

- *Plasticidade*: As argilas têm a propriedade de quando molhadas, deixarem moldar conservando as formas que lhes são dadas. Tal propriedade está relacionada com os envoltórios de água sobre a superfície de cada partícula da argila, produzindo uma ação lubrificante, facilitando o deslizamento de cada uma delas sobre as outras. O aumento da plasticidade está diretamente ligado à finura da argila e com a presença de matéria úmida. A plasticidade é destruída com a desidratação das argilas pelo calor.

- *Contração*: Essa contração ocorre na argila úmida pela secagem em função da perda de água e conseqüente aproximação das partículas. Essa propriedade varia de acordo com a natureza das argilas, sendo que sofrem maior contração as de partículas mais finas. A contração também pode ocorrer quando as argilas são aquecidas até perder sua água de constituição, conhecida como contração pelo cozimento, que vem acompanhada de modificações profundas nas propriedades da argila, proporcionando a rigidez das mesmas.

- *Refratariedade*: O ponto de fusão das argilas depende da sua constituição química. As argilas de alto ponto de fusão são chamadas refratárias e correspondem às argilas de natureza caulínica. As montmorillonitas e as ilitas têm baixo ponto de fusão.

- *Tixotropia*: Esse fenômeno acontece quando argilas coloidais dispersam em água e numa adequada concentração adquirem o estado gel, e quando ficam em repouso, se solidificam. Caso sofram uma agitação passam novamente ao estado sol. Essa propriedade está relacionada com argilas de partículas extremamente finas, tais como as bentonitas.

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

destinadas: indústrias, componentes agrícolas, etc. Segundo Souza Santos (1975), o Brasil possui indústrias que utilizam argilas de diversos tipos e com as mais variadas aplicações em indústrias como cerâmica, borrachas e plástico (como material inerte), papel (como carga e cobertura), metalúrgica (como aglomerante de areia de moldagem), agricultura (como adsorvente), entre outros.

Nos últimos tempos, as argilas têm sido utilizadas para diversos fins científicos e tecnológicos, tais como: na catálise, nos processos de adsorção, na purificação de óleos vegetais, dentre outros (FOLETTTO *et al*, 2001).

De acordo com o tipo de rocha mãe e as condições de decomposição, podem-se ter diferentes tipos de argilominerais. O que caracteriza um mineral, além da sua composição química, é sua estrutura do edifício molecular e suas cargas iônicas. Na natureza os argilominerais mais conhecidos são: caulinita, montmorillonita, illita, vermiculita, clorita, sepiolita, atapulgita e paligorsquita .

Valenzuela-Diaz (2001) e Souza Santos (1975) definem um argilomineral como pertencente à família dos filossilicatos e que contém folhas tetraédricas bidimensionais contínuas de composição T_2O_5 ($T = Si, Al, Be...$) com os tetraedros ligados por três vértices comuns e com o quarto vértice apontando para qualquer direção. As folhas tetraédricas estão ligadas, na unidade estrutural, às folhas octaédricas ou a grupos de cátions coordenados ou a cátions individuais.

As camadas dos argilominerais são constituídas por folhas que podem apresentar-se em estruturas de dois tipos: tetraedros ou octaedros. Na folha de tetraedros, FIG. 1b, o cátion dominante é o Si^{4+} , mas pode ser substituído freqüentemente pelo Al^{3+} e pelo Fe^{3+} ocasionalmente. A folha de octaedros, FIG. 1d, pode ser vista como dois planos de oxigênios estreitamente empacotados com cátions ocupando os sítios octaédricos resultantes entre dois planos. Usualmente esses cátions são: Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} ou Fe^{3+} (MOORE; REYNOLDS Jr, 1989).

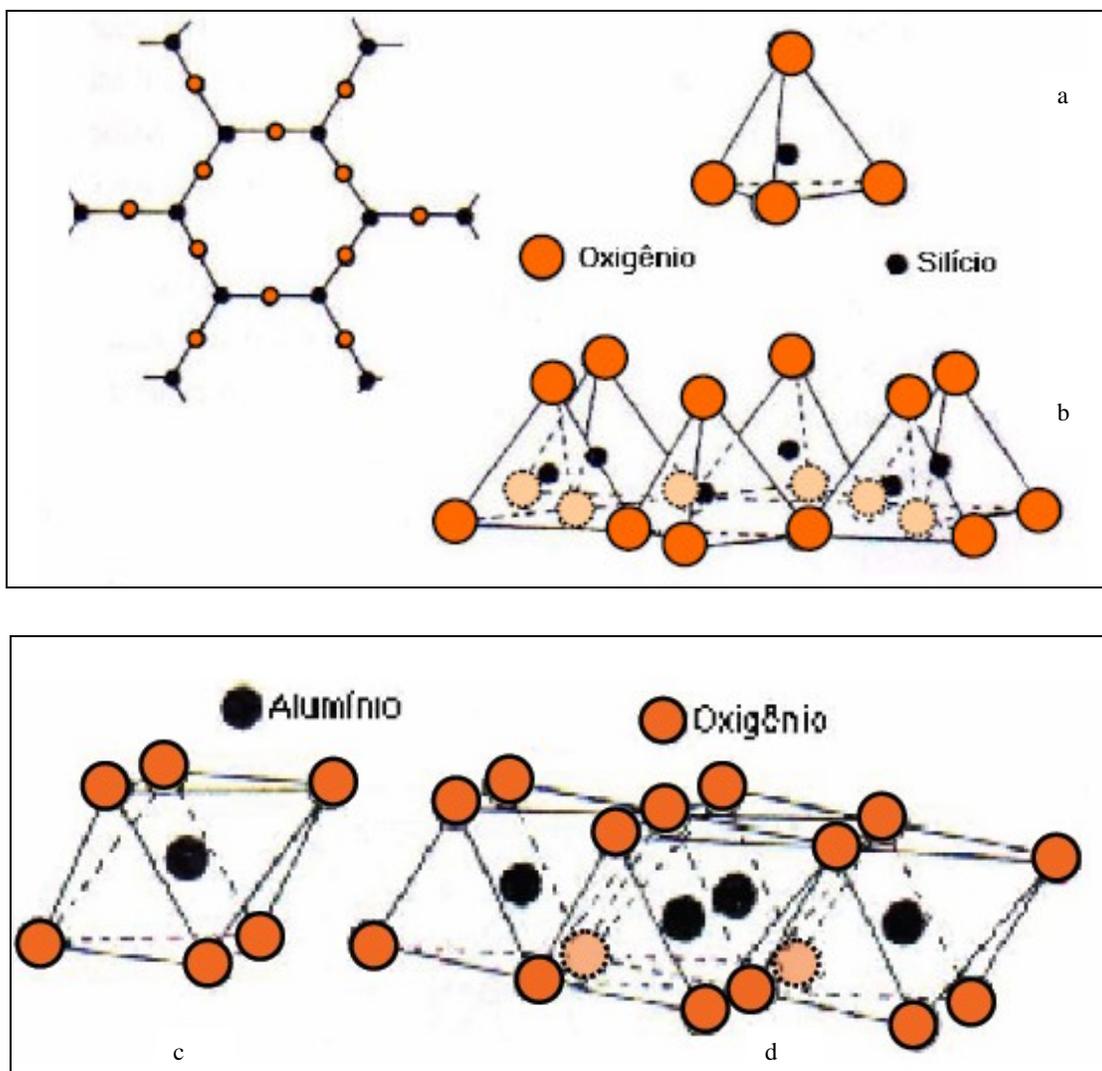


FIGURA 1 – a. Tetraedro de SiO_4 ; b. folha de tetraedros c. octaedro; d. folha de octaedros.

Fonte: VOLZONE (1997).

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

A nomenclatura 1:1 e 2:1 (FIG. 2), se prende ao número de camadas de tetraedros SiO_4 e de octaedros de hidróxidos, respectivamente, que entram na

constituição da cela unitária da estrutura cristalina do argilomineral (SOUZA SANTOS, 1989).

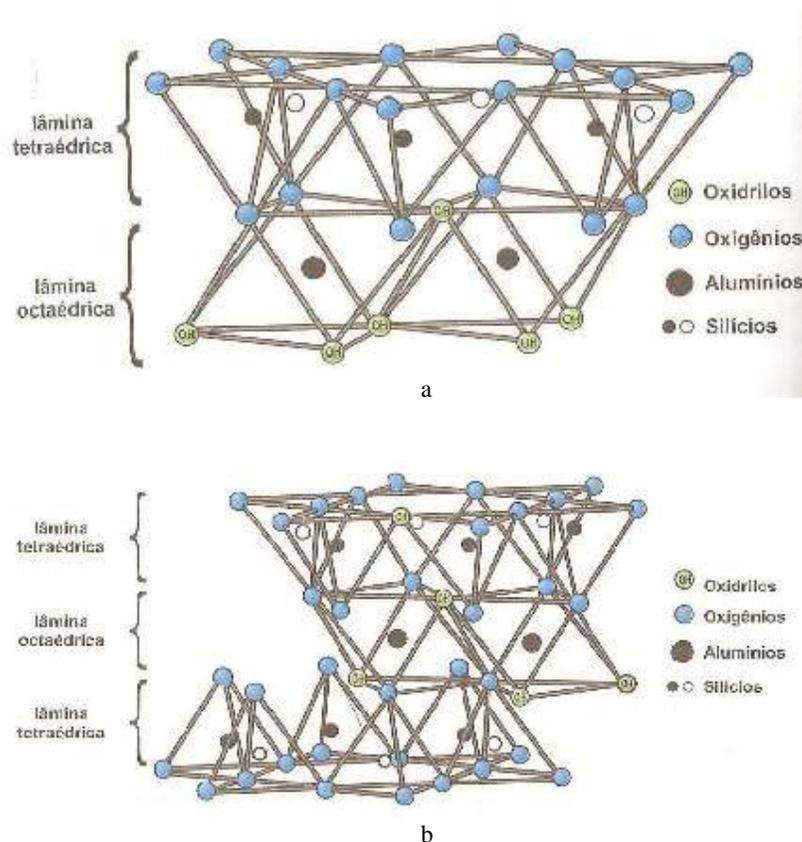


FIGURA 2 - Representação esquemática do agrupamento das folhas de tetraedros e octaedros: (a) camada tipo 1:1 (b) camada tipo 2:1

Fonte: Silva (2008).

2.2 Argilas Organofílicas

As argilas naturais, que contêm metais como cátions de troca, não são boas adsorventes para remover moléculas orgânicas neutras de soluções aquosas, porque essas argilas têm caráter hidrofílico induzido pelo cátion metálico (ZHANG *et al.*, 1993). Esse caráter hidrofílico na superfície de argilas bentoníticas, torna a capacidade de adsorção baixa por compostos orgânicos não iônicos apolares (MARÇAL *et al.*, 2009). Mas, o caráter hidrofílico dos minerais argilosos pode ser alterado para hidrofóbico e, conseqüentemente, organofílico se os cátions inorgânicos trocáveis forem substituídos por cátions orgânicos, como os cátions

quaternários de amônio da forma $[(CH_3)_3NR]^+$ ou $[(CH_3)_2NRR']^+$. Obtêm-se dessa forma argilas organofílicas. Na FIG. 3 temos a representação esquemática de uma argila organofílica, onde moléculas de sal quaternário foram introduzidas nas camadas interlamelares de uma argila bentonítica sódica.

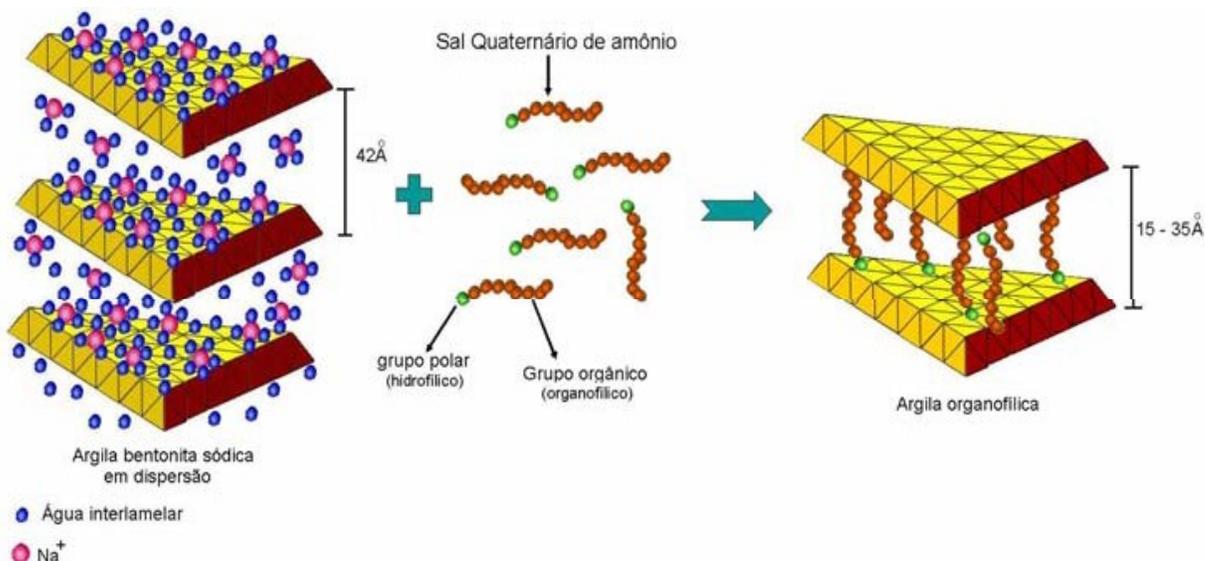


FIGURA 3: Diagrama esquemático do processo de organofilização.

Fonte: MARTINS (2007)

As propriedades organofílicas dessas argilas modificadas resultam em parte no reduzido grau de hidratação dos cátions orgânicos, quando comparados aos cátions de troca inorgânicos (KUKKADAPU; BOYD, 1995). Como resultante do tratamento com sais quaternários de amônio, as esmectitas organofílicas apresentam propriedades diferenciadas em relação às argilas não tratadas. Enquanto as últimas expandem em meios polares, as esmectitas organofílicas expandem em meios não polares (GUIMARÃES, 2008).

A parte catiônica das moléculas do sal quaternário de amônio ocupa os sítios onde anteriormente estavam os cátions de sódio e as longas cadeias orgânicas se situam entre as camadas do argilomineral. A quantidade de intercalante ligado à superfície das lamelas da argila é limitada pela capacidade de troca de cátions da argila (SILVA *et al.*, 2008). A efetiva intercalação dos sais quaternários de amônio

entre as camadas dos argilominerais pode ser acompanhada por difração de raios-X dos materiais organofílicos, observando se o aumento da distância interplanar $d_{(001)}$. A inserção de moléculas orgânicas faz com que ocorra expansão entre os planos $d_{(001)}$ da argila e muda sua natureza hidrofílica para hidrofóbica ou organofílica e com isso proporciona diversas possibilidades de aplicações para as argilas (PAIVA *et al*, 2008^b).

Os cátions orgânicos estão contidos no sal quaternário de amônio contendo ao menos uma cadeia com 12 ou mais átomos de carbono, em uma dispersão aquosa. Nestas dispersões, as partículas elementares da argila, que são lamelas, devem encontrar-se, no maior grau possível, separadas umas das outras, facilitando a introdução dos compostos orgânicos, que as irão torná-las organofílicas (VALENZUELA-DÍAZ, 1994).

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

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

Silva *et al* (2002), Pereira (2003, 2008), José (2003) e Vianna (2005), mostraram em seus trabalhos que as argilas organofílicas são aquelas que apresentam a propriedade de inchar em solventes orgânicos específicos. Em quais solventes orgânicos uma dada argila organofílica apresentará a capacidade de inchamento, irá depender do tipo de esmectita sódica que serviu de matéria-prima,

do tipo de sal quaternário de amônio e do processo de obtenção da argila organofílica.

2.3. Sais Quaternários de Amônio

Os compostos orgânicos mais utilizados na preparação de argilas organofílicas são os sais quaternários de amônio de cadeias longas (PAIVA *et al.*, 2008^b). Os sais quaternários de amônio são os responsáveis pela transformação das argilas esmectíticas que são hidrofílicas, ou seja, possuem uma alta afinidade com a água, a trocar este caráter *hidrofílico* pelo caráter *hidrofóbico*, ou seja, possuem agora uma fobia ao meio aquoso.

Os sais quaternários de amônio representam o estado final na aquilação do nitrogênio de aminas, onde quatro grupos orgânicos se encontram covalentemente ligados ao átomo de nitrogênio e, a carga positiva deste átomo é neutralizada por um anion, geralmente um halogênio (SILVA *et al.*, 2008), conforme ilustrado na Figura 4.

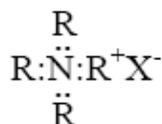


FIGURA 4: Fórmula estrutural do sal quaternário de amônio, R = radical orgânico, X⁻ = halogênio

Fonte: MORRISON e OBOYD (1996).

Os sais quaternários de amônio, utilizados na obtenção de argilas organofílicas, geralmente possuem um ou dois grupos de hidrocarbonetos de cadeia longa ligados diretamente ao átomo de nitrogênio (N) onde está localizada a parte catiônica da molécula. Logo, ao adicionar uma solução de sal quaternário de amônio a dispersão aquosa de argilas esmectíticas, os cátions orgânicos substituem os cátions inorgânicos (sódio, magnésio, etc..) facilmente trocáveis. Assim, os cátions quaternários de amônio com suas longas cadeias de hidrocarbonetos “soltas” se

acomodarão entre as camadas 2:1 do argilomineral e também sobre a superfície do mesmo, tornado organofílico.

Os tipos de sais quaternários de amônio onde um ou dois grupos de hidrocarbonetos de cadeia longa estão ligados diretamente ao átomo de nitrogênio constituem um importante grupo de produtos químicos industriais. Nos Estados Unidos da América o consumo é de mais de 40 mil toneladas por ano, sendo o principal uso para a fabricação de amaciante de tecidos. O segundo uso mais importante é para a produção de argilas organofílicas, mais de 14 mil toneladas por ano e o terceiro uso é como agente germicida. As argilas quando estão organofílicas têm afinidade com moléculas orgânicas e por isso uma das aplicações mais importantes para estes compostos são como adsorventes de moléculas orgânicas. Disto vem um vasto campo para uso no desenvolvimento de produtos industriais como à retenção de poluentes (VIOTTI, 2006).

Neste trabalho utilizou-se o sal Brometo de cetil trimetil amônio que possui a fórmula estrutura representada na figura 5 a seguir:

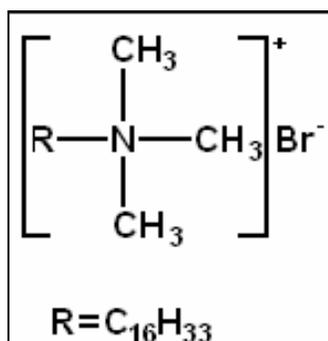


FIGURA 5: Fórmula estrutural do sal Brometo de Cetil Trimetil amônio.

Na cadeia saturada e linear de 16 átomos de carbono está ligado um grupo amina que por sua vez está ligado a três grupos metila, conferindo com isto uma carga positiva ao nitrogênio. O brometo liga-se ionicamente ao nitrogênio, como ânion da molécula.

2.4. Impacto ambiental dos efluentes oleosos

Atualmente, a preocupação com a conservação dos recursos naturais, e com a degradação da biosfera pelo homem, está se tornando alvo de grande destaque e importância. A proteção ambiental, que antes era vista pelos empresários como ângulo defensivo, estimulando apenas o cumprimento da legislação, começa a ser considerada uma necessidade, pois além de reduzir certos desperdícios de matérias-primas e contribuir para o bem estar da sociedade, assegura uma boa imagem para as organizações que aderem às propostas ambientalistas.

Essa crescente preocupação com o meio ambiente e o interesse da população a respeito dos poluentes específicos que causam problemas à saúde pública, têm levado os órgãos governamentais a conduzir, nos últimos anos, o estabelecimento de limites rígidos e níveis ambientais aceitáveis desses poluentes (HAITAIO *et al*, 2004).

Ao longo de décadas, a atividade industrial tem produzido rejeitos gasosos, líquidos e sólidos nocivos ao meio ambiente. O volume de detritos despejados nas águas tornou-se cada vez maior, superando a capacidade de purificação dos rios e oceanos, que é limitada e, além disso, passou a ser despejada na água uma grande quantidade de elementos que não são biodegradáveis, ou seja, não são decompostos pela natureza.

A poluição da água por hidrocarbonetos oleosos é especialmente danosa à vida aquática, conseqüentemente, remover o óleo da água é um aspecto importante no controle de poluição em muitos campos da indústria (REED *et al*, 1999). A presença de óleos resulta em prejuízos na aeração e iluminação naturais de cursos d'água, devido à formação de um filme insolúvel na superfície, produzindo efeitos nocivos sobre a fauna e flora aquática, causando a morte de animais e plantas, além de comprometer diversos ecossistemas (ROSA, 2003).

Geralmente óleo e graxa são os poluentes mais freqüentes nos processos de uma vasta serie de indústrias, como mostra a TAB. 3 a seguir:

TABELA 3: Fontes de descartes oleosos.

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

Fonte: Adaptado de SILVA, 2005.

O óleo é composto por um número de diferentes hidrocarbonetos, incluindo benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno, naftaleno, poliaromáticos entre outros (EKINS *et al*, 2007)

O óleo presente na água descartada pode apresentar-se basicamente de três formas: óleo livre, emulsões instáveis e estáveis de óleo em água. O óleo livre é aquele que corresponde a uma fase visivelmente distinta da fase aquosa, isto é, ele não se mistura com a água, e pela sua densidade aparece flutuando na superfície da água ou como gotículas em suspensão, sendo facilmente identificável na água oleosa. Já o óleo emulsionado se encontra tão “intimidantemente” misturado e

estabilizado na água que a sua presença não pode ser distinguida a olho nu. Na FIG. 6 temos a ilustração das diferentes formas de óleo presente na água.

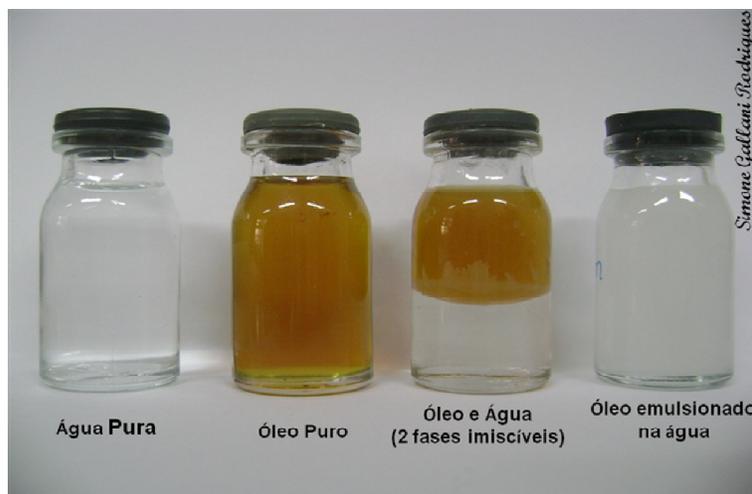


FIGURA 6: Ilustração das diferentes formas de óleo presente em água

Uma emulsão é definida como uma mistura de dois líquidos imiscíveis ou parcialmente miscíveis, onde uma das fases encontra-se dispersa na outra sob a forma de gotas de tamanho microscópico ou coloidal (SHAW, 1975).

Segundo ALTHER (2008) os óleos podem ser classificados em diferentes grupos:

- Óleo Livre – esse óleo sobe rapidamente para superfície da água em condições normais. Tamanho das gotas: maiores que 150 μm ;
- Óleo mecanicamente emulsionado – originado através da utilização de bombas, misturadores e outros meios de agitação e estabilizado por cargas elétricas e outras forças. Ao longo do tempo, estas gotículas podem subir à superfície. Tamanho das gotas: de 20 a 150 μm .
- Óleo quimicamente emulsionado – agentes tensoativos fornecem estabilidade à emulsão devido à interação com óleo/água. A cor da água contaminada geralmente é branca e esses óleos contêm detergentes, sabões e outros aditivos. Tamanho das gotas: menor que 20 μm .
- Óleo dissolvido – esses tipos incluem benzeno, fenóis, tolueno e xileno. Tamanho das gotas: menor que 5 μm .

- Óleo sólido úmido – o óleo adere a sedimentos e outras partículas em suspensão que é comum em águas residuais.

2.5. Água Produzida

As concentrações de óleos variam significativamente de uma para outra fonte e mesmo entre diferentes plantas na mesma indústria. Na indústria do petróleo, por exemplo, a mistura de óleo e água (água oleosa) acontece nos estágios de extração, transporte e refino, assim como durante a utilização do óleo e de seus derivados, gerando assim a chamada água produzida ou água de produção. O cisalhamento causado por bombas, válvulas e outros equipamentos provocam a mistura das fases e a formação de emulsões estáveis (ROSA, 2003).

Segundo Ekins *et al.* (2007) o termo água produzida é usado para descrever a mistura de água e óleo que mesmo que tenha sido tratada ainda contém uma pequena quantidade de óleo, que será descartada ou re-injetada no processo. Segundo Leite (2007) *apud* Souza Filho (2002) a concentração de óleo em água na água de produção oriunda do processo de extração de petróleo varia de 2 a 565 mg/L no mundo.

A produção global de água produzida é estimada por volta de 250 milhões de barris por dia comparada com a produção de 80 milhões de barris de petróleo por dia, ou seja, a cada barril de petróleo produzido, gera-se três barris de água produzida (AHMADUN *et al.*,2009). O GRAF. 1 apresenta uma estimativa da água de produção global em jazidas em terra (*onshore*) e no mar (*offshore*) desde 1990, e previsão para 2015.

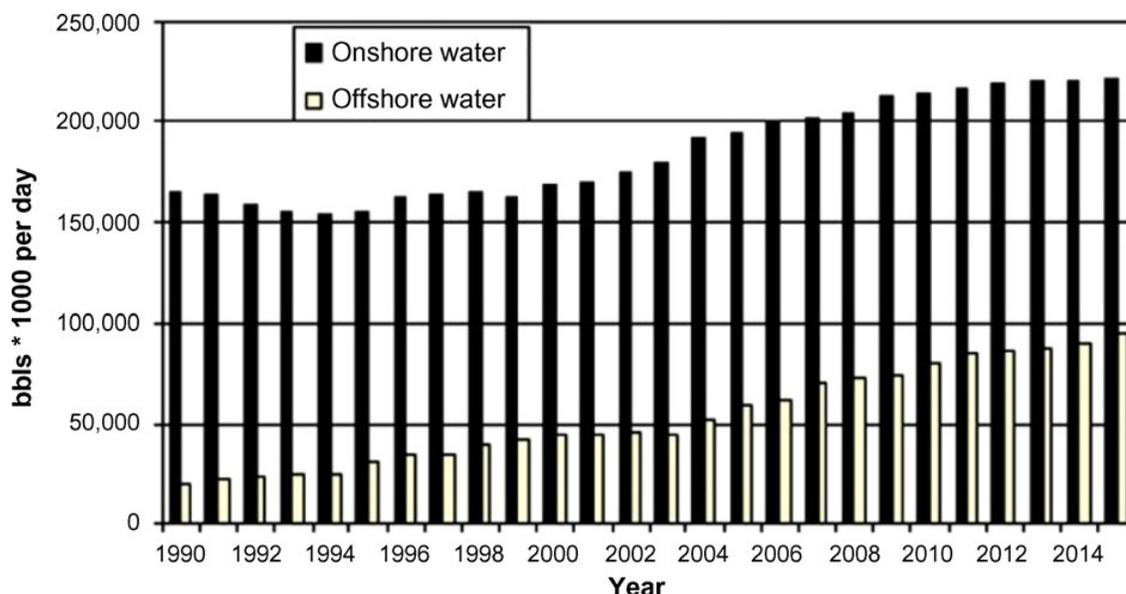


GRÁFICO 1: Dados globais de água produzida em atividades *onshore* e *offshore*

Fonte: Adaptado de AHMADUN *et al.*(2009).

Esta água, denominada água produzida, geralmente, contém altos teores de sais e uma mistura complexa de compostos orgânicos e inorgânicos, cuja composição varia durante a vida do campo, e cujo volume tende a crescer à medida que o mesmo envelhece. Os componentes da água produzida, geralmente, incluem minerais dispersos oriundos da formação produtora, constituintes oleosos dissolvidos e dispersos, produtos químicos empregados durante o processo de produção, sólidos e gases dissolvidos. Parte destes compostos dissolvidos são bastante resistentes ao calor aos processos de tratamento convencionais.

Diferentes fatores podem influenciar na quantidade de óleo presente nas águas de produção. Dentre estes fatores destacam-se a composição do óleo, o pH, a salinidade, a temperatura, a razão óleo/água e o tipo e a quantidade de produtos químicos adicionados durante o processo de produção (AHMADUN *et al.*,2009).

O teor de óleo na água de produção em atividades em jazidas em terra (*onshore*) ou no mar (*offshore*), podem ser reduzidos através de vários métodos físicos, químicos e biológicos e até a combinação destes (AHMADUN *et al.*,2009).

As argilas organofílicas poderão ser muito úteis com as emulsões estáveis, particularmente descartes oleosos solúveis em água. O óleo livre, por outro lado,

pode ser removido prontamente por dispositivos de separação mecânicos que usam a força gravitacional como força motriz. As emulsões de óleo/água instáveis podem ser mecanicamente ou quimicamente quebradas e depois separadas por gravidade.

2.6. Adsorção

A adsorção é uma operação de transferência de massa do tipo sólido-fluido, na qual se explora a habilidade de certos sólidos em concentrar, em suas superfícies, determinadas substâncias existentes em solução líquidas ou gasosas (GOMIDE, 1988). Dependendo da força de adsorção, isto é, da força das ligações que ocorrem entre as moléculas que estão sendo adsorvidas e o adsorvente, pode-se diferenciar dois tipos principais de adsorção: adsorção física e adsorção química (RUTHVEN, 1984).

Na adsorção física, também conhecida como fisissorção, a interação entre as moléculas do meio e do sólido é fraca, com ligações do tipo intermoleculares, baseadas em forças de Van der Waals e/ou de interações eletrostáticas, como as de dipolo. Normalmente, a adsorção física ocorre a baixas temperaturas, rapidamente e é reversível (RUTHVEN, 1984). Ela é invariavelmente exotérmica, e o que pode ser provado pela termodinâmica. As moléculas do fluido aderem à superfície do adsorvente sólido e fica estabelecido um equilíbrio entre o fluido adsorvido e a fase fluida restante (FOUST *et al.*, 1982; RUTHVEN, 1997). Envolve fenômeno de condensação ou atração por forças de Van der Waals (CIOLA, 1981). Na adsorção física nenhuma ligação é quebrada ou feita, e a natureza química do adsorbato é, portanto, inalterada. O aumento da temperatura produz uma diminuição notável na quantidade adsorvida. Os dados de uma adsorção física podem ser expressos, muitas vezes, por meio de uma equação empírica. As equações mais comuns para as isotermas de adsorção incluem: Freundlich e Langmuir (FOUST *et al.*, 1982).

A adsorção química é aquela nas quais formam-se ligações químicas entre o adsorvente e o adsorbato, e envolve o rearranjo dos elétrons do fluido que interage com o sólido e a conseqüente formação da ligação química. O adsorbato sofre uma mudança química e é geralmente dissociado em fragmentos independentes, formando radicais e átomos ligados ao adsorvente (CIOLA, 1981; RUTHVEN, 1997).

Em muitos casos a adsorção é irreversível e é difícil de separar o adsorbato do adsorvente (FOUST *et al*, 1982). Na TAB. 4, as principais diferenças entre adsorção física e química são apresentadas:

TABELA 4: Diferenças entre adsorção física e química

Adsorção Física	Adsorção Química
Causada por forças de Van der Waals	Causada por forças eletrostáticas e ligações covalentes
Não há transferência de elétrons	Há transferência de elétrons
Baixo calor de adsorção	Alto calor de adsorção
Fenômeno geral para qualquer espécie	Fenômeno específico e seletivo
A camada adsorvida pode ser removida por aplicação de vácuo à temperatura de adsorção	A camada adsorvida só é removida por aplicação de vácuo e aquecimento a temperatura acima da de adsorção
Formação de multicamada abaixo da temperatura crítica	Somente há formação de monocamadas
Acontece somente abaixo da temperatura crítica	Acontece também a altas temperaturas
Lenta ou rápida	Instantânea
Adsorvente quase não é afetado	Adsorvente altamente modificado na superfície

Fonte: Adaptado de RUTHVEN (1994).

Os adsorventes mais comuns incluem a sílica gel, carvão ativado, alumina, zeólitas sintéticas e diversas argilas. É importante a escolha dos adsorventes, pois esses são seletivos quanto à capacidade de adsorverem solutos específicos (FOUST *et al.*, 1982). A adsorção em sólidos adsorventes de poluentes, orgânicos e inorgânicos, tem despertado enorme interesse na área ambiental, pelo fato deste processo permitir a remoção eficiente dos poluentes dissolvidos em baixas concentrações.

O processo de adsorção com argilas constitui-se um método simples, seletivo e economicamente viável para os tratamentos convencionais (MARÇAL *et al.*, 2009). Devido à afinidade por compostos orgânicos as argilas organofílicas são usadas na área de Tecnologia Ambiental para adsorção de poluentes orgânicos (JOSÉ, 2003).

2.6.1 Argilas organofílicas como adsorventes de óleo

Argilas organofílicas são utilizadas como materiais adsorventes, pois exibem alta capacidade de remover contaminantes hidrofóbicos de soluções aquosas e por isso são agentes promissores no controle ambiental e na redução de lixiviação, fotodegradação, volatilização de herbicidas entre outras aplicações (PAIVA *et al.*, 2008).

Curbelo (2002) estudou o processo de adsorção em uma coluna empacotada (leito fixo) utilizando vermiculita expandida e organofilizada com cera de carnaúba, como adsorvente, para separação do óleo contido nas águas produzidas pelos poços de petróleo da região de Mossoró RN. Verificou-se que este processo foi influenciado por fatores como concentração inicial do soluto (óleo) na emulsão, diâmetro das partículas do adsorvente (vermiculita), altura da coluna, tempo de contato entre as fases (sólido-líquido) e velocidade de fluxo através da coluna. Os resultados se apresentaram satisfatórios, pois foram obtidas concentrações de óleo inferiores a 5 ppm, correspondendo a uma remoção superior a 90%.

França *et al.* (2002) realizaram testes de adsorção de óleo por leitos de vermiculitas hidrofobizados com óleo de linhaça ou com os agentes hidrofobizantes denominado H1. Os resultados mostraram que 1,0 g de vermiculita adsorveu, em média, 5,71 g de óleo quando hidrofobizada com o óleo de linhaça e 6,81 g quando hidrofobizada com o H1, num tempo de contato de 40 minutos.

Ugarte *et al.* (2005) estudaram a adsorção e dessorção da vermiculita expandida e organofilizada, utilizando óleo combustível com diferentes concentrações em água e para diversos tempos de contato. Os resultados mostraram que a vermiculita adsorveu quantidade elevada de óleo, com eficiência de até 99% e liberação de 90% do óleo incorporado, além de manter a hidrofobicidade do mineral para ser usado em ensaios posteriores. Essa eficiência

foi alcançada com a relação 1:2 (10 g de vermiculita e 20 g de óleo) e tempo de adsorção de 20 minutos.

CAPÍTULO 3

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Este trabalho foi desenvolvido no Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais , pertencente à Unidade Acadêmica de Engenharia Química , Centro de Ciências e Tecnologia , Universidade Federal de Campina Grande (LABNOV /UAEQ/CCT/UFCG), em parceria com o Laboratório de Matérias-Primas Particuladas e Sólidos Não- Metálicos do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da USP (LMPSol/PMT/EPUSP).

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

3.1. Materiais

- Argilas nacionais, de cor cinza, fornecida pela Süd Chemie do Brasil LTDA e Brasgel PA (sódica ativada), de cor creme, fornecida pela Bentonit União Nordeste (BUN), ambas com granulometria 200 mesh.
- Sal quaternário de amônio: Brometo de cetil trimetil amônio (Vetec). PM= 364,45 g/mol. Fórmula estrutural - $C_{19}H_{42}BrN$
- Carbonato de Sódio PA (Na_2CO_3)(Synth).
- Solventes utilizados: Gasolina comercial, Diesel comercial, Óleo Lubrificante (Castrol GTX e LUBRAX MG1), Querosene comercial (Apache).
- Sorventes comerciais: fibra de algodão, algas fósseis, turfa desidratada e Mineral.
- Tela de Aço Inoxidável com malha ABNT 200, abertura de 0,075 mm
- Cloreto de Sódio (NaCl), (Chemco).

- Clorofórmio P.A.:(Vetec)
- Vidrarias: becker, bureta, balão volumétrico, erlenmeyer, kitassato, pipeta graduada, proveta graduada.
- Agitador mecânico, (Fisatom 713D).
- Agitador magnético, Shaker (Biotech International).
- Agitador mecânico, (Marconi MA147).
- Balança analítica,(Marte – AI 200 C).
- Bomba a vácuo, (Quimis – O 355 B).
- Estufa (Fanem – 315 SE).
- Espectrofotômetro de UV – Visível, (Shimadzu , UV 1800).

3.2. Metodologia

3.2.1- Preparação das argilas organofílicas

Para a obtenção das argilas organofílicas, as argilas Cinza e Brasgel foram submetidas ao procedimento de troca catiônica com o sal quaternário de amônio Brometo de Cetil trimetil amônio através do método direto (PEREIRA et al, 2007).

3.2.1.1 Argila Cinza

A metodologia adotada para argila Cinza organofílica é a seguinte: Inicialmente prepara-se uma dispersão aquosa à concentração de 4% em peso de argila (32 g) desagregada e moída. A dispersão foi preparada adicionando-se a argila, aos poucos e com agitação mecânica constante, em recipiente de vidro contendo água destilada e após adição completa da amostra a agitação foi continuada por 30 minutos. Acrescentou-se à dispersão aquosa uma solução de carbonato de sódio concentrado, sob agitação constante e aquecimento até 95°C permanecendo, por mais 30 minutos. Este tratamento foi necessário para transformar a argila policatiônica na forma mais sódica possível. Resfriou-se a mistura até 80 °C e adicionou-se a solução de sal quaternário de amônio na proporção de 100 meq/100g

de argila e após adição completa do sal à agitação por 30 minutos. O material foi lavado com 4L de água destilada. Ao término da filtração, o material obtido foi seco em estufa a $110\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 24 horas, desagregado, peneirado em peneira ABNT nº200 e caracterizado.

3.2.1.2. Argila Brasgel

Foi preparada uma dispersão aquosa à concentração de 4% em peso de argila, sendo que a argila (32 g) foi adicionada aos poucos e com agitação mecânica constante em um becker contendo água destilada e após adição completa da amostra a agitação foi continuada por 30 minutos. Iniciou-se então o aquecimento da mistura com temperatura controlada de $80 \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$. Após atingir a temperatura adicionou-se, então o sal quaternário de amônio na proporção de 100 meq / 100g de argila e após adição completa do sal, agitou-se por mais 30 minutos. O material obtido foi filtrado, lavado com água destilada (4 L) e seco em estufa a $60\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 24 horas. Por fim os aglomerados secos foram desagregados com auxílio de almofariz. Em seguida foi peneirado em peneira ABNT nº 200 e caracterizado.

O diagrama de blocos apresentado na FIG. 7 representa as etapas de preparação das argilas organofílicas.

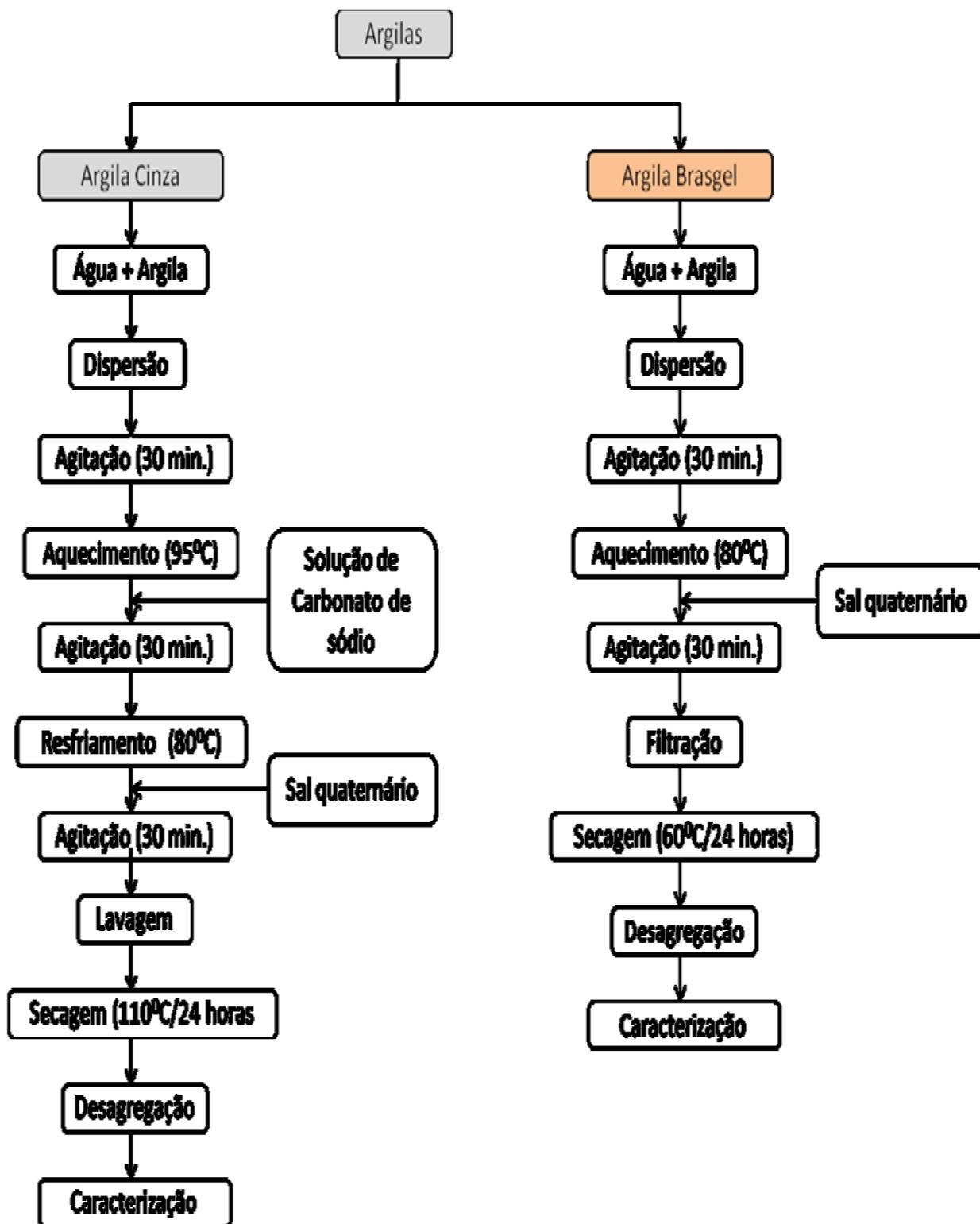


FIGURA 7: Diagrama de bloco das etapas de preparação das argilas organofílicas.

Ao término da preparação da argila organofílica podemos observar o seguinte comportamento (FIG.8): a argila deixou de ser hidrofílica e passou a ser organofílica.



FIGURA 8: Comportamento das argilas Cinza e Brasgel: Hidrofílicas e organofílicas

3.2.2. Caracterização das Argilas:

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

- Difração de Raios X (DRX)
- Análises Térmicas Diferencial e Gravimétrica (ATD/TG)
- Espectroscopia na Região do Infravermelho (IV)
- Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

- Capacidade de Troca de Cátions (CTC)
- Capacidade de Adsorção
- Inchamento de Foster

3.2.2.1 Difração de Raios X (DRX)

Neste trabalho foi utilizado o método de varredura, que consiste na incidência dos raios-X sobre a amostra em forma de pó, compactada sobre um suporte. O aparelho utilizado é da marca Philips X' PERT MPD com radiação Ka de cobre, tensão de 40 KV, corrente de 40 mA, tamanho do passo de 0,020 2 θ e tempo por passo de 1,000 s, pertencente ao LMPSol/PMT/EPUSP e ao Laboratório de Caracterização da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande.

3.2.2.2 Análises Térmicas Diferencial e Gravimétrica (ATD/TG)

As análises térmicas foram realizadas em um equipamento simultâneo de termogravimetria (TG) e de análise térmica diferencial (ATD), da TA Instruments. Utilizou-se vazão de 100 mL/min e razão de aquecimento de 10 °C/min, da temperatura ambiente até 1000 °C. Alfa alumina foi utilizada como material de referência para as análises de ATD e estas análises foram realizadas no laboratório do LMPSol/PMT/EPUSP

3.2.2.3 Espectroscopia na Região do Infravermelho (IV)

As amostras foram analisadas em comprimento de onda na faixa de 4000 a 400 cm⁻¹ através de analisador Espectrômetro FTIR MAGNA 560 ESPS Nicolet, do laboratório de Processos Cerâmicos do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da USP.

3.2.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O aparelho utilizado para estas análises foi um microscópio eletrônico de varredura da marca Philips, modelo XL30 EDAX. Primeiramente, as amostras na forma de pó foram recobertas com uma fina camada de ouro por um metalizador, fixadas a porta amostras por uma fita adesiva de carbono. Estas análises foram realizadas no Laboratório de Microscopia Eletrônica do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da USP – EPUSP.

3.2.2.5 Capacidade de Troca de Cátions (CTC)

O equipamento utilizado para determinação da Capacidade de Troca de Cátions (CTC) foi um destilador de nitrogênio da marca Marconi, modelo MA-036Plus, do LMPSoI/PMT/EPUSP.

Pesou-se em balança analítica, 5,0 gramas da amostra e colocada em um erlenmeyer que continha 200 mL de acetato de amônio 3 M, em seguida colocou-se o a solução em agitador magnético e deixou-se sob agitação constante por 12 horas.

Após este procedimento, centrifugou-se para coletar apenas a amostra, que foi lavada com álcool etílico com objetivo de retirar o excesso de acetato de amônio e centrifugada novamente. O material recolhido foi transferido para um vidro de relógio e permaneceu em estufa à $60^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ por 24 horas para secagem.

Pesou-se em balança analítica 1,5 gramas do material, que foi desagregado manualmente em almofariz e transferido para um frasco de Kjeldahl adicionando-se 50mL de água destilada e 3 gotas de fenolftaleína e acoplou-se o frasco no aparelho.

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

apresentava coloração vermelha, adquire cor verde à medida que vai recebendo NH_3 .

Encerrada a destilação, retirou-se o erlenmeyer do sistema e procedeu-se a titulação da solução com ácido clorídrico 0,1N até viragem da coloração, obteve-se novamente a coloração vermelha. Anotou-se então o volume (em mL) gasto na titulação. Para determinar o valor da CTC utiliza-se a seguinte equação (1):

$$CTC = \frac{N \times f \times V_{HCl} \times 100}{M} \quad (1)$$

Sendo:

CTC : Capacidade de troca de cátions

N : normalidade do HCl = 0,1N;

f : fator de correção do ácido=1

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

M : massa da amostra (g)

3.2.2.6 Capacidade de Adsorção

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

A quantidade de solvente adsorvida foi calculada a partir da seguinte equação (2):

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

Sendo:

P_1 : peso do material após adsorção;

P_2 : peso do material adsorvente seco;

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

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

A título de comparação, foram realizados os testes de adsorção com sorventes comerciais, em relação às argilas naturais e a organofílicas.

Os testes foram realizados no laboratório do LMPSol/PMT/EPUSP.

Na FIG. 9 temos a ilustração do sorventes comerciais utilizados neste trabalho.

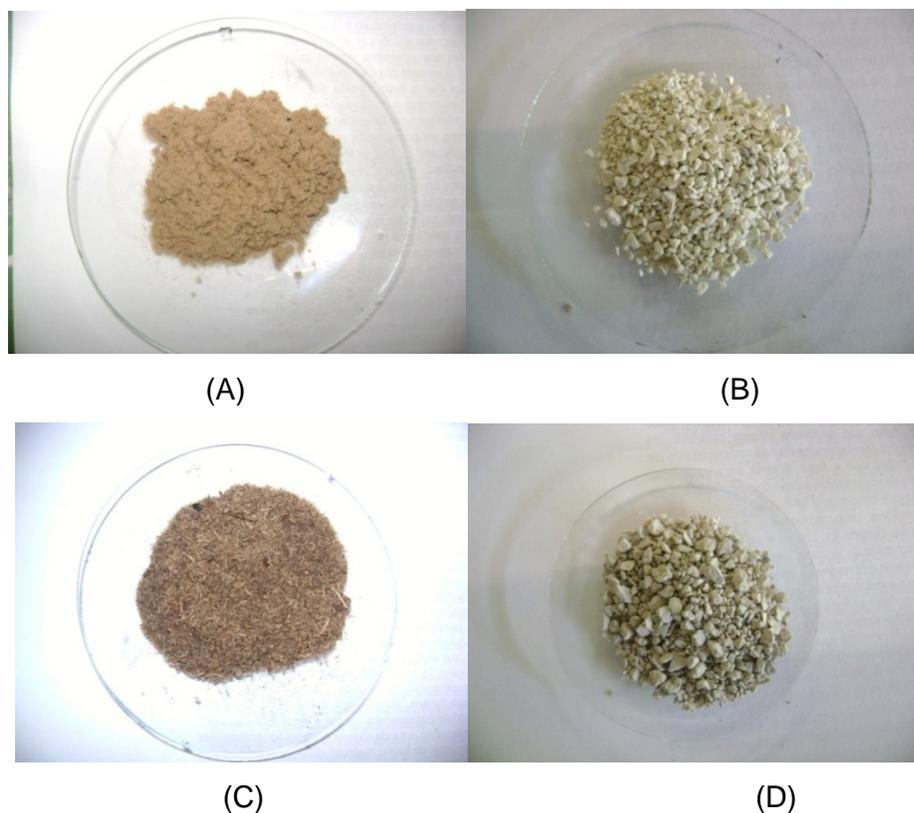


FIGURA 9: Sorventes Comerciais: (A) fibra de algodão, (B) Algas Fósseis, (C) Turfa e (D) Mineral

Fonte: Coleção do LMPSOL.

3.2.2.7 Inchamento de Foster

O teste de inchamento de Foster é utilizado para verificar a afinidade do sal quaternário com as moléculas orgânicas dos solventes e foi realizado segundo Valenzuela-Díaz (1994).

Em uma proveta de 100mL de capacidade, foi adicionado lentamente 1g de argila organofílica a 50mL do dispersante a ser estudado. Essa adição deve ser em pequenas quantidades, aguardando até que a argila organofílica fique úmida e sedimente. O sistema foi deixado em repouso por 24h e então foi efetuada a leitura do inchamento sem agitação. Depois foi manualmente agitada, com bastão de vidro, durante 5 min, sendo em seguida o sistema novamente deixado em repouso por

mais 24 h e então efetuada a leitura do inchamento com agitação. Os líquidos testados foram: diesel, gasolina, querosene e óleo lubrificante.

Valores iguais ou inferiores a 2 mL/g foram considerados como não inchamento; de 3 a 5mL/g como inchamento baixo; de 6 a 8mL/g como inchamento médio e acima de 8mL/g como inchamento alto. Na FIG. 10 estão ilustrados exemplos de testes de inchamento de Foster após 24 horas de adição do solvente.

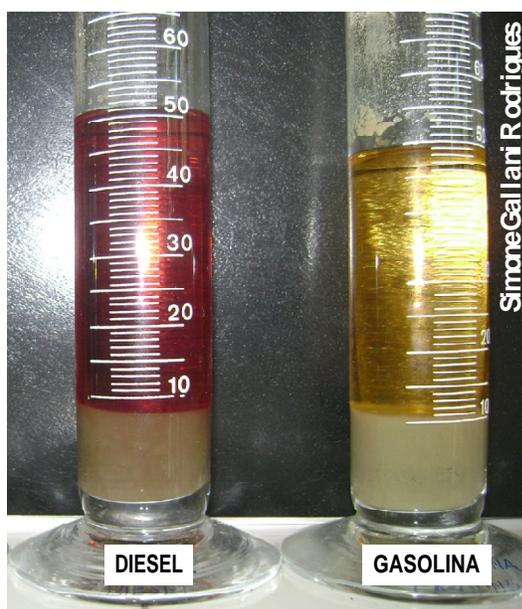


FIGURA 10: Ilustração da realização do teste de inchamento de Foster após 24 horas de adição do solvente.

Estes testes foram realizados no laboratório do LMPSol/PMT/EPUSP e no LABNOV/UAEQ/CCT/UFCG.

3.2.3 Preparação das Emulsões Óleo/Água

Para a obtenção das emulsões nas concentrações de óleo a 100, 300 e 500 ppm foi utilizado o óleo lubrificante, e após a realização de cálculos obtivemos as concentrações iniciais de óleo em solução, sabendo-se que a concentração inicial é uma das variáveis da matriz de ensaios. Foram preparadas amostras de 500 mL de água e sob agitação foi adicionado o Cloreto de Sódio na concentração de 5000ppm para simular a salinidade da água do mar. Após a adição do óleo as amostras foram

agitadas à 17000 rpm por 20 minutos para garantir a completa formação da emulsão água e óleo. Na FIG. 11 está a ilustração do agitador de alta rotação e as emulsões de 100 e 500 ppm preparadas, comparadas com água pura para melhor visualização.



FIGURA 11: Agitador utilizado para preparação das emulsões e ilustração das emulsões de 100ppm e 500ppm, comparando com água pura.

3.2.4. Planejamento Experimental

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

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

dois níveis, são realizadas $2 \times 2 \times \dots \times 2$ (k vezes) = $2k$ observações da variável resposta.

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

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

- redução do número de ensaios sem prejuízo da qualidade da informação;
- estudo simultâneo de diversas variáveis, separando seus efeitos;
- determinação da confiabilidade dos resultados;
- realização da pesquisa em etapas, num processo iterativo de acréscimo de novos ensaios;
- seleção das variáveis que influenciam um processo com número reduzido de ensaios;
- representação do processo estudado através de expressões matemáticas;
- elaboração de conclusões a partir de resultados qualitativos.

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

A TAB. 5 apresenta a matriz das variáveis de entrada utilizadas no planejamento fatorial, suas codificações e os níveis reais para cada variável do sistema de adsorção em banho finito, para o óleo sobre a argila organofílica.

TABELA 5 : Níveis reais e codificados das variáveis do planejamento fatorial 2^2

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

TABELA 6 : Matriz de ensaios do planejamento fatorial 2^2 incluindo o ponto central.

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

3.2.5 Realização de Ensaios de Banho Finito (Teste de Adsorção)

Os ensaios foram realizados seguindo-se rigorosamente a matriz de ensaios. Pesou-se 0,5 g de argila e colocou-a em contato com 50 ml das emulsões com concentrações de 100, 300 e 500 ppm. O conjunto (emulsão óleo/água + argila) foi mantido sob agitação mecânica variando entre 100 ou 200 rpm durante 6 horas de forma a garantir o equilíbrio do sistema (CURBELO,2002). Procedimento semelhante foi realizado para processo sem agitação. O equipamento utilizado nos ensaios de banho finito está representado na FIG. 12.



FIGURA 12: Equipamento shaker com controle de agitação

3.2.6. Determinação das concentrações de óleo e graxa.

3.2.6.1. Método do Clorofórmio

A concentração de óleo presente na fase aquosa foi determinada através de análises de absorvância utilizando o Espectrofotômetro de UV – Visível. Inicialmente foi feita uma curva de calibração de *absorvância versus concentração* (vide Apêndice) utilizando concentrações diferentes de óleo conhecidas. Essas concentrações variaram de 0 a 100 ppm e o solvente utilizado para a extração foi o clorofórmio, que apresenta resposta (pico significativo) no comprimento de onda de 262 nm para as amostras em estudo. A absorvância neste comprimento de onda é comumente usada para estimar a concentração de óleo em amostras de água (APHA, 1985; HENDERSON *et al.*, 1999) e também em águas produzidas. Este comprimento de onda mede as faixas de C-H de aromáticos presentes no meio. Baseado nisto, as análises de absorvância foram lidas neste comprimento de onda. Este procedimento de execução teve a finalidade de padronizar a determinação do teor de óleo e graxa.

3.2.6.1.1. Procedimento da Técnica

Na fase de extração do óleo existem variáveis importantes como a quantidade de solvente, o tempo de agitação e o número de etapas de extração. Baseado em

Curbelo (2002) padronizou-se esse método e verificou-se que a relação solvente/volume da amostra foi de 1:1, tempo de agitação de 5 minutos e uma única etapa de extração foi suficiente para extrair o óleo da amostra.

A técnica de determinação da quantidade de óleo presente na água consistiu em coletar 5 mL da amostra a ser analisada e adicionar 5 mL de clorofórmio. Agitou-se essa solução por 5 minutos e após a separação da fase, coletou-se a fase solvente (clorofórmio + óleo) e realizou a leitura da absorvância, em 260 nm no espectrofotômetro. Através da curva de calibração (vide apêndice), determinou-se a concentração de óleo na amostra.

3.2.6.1.2. Percentual de Remoção (% Rem) e Capacidade de Remoção (q_{eq})

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

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

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

Onde:

%Rem: porcentagem de remoção

C_o : concentração inicial (ppm)

C : concentração final (ppm)

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

Onde:

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

V : volume de solução (mL).

m : massa de adsorvente (g)

C_0 : concentração inicial (ppm).

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

CAPÍTULO 4

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização da Argila Brasgel

4.1.1 Difração de Raios-X (DRX)

O GRAF 2 , apresenta os difratogramas das argilas Brasgel natural e Brasgel organofilizada com o sal quaternário de amônio.

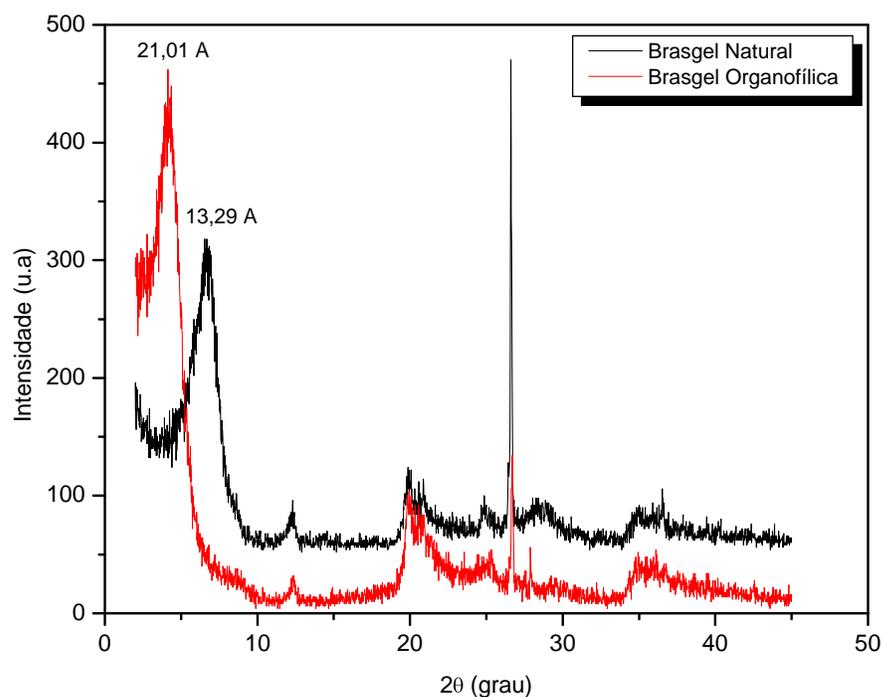


GRÁFICO 2 - Difratogramas das argilas Brasgel: natural e organofílica.

A técnica de difração de raios-X permite avaliar a obtenção de uma argila organofílica através da comparação da medida dos espaçamentos basais $d_{(001)}$, da argila não modificada com a argila modificada quimicamente. O valor do espaçamento basal adquirido varia de acordo com o tipo, concentração e orientação do surfactante empregado e metodologia de preparação (PAIVA *et al.*, 2008).

Nos difratogramas de raios-X da argila Brasgel natural e organofilizada, observam-se picos característicos desta argila, que tem como argilomineral predominante esmectita (WANG *et al*, 2004; SHEM, 2001; CHOY *et al*, 1997). Com a troca do sódio pelo cátion do sal quaternário, ocorre a expansão da camada da montmorilonita (XI *et al*, 2004). Os resultados de espaçamento basal (d_{001}) são de 13,29 Å para amostra natural e 21,01 Å para a argila organofílica. O aumento expressivo na $d_{(001)}$ das amostras obtidas com o sal quaternário evidencia a efetiva intercalação dos cátions quaternários de amônio nas camadas interlamelares da argila. Esse aumento expressivo foi também verificado por Menezes *et al* (2008) que realizou estudos com a mesma argila organofílica.

4.1.2 Análise Térmica Diferencial e Análise Termogravimétrica (ATD/TG)

Segundo Yariv e Cross (2002) as principais diferenças no comportamento térmico das argilas organofílicas são:

- A curva de TG mostra uma menor perda de água livre e/ou adsorvida em relação a argila natural.
- Presença de um novo estágio de perda de massa devido a combustão da matéria orgânica, que fica caracterizado por pico exotérmico na curva ATD.

No GRAF. 3 (a e b) apresentam-se as curvas de análise térmica diferencial (ATD) e análise termogravimétrica (TG) da argila Brasgel natural e organofílica.

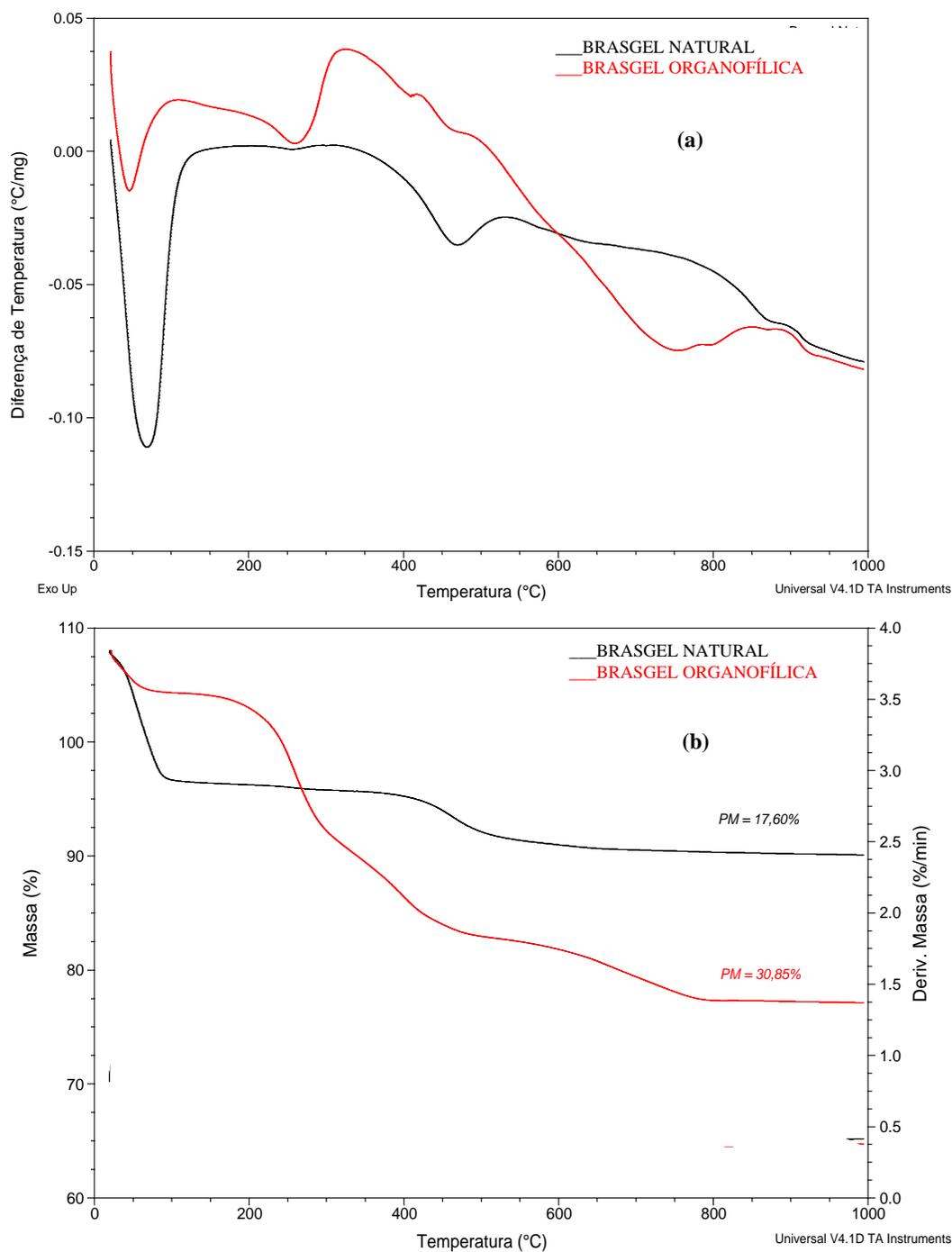


GRÁFICO 3 - Curvas de análises térmicas das argilas Brasgel: natural e organofílica: (a) Diferencial e (b) Gravimétrica

Os efeitos térmicos observados sobre estas curvas têm sido interpretados a partir da literatura (GRIM, 1963; GRIM *et al*, 1961; MACKENZIE e CAILLÈRE ,1975; CAILLÈRE,1976;SOUZA SANTOS, 1992).

A ATD para argila Brasgel natural mostra claramente que há um pico endotérmico que ocorre entre 25 °C e 125 °C, característico da perda de água e um pequeno pico endotérmico entre 400 °C a 500 °C causado pela perda de hidroxila estrutural a partir do argilomineral. A ATD obtida para a argila Brasgel organofílica revela um pico exotérmico que ocorre entre 300 °C e 400 °C, atribuído à decomposição do sal quaternário. Estas análises revelam ainda que para a argila organofílica há um pico endotérmico que ocorre entre 700 °C e 800 °C, referente a perda de matéria orgânica (GRAF. 3a).

A análise gravimétrica para a argila Brasgel natural e organofilizada com o sal Brometo de Cetil trimetil amônio está apresentada no GRAF. 3b. Para a argila Brasgel natural a perda de massa é de aproximadamente 17,00 %. E para a argila Brasgel organofílica a perda de massa é de aproximadamente 30,85 % o que indica (calculando a perda de massa da argila de partida e a quantidade de sal adicionada) uma retenção de 55,5 % dos cátions orgânicos na preparação da argila Brasgel organofílica.

4.1.3 Espectroscopia na Região do Infra-vermelho (IV)

Os espectros na região do infravermelho das amostras Brasgel natural e organofílica estão apresentados no GRAF. 4.

Ambas as amostras apresentam bandas na região de 3640 - 3400 cm^{-1} e 1651 cm^{-1} , estas bandas são atribuídas às vibrações de estiramento do grupo estrutural hidroxila e do grupo OH referente à água adsorvida. Bandas são observadas, para as amostras natural e organofilizada, na região entre 1100 - 1045 cm^{-1} características das ligações Si-O-Si e em torno de 915 e 523 cm^{-1} correspondentes às camadas octaédricas do aluminossilicato Si-O-Al. Na argila organofílica, em 2929 cm^{-1} apareceu uma banda correspondente às vibrações assimétricas de estiramento do grupo CH_2 ; na faixa de 2852 cm^{-1} surgiu uma banda correspondente ao estiramento simétrico do grupo CH_2 e em 1471 cm^{-1} uma banda que indica vibrações de flexão do grupo CH_3 . A presença das bandas de absorção devido aos grupos, CH_2 e CH_3 nos espectros infravermelhos da argila organofilizada evidencia a

intercalação do cátion quaternário de amônio nos espaços interlamelares da argila (MADEJOVÁ *et al*, 2002).

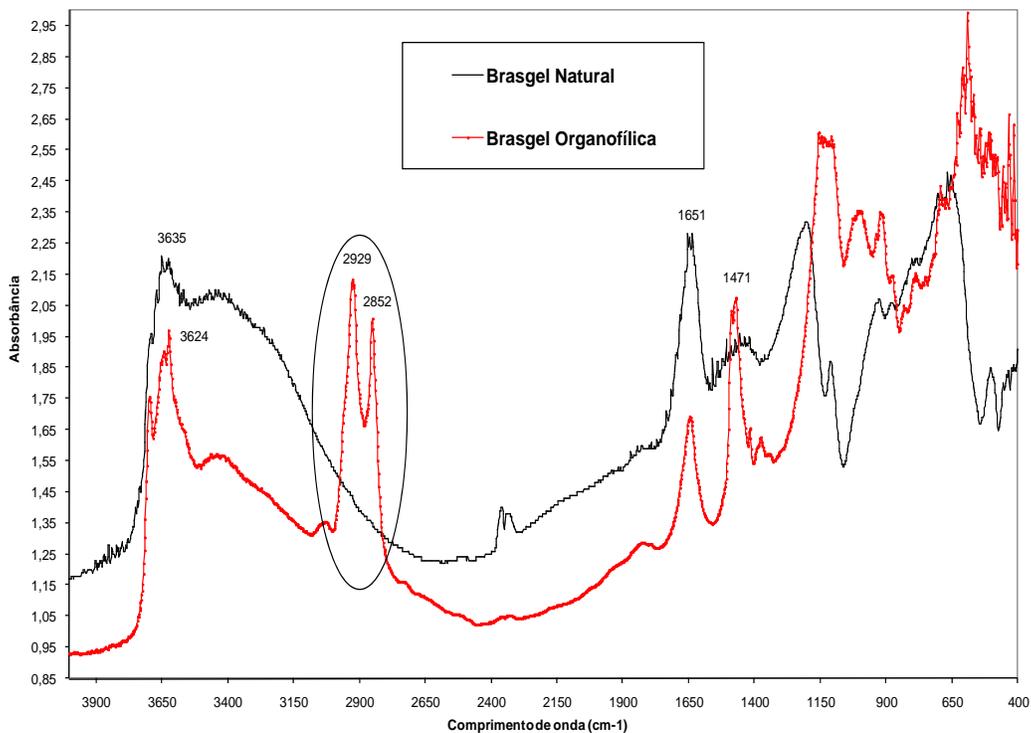


GRÁFICO 4 - Espectros na região do Infravermelho da argila Brasgel:natural e organofílica

4.1.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Os resultados das micrografias obtidos por microscopia eletrônica de varredura da argila:Brasgel natural e organofilizada com sal quaternário de amônio estão apresentadas nas FIG. 13 e 14 para argila natural FIG. 15 e 16 para argila organofílica.

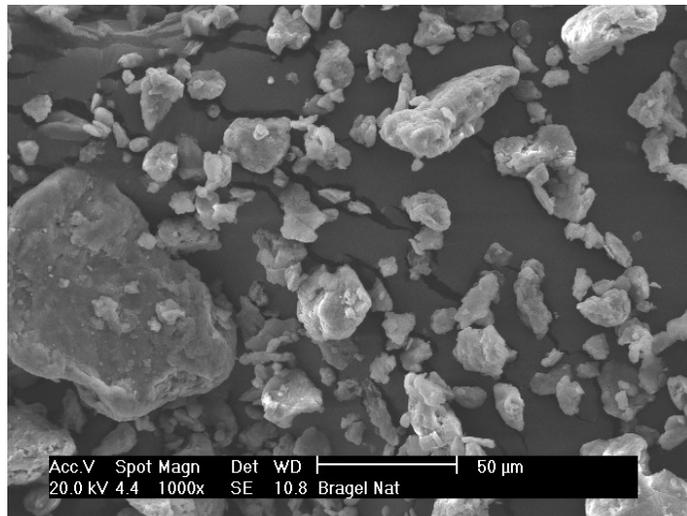


FIGURA 13: Micrografia da argila Brasgel Natural, com ampliação inicial de 1000X.

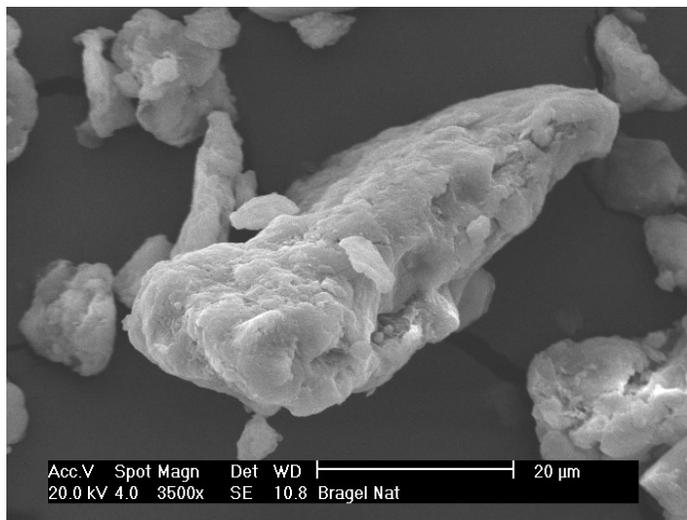


FIGURA 14: Micrografia da argila Brasgel Natural, com ampliação inicial de 3500X.

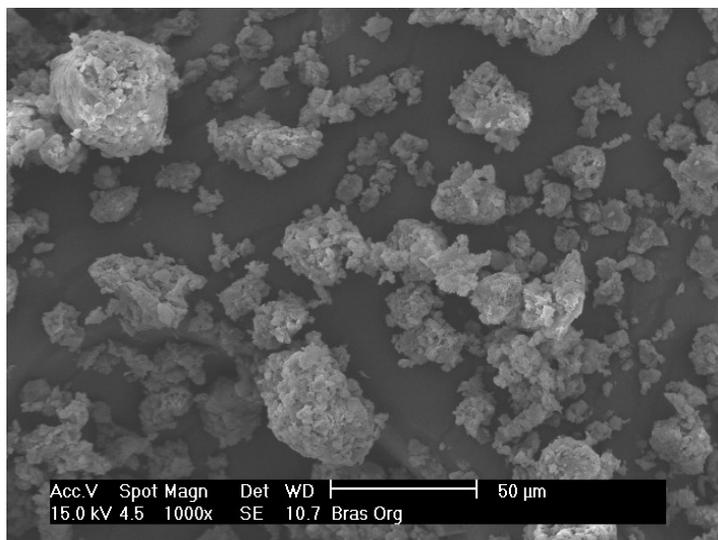


FIGURA 15: Micrografia da argila Brasgel Organofílica, com ampliação inicial de 1000X.

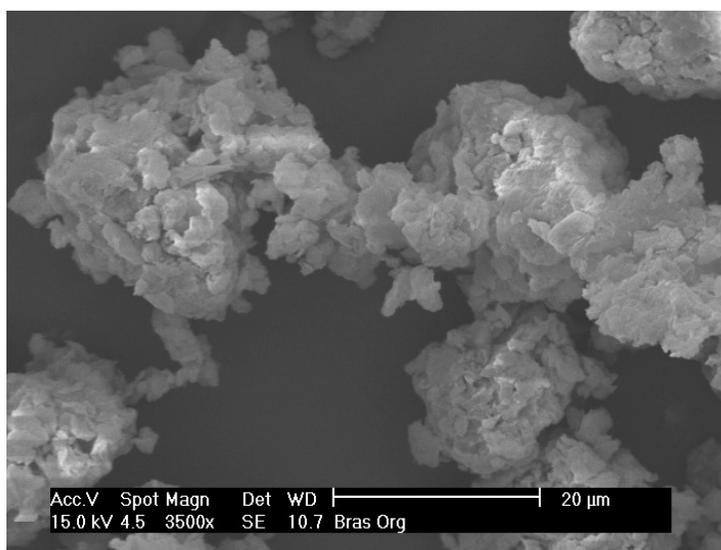


FIGURA 16: Micrografia da argila Brasgel Organofílica, com ampliação inicial de 3500X.

Na amostra natural foram observados agregados e regiões compactas, enquanto na forma organofílica apresentou morfologia moderadamente não agregada, com aspecto de “cachos” e “cantos dobrados” (LEE *et al.*, 2002). Foi observado que o processo de organofilização não causou substanciais variações na morfologia das partículas, porém aumentou a tendência à formação de aglomerados. Na argila natural foi observada uma boa equalização e separação das partículas,

irregularidade no formato das partículas e tamanho médio de 20 μm . Na argila organofílica, as partículas formaram largos aglomerados e o tamanho médio desses aglomerados variou de 1 μm a 50 μm .

4.1.5 Capacidade de Troca de Cátions (CTC)

Através do método do acetato de amônio realizado em equipamento de Kjeldahl, obteve-se o resultado de 0,92 meq/g para argila Brasgel natural, valor esse dentro da faixa esperada para argilas do tipo esmectita. Valores altos indicam que o argilomineral apresenta uma baixa quantidade de impurezas ou um alto nível de substituições isomórficas (PEREIRA, 2008).

4.1.6 Capacidade de Adsorção

Os resultados referentes às análises de capacidade de adsorção para amostras Brasgel natural e organofílica são apresentados no GRAF. 5.

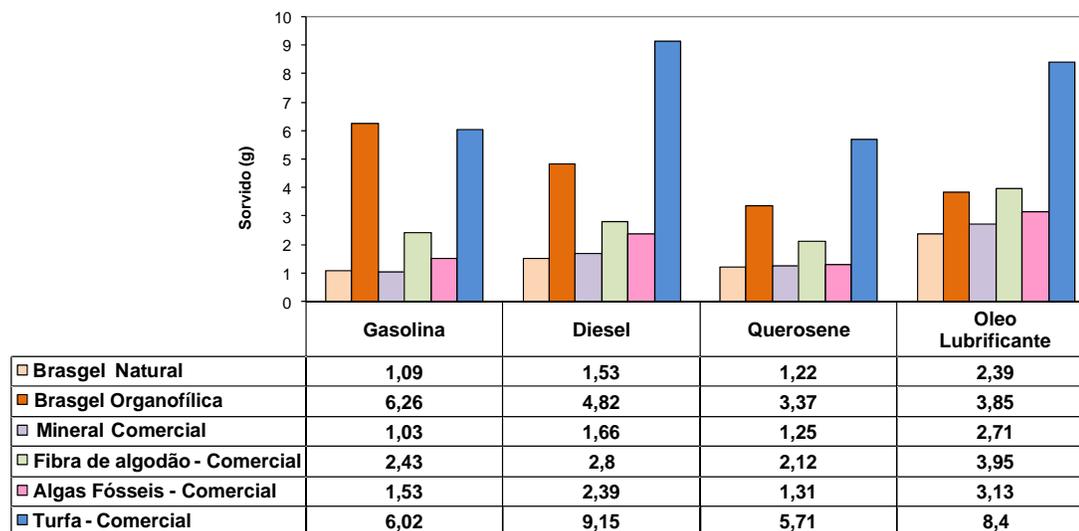


GRÁFICO 5 - Capacidade de adsorção em gasolina, diesel, querosene e óleo lubrificante.

Analisando o GRAF. 5, é possível verificar que a argila organofílica apresenta um melhor potencial de adsorção em todos os solventes quando comparadas a argila na forma natural. Através destes resultados, verifica-se que a argila organofílica adsorveu os solventes na seguinte ordem: gasolina>diesel>óleo lubrificante>querosene. Pereira (2003) e Silva (2005) verificaram em seus trabalhos

que as argilas organofílicas apresentaram maiores valores de adsorção no solvente gasolina, assim como o melhor potencial de adsorção das argilas organofílicas quando comparadas as argilas naturais.

Entre os produtos comerciais, a turfa foi o único material que apresentou valores superiores à argila Brasgel organofílica nos solventes diesel, querosene e óleo lubrificante. Apesar de apresentar melhores resultados a turfa é um material de preço elevado, além de tratar-se de um material importado.

4.1.7 Inchamento de Foster

Segundo Ramos Vianna *et al* 2002 recomenda-se as seguintes faixas (TAB. 7) para o teste de inchamento de Foster.

TABELA 7: Considerações adotadas pelo LMPSol para testes de Inchamento de Foster.

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

Fonte: RAMOS VIANNA *et al.*,2002.

Os resultados do teste de inchamento de Foster para amostra organofilizada com o sal quaternário de amônio estão apresentados no GRAF. 6.

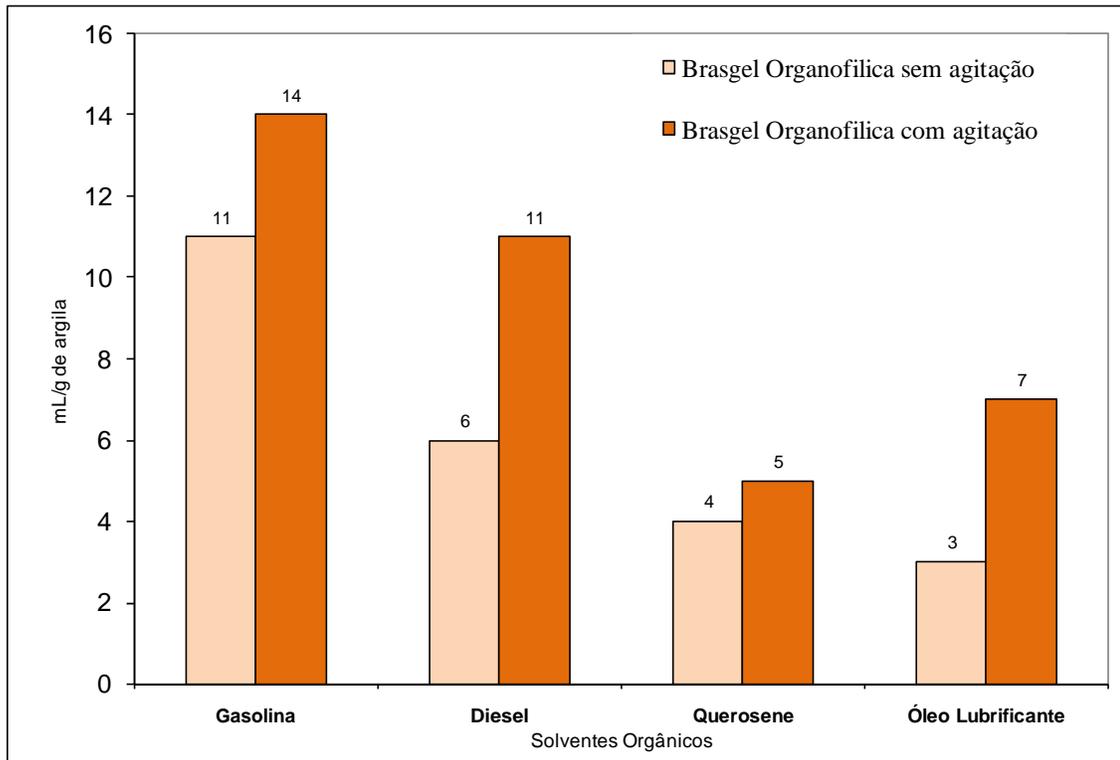


GRÁFICO 6 – Resultados do teste de Inchamento de Foster da argila Brasgel organofílica (sem e com agitação) em gasolina, diesel, querosene e óleo lubrificante.

De acordo com os resultados apresentados no GRAF. 6, em relação à TAB. 7, observa-se que a amostra Brasgel apresentou baixo inchamento em querosene e óleo lubrificante sem agitação; médio inchamento em diesel sem agitação e óleo lubrificante com agitação e alto inchamento em diesel (com agitação) e em gasolina (com e sem agitação). O óleo lubrificante utilizado foi o mesmo dos testes de banho finito. Os resultados mostraram a mesma tendência com os resultados dos testes de capacidade de adsorção.

A adsorção ou interação é influenciada pela estrutura e propriedade do poluente, assim como a natureza dos minerais argilosos e seus cátions de troca e pode ocorrer através dos seguintes mecanismos (GOMES,1988):

- As maiores dimensões e os elevados pesos moleculares dos cátions orgânicos fazem com que ocorra a adsorção preferencial a estes quando comparados a cátions inorgânicos

- Protonação de compostos orgânicos, adsorvidos na superfície dos minerais argilosos, embora neutros ao pH ambiente
- Formação de complexos nas superfícies dos minerais argilosos através de coordenação ou íon-dipolo é verificado em compostos com N, S e O por possuírem pares de elétrons que podem ser cedidos a cátions de troca eletrofilicos.
- Ligação hidrogênio que pode atuar de três formas distintas: entre moléculas de água que solvatam cátions e grupos funcionais, entre grupos funcionais ou entre duas moléculas de espécie orgânicas adsorvidas nos minerais argilosos.

4.1.8 Percentual e Capacidade de Remoção de Óleo

Os resultados obtidos para a porcentagem e a capacidade de remoção, através do planejamento fatorial 2^2 com três pontos centrais para o sistema de remoção de óleo de emulsões óleo/água pela argila Brasgel tratada com o sal quaternário de amônio estão apresentados na TAB.8 .

TABELA 8: Resultados obtidos a partir do Planejamento Fatorial 2^2 para argila Brasgel tratada com o sal quaternário de amônio.

Ensaio	C_0 (ppm) (Teórico)	C_0 (ppm) (Real)	Agitação (rpm)	Óleo(ppm)	%Rem	qeq (mg/g)
Ensaio 1	100	225	0	13,70	93,91	21,13
Ensaio 2	500	327	0	150,83	53,87	17,62
Ensaio 3	100	225	200	3,33	98,52	22,17
Ensaio 4	500	327	200	8,09	97,53	31,89
Ensaio 5	300	209	100	35,60	82,97	17,34
Ensaio 6	300	209	100	24,62	88,22	18,44
Ensaio 7	300	209	100	20,14	90,36	18,89

Os melhores resultados de percentual de remoção (% Rem) foram com os experimentos 3 e 4 com 98,52 % e 97,53 %, respectivamente.

Observou-se também que para a capacidade de remoção, ou seja, o qeq (quantidade de óleo removido por grama de argila), o melhor resultado obtido foi no ensaio 4, onde 31,39 mg de óleo são removidos para cada grama de argila.

Na FIG. 17 temos ilustrado as amostras antes e após coleta do ensaio no sistema de banho finito. Visualmente é possível observar uma considerável redução da concentração do teor de óleo na água. Na amostra 7b é notória visualmente uma menor redução no teor de óleo quando comparada as demais amostras, sendo confirmado na análise de absorvância no espectrofotômetro (ensaio 2).

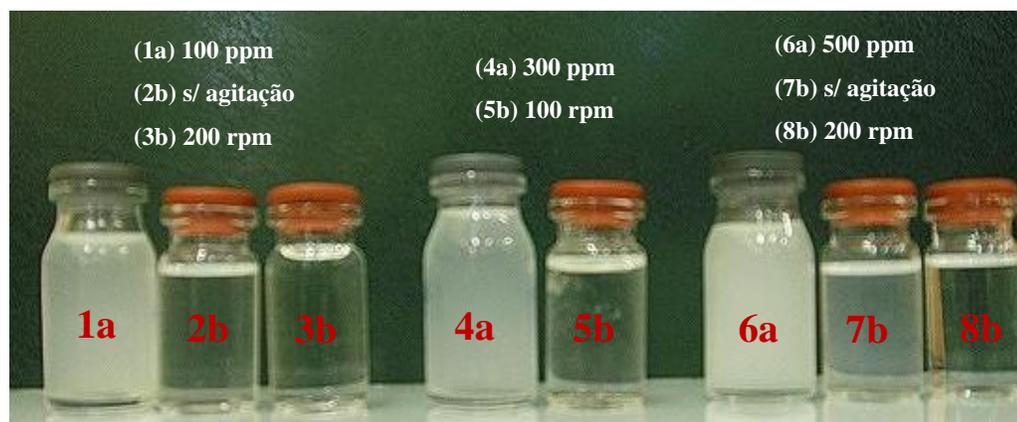


FIGURA 17: Ilustração das amostras coletadas do ensaio no sistema de banho finito: (a) amostra antes do sistema (b) amostra depois do sistema

4.2 Argila Cinza

4.2.1 Difração de Raios-X (DRX)

O GRAF. 7 apresenta os difratogramas das argilas Cinza natural e organofilizada com o sal quaternário de amônio.

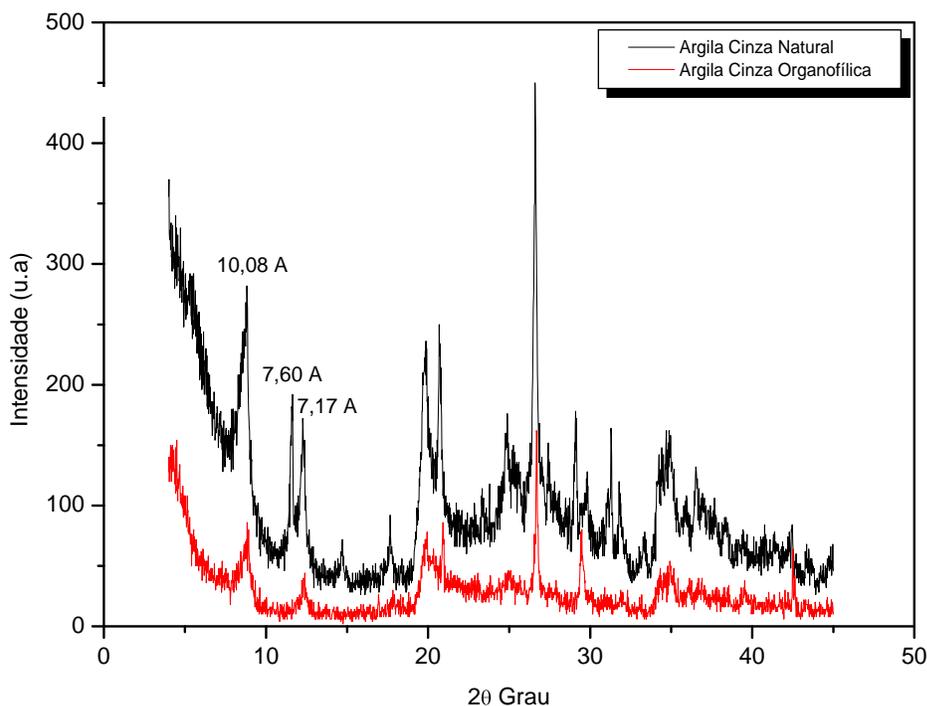


GRÁFICO 7 - Difratogramas das argilas Cinza : natural e organofílica.

Analisando o difratograma da argila Cinza natural apresentado no GRAF. 7, observa-se a presença de um pico característico da mica a uma distância interplanar de ($d = 10,08 \text{ \AA}$). Verifica-se também a presença de pico característico da caulinita ($d = 7,17 \text{ \AA}$), pico característico do mineral gibsita ($d = 7,59 \text{ \AA}$); e picos característicos a uma distância interplanar de ($d = 4,45 \text{ \AA}$), ($d = 4,29 \text{ \AA}$), ($d = 3,35 \text{ \AA}$), ($d = 2,56 \text{ \AA}$) que segundo Souza Santos (1989) é característico da presença de quartzo.

Comparando o difratograma da argila Cinza organofílica com o sal quaternário de amônio com a argila Cinza natural, pode-se dizer que, do ponto de vista estrutural, o material não sofreu alterações significativas, apenas houve a diminuição das intensidades dos picos, sendo possível ainda observar os picos característicos da mica, caulinita e do quartzo, principais componentes da argila (RODRIGUES *et al*, 2004).

O que podemos observar é que não houve aumento na d_{001} da amostra organofílica obtidas com o sal quaternário quando comparada com a argila natural. As distâncias interlamelares não dependem somente da quantidade de sal quaternário usado, mas da orientação das moléculas orgânicas na argila, bem como da CTC da mesma (BÄR, 2008). O fato de não ter ocorrido o aumento na d_{001} na amostra organofílica, provavelmente se deve ao fato das moléculas do sal estarem estendidas paralelamente a superfície como monocamada. (PAIVA *et al.*, 2008^a)

4.2.2 Análise Térmica Diferencial e Análise Termogravimétrica (ATD/TG)

Nos GRAF. 8 (a e b) apresentam as curvas de análise térmica diferencial (ATD) e análise gravimétrica (TG) da argila Cinza natural e organofílica

No GRAF. 8a para argila Cinza natural observam-se picos endotérmicos ocorrendo entre 70 °C e 80 °C, referente à perda de água livre. Estas transformações são devidas à água intercalada e adsorvida do argilomineral. Observa-se a presença de um pico endotérmico com máximo em 200 °C este pico também deve-se ao fato da água coordenada aos cátions desidratando-se para a formação do cátion anidro. Um pequeno pico endotérmico entre 450 °C e 500 °C causado pela perda de hidroxila estrutural a partir da estrutura do argilomineral. Este pico caracteriza a argila natural como rica em ferro. Já para argila cinza organofílica, um pico exotérmico, atribuído à decomposição do sal, é evidenciado entre 250°C a 450°C. A curva de análise obtida para argila Cinza organofílica exhibe picos endo-exo na faixa de 600 °C e 900 °C, referentes a desidroxilação da argila organofílica e segundo a combustão do resíduo carbonoso da queima anterior (SORA *et al*, 2005).

A análise termogravimétrica para a argila Cinza e organofilizada com o sal está apresentada no GRAF. 8b. A perda de massa para a argila cinza natural é de aproximadamente 16,59 % e para a argila cinza organofílica é de aproximadamente 24,95 %, o que demonstra uma retenção de 42,7 % dos cátions orgânicos na preparação da argila Cinza organofílica.

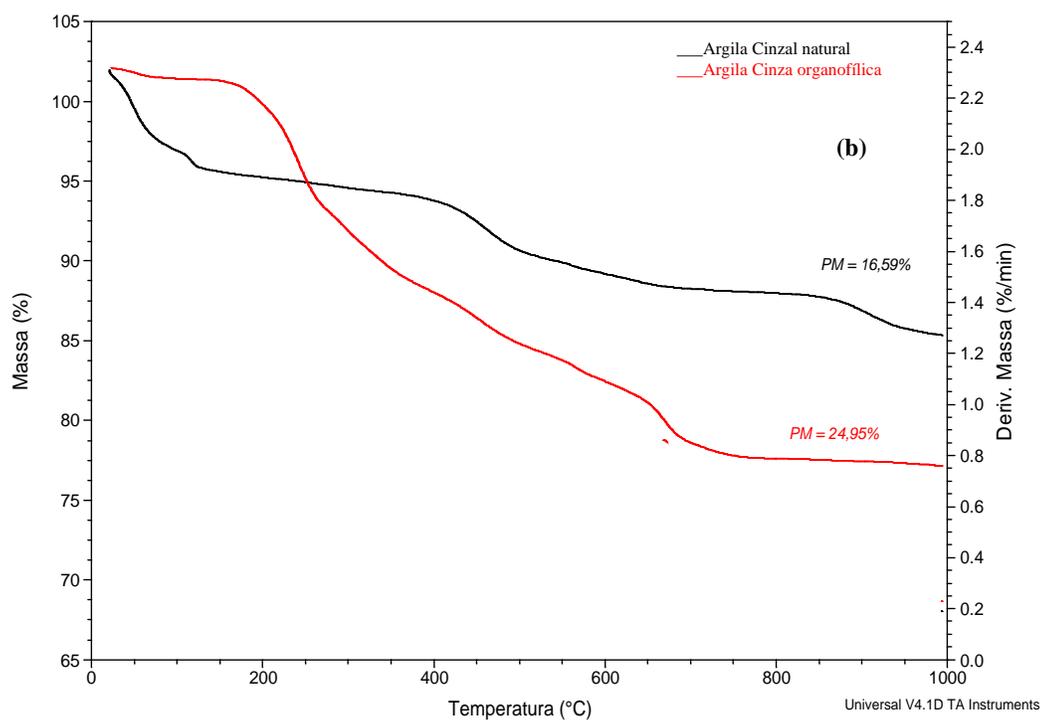
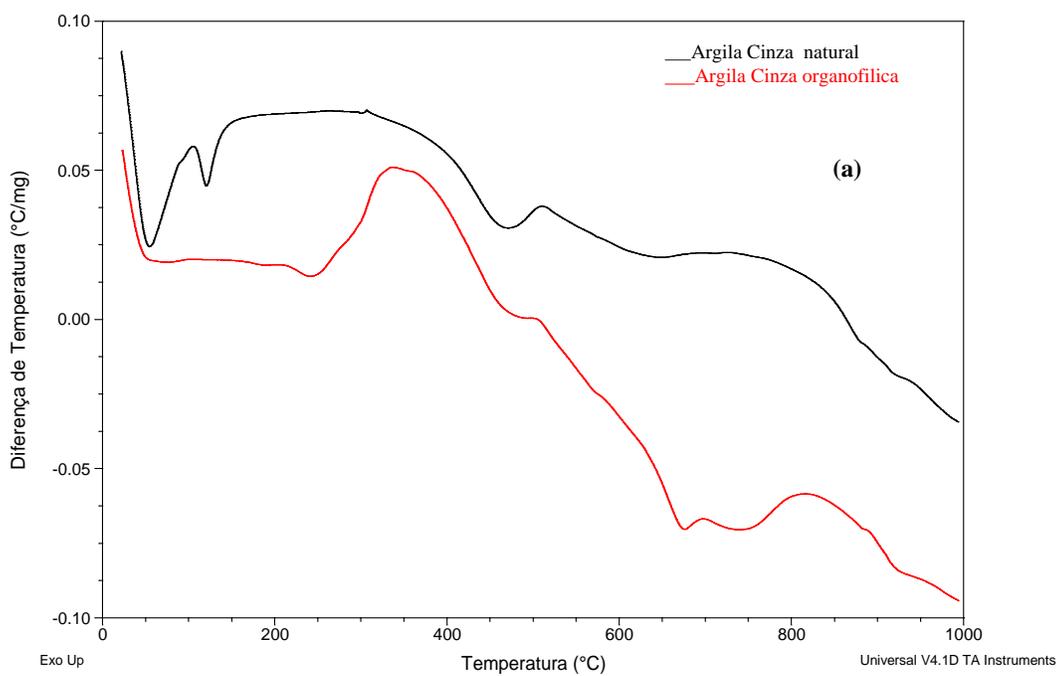


GRÁFICO 8 Curvas de análises térmicas da argila Cinza: natural e organofílica: (a) Diferencial e (b) Gravimétrica.

4.2.3 Espectroscopia na Região do Infra-vermelho (IV)

Os espectros na região do infravermelho das amostras de argilas Cinza natural e organofilizada com sal quaternário de amônio estão apresentados no GRAF. 9.

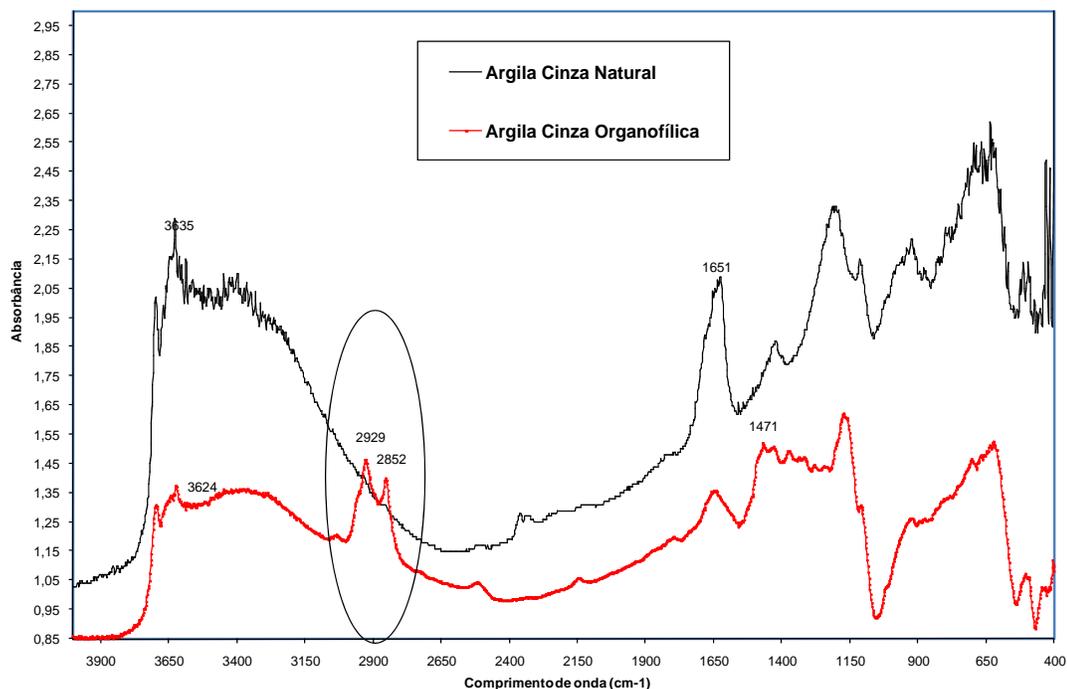


GRÁFICO 9 - Espectros na região do Infravermelho da argila Cinza: Natural e Organofílica

De acordo com Pan *et al* (2008) os picos que se encontram na faixa de 3624 - 3635 cm^{-1} e 1651 cm^{-1} são atribuídos às vibrações de estiramento e deformação angular de H-O-H da água. Bandas são observadas, para ambas as amostras, na região entre 1045 - 1100 cm^{-1} e 523 - 525 cm^{-1} características das ligações Si-O, em torno de 660 cm^{-1} características das ligações Al-O e em torno de 924 e 523 cm^{-1} correspondentes às camadas octaédricas do aluminossilicato Si-O-Al. O par de bandas nas faixas 2929 e 2852 cm^{-1} são referentes a presença do grupo CH_2 para as amostras organofílicas e a 1471 cm^{-1} uma banda que indica vibrações de flexão do grupo CH_3 , o que evidencia a incorporação do sal orgânico (RAMOS VIANNA *et al*, 2002).

4.2.4 Microscopia Eletrônica de varredura (MEV)

Os resultados das micrografias obtidos por microscopia eletrônica de varredura da argila Cinza natural e organofilizada com sal quaternário de amônio estão apresentadas na FIG. 18 e 19 para a argila natural e na FIG. 20 e 21 para argila organofílica.

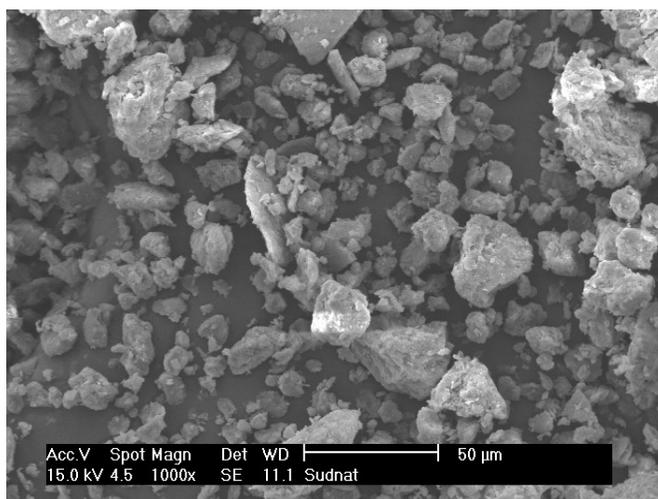


FIGURA 18: Micrografia da argila Cinza Natural, com ampliação inicial de 1000X.



FIGURA 19: Micrografia da argila Cinza Natural, com ampliação inicial de 3500X.

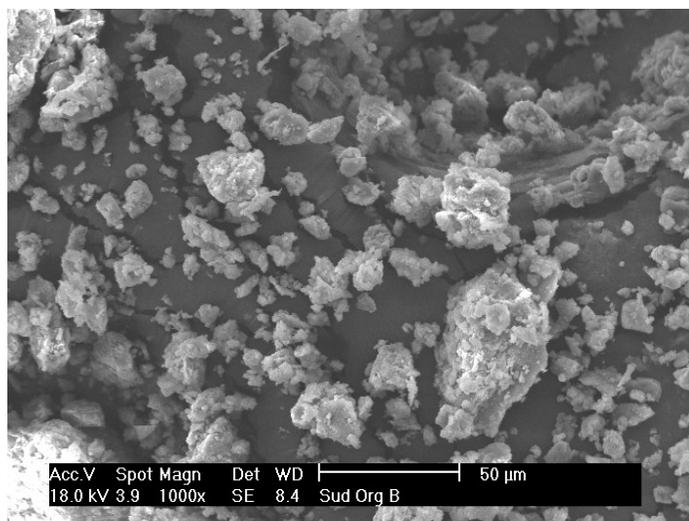


FIGURA 20: Micrografia da argila Cinza Organofílica, com ampliação inicial de 1000X.

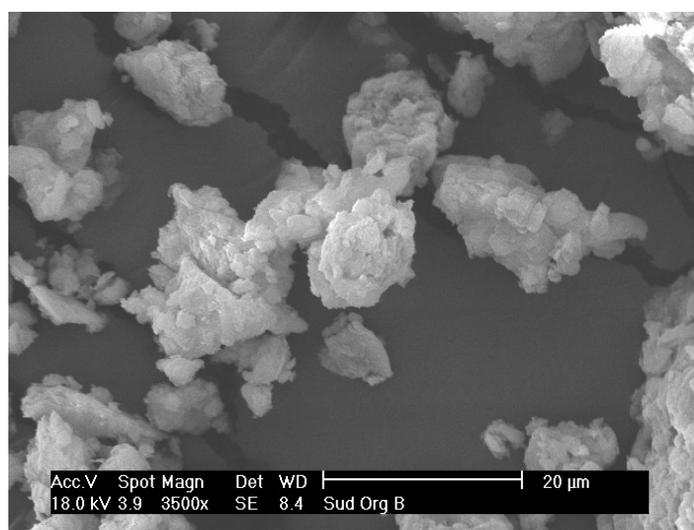


FIGURA 21: Micrografia da argila Cinza Organofílica, com ampliação inicial de 3500X.

Observa-se em todas as figuras que as amostras apresentaram distribuição de partículas heterogêneas, compostas de muitas lamelas irregulares com grãos de diversos tamanhos, ocasionando uma distribuição de partículas irregulares (BONCZEK, 2002; LAGALY, 1982). Outra observação possível é que as amostras naturais e organofílicas de ambas as argilas apresentaram morfologia similares. porém o processo de organofilização aumentou a tendência à formação de

aglomerados, com aspecto de “cachos” e “cantos dobrados” (LEE *et al.*,2002). Na argila natural o tamanho médio de partícula ficou em torno de 17 μm . Na argila organofílica houve a formação de largos aglomerados e o tamanho médio desses aglomerados variou de 1 μm . a 60 μm .

4.2.5 Capacidade de Troca de Cátions (CTC)

Através do método do acetato de amônio realizado em equipamento de Kjeldahl, obteve-se o resultado de 0,84 meq/g para argila Cinza natural. Pela difração de raios-X observou-se que a argila Cinza é constituída por uma mistura de argilominerais (mica e caulinita) e outros minerais (gibbsite e quartzo). Segundo Souza Santos (1989) a determinação de CTC é muito útil para montmorilonitas e vermiculitas, para os demais grupos de argilominerais, isolados ou de mistura com minerais inertes não tem valores elucidativos apreciáveis porque não permite identificar univocamente o tipo de material presente.

4.2.6 Capacidade de Adsorção

Os resultados referentes às análises de capacidade de adsorção para argila cinza natural e organofilizada são apresentados no GRAF. 10.

Através do GRAF. 10, é possível verificar que amostra organofílica apresenta um melhor potencial de adsorção em todos os solventes quando comparadas a argila natural, com a seguinte ordem: querosene>óleo lubrificante>diesel>gasolina. Entre os produtos comerciais, a turfa foi o único material que apresentou valores superiores à argila Cinza organofílica em todos os solventes e a fibra de algodão obteve melhores valores nos solventes gasolina e óleo lubrificante.

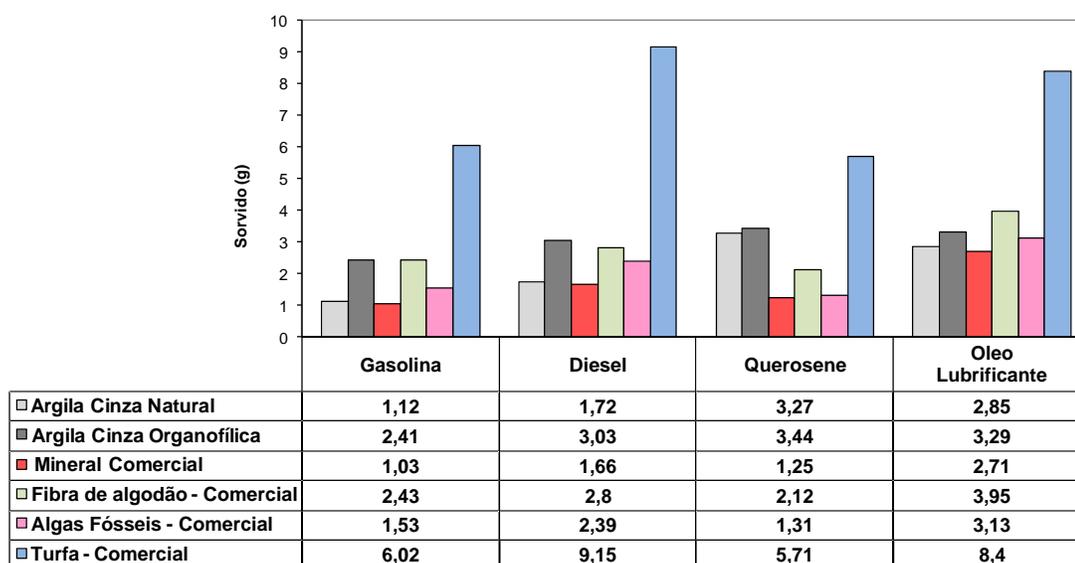


GRÁFICO 10: Capacidade de adsorção em gasolina, diesel, querosene e óleo lubrificante.

4.2.7. Inchamento de Foster

Os resultados do teste de inchamento de Foster para amostra Cinza organofilizada estão apresentados no GRAF. 11.

Comparando os resultados apresentados no GRAF. 11, em relação à TAB. 7, observa-se que a amostra cinza apresentou alto inchamento somente em gasolina (com agitação), médio inchamento em gasolina (sem agitação), em diesel (com agitação) e óleo lubrificante (com agitação) e baixo inchamento nos demais solventes.

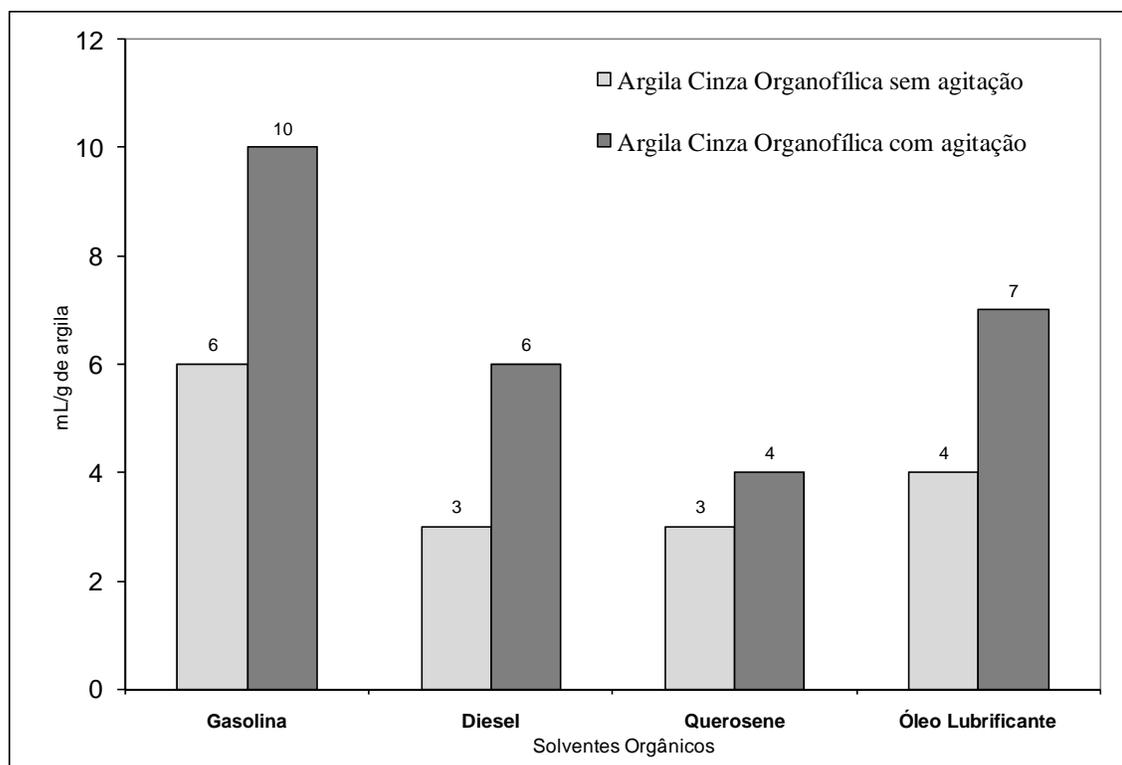


GRÁFICO 11: Resultados do teste de Inchamento de Foster da argila Cinza Organofílica (sem e com agitação) em gasolina, diesel, querosene e óleo lubrificante.

4.2.8 Percentual e Capacidade de Remoção de Óleo

Na TAB.9 estão apresentados os resultados obtidos para a porcentagem e a capacidade de remoção, através do planejamento fatorial 2^2 com três pontos centrais para o sistema de remoção de óleo das emulsões óleo/água pela argila Cinza tratada com o sal quaternário de amônio.

TABELA 9 : Resultados obtidos a partir do Planejamento Fatorial 2^2 com 3 pontos centrais para argila Cinza tratada com o sal quaternário de amônio.

Ensaio	C_0 (ppm) (Teórico)	C_0 (ppm) (Real)	Agitação(rpm)	Óleo(ppm)	%Rem	qeq (mg/g)
Ensaio 1	100	225	0	5,11	97,73	21,99
Ensaio 2	500	327	0	2,41	99,26	32,46
Ensaio 3	100	225	200	9,46	95,80	21,55
Ensaio 4	500	327	200	6,03	98,16	32,10
Ensaio 5	300	209	100	20,36	90,26	18,86
Ensaio 6	300	209	100	20,96	89,97	18,80
Ensaio 7	300	209	100	35,46	83,03	17,35

Os melhores resultados de percentual de remoção (% Rem) foram com os experimentos 2 e 4 com 99,26 % e 98,16 %, respectivamente.

Observou-se também que para a capacidade de remoção, ou seja, o qeq (quantidade de óleo removido por grama de argila), os melhores resultados obtidos foram nos ensaios de maior concentração (500 ppm), sendo o melhor resultado obtido no ensaio 2, onde 32,46 mg de óleo são removidos para cada grama de argila.

Na FIG. 22 apresenta as amostras antes e após experimento de separação óleo/água. É possível verificar (visualmente) que realmente ocorreu uma redução significativa da concentração do teor de óleo na água.



FIGURA 22: Ilustração das amostras coletadas do ensaio no sistema de banho finito: (a) amostra antes do sistema (b) amostra depois do sistema

4.3. Cinza organofílica X Brasgel organofílica

4.3.1. Capacidade de Adsorção

No GRAF. 12 estão apresentados os resultados de capacidade de adsorção das argilas Brasgel organofílica e Cinza organofílica. É possível verificar uma melhor eficiência de adsorção da argila brasgel organofílica nos solventes diesel e principalmente em gasolina. Os resultados nos demais solventes (querosene e óleo lubrificante) foram bastante similares para as duas amostras organofílicas. Outro fato observado é a ordem de adsorção. Para a Brasgel organofílica temos gasolina>diesel>óleo lubrificante>querosene e para Cinza organofílica a ordem inversa, querosene>óleo lubrificante>diesel>gasolina.

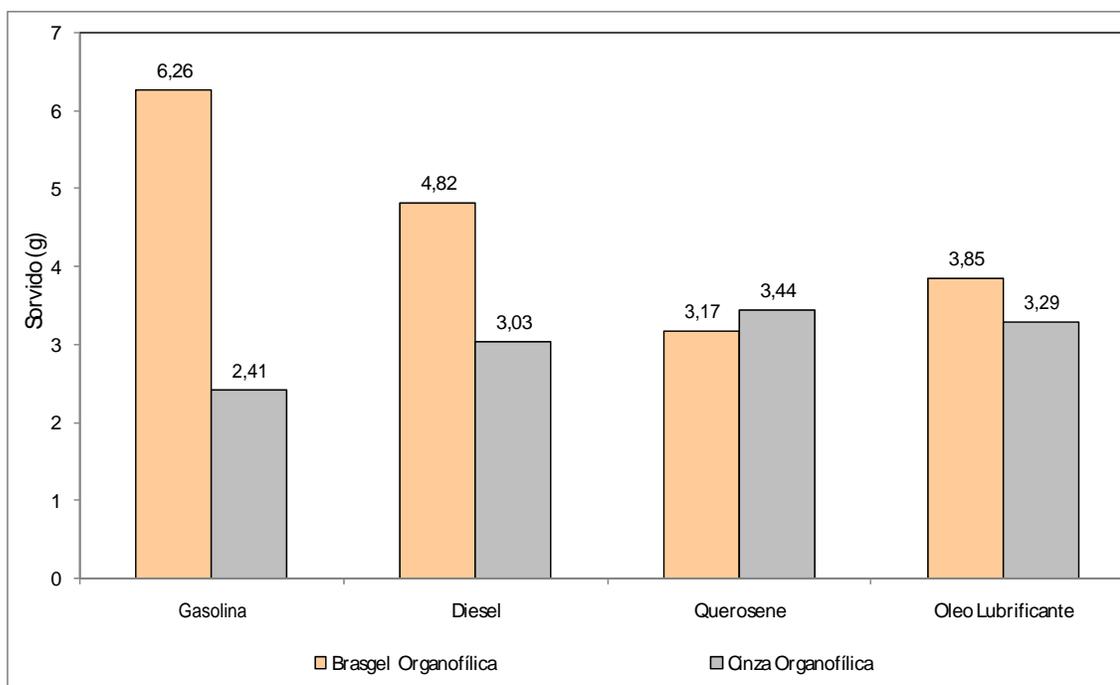


GRÁFICO 12: Capacidade de Adsorção: Brasgel organofílica e Cinza organofílica

4.3.2. Inchamento de Foster

Os resultados do teste de inchamento de Foster para amostra Brasgel organofílica e Cinza organofílica com o sal quaternário de amônio estão apresentados no GRAF. 13

Assim como no teste de capacidade de adsorção, verificamos que a argila Brasgel apresentou os melhores resultados nos solventes gasolina e diesel, e resultados semelhantes a argila Cinza nos solventes querosene e óleo lubrificante.

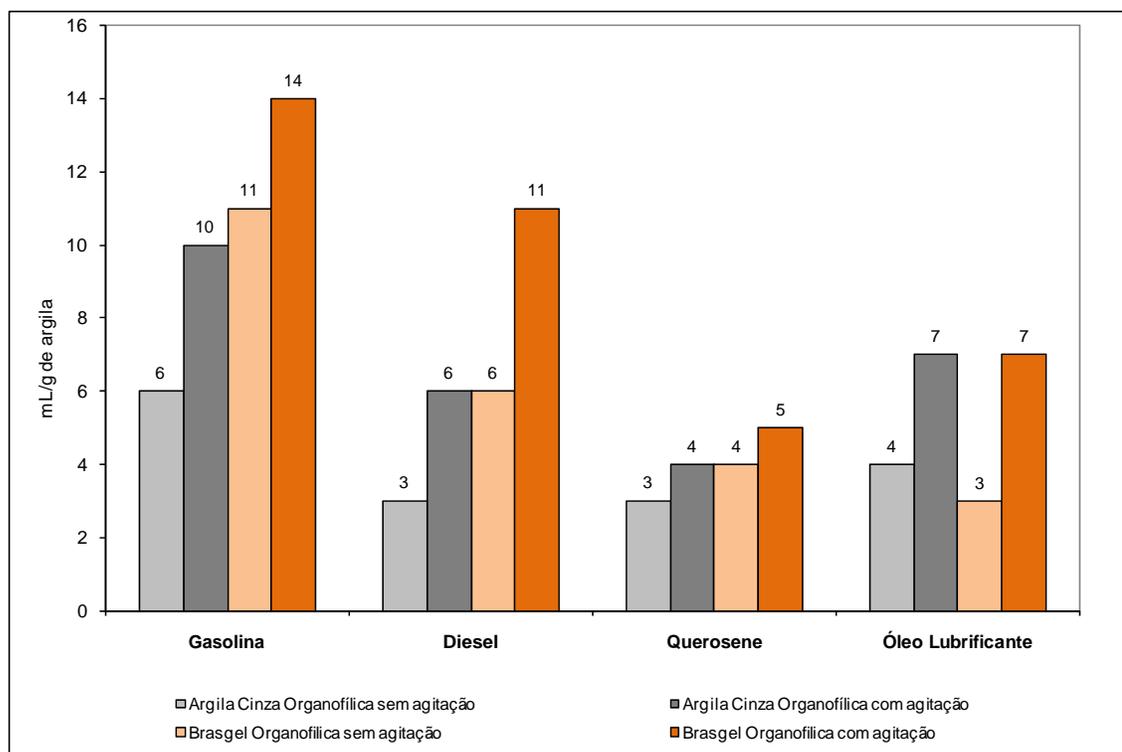


GRÁFICO 13: Resultados do teste de inchamento de Foster : Brasgel organofílica e Cinza organofílica

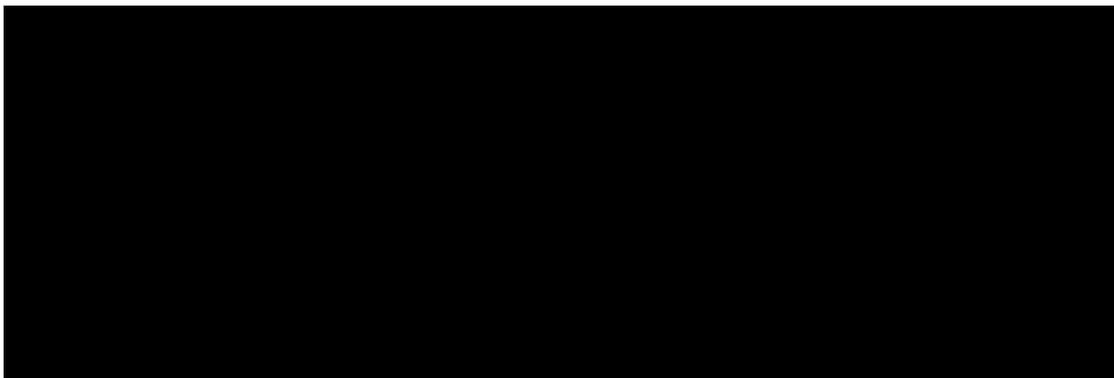
4.3.3 Percentual e Capacidade de Remoção de Óleo

Na TAB. 10 estão apresentados os resultados de percentual e capacidade de remoção das duas amostras organofílicas.

Analisando a TAB. 10 é possível verificar uma similaridade nos resultados de percentual e capacidade de remoção para as duas argilas organofílicas estudadas, valores estes evidenciando uma eficiência acima de 90% em vários ensaios. Estes dados estão em conformidade com os resultados encontrados nos testes de capacidade de adsorção e inchamento de Foster, nos quais as argilas organofílicas apresentaram resultados semelhantes.

Curbelo (2002) e Ugarte *et al.* (2005) em seus trabalhos utilizando vermiculita expandida e hidrofobizada também obtiveram valores de remoção de óleo maiores que 90%.

Tabela 10: Resultados obtidos a partir do Planejamento Fatorial 2^2 com 3 pontos centrais para argila Brangiel organofílica e Cinza organofílica



CAPÍTULO 5

5. CONCLUSÕES

5.1 Conclusões finais

Através das técnicas de caracterizações utilizadas neste trabalho foi possível verificar as seguintes modificações nas argilas organofílicas observadas na QUADRO 2 .

QUADRO 2: Modificações das argilas organofílicas observadas através das técnicas de caracterização.

Técnica de Caracterização	Argila	
	Brasgel Organofílica	Cinza Organofílica
DRX	Mudanças na distância basal (de 13,29 Å para 21,01 Å)	Moléculas do sal estendidas paralelamente a superfície
Análise Térmica	ATD– novo pico exotérmico TG – menor perda de água livre e/ou adsorvida	
IV	Novas bandas características do grupo CH ₂ e CH ₃	
MEV	Morfologias similares, aumento na tendência à formação de aglomerados	
Capacidade de Adsorção	Maior capacidade de adsorção que a argila natural	
Inchamento de Foster	Altas expansões em gasolina e diesel	Alta expansão na gasolina

- ✓ Ficou evidenciado o processo de organofilização das duas argilas estudadas (Brasgel e Cinza)
- ✓ As duas argilas estudadas apresentaram altos valores de CTC, contribuindo assim com o processo de organofilização e conseqüentemente com resultados satisfatórios de remoção do teor de óleo.

- ✓ Observa-se uma maior eficiência da amostra Brasgel organofílica na capacidade de adsorção e expansão em solventes gasolina e diesel quando comparada a argila Cinza.
- ✓ Nos solventes querosene e óleo lubrificante, as argilas organofílicas apresentaram resultados semelhantes nos testes de capacidade de adsorção e inchamento de Foster.
- ✓ Os resultados de percentual de remoção e capacidade de remoção, no sistema de banho finito, apresentaram valores bastante satisfatórios para ambas as argilas. Para argila Brasgel obteve-se resultados no percentual de remoção de até 98,52% e capacidade de remoção de até 31,89 mg/g. Para argila cinza, valores de até 99,26% em percentual de remoção e 32,46 mg/g para a capacidade de remoção.

Como conclusão geral, os adsorventes (argilas Brasgel organofílica e argila Cinza organofílica) utilizados na remoção de óleo em sistema de banho finito são bastante promissores no processo de adsorção em sistemas de separação óleo/água.

5.2 Recomendações

Para dar continuidade ao presente trabalho, algumas sugestões podem ser consideradas:

- Trabalhar em outras faixas de concentração e agitação para o teste de adsorção.
- Analisar a influência de outras variáveis como temperatura da emulsão e granulometria das argilas.
- Estudar o processo em coluna de leito fixo fluidizado com ambas as argilas
- Utilização de efluentes reais de indústrias petroquímicas.
- Levantar isotermas de adsorção e ajustar a modelos como Langmuir e Freundlich.
- Estudar métodos potenciais de regeneração das argilas saturadas.

REFERÊNCIAS

- ABREU, S. F. **Recursos Minerais do Brasil**. Ed. Edgard Blücher, 2ª Ed, Vol 1, São Paulo-SP, 1973.
- AHMADUN. F.R.; PENDASHTEH, A.; ABDULLAH, L.C. BIAK, D.R.A.; MADAENI,S.S.,ABIDIN, Z.Z.,**Review of technologies for oil and gas produced water treatment**, J. Hazard. Mater., 2009.
- ALMEIDA NETO, A. F. de;PEREIRA, K. R. O. de; VALENZUELA-DIAZ,F. R.;RODRIGUES, M. G. F. **Estudo de argilas organofílicas destinadas a adsorção de óleos**. In: 6º Encontro Brasileiro sobre Adsorção – EBA, Maringá – PR, 2006.
- ALTHER, G.R.,**Cleaning wastewater: Removing oil from water with organoclays**, Filtration+Separation, v.45, p. 22-24, 2008.
- ALTHER, G.R., **Organically modified clay removes oil from water**. Waste Management, v. 15, nº. 8, p. 623-628, 1995.
- APHA American Public Health Association, Standard **Methods for examination of water and wastewater**, 16th Edition, eds. A. E. Greenberg, R. R. Trussell and L. S. Clesceri, pp. 498-499. APHA, Washington, DC, 1985.
- BÄR,M. **Estudo da fotooxidação de nanocomposto PP/Bentonita**.. Dissertação de Mestrado, Departamento de Engenharia e Ciências de Materiais da Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, Paraná, 94f, 2008.
- BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I.S.; BRUNS, R. E. **Planejamento e otimização de experimentos**. 2ed. Campinas: Editora da UNICAMP, 1996.
- BRASIL, J. L.; VAGHETTI, J. C. P.; SANTOS JR, B. R. A.; SIMON, N. M.; PAVAN, F. A.; DIAS, S. L. P.; LIMA, E. C. **Planejamento estatístico de experimentos como uma ferramenta para otimização das condições de biossorção de Cu(II) em batelada utilizando-se casca de nozes peca como biossorvente**. Quimica Nova, v.30, n.3, p.548-553, 2007.
- BONCZEK, J.L.; HARRIS, W. G.; KIZZA, P. N.; **Monolayer to bilayer transitional arrangements of hexadecyltrimethylammonium cations on Na-montmorillonite**, Clays an Clay Minerals, 50, 11, 2002.

BOYD, S. A; SUN, S.; LEE, J. F.; MORTLAND, M. M. **Pentachlorophenol sorption by organo-clays**. Clays and Clay Minerals, v. 36, p. 125-130, 1988.

BUTTON, S. T. **Metodologia para planejamento experimental e análise de resultados**. Apostila IM317 do Curso de Pós-graduação em Engenharia Mecânica – Universidade Estadual de Campinas, 2005.

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

CAILLÈRE, S.; HÉNIN, S. **Physical and chemical properties of phyllosilicates**. In: LÉVY, F. Ed., Crystallography and Crystal Chemistry of Materials with Layered Structures. Reidel, the Netherlands, p. 185–268, 1976.

CHAGAS, A. P. **Argilas a essência da terra**. 2ª ed.: Moderna, São Paulo, 1996.

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

CIOLA, R. **Fundamentos da catálise**, 1ª edição, Editora Moderna, Editora da Universidade de São Paulo, SP, 1981.

CONAMA - **Conselho Nacional do Meio Ambiente**, Resolução 393/2007. Disponível em: www.mma.gov.br/port/conama/legipesq.cfm?tipo=3&numero=393&ano=2007&texto=. Acesso em 06 março 2009

CUMMING, I. W.; HOLDICH, R. G.; SMITH, I. D.; **The rejection of oil by microfiltration of a stabilised kerosene/water emulsion**, Journal of Membrane Science, v. 169, p. 147-155, 2000.

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

EKINS, P., VANNER, R., FIREBRACE, **Zero emissions of oil in water from offshore oil and gas installations: economic and environmental implications** Journal of Cleaner Production v.15 ,p.1302-1315, 2007.

FOLETTI, E. L.; VOLZONE, C.; MORGADO, A. F. **Materials Research**. 4ª ed. 211, 2001.

FOUST.S.A; WENZEL.A; CLUMP.W.C; MAUS.L; ANDERSEM.B.L, **Princípios das Operações Unitárias**, 2ª Edição, LTC - Livros Técnicos e Científicos, Editora AS, RJ, 1982.

FRANÇA, S. C. A.; LUZ, A. B.; **Utilização da vermiculita como adsorvente de compostos orgânicos poluentes da indústria do petróleo**. In: XIX Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa, Recife, PE, 2002.

FRANCA, V. V.; BÜCHLER, P. M. **Organoclays as adsorbents of organic compounds in residues**. Anais do 12º Congresso Brasileiro de Engenharia Química, Porto Alegre-RS, Brasil, 1998.

FREIRE, S. R., ZAMORA, P. P., **Novas tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas** *Química Nova*,v.23, p. 504-511, 2000.

FREIRE, W. A., COSTA, A. C. F. M., NEVES, G. A., **Preparação de argilas organofílicas para serem usadas como cargas em matrizes poliméricas de polipropileno, PET, poliéster e poliuretano**, Relatório parcial de iniciação científica, Campina Grande-PB, 2003.

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

GOMIDE, L., **Princípios da Operações Unitárias**, Editora LTC, Rio de Janeiro, 1988.

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

GRIM, R.E. **Propriedades das argilas: comportamento térmico**. *Cerâmica*,9, p.1–10, 1963.

GRIM, R.E.; KULBICKI, G. **Montmorillonite: high-temperature reactions and classification**. *Am. Miner.* 46, 1329–1369, 1961.

GUIMARÃES,T.R., **Nanocompósitos de Elastômero SBR e Argilas Organofílicas**. Dissertação de Mestrado, Departamento de Engenharia Metalúrgica e Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 112f, 2008.

HAITAO, L.; MANCAI, X.; ZUOQING; BINGLIN, H. **Isotherm analysis of phenol adsorption on polymeric adsorbents from nonaqueous solution**. *Journal of colloid and Interface Science*, n. 271, p. 47-53, 2004.

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

JAYNES, W. F., BOYD, S. A.. **Hydrophobicity of siloxane surfaces as revealed by aromatic hydrocarbon adsorption from water**. Clays and Clay Minerals, v. 39, p. 428-436, 1991.

JAYNES, W. F., BOYD, S. A.. **Trimethylphenylammonium-smectite as an effective adsorbent of water soluble aromatic hydrocarbons**. Journal of the Air Waste Management Association, v. 40, n.12, p. 1649-1653, 1990

JAYNES, W. F.; VANCE, G. F. **BTEX sorption by organo-clays: cosorptive enhancement and equivalence of interlayer complexes**. Soil Science American Journal, v. 60, p. 1742-1749, 1996.

JOSÉ, C. L. V. VALENZUELA DIAZ, F. R. ; BÜCHLER, P. M. **Characterization and adsorption of phenol by organophilic clays**. Materials science fórum. International Latin American Conference on Powder Technology, v. 3, 2001.

JOSÉ, C. V., **Obtenção e caracterização de argilas organofílicas preparadas em laboratório para adsorção de compostos fenólicos visando seu uso no controle ambiental de poluentes industriais**, Tese de Doutorado, Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo, 77f, 2003.

KONG, J., LI, K.; **Oil removal from oil-in-water emulsions using PVDF membranes**. Separation and Purification Technology, v. 16, p. 83-93, 1999.

KUKKADAPU,R.K. ; BOYD, S. A. **Tetramethylphosphonium- and tetramethylammonium smectites as adsorbents of aromatic and chlorinated hydrocarbons; effect of water on adsorption efficiency** Clays and Clay Minerals; v. 43; no. 3; p. 318-323, 1995.

LAGALY, G.; **Layer charge heterogeneity in vermiculite**, Clays and Clay Minerals, v. 30, p.215-222, 1982.

LEE S. Y.; KIM,S. J.; Coll. Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects 211, 2002.

LEITE, J. C. A.; VILAR, E. O.; CAVALCANTE,E. B.; SALES FILHO,I. de O. **Aplicação da eletroflotação para remoção de óleo emulsionado em águas de produção de campos de petróleo**. 4º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, Campinas, SP,2007.

MACKENZIE, R.C., CAILLÈRE, S. ***The thermal characteristics of soil minerals and the use of these characteristics in the qualitative and quantitative determination of clay minerals in soils.*** In: GIESEKING, J.E._Ed., *Soil Components. Inorganic Components 2* Springer-Verlag, Berlin, p. 529–572, 1975.

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

MARÇAL, A.;BAUTISTA, E.;RIBOSA,I.;PONS,R.;GARCIA,M.T. ***Adsorption of polyphenols in wastewater by organo-bentonites.*** Applied Clay Science v. 44, p 151-155, 2009.

MARTINS,A.B; FERREIRA, H.S.;FERREIRA,H.C.;NEVES,G.A; ***Desenvolvimento de argilas bentoníticas organofilizadas para uso em fluidos não aquosos de baixo conteúdo aromático,*** 4º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, Campinas, SP,2007

MENEZES,R.R.;ÁVILA JÚNIOR,M.M.;SANTANA,L.N.L.;NEVES,G.A.;FERREIRA,H.C.; ***Comportamento de expansão de argilas bentoníticas organofílicas do estado da Paraíba*** Cerâmica v.54,p.152-159,2008

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

MORRISON, R.; BOYD, R. ***Química Orgânica,*** Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1996.

MORTLAND, M. M.; BOYD, S. A ; CHIOU, C. T. ***Shape selective adsorption of aromatic compounds from water by tetramethylammonium-smectite.*** Journal Chemical Society Faraday Trans. I, v. 85, p. 2953-2962, 1989.

NEVES, C. F. C., SCHVARTZMAN, M. M. A. M.; J., E. ***Variables search technique applied to gas separation.*** Química Nova. v.25, n 2, p.327-329, 2002.

ODOM, I.E ***Smectite clay minerals: properties and uses.*** in: Phil. Trans. R. Sac. Lond. V. 311, p.391-400, 1984.

OLIVEIRA, J. F., GONZALEZ, G., OLIVEIRA, R. C. G.; ***Interfacial studies on dissolved gas flotation of oil droplets for water purification.*** Colloids and Surfaces: Physicochemical and Engineering Aspects, vol. 154, p. 127-135, 1999.

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

PAIVA^b, L.B.; MORALES, A.R.; DIAZ, F.R.V. **Argilas organofílicas: características, metodologias de preparação, compostos de intercalação e técnicas de caracterização**. Cerâmica, v.54, p 213-226, 2008.

PAN, J. WANG,C.;GUO,S.;LI,J.;YANG,Z. **Cu supported over Al-pillared interlayer clays catalysts for direct hydroxylation of benzene to phenol**. Catalysis Communication, 9: 176 – 181,2008.

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

PEREIRA, K. R. O. , **Estudo, em escala de laboratório, do uso de argilas do tipo Bofe na obtenção de argilas organofílicas e ativadas**., Tese de Doutorado, Departamento de Engenharia Metalúrgia e de Materias da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo,140f, 2008.

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

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

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

RODRIGUES, M. G. F., **Characterization of chocolate smectite clay of Boa Vista, Paraíba, Brazil by SEM, XRF and RXD**. Acta Microscópica. 9, 217 , 2000.

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

ROSA,J.J. **Desenvolvimento de um novo processo de tratamento de águas oleosas – processo FF.** XIX Prêmio Jovem Cientista, 2003.

RUTHVEN, M.D. **Principles of adsorption and adsorption process.** United States of America: Wiley – Interscience Publication, p. 1 – 13, 221 – 270, 1984

RUTHVEN.M.D, **Encyclopedia of Separation Technology**, Volume 1, pág 94-126, 1997.

SHAW, D.J., **Introduction to colloid and surface chemistry**, Butterworths, London, 1975.

SHEM, Y.H., **Chemosphere** 44 , p.989, 2001

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

SILVA, A. A., KOZIEVITCH, V. F. J., TOFFOLI, S. M., FERREIRA, M.S., RODRIGUES, M. G. F., LIRA, H. L., VALENZUELA-DÍAZ, F. R. **Preparação e análise do inchamento de argilas organofílicas em tolueno, óleo diesel e etanol partindo-se de bentonitas da Paraíba**, Univap,2002.

SILVA, A.. A. PEREIRA, K. R de O.; SANTANA, L. N. de L. ; RODRIGUES, M. G.F ; WIEBECK, H. , VALENZUELA-DIAZ ,F. R. **Preparação e caracterização de nanocompósitos argila organofílica/ borracha** 17º CBECIMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Foz do Iguaçu, PR, 2006

SILVA, A. A, H.L.LIRA, **Estudo de membranas cerâmicas na separação de água/óleo** , Monografia UFCG/ANP/PRH-25, Campina Grande- PB, 2003.

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

SILVA,A.R.V.;FERREIRA,H.C. **Esmectitas organofílicas: conceitos, estruturas, propriedades, síntese, usos industriais e produtores/fornecedores nacionais e internacionais.** Revista Eletrônica de Materiais e Processos, v.3.3, p. 01-11,2008

SILVA,I.F.**Argilas e cerâmicas no cotidiano e no ensino de química.** Monografia UFMG, Belo Horizonte-MG, 2008.

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

SOUZA FILHO, J. E. **Processamento Primário de Fluidos: Separação e Tratamento** (Notas de aula) - Programa Trainees. PETROBRAS. Salvador/BA, 353 p., 2002.

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

SOUZA SANTOS, P. **Tecnologia de Argilas**, v. 1 Ed. Edgard Blücher Ltda 1975.

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

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

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

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

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

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

VIANNA, M. M. G. R. **Ad/absorção de tolueno, etilbenzeno e xilenos por argilas organofílicas**. Tese de Doutorado. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo-SP, 2005.

VIOTTI, G. C. A., **Desenvolvimento e caracterização de argilas organofílicas para o uso em alimentação animal como adsorvente inativador de micotoxinas: aflatoxina b1 e fumonisina b1**. Tese de Doutorado. Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC. Florianópolis, 189f , 2006.

VOLZONE, C. ***Síntesis y Caracterización de Esmectitas Con Pilares de Cr (Cr- PILCs)***., Tese de Doutorado. Facultad de Ingeniería, U.N.L.P. - Argentina,1997.

WANG,C.C; JUANG, L.C.; LEE, C.K.; HSU, T.C.; LEE, J.F.; CHAO, H.P.. ***Effects of exchanged surfactant cations on the pore structure and adsorption characteristics of montmorillonite***. J. Colloid Interface Sci. v.280, p.27-35, 2004

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

YARIV, S.;CROSS, H. ***Organo-clay complexes and interaction***. 1 ed. v.1,Nova lorque, Marcel Dekker, Inc., 2002.

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

APÊNDICE

CURVA DE CALIBRAÇÃO

Para determinar as concentrações de óleo presentes nas amostras pela leitura da absorbância foi necessário fazer a curva de calibração. Esta curva foi traçada utilizando sete concentrações diferentes obtidas através da diluição da solução padrão. A solução padrão (clorofórmio + óleo) foi de 1000 ppm e foi utilizada para preparar por diluição as soluções de 20, 30, 40, 50, 60, 80 e 100 ppm.

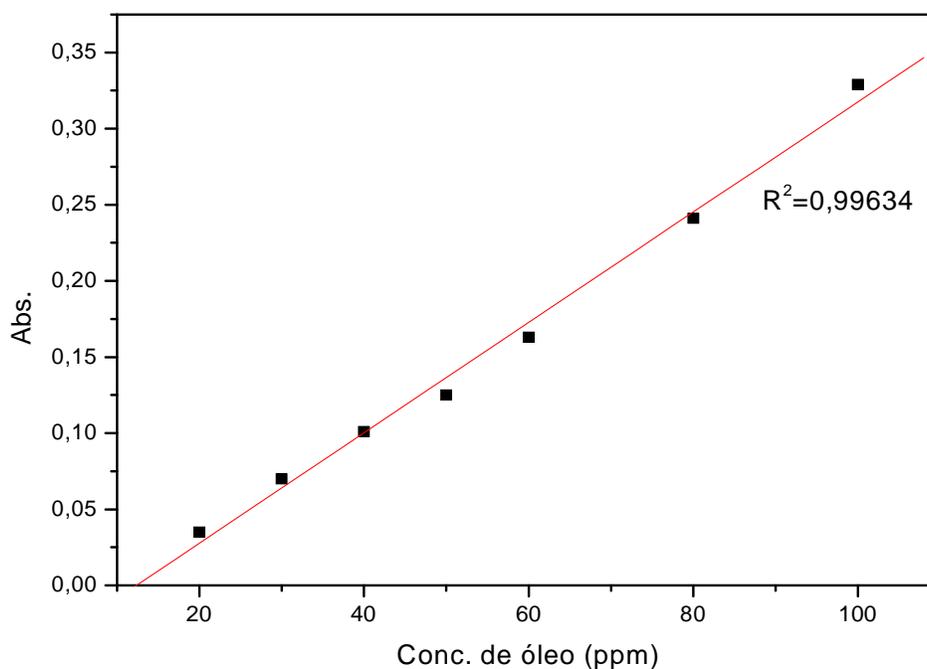


GRÁFICO 14 : Curva de calibração de *absorbância versus concentração*.

This document was created with Win2PDF available at <http://www.win2pdf.com>.
The unregistered version of Win2PDF is for evaluation or non-commercial use only.
This page will not be added after purchasing Win2PDF.

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](#)